Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLIII, вып. 2, 1962 г.

ИЗМЕНЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА ПРИ НАГРЕВАНИИ

А. В. Скропышев

При исследовании кристаллов исландского шпата Нижне-Тунгусских месторождений [6] было просмотрено более 15 000 кусков, выколотых по спайности, из которых часть была совершенно бесцветна, а большинство окрашено в желтый цвет различной интенсивности. По интенсивности окраски все кристаллы были разделены на пятнадцать классов: нулевой, I—XIV.

К нулевому классу отнесены совершенно бесцветные кристаллы, а к остальным — в различной степени окрашенные, причем возрастание интенсивности окраски идет от первого класса к последующим.

Было установлено также, что окраска кристаллов отличается не только степенью интенсивности, но и характером. Кристаллы с одинаковой интенсивностью окраски, т. е. кристаллы одного класса, несколько отличаются по цвету: одни из них желтые, другие — желтые с заметным красноватым оттенком.

При повышении температуры в кристаллах исландского шпата происходят следующие изменения:

1. При наличии твердых или жидких включений в кристаллах появляются трещины по спайности. Если включения представлены сульфидами, то трещины появляются уже при повышении температуры до 200°. Когда включениями являются цеолиты, трещины появляются при повышении температуры до 300°. При наличии газово-жидких включений трещины образуются в интервале температур от 30 до 400°.

2. При отсутствии включений никаких трещин в кристаллах не появляется, даже при нагревании до 500°, а иногда и до 600°.

3. Неоднократное повышение температуры до 300—400° приводит к образованию в некоторых кристаллах иризирующих трещин [3].

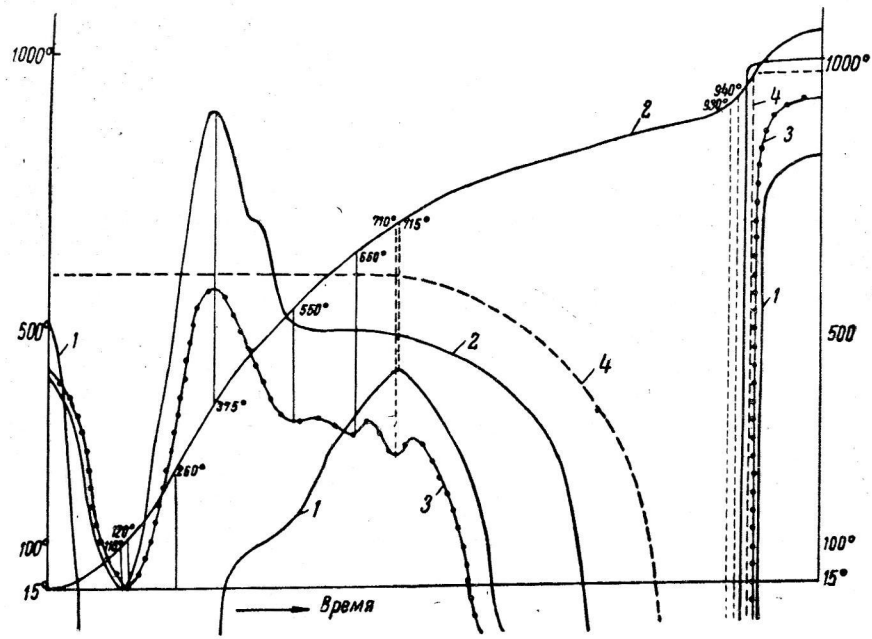
4. Большинство желтых кристаллов классов I—VII, частично VIII и даже IX обесцвечивается в интервале от 200 до 400°.

5. Желтые кристаллы с красноватым оттенком, а также большинство желтых, но более интенсивного цвета, т. е. классов VIII—XIV при 200° приобретают слегка буроватый оттенок, а при 300° становятся бурыми.

При дальнейшем повышении температуры бурая окраска кристаллов постепенно переходит в почти черную, и при 600—700° кристаллы становятся совершенно черными. При этом меняется распределение

окраски внутри кристалла: в ненагретых кристаллах окраска может быть распределена равномерно, при повышении температуры она концентрируется по определенным плоскостям, расположенным параллельно зонам роста кристалла, а пространство между этими темными участками обычно становится бесцветным.

6. При 650—700° на поверхности кристаллов образуется вначале тонкая, а затем до 1 *мм* — корочка снежно-белого цвета. При охлаждении корочка становится волнистой и отстает от кристалла, что, вероятно, свидетельствует об увеличении объема вновь образовавшегося



Кривые нагревания исландского шпата:
1 — образец 320а-ш; *2* — образец 273ш; *3* — образец 320ш; *4* — по Н. И. Горбунову

вещества (по сравнению с кальцитом, за счет которого оно образовалось). Появление этой белой корочки обусловлено диссоциацией кальцита и последующим образованием $Ca(OH)_2$.

Для получения кривых нагревания исследовались три образца исландского шпата: образец 273ш — прозрачный и совершенно бесцветный (нулевого класса); образец 320ш — прозрачный, слабо-желтый (IV класса); образец 320а-ш — прозрачный, красновато-желтый (VIII класса).

Образцы измельчались до порошкообразного состояния (150 меш) и нагревались в печи. Кривые записывались пирометром Н. С. Курнакова[1] (см. рисунок).

В специальном справочнике Н. И. Горбунова, И. Г. Цюрупа, Е. А. Шурыгина (1952 г.) на кривой нагревания кальцита указывается лишь одна эндотермическая остановка (940°), свидетельствующая о его диссоциации. До 940° линия имеет вид горизонтальной прямой и не фиксирует никаких отклонений. Кривые, приведенные на рисунке, резко отличаются от этой кривой. Устанавливается, что диссоциация всех

[1] Анализы выполнены Т. П. Никитиной.

испытуемых образцов происходит при 930—940°, однако наблюдается уже с 700—730° и идет вначале более или менее постепенно.

Для удобства кривые нагревания целесообразно разделить на две группы: 1) образцов 273ш и 320ш, кристаллы которых характеризуются или отсутствием окраски (образец 273ш), или слабо-желтым цветом (образец 320ш); 2) образца 320а-ш красновато-желтого цвета. На кривых первой группы отмечается эндотермическая остановка при 110—120° и экзотермическая — при 355—375°. Кроме того, на кривой образца 320ш небольшие эндотермические остановки видны при 550; 650 и 710°. Кривая второй группы 320а-ш значительно отличается от первой: эндотермический эффект наблюдается при 260° и экзотермический — при 715°.

Расшифровка таких необычных для кальцита кривых очень сложна и может быть осуществлена лишь при сопоставлении этих данных с результатами других анализов.

Можно считать, что экзотермические эффекты на кривых нагревания обусловлены изменением состояния органических веществ, расположенных в кристаллах исландского шпата. Это как будто подтверждается и наблюдениями за изменением или исчезновением окраски при нагревании недробленых кристаллов.

Может быть, характер термических кривых отражает различное состояние органических соединений, содержащихся в исландском шпате? На кривых первой группы эндотермический эффект может быть обусловлен переходом органических веществ в другое состояние, а при 355—375° (приблизительно при этой температуре кристаллы желтой окраски становятся бесцветными), по-видимому, происходит окисление органических соединений и, возможно, они улетучиваются из кристалла по мельчайшим порам. Вероятно, при этой температуре в исландском шпате увеличивается объем пор, что и позволяет окислам углерода и водороду удаляться из кристалла.

Термическая кривая образца 320а-ш, очевидно, свидетельствует о другой природе органических примесей, а эндотермический эффект при 260° — о разрушении органического вещества и обособлении углерода, т. е. о том, что при этой температуре органическое соединение распадается на составляющие элементы — углерод и водород. При нагревании ненарушенных кристаллов примерно до этой температуры желтая окраска становится буровато-черной, а затем черной. Экзотермический эффект при 715°, возможно, обусловлен окислением органического углерода — окончательным его сгоранием. При этой же температуре начинается диссоциация кальцита.

Чтобы установить, происходят ли какие-либо изменения в структурной решетке окрашенных и неокрашенных кристаллов кальцита при нагревании, рентгенометрическому исследованию были подвергнуты следующие образцы:

410	негретый дымчатый исландский шпат с мелкими черными включениями
320/115° . .	слабо-желтый исландский шпат, нагретый до 115°
320/710° . .	желтый исландский шпат, нагретый до 710°
И-81 . . .	белая корочка (снятая с граней кристалла), полученная при нагревании кристалла до 700°

Исследование всех образцов производилось методом порошка [1, 3]. Съемка дебаеграммы проходила в камерах диаметром 68 *мм*. Столбик порошка прессовался в стеклянном капилляре с внутренним диамет-

ром 0,8 *мм* и укреплялся на оси камеры воском. Источником рентгеновских лучей служила разборная трубка Хаддинга с железным антикатодом ($\lambda\alpha = 1{,}934$ *kX*; $\lambda\beta = 1{,}753$ *kX*), на которую подавалось напряжение 35 *кв* при 4—5 *ма*. В этих условиях экспозиция составляла 3—4 *ч*.

Снимки измерялись полумиллиметровой линейкой, причем измерялось расстояние между серединами симметричных линий и для каждой пары линий три раза. Среднее арифметическое принималось за

Таблица 1*

№ линии	Образец 320/710°			Образец 320/115°			Кальцит		
	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	*hkil*
1	1	(4,21)	3,82	1	(4,29)	3,89	—	—	$10\bar{1}2$
2	2	3,84	(3,48)	2	3,65	(3,48)	2	3,849	1012
3	4	(3,34)	3,03	7	(3,34)	3,02	4	(3,34)	1014
4	10	3,032	(0,748)	10	3,032	(2,748)	10	3,029	1014
5	1	2,862	(2,594)	1	2,557	—	—	—	0006
6	1	(2,744)	2,487	1	(2,731)	2,476	1	(2,748)	1120
7	3	2,497	(2,263)	7	2,494	(2,260)	5	2,49	1120
8	5	2,281	(2,062)	8	2,281	(2,067)	6	2,277	1123
9	7	2,093	(1,697)	8	2,095	(1,899)	7	2,088	2022
10	1	(2,059)	1,866	1	(2,070)	1,876	—	—	1018; 1126
11	—	—	—	1	1,976	1,791	—	—	
12	1	1,921	1,742	—	—	—	—	—	
13	8	1,903	(1,725)	8	1,910	(1,731)	8	1,912	0224; 1018
14	8	1,872	(1,697)	8	1,871	(1,696)	9	1,869	1126
15	1	(1,764)	1,599	1	(1,761)	1,596	1	(1,766)	1232
16	1	(1,680)	1,523	1	(1,673)	1,516	1	(1,671)	2028
17	2	1,623	(1,471)	2	1,621	(1,469)	2	1,626	2131
18	4	1,602	(1,452)	4	1,601	(1,451)	6	1,601	1232
19	1	(1,584)	1,436	—	—	—	—	—	3030
20	1	(1,559)	1,413	1	(1,557)	1,411	—	—	0. 0. 0. 12
21	1	1,539	(1,395)	—	—	—	—	—	1128; 2027
22	3	1,522	(1,380)	5	1,520	(1,378)	6	1,520	2028
23	2	1,507	(1,366)	—	—	—	—	—	1129
24	2	1,471	(1,333)	5	1,470	(1,332)	3	1,473	1235
25	1	1,457	(1,321)	—	—	—	—	—	1. 0. 1. 11
26	5	1,437	(1,302)	2	1,437	(1,303)	5	1,440	3030
27	3	1,417	(1,284)	3	1,417	(1,285)	4	1,418	0. 0. 0. 12
28	2	1,354	(1,228)	1	1,353	(1,226)	1	1,357	2137
29	2	1,333	(1,208)	1	1,332	(1,207)	2	1,338	0. 2. 2. 10
30	3	1,295	(1,173)	2	1,294	(1,173)	3	1,295	1238
31				1	1,282	(1,162)	—	—	3036
32	1	1,242	(1,126)	1	1,244	(1,127)	—	—	2240
33	3	1,231	(1,116)	2	1,233	(1,116)	3	1,233	1. 1. 2. 12
34	4	1,176	(1,066)	2	1,177	(1,067)	4	1,179	2. 1. 3. 10
35	7	(1,151)	1,043	6	(1,151)	1,043	6	(1,152)	4044; 3148
36	3	1,139	(1,033)	3	1,140	(1,033)	3	1,141	3039
37	—	—	—	1	1,125	(1,019)	—	—	2. 1. 3. 11
38	—	—	—	1	(1,114)	1,010	—	—	3. 0. 3. 12
39	2	1,062	(0,962)	1	1,062	(0,962)	1	1,062	2. 0. 2. 14
40	10	1,045	(0,947)	7	1,045	(0,947)	10	1,044	4044; 3148
41	3	1,034	(0,938)	3	1,034	(0,938)	2	1,034	2249
42	5	1,011	(0,917)	3	1,011	(0,917)	6	1,009	3. 0. 3. 12

Примечание. Значения I и $\frac{d\alpha}{n}$ для кальцита приведены по В. И. Михееву [3]. Материалом для эталонной дебаеграммы послужил образец исландского шпата с реки Н. Тунгуски (из коллекции А. В. Скропышева).

* Исследование выполнено В. И. Михеевым, И. В. Иогансен и А. И. Калининым.

окончательный результат. Поправки на поглощение столбика и другие погрешности вводились при помощи особого снимка смеси исследуемого образца с хлористым натрием. Такой метод введения поправок обеспечивал максимальную точность значений межплоскостных расстояний для снимка, полученных в камерах сравнительно небольшого диаметра. Это должно было обеспечить правильность выводов по целому ряду вопросов, поставленных перед исследованием. В основном устанавливалось изменение константы кристаллической решетки при нагревании кальцита и наличие какой-либо примеси кристаллической фазы в кристаллах исландского шпата с темными включениями. Кроме определения размеров элементарной ячейки необходимо было проверить наличие на дебаеграмме этих образцов посторонних линий, вызванных содержанием в исландском шпате другой кристаллической фазы.

Нагретые образцы 320/710° и 320/115° дали типичные дебаеграммы кальцита, сопоставление которых приведено в табл. 1.

Дебаеграммы образцов 320/115° и 320/710° имеют несколько большее число интерференционных линий, чем эталонный снимок кальцита, но по величине межплоскостных расстояний дебаеграммы нагретых образцов практически не отличаются друг от друга.

Рассмотрим более детально избыточные, по сравнению с эталонным снимком кальцита, линии дебаеграмм нагретых образцов. Все 28 линий эталонной дебаеграммы имеют соответственные линии на снимках нагревавшихся образцов. Все избыточные линии этих образцов имеют очень маленькую интенсивность, оцениваемую баллом 1 и только в одном случае — баллом 2.

В. И. Михеев, И. В. Иогансен и А. И. Калинин избыточные линии подразделили на две группы: 1) встречающиеся одновременно в обоих нагретых образцах — линии 1; 5; 10; 20 и 32; 2) отмеченные лишь на дебаеграмме одного из нагретых образцов кальцита — линии 11; 12; 19; 21; 23; 25; 31; 37 и 38 (см. табл. 1).

Избыточные линии первой группы исследователи отнесли к кальциту, так как линии 5 и 32 являются соответственно отражениями кальцита {0006} и {2240}. Остальные линии этой группы представляют отражения β-излучения от важных плоских сеток кальцита (см. табл. 1). Таким образом, все пять избыточных линий первой группы с очень слабой интенсивностью, оцененные баллом 1, относятся к кальциту, и их появление на дебаеграммах нагретых образцов, по мнению В. И. Михеева, связано с качеством этих дебаеграмм — более высоким, чем у эталонной дебаеграммы кальцита.

Для 9 избыточных линий второй группы исходя из размеров элементарной ячейки кальцита было произведено индицирование. Если это линии, вызванные кальцитом, то для них должны подобраться индексы *hkil*. Если же при этой операции для избыточных линий целочисленных значений индексов не подберется, то такие линии не могут быть отнесены к кальциту, и надо искать другую причину их появления.

При дальнейшем индицировании линий было установлено, что 7 избыточных линий из 9, составляющих вторую группу, вполне удовлетворительно индицируются, исходя из структуры кальцита, или являются β-линиями кальцита (см. табл. 1). Остальные линии второй группы — 11 и 12 (см. табл. 1) — не индицируются, если исходить из структуры кальцита. По В. И. Михееву, эти две линии, по интенсивности оцененные баллом 1, являются фиктивными и не заслуживают какого-либо внимания.

Определение размеров элементарной ячейки нагретых образцов

кальцита производилось по результатам индицирования линий дебаеграмм (см. табл. 1). Почти точное совпадение межплоскостных расстояний, полученных по дебаеграммам, свидетельствует о близости размеров структурной ячейки. Размеры гексагональной ячейки вычисляются из различных порядков отражения от пинакоида (длина оси c) и от призматических плоских сеток (длина оси a).

На снимках нагретых образцов имеются: 6-й порядок отражения, представленный одной линией 5, и 12-й — двумя линиями (от α и β-излучения) — 20 и 27. Линия 5 лежит в области сравнительно малых углов отблеска, где точность определения межплоскостных расстояний

Таблица 2

№ линии	Образец 410			Кальцит			№ линии	Образец 410			Кальцит		
	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$hkil$		I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$hkil$
1	1	(4,23)	3,83	—	—	1012	19	2	1,505	(1,365)	—	—	1129
2	3	3,85	(3,49)	2	3,849	1012	20	3	1,472	(1,335)	3	1,473	1235
3	7	(3,34)	3,03	4	(3,339)	1014	21	5	1,439	(1,304)	5	1,440	3030
4	10	3,03	(2,748)	10	3,029	1014	22	3	1,420	(1,287)	—	—	0. 0. 0. 12
5	2	2,841	(2,575)			0006	23	1	1,376	(1,248)	—	—	—
6	2	(2,740)	2,483	1	(2,748)	1120	24	2	1,355	(1,228)	1	1,357	2137
7	7	2,490	(2,257)	5	2,490	1120	25	3	1,325	(1,210)	2	1,338	0. 2. 2. 10
8	7	2,282	(2,069)	6	2,277	1123	26	4	1,290	(1,169)	3	1,295	1238
9	7	2,091	(1,895)	7	2,088	2022	27	2	1,245	(1,128)	—	—	2240
10	3	(2,061)	1,868	—	—	1018; 1126	28	3	1,233	(1,117)	3	1,233	1. 1. 2. 12
11	8	1,908	(1,730)	8	1,912	0224; 1018	29	1	1,185	(1,074)	—	—	3142; 2021
12	8	1,872	(1,697)	9	1,869	1126	30	4	1,179	(1,068)	4	1,179	2. 1. 3. 10
13	1	(1,766)	1,601	1	(1,766)	1232	31	7	1,153	1,045	6	1,152	1344; 4044
14	1	(1,682)	1,524	1	(1,671)	2028	32	4	1,147	(1,040)	3	1,141	3039; 2246
15	3	1,621	(1,470)	2	1,626	2131	33	2	1,061	(0,962)	1	1,062	2. 0. 2. 14
16	6	1,602	(1,452)	6	1,601	1232	34	9	1,046	(0,948)	10	1,0444	3148; 4046
17	1	(1,584)	1,436	—	—	3030	35	3	1,035	(0,938)	2	1,0335	2249
18	4	1,519	(1,377)	6	1,520	2028							

невелика. При малой интенсивности линии (балл 1) не может быть достигнута достаточная точность определения размера ячейки. По той же причине не подходит для определения размера ячейки и β-линия 12-го порядка отражения от пинакоида. Поэтому для определения длины оси c использована линия 27 (см. табл. 1) с символом 0.0.0.12.

Рассматривая также призматические плоские сетки, В. И. Михеев и И. В. Иогансен нашли, что наиболее надежной линией для определения оси a должна быть линия 26 с символом $30\bar{3}0$. При таком способе определения размеров ячейки было получено следующее: для образца 320/710°: $a=4{,}976\,kX$; $c=17{,}004\,kX$; для образца 320/115°: $a=4{,}976\,kX$; $c=17{,}004\ \ kX$.

Таким образом, размеры ячейки нагретых образцов кальцита совпадают с большой степенью точности.

Сравним размеры элементарных ячеек нагретых и ненагретых образцов кальцита. В табл. 2 межплоскостные расстояния дебаеграммы негретого образца 410 (дымчатого кальцита) сопоставлены с эталонным снимком кальцита. На снимке образца 410 имеется 35 линий, из которых 26 вполне удовлетворительно совпадают с линиями кальцита. 9 линий этого снимка избыточны по сравнению с эталонной дебаеграммой. Избыточные линии все хорошо индицируются исходя из структуры кальцита. Результаты индицирования представлены в последней колонке табл. 2.

Таким образом, на дебаеграмме дымчатого кальцита все линии относятся к структуре кальцита. Для вычисления размеров элементарной ячейки были использованы: 12-й порядок отражения от пинакоида, линия 22 и линии 7; 17; 21 и 27, полученные от призматических плоских сеток. Для элементарной ячейки получены значения: $a=4{,}980\pm\pm0{,}002$ kX; $c=17{,}040$ kX (табл. 2).

Из сопоставления результатов определения размеров элементарной ячейки (табл. 3) видно, что нагретые образцы кальцита имеют одинаковые размеры элементарной ячейки, но несколько меньшие, чем негретые. Оба ненагретых образца имеют одинаковую величину c и близкие значения a, не отклоняющиеся за пределы допустимых ошибок определения. Таким образом, при нагревании Нижне-тунгусского кальцита размер элементарной ячейки по оси a сокращается на 0,004—0,005 kX, или 0,1%, а по оси c — на 0,04 kX, или 0,2% от измеряемой величины. Это сокращение ячейки вполне ощутимо, и поскольку оно неодинаково по различным направлениям, должно создавать натяжение в идеальном кристалле кальцита. Возникшие натяжения могут приводить к механическим дефектам крупных монокристаллов — появлению тонких иризирующих трещин.

Таблица 3

Образец кальцита	a, kX	c, kX
320/710 (желтый)	4,976	17,004
320/115 (слабо-желтый) . .	4,976	17,004
410 (дымчатый)	4,980 ± 0,002	17,040 ± 0,003
Прозрачный .	4,983 ± 0,002	17,040 ± 0,010

Таблица 4

№ линии	Исследуемое вещество			$Ca(OH)_2$		Кальцит		№ линии	Исследуемое вещество			$Ca(OH_2)$		Кальцит	
	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$		I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
1	1	(5,30)	4,80	—	—	—	—	19	1	(1,875)	1,699	—	—	9	1,869
2	7	4,91	(4,45)	5	4,93	—	—	20	9	1,796	(1,628)	4	1,79	—	—
3	1	4,54	4,11	—	—	—	—	21	8	1,689	(1,531)	3	1,69	—	—
4	1	(3,43)	3,11	—	—	—	—	22	1	(1,630)	1,473	—	—	2	1,626
5	1	3,29	2,978	—	—	4	(3,34)	23	1	(1,604)	1,454	—	—	6	1,601
6	3	3,11	(2,816)	3	3,11			24	1	1,561	1,415	1	1,55	6	1,520
7	3	3,03	2,746	—	—	10	3,029	25	3	1,481	(1,342)	2	1,485	3	1,473
8	3	(2,847)	2,626	—	—			26	3	1,445	(1,310)	2	1,450	5	1,440
9	1	2,792	2,530	—	—	—	—	27	1	1,379	1,250	—	—	4	1,418
10	10	2,625	(2,379)	10	2,63	—	—	28	2	1,311	1,188	2	1,315	3	1,295
11	1	2,497	2,263	—	—	6	2,490	29	1	1,255	1,138	—	—	—	—
12	2	2,395	2,170	—	—	—	—	30	1	1,234	1,118	—	—	3	1,233
13	1	2,277	2,064	—	—	6	2,277	31	1р	1,174	1,064	1	1,178	4	1,179
14	1	2,190	1,985	—	—	—	—	32	2	1,142	1,035	2	1,145	3	1,141
15	3д	(2,107)	1,910	—	—	7	2,088	33	1	1,124	1,019	—	—	—	—
16	1	2,046	1,855	—	—	—	—	34	1	1,076	0,975	—	—	—	—
17	2	(1,975)	1,790	—	—	—	—	35	1	1,062	0,962	1	1,063	1	1,062
18	8	1,921	(1,742)	5	1,93	8	1,912								

Рентгенометрическому исследованию была подвергнута также белая корочка, образующаяся на кристаллах исландского шпата при нагревании до 700° и выше (табл. 4). Пять линий слабой интенсивности этого образца не расшифрованы, так как эталон был старым и неполным.

Данные табл. 4 позволяют заключить, что исследуемое вещество состоит из $Ca(OH)_2$ и кальцита. Вероятно, CaO, образовавшаяся при диссоциации кальцита, приобрела влагу из воздуха и к моменту анализа превратилась в $Ca(OH)_2$.

Выводы

1. Эндо- и экзотермические эффекты, наблюдающиеся при нагревании различных по окраске кристаллов исландского шпата, не сопровождаются изменением структуры кальцита и обусловлены, очевидно, изменением состава примесей, находящихся в этом минерале.

2. Диссоциация кальцита (при нормальном давлении) начинается при температуре около 700°, причем вначале она происходит медленно, а при 900° ускоряется и заканчивается при 930—940°.

3. В результате нагревания размер элементарной ячейки исландского шпата несколько сокращается. Возникающие при этом натяжения, вероятно, обусловливают появление в кристаллах иризирующих трещин. Это явление связано с упорядочением примесей внутри кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев А. К., Михеев В. И., Дубинина В. И. и др. Рентгенометрический определитель минералов, ч. I. Зап. ЛГИ, 1938, т. XI, вып. 2.
2. Горбунов Н. И., Цюрупа И. Г., Шурыгина Е. Н. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. Изд-во АН СССР, 1952.
3. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов, ч. III. Госгеолиздат, 1957.
4. Скропышев А. В. Экспериментальные исследования некоторых технических свойств оптического исландского шпата. Зап. ЛГИ, 1953, т. XXIX, вып. 2.
5. Скропышев А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. Тр. ВНИИП, 1960, т. III, вып. 2.
6. Скропышев А. В. Опыты по обесцвечиванию кристаллов исландского шпата месторождений Сибирской платформы. Тр. ВНИИП, 1960, т. IV, вып. 1.