

GIAN LUCA MORELLI

DETERMINAZIONE
DELLA COMPOSIZIONE DELLE FASI TRIGONALI
NEL SISTEMA $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$
MEDIANTE LA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X

RIASSUNTO. — Viene riportato un metodo per la determinazione, per via roentgenografica, delle fasi trigonali nel sistema $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$.

Sono state calcolate le intensità di alcune riflessioni di numerosi composti isomorfi nel sistema $MgCO_3-FeCO_3$ e successivamente di composti ternari $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$.

I valori delle intensità calcolati sono stati confrontati con i valori sperimentali sottoponendo alla diffrazione quattro campioni di « siderite » a diverso contenuto in magnesio e calcio.

I risultati del confronto stanno ad indicare che il metodo è di pratica attuazione purchè si riesca ad ottenere campioni, da sottoporre all'analisi roentgenografica, assolutamente privi di orientazioni preferenziali.

ABSTRACT. — A roentgenographic method for the determination of trigonal phases in the $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$ system is reported.

The intensities of some typical reflections for several isomorphous compounds of the $MgCO_3-FeCO_3$ system, as well for $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$ ternary compounds, have been calculated.

The values of calculated intensities are compared with experimental ones of four samples of « siderite » with different ratio content of magnesium and calcium.

The results carried out show that the method may be profitably applied provided that no preferential orientation is present in the specimen for the x-ray diffraction analysis.

Introduzione.

E' nota la grande diffusione dei carbonati trigonali, quali la calcite, la magnesite e la siderite nella gran parte degli ambienti geochimici; tali minerali, di conseguenza, rivestono un particolare significato nella ricostruzione dell'originario ambiente deposizionale.

La presenza della siderite, ad esempio, definisce ambienti del tutto particolari (riducenti, con pH da neutro a leggermente acido e con un'elevata pressione parziale di CO_2).

Il termine « siderite » viene però comunemente usato in forma assai generica, in quanto il riconoscimento del minerale viene spesso effettuato sulla base di un'anomalia positiva di densità più che su accurate analisi chimiche. Molti minerali, infatti, definiti inizialmente come « siderite » sono poi risultati costituiti da carbonato ferroso per il 60% e per il resto da carbonato di magnesio e da carbonato di calcio.

E' chiaro che non tutte le « sideriti » rivestono lo stesso valore come indicatori di ambiente e che oltre al pH, l'Eh, la p_{CO_2} , altri fattori come la composizione e la salinità dell'acqua possono aver influito sulla loro genesi. E' stato ipotizzato così che la determinazione della composizione della siderite possa meglio riflettere particolari caratteristiche chimico-fisiche degli originari ambienti deposizionali.

La presente nota, inquadrata nel campo della ricerca geochimica, illustra un metodo di rapida attuazione per la determinazione delle fasi trigonali nel sistema $MgCO_3-FeCO_3-CaCO_3$ mediante la diffrazione dei raggi X. Questa tecnica è senz'altro la più preziosa per l'identificazione e la determinazione quantitativa di questi minerali.

Il metodo di caratterizzazione, da noi messo a punto, si basa quindi sulla determinazione degli spacings e sulla misura dell'intensità relativa di alcune righe caratteristiche dei minerali trigonali scalenoedrici. Tale metodo è abbastanza semplice e prescinde dai dati dell'analisi chimica che possono risultare a volte poco precisi per la presenza di impurezze e comunque sono ottenibili con operazioni analitiche lunghe e laboriose.

Già in precedenza, alcuni Autori ed in particolare Goldsmith, Graf e Joensuu (1955); Goldsmith e Graf (1958); Goldsmith, Graf e Heard (1961) hanno eseguito accurate misure di composizione usando la tecnica fotografica. Inoltre Graf (1961) ha calcolato una serie di utili tabelle cristallografiche comprendenti tra l'altro le costanti reticolari, i contributi d'ampiezza per i fattori di struttura della calcite e della dolomite ed i valori degli spacings e dell'intensità per vari carbonati trigonali.

Generalità sulle sostituzioni isomorfe dei cationi Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} nel reticolo dei carbonati trigonali.

Come è noto, i minerali scalenoedrici hanno tutti la stessa cella elementare; ne segue che sono possibili sostituzioni isomorfe tra i tre cationi (Ca^{++} , Fe^{++} e Mg^{++}).

Nella Tabella 1 sono riportati i valori di spacings e di intensità di alcune riflessioni dei composti puri.

TABELLA 1.

Valori degli spacings e delle intensità per la calcite, la siderite e la magnesite.

hkl	Calcite		Siderite		Magnesite	
	d(Å)	I(*)	d(Å)	I(*)	d(Å)	I(*)
012	3.855	41	3.590	142	3.539	0,3
104	3.036	439	2.791	428	2.741	147
006	2.844	10	2.562	0,7	2.503	22
110	2.495	61	2.344	80	2.317	8
113	2.285	90	2.132	82	2.102	80

(*) Le intensità sono date in valore assoluto.

Come si vede osservando la Tabella 1 le differenze tra gli spacings della siderite e della magnesite sono minime (in media 0,04 Å): questo può essere spiegato tenendo conto del fatto che i raggi ionici del ferro e del magnesio sono assai simili (rispettivamente 0,83 Å e 0,78 Å)⁽¹⁾; è possibile quindi una sostituzione di magnesio nel reticolo della siderite, senza alcun limite. Più forte è la differenza esistente tra gli spacings della calcite e quelli della siderite e della magnesite (in media 0,24 Å): infatti il raggio ionico del calcio (1,06 Å)⁽¹⁾ è notevolmente più grande di quelli del ferro e del magnesio: la sostituzione isomorfa tra calcio, ferro e magnesio è limitata: conseguentemente solo piccole quantità di calcio (~ 10%) possono essere introdotte nel reticolo della siderite o della magnesite e viceversa solo piccole quantità (~ 10%) di ferro e di magnesio possono essere introdotte nel reticolo della calcite. Nel diagramma ternario (relativo al sistema magnesite-calcite-siderite)⁽²⁾ riportato nella Fig. 1 si può notare infatti che mentre vi è una completa reciproca solubilità allo stato solido tra la magnesite e la siderite (bordo inferiore del diagramma),

⁽¹⁾ BRAGG L., CLARINGBULL G. F. (1965).

⁽²⁾ Ripreso da WINCHELL A. N. e WINCHELL H. (1956).

esiste una vasta lacuna di miscibilità tra la calcite da una parte e la magnesite e la siderite dall'altra.

Sostituzioni isomorfe di questo tipo sono accompagnate da una contrazione od espansione del reticolo a seconda che lo ione sostituito sia di dimensioni minori o maggiori di quello sostituito. La contrazione (o l'espansione) del reticolo è proporzionale, in prima approssimazione, al

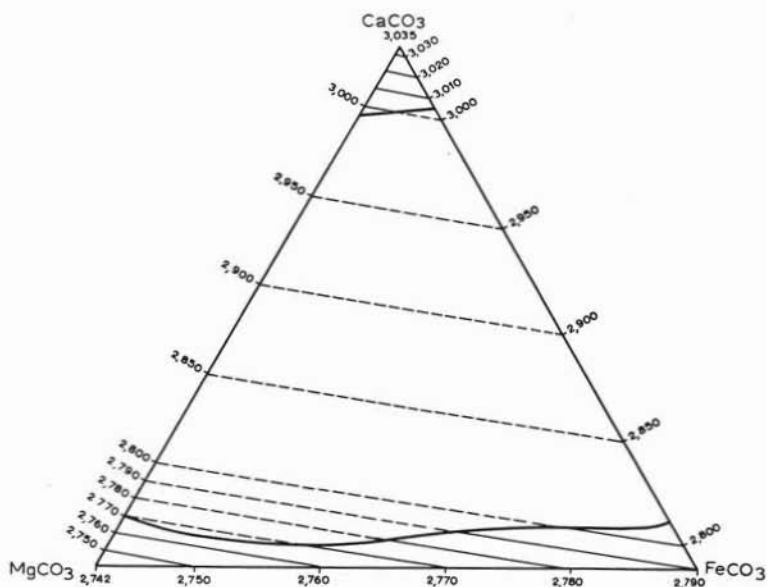


Fig. 1. — Diagramma relativo al sistema MgCO_3 - FeCO_3 - CaCO_3 . Variazione dei valori degli spacings della riga (104).

grado di sostituzione isomorfa secondo la legge di Vegard. Ciò consente, nei sistemi binari, di risalire direttamente, noto lo spacing, alla composizione della miscela isomorfa.

Nei sistemi ternari la legge di Vegard ovviamente non è applicabile in quanto allo stesso valore di spacing possono corrispondere varie composizioni. In questi casi il problema può essere risolto:

- 1) ricorrendo all'analisi chimica;
- 2) misurando l'intensità di diffrazione.

1) *L'analisi chimica* può portare un notevole aiuto alla soluzione del problema solo nel caso che ci si trovi in presenza di carbonati puri. La presenza di impurezze come ossidi di ferro, argille ricche in magnesio e calcio, porta a notevoli errori nella determinazione delle fasi carbonatiche. Inoltre l'analisi chimica (con la determinazione del Fe, del Ca, del Mg e della CO_2) risulta piuttosto laboriosa.

E' da preferirsi quindi un metodo che pur dando risultati sufficientemente precisi sia più rapido e meno complesso. Questo metodo è basato sulla:

2) *Misura dell'intensità di diffrazione*. Esso è fondato sul fatto che la sostituzione isomorfa ad es. di ferro al posto del magnesio comporta oltre che una variazione di spacing, anche un'apprezzabile variazione di intensità delle righe. Ritornando infatti alla Tabella 1 si osserva che alcune righe variano moltissimo in intensità se si passa da un composto ferroso ad uno magnesifero e viceversa. Ad es. la 012 per la siderite è notevolmente intensa ($I = 142$) mentre è praticamente assente nella magnesite ($I = 0,3$). Ugualmente si comporta la 110, mentre la 006 ha un andamento opposto. Soltanto la 113 rimane praticamente costante: infatti l'intensità di questa riga è legata solamente alla posizione degli ossigeni e prescinde dalla presenza del catione.

Calcolo dell'intensità di alcune riflessioni caratteristiche degli spettri a raggi X.

La formula che fornisce il valore dell'intensità di una riflessione hkl, diffratta da una polvere, con il metodo Debye è:

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \cdot L_p \cdot m \cdot T \cdot A \quad (1)$$

ove:

F_{hkl} è il « fattore di struttura »

m è la molteplicità della riflessione

L_p , T ed A sono fattori angolari continui, cioè funzioni dell'angolo di diffrazione 2θ , detti rispettivamente di « Lorentz-polarizzazione », di « temperatura » e di « assorbimento ».

Nel caso che le riflessioni siano misurate col metodo diffrattometrico (geometria di Von Brentano), A risulta una costante. Nel caso di sostanze con un fattore di temperatura basso, anche T può ritenersi praticamente costante se si considerano delle riflessioni in un piccolo intervallo angolare di 2θ .

Il fattore di Lorentz-polarizzazione ha la forma:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}.$$

Nel nostro caso, i carbonati di Ca, Fe e Mg ed i loro composti di sostituzione isomorfa, appartengono al gruppo spaziale $R\bar{3}c$. La cella elementare può essere presa sia con assi romboedrici sia con assi esagonali. Noi abbiamo considerato la cella esagonale con 6 molecole per cella. Vi saranno pertanto 18 posizioni per gli atomi di ossigeno, 6 per gli atomi di carbonio e 6 per gli atomi di metallo. I sets generali di queste posizioni sono riportati nelle International Tables for X-Ray Crystallography, vol. 1, pag. 275.

Poichè il calcolo manuale dei fattori di struttura risultava estremamente laborioso, si è ricorso al calcolatore elettronico Elea 6001 della SNAM Progetti ⁽³⁾.

Le principali caratteristiche di tale programma, denominato « SCATTERING », sono le seguenti:

- a) è utilizzabile per qualsiasi gruppo spaziale;
- b) il numero massimo delle specie atomiche differenti è di 5;

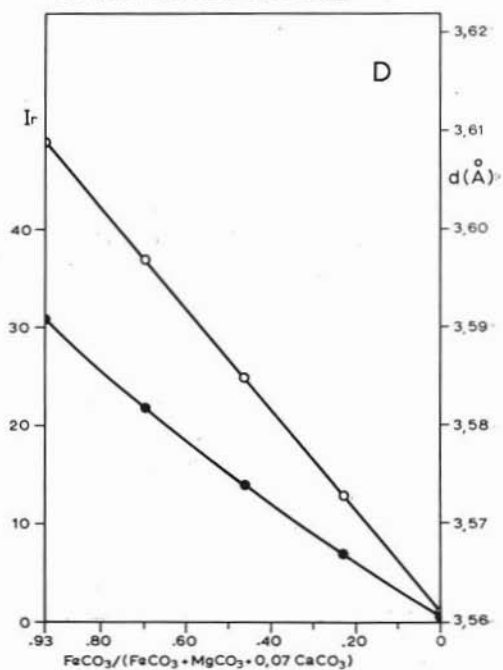
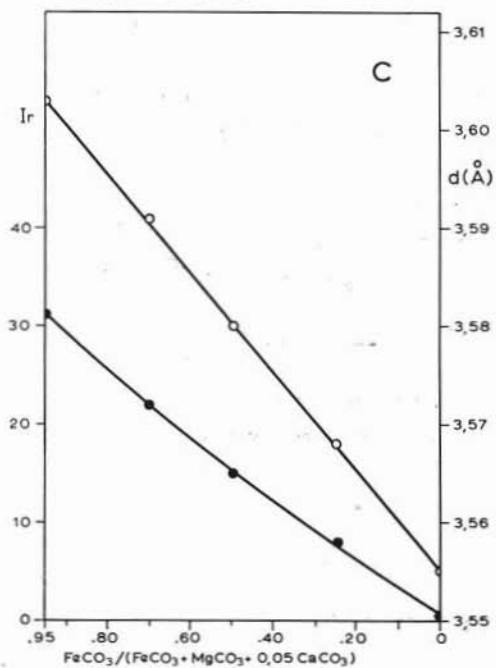
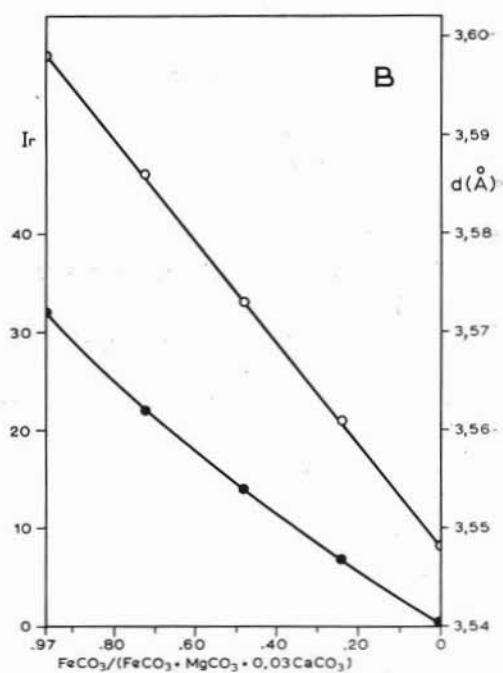
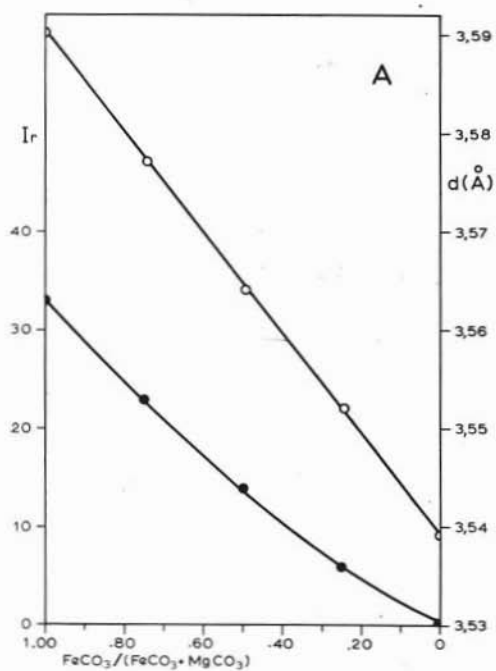
⁽³⁾ Il programma è stato elaborato dalla D.ssa E. Corona del Centro Calcolo Elettronico della SNAM Progetti in collaborazione col Dr. M. Cesari dei LRSR.

Fig. 2. — Variazioni degli spacings e delle intensità relative della riga (012) in funzione delle percentuali di siderite, magnesite e calcite.

Diagramma A: $\text{CaCO}_3 = 0\%$
 » B: » = 3%
 » C: » = 5%
 » D: » = 7%

Linea —○—○— = spacings

Linea —●—●— = intensità relative.



c) lo scattering atomico viene calcolato per mezzo della formula:

$$f_i(x) = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C$$

ove $x = \sin\theta$ ed i coefficienti A, B, C, a, b sono forniti, per ciascuna specie atomica, da J. B. Forsyth e M. Wells (1959).

L'entrata dei dati viene fornita attraverso tabelle, secondo un ordine stabilito ed è necessario trascrivere tutte le posizioni di tutti i sets, il che, tuttavia, comporta un lavoro di trascrizione non eccessivamente laborioso.

L'uscita dei dati prevede le seguenti colonne:

- 1) colonna degli indici hkl;
- 2) la distanza d_{hkl} espressa come $\sin\theta/\lambda$;
- 3, 4, 5, 6, 7) i contributi al fattore di struttura di ciascuna specie atomica;
- 8) il fattore di struttura globale.

Con il sistema descritto abbiamo calcolato il fattore di struttura per cinque riflessioni dello spettro dei carbonati trigonali, corrispondenti ai seguenti hkl: 012, 104, 006, 110, 113 e per diverse composizioni.

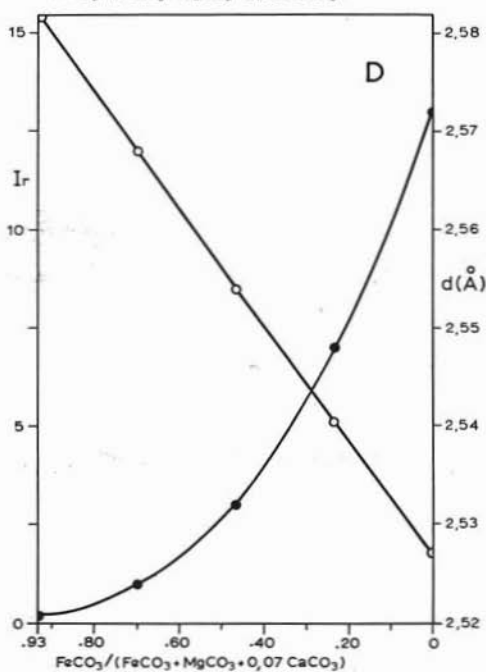
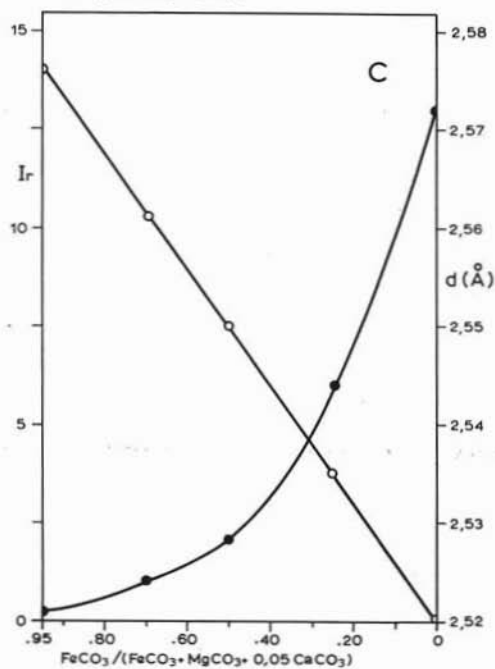
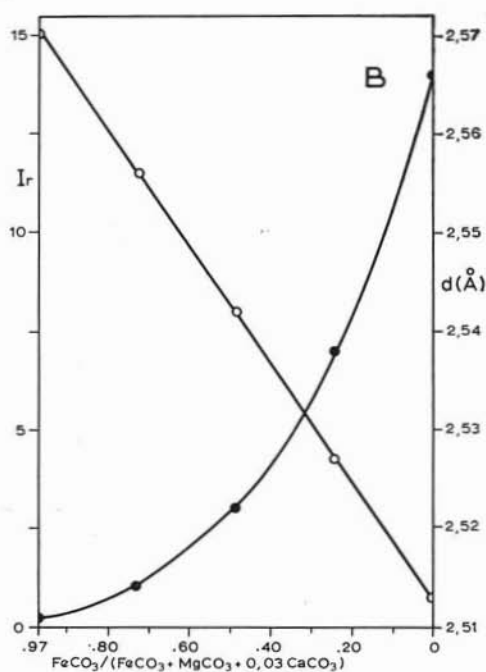
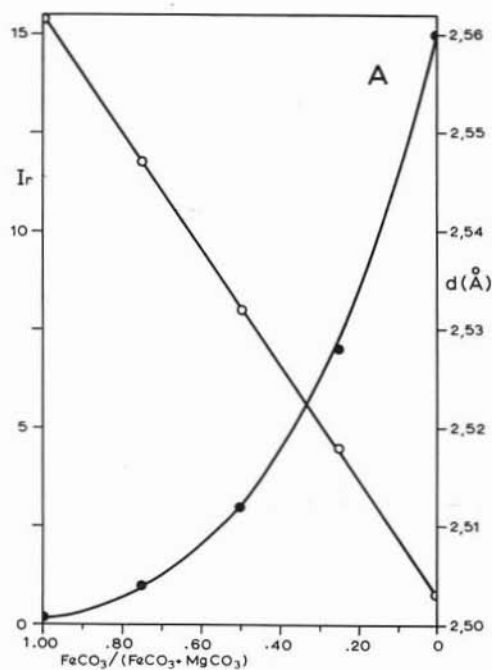
I valori così ottenuti di F_{hkl} , elevati al quadrato, moltiplicati per il fattore di molteplicità e per quello di Lorentz-polarizzazione ci hanno fornito i valori teorici di I_{hkl} .

Abbiamo anche calcolato i fattori di temperatura per la calcite, la siderite e la magnesite. Essi risultano compresi nell'intervallo $B(\text{\AA}^3) = 0,8-1,1$. Prendendo il B massimo (1,1) per le correzioni delle

Fig. 3. — Variazioni degli spacings e delle intensità relative della riga (006) in funzione delle percentuali di siderite, magnesite e calcite.

Diagramma A: $\text{CaCO}_3 = 0\%$
 » B: » = 3%
 » C: » = 5%
 » D: » = 7%

Linea -○-○- = spacings
 Linea -●-●- = intensità relative.



intensità estreme a 2θ 24.5° (012) e 2θ 42.5° (113) risulta:

$$\frac{0.984}{0.945} = 1.04$$

valore inferiore al limite dell'errore sperimentale. Per questo motivo nella formula (1) è stato trascurato il fattore di temperatura T.

Nelle Figg. 2, 3, 4, 5 sono riportate in ascisse le percentuali di siderite e di magnesite ed in ordinate le intensità relative calcolate e gli spacings per le riflessioni considerate.

Sono stati calcolati diagrammi con rapporti vari $\text{FeCO}_3/(\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3)$ ed $\text{FeCO}_3/(\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 0.03 \text{ CaCO}_3)$; $\text{FeCO}_3/(\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 0.05 \text{ CaCO}_3)$; $\text{FeCO}_3/(\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 0.07 \text{ CaCO}_3)$. Come si può notare le differenze tra i diagrammi che prevedono la presenza di calcite e quelli che considerano solamente il rapporto siderite/magnesite, pur non essendo sostanziali, sono tuttavia ben rilevabili.

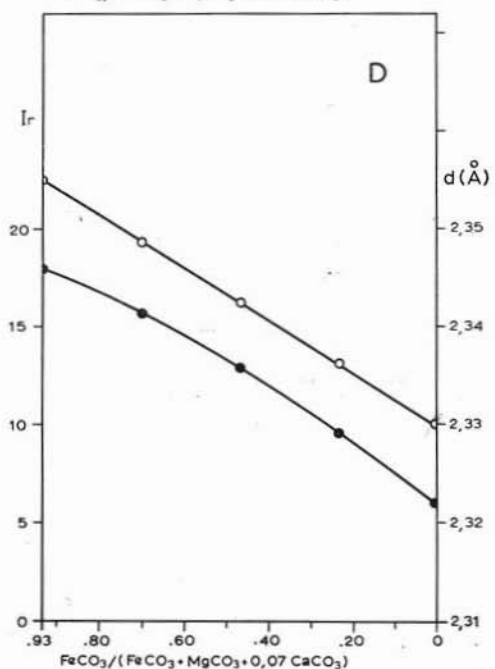
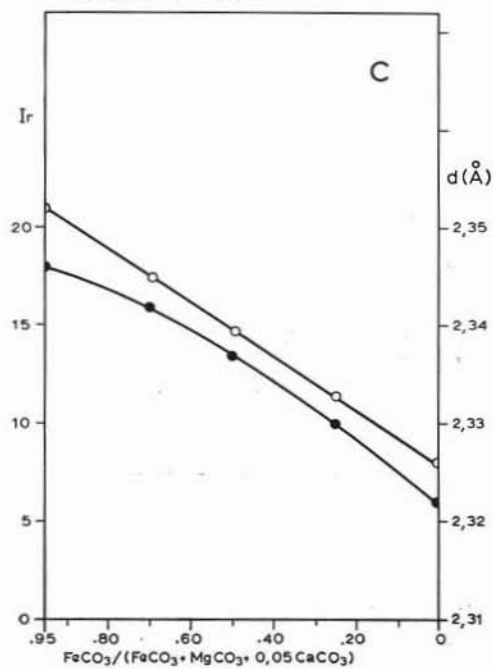
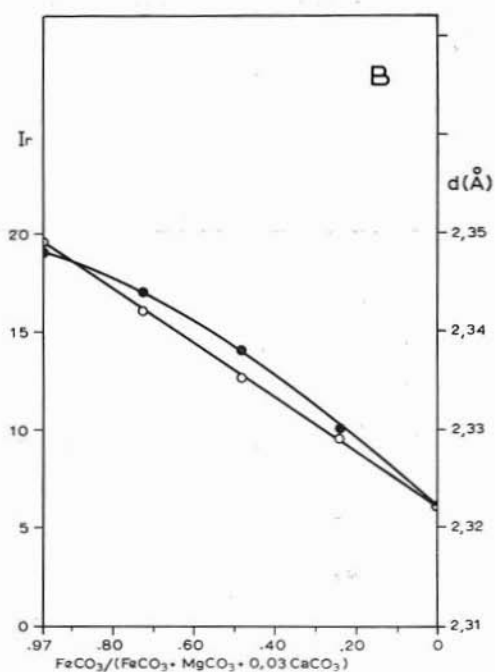
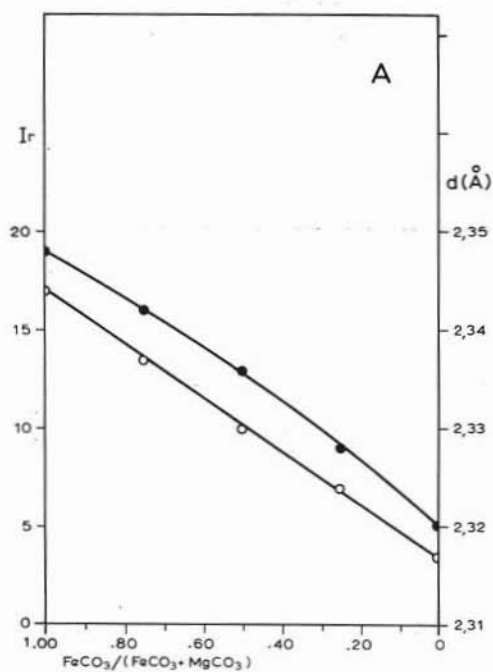
Con l'ausilio di tali diagrammi è possibile, infine, calcolare la composizione di un campione qualsiasi purchè si riesca a rilevare con l'esattezza necessaria sia la posizioni angolare (e di conseguenza gli spacings) sia l'intensità di un numero sufficiente di riflessioni.

Il modo di operare è estremamente semplice. Una volta ottenuta per una riga qualsiasi (ad esempio la 012) i dati relativi allo spacing e all'intensità, si entra con questi valori nei diagrammi della fig. 2. In alcuni di questi diagrammi i nostri valori sperimentali indicheranno ciascuno un diverso rapporto $\text{FeCO}_3/\text{MgCO}_3$; solamente in uno avremo invece la quasi coincidenza dei due valori. E' chiaro quindi che la composizione cercata è quella indicata nel diagramma sul quale i valori dello spacing e dell'intensità indicano la medesima composizione.

Fig. 4. — Variazioni degli spacings e delle intensità relative della riga (110) in funzione delle percentuali di siderite, magnesite e calcite.

Diagramma A: $\text{CaCO}_3 = 0\%$
 » B: » = 3%
 » C: » = 5%
 » D: » = 7%

Linea —○—○— = spacings
 Linea —●—●— = intensità relative.



Questo procedimento viene eseguito per le quattro righe scelte (012, 006, 110, 113): dai quattro valori di composizione ottenuti si ricava infine un valore medio.

Applicazioni.

Abbiamo verificato il metodo da noi illustrato usando quattro differenti campioni di siderite e precisamente:

- 1) siderite della miniera S. Aloisio ⁽⁴⁾
- 2) siderite del pozzo Feudo Grande 1, m 1510
- 3) siderite del pozzo El Borma 1, m 2400,7
- 4) siderite di Eisenhartz (Austria) ⁽⁵⁾.

La diffrazione dei quattro campioni è stata effettuata, usando il seguente metodo, messo a punto recentemente nel nostro laboratorio. Il campione, polverizzato, viene mescolato intimamente con balsamo del Canada nella proporzione del 40% di campione e del 60% di balsamo. La miscela viene fatta fondere su piastra riscaldata ed una volta raffreddata viene polverizzata nuovamente. Il campione così ottenuto viene posto in un portacampioni rotante e sottoposto alla diffrazione.

Abbiamo usato questo metodo per eliminare il più completamente possibile gli effetti dovuti all'orientazione preferenziale dei cristalli di

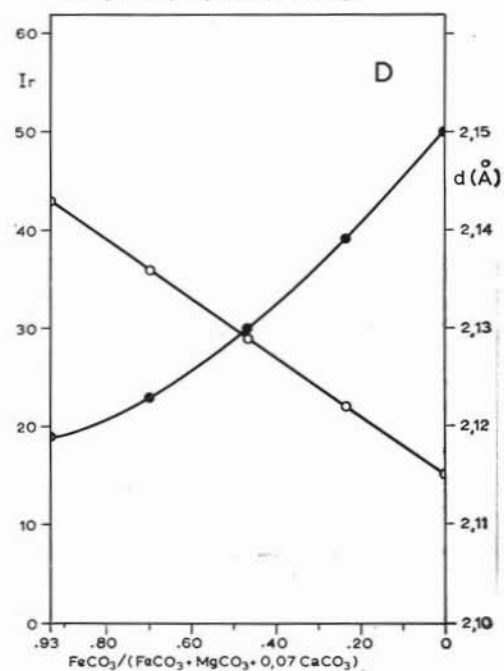
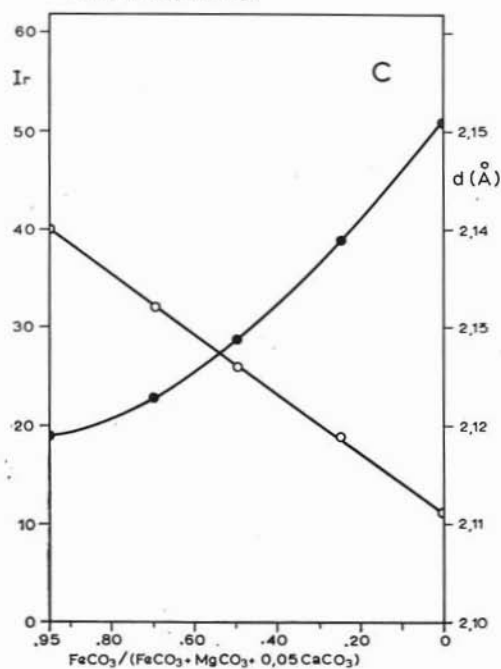
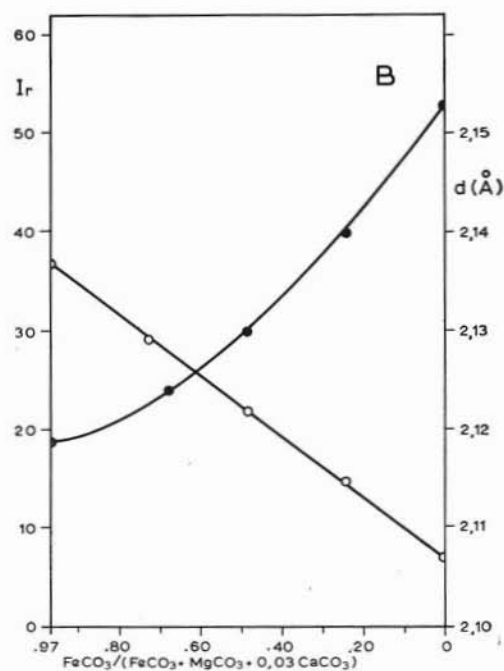
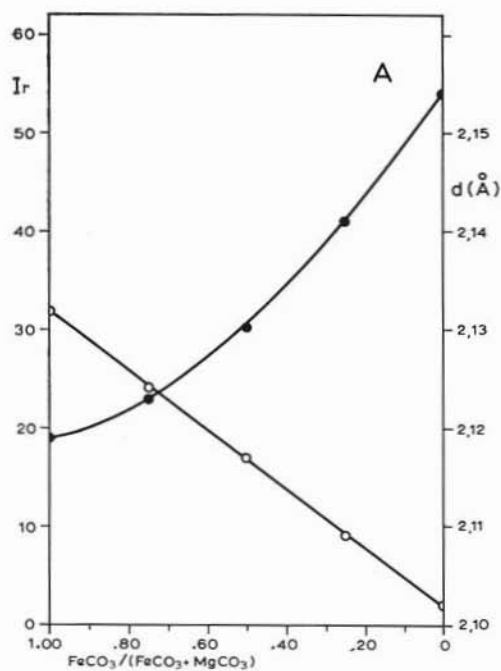
⁽⁴⁾ Campione gentilmente fornitoci dal Dr. E. De Michele del Museo di Storia Naturale.

⁽⁵⁾ Campione gentilmente fornitoci dal Prof. G. Fagnani dell'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Milano.

Fig. 5. — Variazioni degli spacings e delle intensità relative della riga (113) in funzione delle percentuali di siderite, magnesite e calcite.

Diagramma A: $\text{CaCO}_3 = 0\%$
 » B: » = 3%
 » C: » = 5%
 » D: » = 7%

Linea —○—○— = spacings
 Linea —●—●— = intensità relative.



carbonato, orientazione che provoca una variazione dell'intensità relativa dei picchi caratteristici del minerale.

Le analisi sono state eseguite in triplo per dimostrare la ripetibilità del metodo. I valori ottenuti per gli spacings sono ovviamente gli stessi, mentre per le intensità, determinate con misure di aree, si possono avere scarti contenuti nei limiti degli errori sperimentali.

Nella Tabella 2 sono riportati i dati delle analisi chimiche parziali delle quattro sideriti e la composizione calcolata in base a detti dati.

TABELLA 2.

Analisi chimiche parziali e composizioni calcolate.

	1	2	3	4
Fe ₃ O ₃	—	2.24	—	15.59
FeO	49.02	27.22	33.65	35.06
MgO	3.56	4.84	16.62	2.72
CaO	2.78	2.69	0.81	1.64
CO ₂	36.20	23.87	39.38	17.11
FeCO ₃	87	75	60	80
MgCO ₃	8	17	38	13
CaCO ₃	5	8	2	7

1 Siderite Miniera S. Aloisio.

2 Siderite pozzo Feudo Grande 1, m 1510.

3 Siderite pozzo El Borma 1, m 2400,7.

4 Siderite Eisenhartz (Austria).

Come si può vedere si va da una siderite contenente l'87% di FeCO₃ come quella della Miniera S. Aloisio ad un'altra che contiene FeCO₃ solamente nella misura del 60% (siderite di El Borma 1, m 2400,7).

Nelle Tabelle 3, 4, 5, 6 sono riportati i valori degli spacings osservati e le intensità relative dei quattro campioni sopraccitati per le prime cinque righe dello spettro.

TABELLA 3.

Spacings ed intensità relative di alcune delle principali riflessioni della siderite della Miniera S. Aloisio.

hkl	d(Å)	I _r
012	3.604	26
104	2.807	100
006	n.o.	n.o.
110	2.354	17
113	2.140	19

TABELLA 4.

Spacings ed intensità relative di alcune delle principali riflessioni della siderite di Feudo Grande 1, m 1510.

hkl	d(Å)	I _r
012	3.601	25
104	2.805	100
006	n.o.	n.o.
110	2.350	16
113	2.138	22

TABELLA 5.

Spacings ed intensità relative di alcune delle principali riflessioni della siderite di El Borma 1, m 2400,7.

hkl	d(Å)	I _r
012	3.577	16
104	2.777	100
006	2.540	2
110	2.336	13
113	2.124	27

TABELLA 6.

Spacings ed intensità relative di alcune delle principali riflessioni della siderite di Eisenhartz (Austria).

hkl	d(Å)	I _r
012	3.593	23
104	2.792	100
006	n.o.	n.o.
110	2.345	15
113	2.134	22

In base ai dati roentgenografici (vedi Tabelle 3, 4, 5, 6) riportati sui diagrammi delle Figg. 2, 3, 4, 5 possono essere calcolate le composizioni riportate nella Tabella 7.

TABELLA 7.

Composizione delle fasi trigonali di quattro campioni di siderite ottenute per via chimica e roentgenografica.

Campione n.	Composizione delle fasi trigonali					
	Analisi chimica			Analisi roentgenografica		
	FeCO ₃ %	MgCO ₃ %	CaCO ₃ %	FeCO ₃ %	MgCO ₃ %	CaCO ₃ %
1	87	8	5	84	9	7
2	75	17	8	76	17	7
3	60	38	2	58	39	3
4	80	13	7	75	20	5

Come si vede, l'accordo è soddisfacente. Dove vi è una maggiore discrepanza di valori (campioni 1 e 4), pensiamo che la presenza di impurezze (soprattutto ossidi di ferro) renda poco precisi i dati dell'analisi chimica.

Conclusioni.

Il metodo messo a punto ed illustrato nella presente nota permette un'analisi accurata delle miscele isomorfe dei carbonati trigonali del sistema magnesite-siderite-calcite.

Come è stato illustrato più sopra la procedura analitica è assai semplice e consiste:

1) nella diffrazione del campione in polvere su porta-campioni girante. E' assolutamente necessario che lo spettro di diffrazione non presenti effetti dovuti all'orientazione preferenziale: ciò si può ottenere impastando il campione con balsamo del Canada;

2) nella misura dell'intensità e dello spacings delle prime cinque riflessioni e precisamente delle 012, 104, 006, 110, 113;

3) nella valutazione dell'intensità relativa delle righe sopracitate rispetto alla più intensa (104);

4) nella ricerca sui diagrammi della corrispondenza del valore dello spacing e dell'intensità relativa, corrispondenza che deve fornire un medesimo valore di composizione $MgCO_3/FeCO_3$.

I vantaggi di questo metodo, rispetto al metodo combinato analisi roentgenografica-analisi chimica sono evidenti. Essi consistono in una notevole diminuzione del tempo di analisi senza una contemporanea perdita di precisione nell'analisi stessa.

* * *

L'autore esprime la sua riconoscenza all'AGIP Direzione Mineraria per aver consentito alla pubblicazione dei dati ed in particolare ai drr. G. Long, Capo del Servizio Geochimico, D. Storer e S. Neglia per il vivo interesse dimostrato a questa ricerca.

Ringrazia vivamente il Prof. G. Schiavinato per gli utili consigli forniti durante la stesura della nota.

Desidera rivolgere infine un particolare ringraziamento al Dr. M. Cesari dei L.R.S.R. della SNAM Progetti per il sostanziale aiuto fornito nello sviluppo conclusivo del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- BRAGG L., CLARINGBULL G. F. (1965) - *Crystal structures of minerals*. G. Bell and Sons Ltd. London. (pg. 131).
- FORSYTH J. B. e WELLS M. (1959) - *On an analytic approximation to the atomic scattering factor*. Acta Cryst. 12, 412-415.
- GOLDSMITH J. R. e GRAF D. L. (1958) - *Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates*. Am. Mineral. 43, 84-101.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. e HEARD H. C. (1961) - *Cell constants of the calcium magnesium carbonates*. Am. Mineral. 46, 453-457.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. e HEARD H. C. (1961) - *Cell constants of the calcium magnesium carbonates*. Am. Mineral. 46, 453-457.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. e JOENSUU O. J. (1955) - *The occurrence of magnesian calcites in nature*. Geoch. et Cosmoch. Acta 7, 212-230.
- GRAF D. L. (1961) - *Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates*. Am. Mineral. 46, 1283-1316.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY - The Kynoch press, Birmingham, England (1952).
- WINCHELL A. N. e WINCHELL H. - *Elements of optical mineralogy. Part II. Descriptions of minerals*. John Wiley & Sons. New York (1956), pg. 105.