

Ю. К. ВОРОБЬЕВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА
И ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГУМИТА

При обработке литературного материала, касающегося минералов группы гумита (при написании соответствующих статей для справочника «Минералы»), автор обратил внимание на ряд фактов, не получивших должного освещения в литературе. Сопоставление и анализ этих фактов представляются полезными для уяснения некоторых особенностей изоморфизма и генезиса минералов этой группы. В этой статье рассмотрены главным образом соотношения между F и OH и роль этих компонентов в образовании минералов группы гумита.

В группу гумита входят четыре минерала, образующие своеобразный морфотропный ряд¹: норбергит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$, хондродит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$, гумит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$, клиногумит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$.

Общая формула может быть представлена в виде $Mg(F, OH)_2nMg_2SiO_4$. Структура минералов группы, по Тэйлору и Уэсту (Taylor, West, 1928), состоит из чередующихся вдоль оси *a* слоев $Mg(F, OH)_2$ и *n* слоев Mg_2SiO_4 . Мощность блоков Mg_2SiO_4 , имеющих оливниновую структуру, возрастает в соответствии с увеличением *n* от норбергита к клиногумиту. Симметрия оливниновых блоков определяет и симметрию всей структуры: при *n* нечетном блоки Mg_2SiO_4 обладают плоскостью симметрии (100) — ромбические минералы; при *n* четном в блоках Mg_2SiO_4 такой плоскости нет — моноклинные минералы. При рассмотрении структурных особенностей и химизма в минералах группы ранее установлены следующие изоморфные замещения: Mg^{2+} на Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} и F^- на OH^- .

Долгое время считалось, что Ti^{4+} , находящийся в гумитах, замещает четырехвалентный же Si (Zambonini, 1919). Однако, как указал Махачки (Machatschki, 1930), а позднее доказали И. Д. Борнеман-Старынкевич и В. С. Мясников (1950), Ti^{4+} в структуре гумитовых минералов замещает Mg^{2+} . При этом одновременно происходит компенсационное замещение части $(F, OH)^-$ на O^{2-} . Таким образом, Ti может замещать лишь Mg селлаит-бруситовых слоев. Установлено также, что с возрастанием

¹ В эту же группу входят три марганцевых минерала, образующие аналогичный ряд и являющиеся гомологами магнезиальных членов группы. Эти минералы в настоящей статье не рассматриваются из-за их недостаточной изученности.

содержания TiO_2 убывает содержание F. Это дало основание предположить, что TiO_2 замещает группу MgF_2 .

В отношении F и OH работами Сёгрена (Sjögren, 1893), Пенфильда и Хоу (Penfield, Howe, 1894) установлено, что они изоморфно замещают друг друга. Как показал Сахама (Sahama, 1953), замещение происходит в достаточно широких пределах. Сахама рассматривал всю группу гумита в целом и нашел, что отношение F:OH у ее членов колеблется от 3:7 до 8:2. Этот автор, так же как много ранее Пенфильд и Хоу, попытался проанализировать величину F:OH в каждом минерале группы. В обоих случаях, однако, из-за ограниченности аналитических материалов не были получены отчетливые результаты.

При рассмотрении имеющихся в литературе химических анализов минералов группы гумита автор обратил внимание на то, что величина отношения F:OH для каждого минерала группы колеблется около определенного значения¹. Для уточнения этой закономерности имеющиеся анализы были пересчитаны по каждому минералу. По данным этого пересчета составлена табл. 1; в нее не вошли те анализы, которые по соотношению $Mg:Si:(F+OH)$ нельзя было отнести к определенному минералу. В связи с подмеченной закономерностью обращает на себя внимание следующее:

1) в природе отсутствуют бесфтористые гумитовые минералы (за исключением Ti-содержащих разностей — преимущественно клиногумитов);

2) существуют минералы с очень малым содержанием воды — норбертит из Франклина (Larsen a. o., 1928), клиногумит с Медвежьего озера (Walker, Parsons, 1927);

3) F-аналоги природных «гумитов» легко синтезируются различными путями (Van-Valkenburg, 1955, 1961; Hinz, Kunth, 1960, 1961; Карякин, Гулько, 1954; Rankama, 1947);

4) не удалась ни одна попытка получить чисто гидроксильные члены группы (Van-Valkenburg, 1961; Bowen, Tuttle, 1949; Jander, Fett, 1939);

5) как показывает выполненный пересчет химических анализов, каждый минерал группы характеризуется определенным средним значением отношения F:OH (табл. 1);

6) Ван-Валькенбург получил аналогичные данные для синтетических «гумитов». Данные Пенфильда и Хоу, Ван-Валькенбурга и автора сопоставлены в табл. 2.

Из приведенных фактов можно сделать некоторые заключения.

1. Между F и OH существуют определенные для каждого минерала группы соотношения, которые можно объяснить двояко. С одной стороны, напрашивается мысль о стехиометрии. Этому, однако, противоречит прежде всего то, что возможен синтез чисто фтористых соединений без гидроксила, что невозможно в случае стехиометрических отношений. Другое возможное объяснение — существование ограниченного изоморфизма между F и OH. Предел замещения F на OH различен для каждого гумитового минерала (причины, влияющие на величину этого предела, разобраны ниже). Значения F:OH, приведенные в табл. 2, показывают лишь изменение этой величины от норбергита к клиногумиту. При установлении же предела замещения F на OH в каждом минерале следует, очевидно, ориентироваться на минимальные значения F:OH.

¹ Некоторые исследователи считали, что между F и OH существуют стехиометрические отношения. В прошлом веке такого мнения придерживался Вингард (1884 г.), давший для «трех типов гумита» (гумит, хондродит, клиногумит) одну формулу: $H_2(Mg, Fe)_{19}Si_8O_{34}F_4$. В 1938 г. Яндер и Фетт без достаточных оснований предположили, что слой $Mg(F, OH)_2$ в структуре имеют вид основной соли $Mg(OH)F$ и, следовательно, отношение F:OH во всех «гумитах» равно 1:1. Это предположение полностью опровергается фактическим материалом (см. табл. 1).

Сравнивая данные по искусственным и природным соединениям (табл. 2), можно видеть, что значения F:OH для первых несколько выше (особенно для норбергита). Расхождения могут быть объяснены тем, что величина F:OH для искусственных соединений получена лишь по одному определению и не изучена при других значениях температуры, тогда как природные минералы образуются в некотором интервале температур (от температуры зависит химический потенциал H₂O). С другой стороны, во многих анализах природных минералов не отражены изоморфные замещения, в частности Mg²⁺ — Ti⁴⁺, в титансодержащих минералах величина F:OH часто понижена. Кроме того, F и H₂O

Таблица 2

Отношение F:OH в минералах группы гумита по данным различных авторов

Минерал	Penfield, How (1894) (по отдельным анализам)		Van-Valkenburg (1955) (для синтетических гумитов)		Пересчет анализов по новым данным F:OH
	анализ	F:OH	F (в %), замещенный на OH	F:OH	
Норбергит	—	—	10 ± 2	9:1	2,97:1 ≈ 3:1
Хондродит	1	1:1	26 ± 3	(2,44—3,35):1	1,89:1 ≈ 2:1
	2	2:1			
	3	2 ¹ / ₃ :1			
Гумит	1	2 ¹ / ₃ :1	45 ± 5	(1—1,5):1	1,45:1 ≈ 1,5:1
	2	1:1			
Клиногумит	1	2:1	—	—	0,82:1 ≈ 1:1
	2	1:1			

ввиду трудности анализа определены не всегда точно, в особенности в старых работах.

2. Природу ограниченного изоморфизма между F и OH можно объяснить следующим образом.

Ионные радиусы F⁻ и OH⁻ равны соответственно 1,33 и 1,36 Å (Боккй, 1960), т. е. практически одинаковы. Однако расстояния Mg—F и Mg—OH несколько различны, вероятно, вследствие различия поляризационных свойств этих ионов, и равны соответственно 1,99 ± 0,01 Å при κ. ч. = 6 (по International Tables..., 1962) и 2,09 Å в брусите (по Strukturbericht, 1934). Разность ~0,1 Å (5% от меньшей связи). MgF₂ и Mg(OH)₂ обладают совершенно различными структурами (в отличие от пары MgF₂ — TiO₂), что не способствует совершенному изоморфизму. Поэтому при замещении MgF₂ на Mg(OH)₂ в решетке должны возникать напряжения, которые будут допустимыми до определенного предела. Выше этого предела структура становится неустойчивой. Величина допустимых напряжений, возможно, связана с мощностью оливиновых блоков возрастают от норбергита к клиногумиту. Оливиновые пакеты остаются неизменными при этом замещении и играют как бы роль амортизаторов. Таким образом, изменение величины отношения F:OH находится в хорошем согласии с общей морфотропией ряда.

3. В основе структуры гумитовых минералов лежат фтористые соединения вида MgF₂ · nMg₂SiO₄. Это следует прежде всего из того, что синтетические F-«гумиты» легко получаются и совершенно аналогичны в структурном отношении природным минералам, синтез же чисто гидроксильных соединений невозможен. Гидроксил может лишь замещать

фтор до некоторой степени, но его присутствие необязательно для образования этих минералов.

Поскольку в природных процессах образования минералов группы гумита (см. ниже) $\mu_{F_2} \ll \mu_{H_2O}$ (μ — химический потенциал), F⁻ в структуре будет замещаться OH⁻ при почти тождественной близости заряда и радиуса этих ионов.

4. Так как основой структуры минералов является соединение $MgF_2 \cdot nMg_2SiO_4$, отпадает вопрос о том, что именно замещается TiO_2 — MgF_2 или $Mg(OH)_2$ (Борнеман-Старынкевич, Мясников, 1950). И TiO_2 , и $Mg(OH)_2$ занимают в структуре места MgF_2 . Оба эти замещения могут проявляться в различной степени независимо одно от другого. Замещение MgF_2 на TiO_2 должно происходить гораздо легче, чем на $Mg(OH)_2$: селлаит и рутил изоструктурны, а расстояния Ti—O (при к. ч. = 6) равны 2—1,979 и 4—1,942 Å (по International Tables., 1962). Представляется возможным, с этой точки зрения, полное замещение MgF_2 на TiO_2 и образование соединений вида $TiO_2 \cdot nMg_2SiO_4$, структурно аналогичных чисто фтористым гумитам. С учетом легкости замещения MgF_2 на TiO_2 в табл. 1 и 2 используется отношение $(F + O_{Ti}) : OH$ вместо $F : OH$ (разумеется, в тех случаях, когда содержание TiO_2 определялось и оказалось значительным).

Говоря о том, что замещения MgF_2 на TiO_2 и MgF_2 на $Mg(OH)_2$ идут параллельно и независимо друг от друга, следует отметить, что все же в Ti-содержащих минералах часто наблюдается полное замещение F на OH и O_{Ti} . Чаще всего это осуществляется для клиногумитов, обладающих наиболее мощными оливиновыми блоками. Тем не менее нет оснований считать, что Ti-содержащие разности обязательно должны быть обогащены OH и обеднены F. Хорошим примером этого является анализ клиногумита с Медвежьего озера (табл. 3). Очевидно, соотношение между F и OH в Ti-содержащих минералах обусловлено прежде всего геохимическими особенностями минералообразующих растворов. Это хорошо видно при сравнении минеральных ассоциаций в месторождениях различных типов.

Минералы группы гумита связаны почти исключительно с формацией магнезиальных скарнов, где они развиваются по форстериту (о магнезиальных скарнах см.: Коржинский, 1955; Жариков, 1960; Шабынин, 1960). Гумитовые минералы сопровождаются здесь F-содержащими минералами: обычно флогопитом, реже варвикитом, флюоборитом, иногда апатитом, флюоритом. Ti-содержащие минералы для этих месторождений не характерны и почти не встречаются. По-видимому, минералообразующие растворы были очень бедны Ti. Вследствие этого в минералах группы гумита из скарновых месторождений отмечается лишь замещение F на OH и практически отсутствует замещение F на O_{Ti} .

Изредка отмечается замещение гумитовыми минералами оливина в серпентинитах, развивающихся аутометаморфическим путем по ультраосновным породам. В серпентинитах F-содержащие минералы отсутствуют совершенно, но постоянно отмечаются, часто в больших количествах, минералы Ti, из которых наиболее обычен перовскит. В соответствии с этим для серпентинитов весьма характерны титанклиногумиты, в которых часто F полностью замещен на $(O_{Ti} + OH)$ ¹. По характеру минеральной ассоциации промежуточное положение занимают Ахматовские и Шишимские копи Южного Урала. Здесь, в контакте доломитовых известняков и габбро, клиногумит, реже хондродит с различным содержанием TiO_2 , F и OH, ассоциирует с Ti-содержащими (перовскит, ильменит, титаномагнетит) и F-содержащими минералами (Мясников, 1954).

¹ Клиногумит, содержащий Ti и F, отмечен в одном случае и из серпентинитов (Власов, Кутукова, 1960).

Находки гумитовых минералов известны также в карбонатитах. В этих месторождениях минералы группы, по-видимому, распространены более, чем можно заключить из немногочисленных литературных указаний. Условия образования «гумитов» в карбонатитах близки к магнезиальным скарнам.

Образование гумитовых минералов принципиально возможно из газовой фазы, содержащей F, но необязательно содержащей H₂O. При этом будут образовываться минералы с высоким содержанием F или чисто фтористые. С этой точки зрения интересен анализ норбергита из Франклина (№ 4 в табл. 1), показывающий очень высокое содержание F и

Таблица 3

Анализ клиногумита с Медвежьего озера
(Wakler, Parsons, 1927)

Окислы	Вес. %	Атомные количества	Сумма атомных количеств катионов	Атомные количества анионов	Атомные отношения		
SiO ₂	37,12	0,6180	2,0533	0,0284	3,914		
TiO ₂	1,14	0,0142					
MgO	56,32	1,3968					
FeO	1,27	0,0177					
MnO	0,10	0,0014					
Fe ₂ O ₃	0,46	0,0052					
F	5,04	0,2653				0,2653	2,254
H ₂ O ⁺	0,56	0,0622					
—O=F ₂	102,31			0,3539			
	2,12						
	100,19		2,0533 : 13 = 0,1579				
			0,1579 = 1				

$$\frac{F + O_{Ti}}{OH} = \frac{0,2937}{0,0622} = 4,72$$

очень низкое H₂O; F : OH = 18,94. Таким путем синтезированы F-«гумиты» в работе Л. И. Карякина и Н. В. Гулько (1954). Образование F-«гумитов» возможно также при плавлении смесей соответствующего состава и при реакциях в твердом состоянии. Однако в природе такие условия не встречаются.

Рассмотрим более подробно образование минералов группы гумита в основном типе месторождений — магнезиальных скарнах. Как и во всех остальных типах месторождений, минералообразование происходит из водных растворов или насыщенного пара над ними (Коржинский, 1940). Вода находится в избытке и относится к числу наиболее подвижных компонентов. В исходной породе (в идеальном случае чистый доломит) F отсутствует, и содержание его в метаморфической породе обусловлено лишь концентрацией в метаморфизирующем растворе. Поэтому F также вполне подвижный компонент.

Время образования гумитовых минералов в процессе скарно-образования не вполне ясно. Одни исследователи (Жариков, 1959) относят их к магматической стадии, несмотря на то, что они наложены на первичные форстеритсодержащие ансамбли магматической стадии. Другие, исходя из гистерогенного характера этих минералов по отношению к упомянутым ансамблям, считают их после-магматическими (Шабынин, 1960), что может быть верным лишь для фаций большой глубинности, так как в гипабиссальных условиях в послемагматическую стадию образуются извест-

ковые скарпы. В обоих случаях образование гумитовых минералов происходит при инертном поведении MgO и SiO_2 . Инертное поведение этих компонентов выражается, в частности, в том, что минералы группы гумита всегда образуются в виде псевдоморфоз по форстериту или по другому члену группы. MgO не только насыщает все парагенезисы, но часто и отлагается в виде либо чистого компонента MgO — периклаза (редко), либо брусита и доломита.

При воздействии на форстерит F-содержащих растворов должна возникнуть следующая последовательность замещения, соответствующая постепенному увеличению содержания F в минералах:



При достаточной интенсивности этого процесса произойдет полное замещение форстерита минералом тыловой зоны, равновесным с притекающим раствором. В природных условиях наиболее часто образуется клиногумит, несколько реже — хондродит. Гумит отмечается очень редко², норбергит известен в единичных случаях.

Приведенная выше последовательность замещения ни в одном месторождении полностью не наблюдалась. Кроме того, довольно часто встречаются отклонения от этой последовательности — кажущиеся неравновесными ассоциации с выпадением одного или двух промежуточных минералов. Рассматривая условия нахождения и парагенезисы минералов группы гумита (включая форстерит, табл. 4), нужно отметить, что в подавляющем большинстве месторождений наиболее распространен лишь один

Таблица 4

Парагенезис минералов группы гумита

Парагенезис	Ссылка
$Fo + Khum$	Лабунцов, 1930; Мяеников, 1954; Волотовская, 1958; Шабанни, 1958, 1960; Гитар, Лаффитт, 1961; Капо, 1951; Geijer, 1939; Struwe, 1959
$Fo + Chon$	Сущинский, 1905; Гитар, Лаффитт, 1961; Read, Double, 1935; Sadashivaiah, Ghosh, 1953; Bennett, 1962
$Fo + Hum$	Гитар, Лаффитт, 1961
$Khum + Chon$	Tilley, 1951
$Khum + Hum$	Tilley, 1951
$Hum + Chon$	Sjögren, 1894; Rankama, 1938
$Chon + Norb$	Geijer, 1926; Guha, 1956; Palache, 1935; Rankama, 1938
$Fo + Hum + Chon$	Dearnley, 1961
$Fo + Khum + Chon$	Bennett, 1962; Struwe, 1959

минерал; другие могут присутствовать лишь локально и в подчиненном количестве. Парагенезис двух минералов группы (включая форстерит) встречается довольно часто. При этом всегда один минерал образуется позже другого, замещая его; впервые это подметил еще Сёгрэн (Sjögren, 1893). Очень редко встречается равновесная ассоциация трех минералов группы гумита.

На диаграмме (рис. 1) показаны составы отдельных фаз в системе $MgO-SiO_2-F (+OH)$. Конноды, соединяющие отдельные составы, почти

¹ Здесь и далее приняты обозначения: *Fo* — форстерит, *Khum* — клиногумит, *Hum* — гумит, *Chon* — хондродит, *Norb* — норбергит.

² Возможно, часто принимается за форстерит.

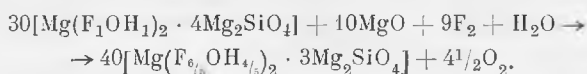
совпадают и ложатся на одну линию. Эта линия очень близка к направлению луча, соединяющего точку *Fo* и вершину F (+OH), т. е. к направлению максимальной изменчивости химического потенциала фтора. Следовательно, образование тех или иных парагенезисов в рассматриваемой системе зависит от величины химического потенциала фтора или, точнее, от соотношения μ_{F_2} и μ_{H_2O} .

Рассмотрим систему в координатах μ_{F_2} — μ_{H_2O} . Для построения диаграммы химических потенциалов использованы уравнения реакций, по которым определены направления соответствующих моновариантных линий:

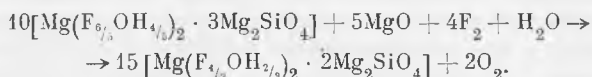
Fo — *Khsm*:



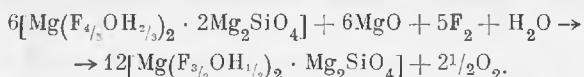
Khsm — *Hum*:



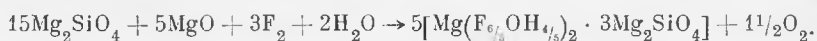
Hum — *Chon*:



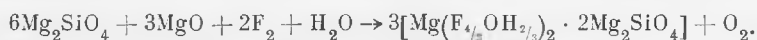
Chon — *Norb*:



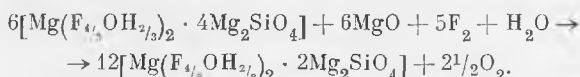
Fo — *Hum*:



Fo — *Chon*:



Khsm — *Chon*:



(В формулах минералов использованы приведенные в табл. 2 значения F:OH.)

С учетом рассмотренных изоморфных замещений и условий образования минералов группы гумита по диаграмме рис. 2 можно отметить следующее:

1. Образование того или иного минерала зависит от величины химических потенциалов F и H_2O . Так как линии диминеральных равновесий в большинстве случаев полого наклонены к оси μ_{H_2O} , главную роль играет величина μ_{F_2} . В поле устойчивости каждого минерала значения μ_{F_2} и μ_{H_2O} могут произвольно и взаимонезависимо изменяться, с чем и связаны, очевидно, широкие колебания отношения F:OH. Соотношение μ_{F_2} и μ_{H_2O} (а также и μ_{TiO_2}) определяет, следовательно, степень замещения F на OH (и F на O_{T1}) в каждом минерале.

2. Кажущиеся неравновесными минеральные ассоциации, такие, как *Fo* + *Chon*, *Khsm* + *Chon*, *Fo* + *Hum* + *Chon*, и другие, закономерны и устойчивы при определенных значениях μ_{F_2} и μ_{H_2O} .

3. Так как большинство месторождений характеризуется преобладающим развитием одного минерала группы, из этого можно сделать вывод о высокой подвижности F и постоянстве его химического потенциала на площади всего месторождения. Поскольку наиболее распространен клиногумит, очевидно, что потенциал F в большинстве случаев не высок.

4. С учетом редкости нахождения гумита поле его представлено на диаграмме узким клином. Ограниченным полем устойчивости этого минерала объясняется, по-видимому, частое выпадение его из нормальной последовательности замещения.

5. В природных образованиях до сих пор не отмечалась ассоциация *Khum* + *Hum* + *Chon*, но она может быть обнаружена.

6. При построении диаграммы допущены условности: а) ввиду отсутствия анализов минералов из конкретных парагенезисов все минералы приняты имеющими постоянный состав со средним отношением F:OH для каждого минерала (табл. 2), поэтому моноварианты получились прямыми, а не криволинейными; б) из-за недостатка сведений о парагенезисах норбергита поле его ограничено лишь направлением моноварианта *Chon* — *Horb*; в) построенная диаграмма строго применима к случаю кальцифиров, когда

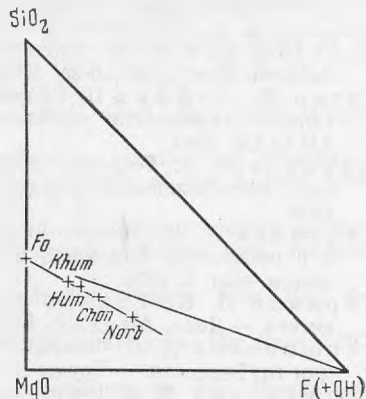


Рис. 1. Составы отдельных фаз в системе $MgO-SiO_2-F(+OH)$

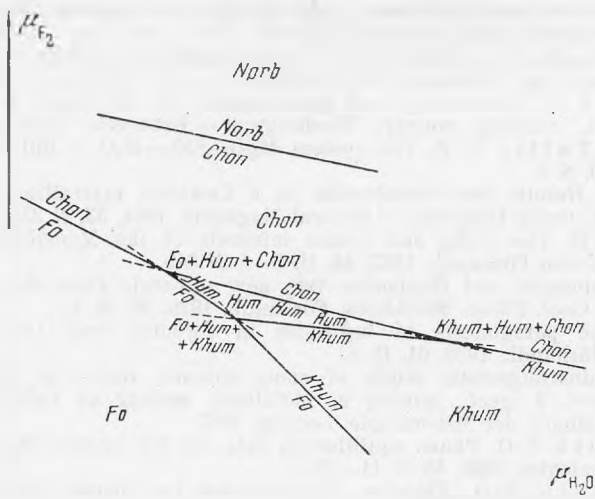


Рис. 2. Диаграмма изоморфных замещений минералов группы гумита

MgO является избыточным компонентом и его можно для простоты исключить из рассмотрения. Тем не менее сделанные выводы, по-видимому, приложимы к любой зоне магнезиальных скарнов, где образуются минералы группы гумита.

ЛИТЕРАТУРА

- Боккий Г. Б. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1960.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Мясников В. С. Изоморфные замещения в клиногумите. — Докл. АН СССР, 1950, 71, № 1.
- Власов К. А., Кутукова Е. И. Изумрудные копи. Изд-во АН СССР, 1960.
- Вологовская Н. А. Магматический комплекс пород массива Вуорри-Ярви. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 3.
- Гитар Ж., Лаффит П. Скарны пика Костабони (Восточные Пиринеи). — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарновополиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 14, 1959.
- Лабунцов А. Н. Геолого-минералогические исследования на Западном Памире и в провинции Бадахшан в Афганистане в 1928 г. — Труды Памирской экспедиции, вып. 4, 1930.
- Карякин Л. И., Гурько Н. В. К генезису кунсидина и минералов группы юмита. — Докл. АН СССР, 1954, 96, № 3.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды ИГН АН СССР, вып. 12, 1940.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Мясников В. С. Минеральные копи Шинимских и Назямских гор. — В кн. «Минералогия Урала», т. 1. Изд. Уральского фили. АН СССР, 1954.
- Сушинский П. П. Заметка об острове Паргасе. — Труды Имп. СПб. об-ва естествоисп., отд. геол. и мин., 1905, 33, вып. 5.
- Шабьнин Л. И. О генезисе Южно-Якутских железорудных месторождений. — Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 1.
- Шабьнин Л. И. Магнезиальные скарны и связанное с ними оруденение. — В кн. «Генетические проблемы руд». Труды 24-й сессии Межд. геол. конгр. Докл. сов. геологов. Изд-во АН СССР, 1960.
- Barth T. On contact minerals from the Pre-Cambrian limestones in Southern Norway. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1925, 8, H. 1—2.
- Bennett W. A. G. Mineralogy and geochemistry of the Read magnetite deposit, Southwestern, Stewens county, Washington. — Economic Geol., 1962, 57, N 6.
- Bowen N. L., Tuttle O. F. The system $MgO-SiO_2-H_2O$. — Bull. Geol. Soc. America, 1949, 60, N 3.
- Dearnley R. Humite and chondrodite in a Lewisian crystalline limestone from the South Harris, Outer Hebrides. — Mineral Magazine, 1961, 32, N 254.
- Eckermann H. The rocks and contact minerals of the Mansjö Mountain. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1922, 44, H. 3—4, N 349.
- Geijer P. Norbergite and fluoborite, two new minerals from the Norberg mining district. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1926, 48, H. 1.
- Geijer P. The paragenesis of ludwigite in Swedish Iron Ores. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1939, 61, H. 1.
- Guha S. A mineralogical study of some contact rocks of Palamau district, Bihar. — Quart. J. geol. mining a. metallurg. society of India. 1956, 28, N 2.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Leipzig, 1897.
- Hinz W., Kunth P.-O. Phase equilibrium data for the system $MgO-MgF_2-SiO_2$. — Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 11—12.
- Hinz W., Kunth P.-O. Flüssige Entmischung im System $MgO-MgF_2-SiO_2$. — Silicatechnik, 1961, 12, N 9.
- Jander W., Fett R. Hydrothermale Reaktionen. — Z. anorg. Chem., 1939, 242, 155.
- Johansson K. Three analysis of minerals from Kafveltorp. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1948, 70, H. 3.
- Kano H. Clinohumite and its paragenesis from Tonzawa Mountainland, Kanagawa Prefecture. — J. Japan. assoc. mineral., petrol., econ. Geology, 1954, 35, N 2.
- Larsen E. S., Bauer L. H., Berman H. Norbergite from Franklin. New Jersey. — Amer. Mineralogist, 1928, 13, N 7.
- Machatschki F. Über «Titanolivin». Ein Beitrag zur Frage der Rolle des Titans in Silicaten. — Neuen Jahrb. Mineral., Geol. und Paläontologie, Abt. A, 1930, N 5.
- Muthuswami T. N. Clinogumite Sausar series, Bhandara district. India. — Proc. Indian Acad. Sci., sect. A, 1958, 48, N 1.
- Palache Ch. The minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex county. New Jersey. — U. S. Geol. Survey. Prof. Paper N 180, 1935.
- Penfield S. L., Howe W. T. H. Chemical composition of chondrodite, humite and clinohumite. — Amer. J. Sci., 1894, 47, 188.

- Quervein F. Zur Kenntnis der Titanklinohumites (Titanolivin). — Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitt., 1938, 18.
- Rankama K. On the mineralogy of some members of the humite group found in Finland. — Comptes Rendes de la Soc. geologique de Finland, 1938, N 12 (160).
- Rankama K. Synthesis of norbergite and chondrodite by direct dry fusion. — Amer. Mineralogist, 1947, 32, N 3—4.
- Read H. H., Double I. S. On the occurrence of chondrodite in the Glenelg limestone of Inverness-shire. — Mineralogical Magazine, 1935, 24, N 149.
- Sadashivaiah M. S., Ghosh S. D. Chondrodite from lime-silicate rocks of Latehar. Palamau district. — Proc. Indian Acad. Sci., 1953, sect. A, 37, N 6.
- Sahama T. G. Mineralogy of humite group. Helsinki, 1953.
- Sjögren H. Contribution to swedish mineralogy. — Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 1893, 1, N 1.
- Sjögren H. On the chemical composition chondrodite, humite and clinogumite from Nordmark, and on the constitution of the minerals of the humite group in general. — Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 1894, 2, N 2.
- Struwe H. Data on the mineralogy and petrology of the dolomitebearing northern contact zone of the Querigut granite, French Pyrenees. — Leidse geol. mededel., Deel 22, 1959.
- Taylor W. H., West J. Crystal structure of chondrodite series. — Proc. Roy. Soc. London, ser. A, 1928, 117, 517.
- Taylor W. H., West J. The structure of norbergite. — Zeitschr. für Krist., 1929, 70, H. 5—6.
- Thiele E. Die Beziehung der chemischen Zusammensetzung zu den physikalisch-optischen Eigenschaften in einigen Mineralien des Kontakts. — Chemie der Erde, 1940, 13, N 1.
- Tilley C. E. The zoned contact-skarns of the Broadford area, Skye: a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites. — Mineralogical Magazine, 1951, 29, N 214.
- Van-Valkenburg A. Synthesis of the humites. — Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 3—4.
- Van-Valkenburg A. Synthesis of humites $n \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$. — J. Res. nation. Bur. Stand. Phys. Chem. USA, 1961, 65, N 5.
- Walker T. L., Parsons A. L. Clinohumite from Chaffey's Lake, Ontario. — Univ. Toronto Studies, geol. ser., 1927, N 24. «Contribution to Canadian mineralogy».
- Zambonini F. Sur la véritable nature du titanolivin de la vallée d'All (Piemont). — Bull. Soc. franc. Min., 1919, 42, 250.