

**ОНТОГЕНИЯ СРОСТКА КРИСТАЛЛОВ ФЛОРЕНСИТА И КСЕНОТИМА,  
ОСЛОЖНЕННЫХ ОСЦИЛЛЯЦИОННОЙ ЗОНАЛЬНОСТЬЮ, В ЖИЛАХ  
AU-РЗЭ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СВОДОВЫЙ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ**

**С.А. Репина<sup>1</sup>, В.А. Муфтахов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,  
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; repina\_sa26@mail.ru

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, ул. 8 Июля 10, г. Миасс,  
Челябинская обл., 456304 Россия

**ANATOMY OF INTERGROWTH OF FLORENCITE AND XENOTIME CRYSTALS  
WITH OSCILLATORY ZONING FROM VEINS OF THE SVODOVY AU-REE OCCURRENCE,  
SUBPOLAR URALS**

**S.A. Repina<sup>1</sup>, V.A. Muftakhov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,  
Chelyabinsk oblast, 456317 Russia; repina\_sa26@mail.ru

South Urals State University, Miass Branch,  
ul. 8 Iyulya 10, Miass, Chelyabinsk oblast, 456304 Russia

В статье описаны морфология и анатомия парагенного сростка кристаллов минералов РЗЭ – ксенотима и флоренсита – из жил Au-РЗЭ рудопроявления Сводовый на Приполярном Урале. На основании изучения внутреннего строения индивидов и агрегатов (разного вида поверхностей, границ секторов, осцилляционной, трендовой и секториальной зональностей) определена последовательность кристаллизации минералов. Приводятся доказательства направленной кристаллизации фосфатов РЗЭ от тяжелых к легким лантаноидам. Анализируются относительные линейные и объемные скорости роста граней. Обсуждаются механизмы роста кристаллов, образование разного типа зональностей и поверхностей совместного роста разных граней. Исследования проведены на основе разработанных авторами методов изучения минеральных агрегатов и индивидов с осцилляционной зональностью.

Илл. 9. Табл. 2. Библ. 20.

**Ключевые слова:** анатомия кристаллов, осцилляционная зональность, ксенотим, флоренсит, фракционирование РЗЭ, Приполярный Урал.

The morphology and anatomy of a paragenetic intergrowth of REE minerals (xenotime and florencite) from veins of Svodovy Au-REE occurrence (Subpolar Urals) are described. The sequence of crystallization of minerals is identified using the features of internal structure of individuals and aggregates: surfaces of different types, sector boundaries and oscillatory, trend and sectorial zoning. Evidence for a HREE-to-LREE directive crystallization of REE phosphates is given. The linear and volumetric rates of face growth are analyzed. The mechanisms of crystal growth and formation of zoning and surfaces of joint growth of sectors of different faces are discussed. The crystals are studied using an original method of analysis of mineral aggregates with oscillatory zoning.

Figures 9. Tables 2. References 20.

**Key words:** anatomy of crystals, oscillatory zoning, xenotime, florencite, REE fractionation, Subpolar Urals.

## Введение

Флоренсит и ксенотим, образующие сростки в кварцевых жилах Приполярного Урала, делят между собой семейство РЗЭ (La–Lu, Y) на две группы элементов. Флоренсит концентрирует цериевую группу РЗЭ  $\text{Ce}_g$  (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), тогда как ксенотим объединяет в своем составе иттриевую группу  $\text{Y}_g$  (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Более известны эти группы под названиями легких (ЛРЗЭ) и тяжелых (ТРЗЭ) РЗЭ.

Парагенезис флоренсита и ксенотима из кварцевых жил Приполярного Урала хорошо изучен авторами статьи. Ранее приводились общие сведения по геологии рудных участков, выделены и изучены генерации минералов, описаны РЗЭ фосфаты других проявлений (Репина, Юзеева, 2005). Был открыт новый минеральный вид – флоренсит-(Sm), а в ксенотиме установлены высокие концентрации Gd, неизвестные ранее для этого минерала (Репина и др., 2005; Репина, 2011). Изучение зон осцилляционной (колебательной) зональности с применением методов статистического анализа показало наличие в семействе РЗЭ четырех субгрупп элементов:  $\text{La}_{sg}$  (La–Pr),  $\text{Sm}_{sg}$  (Nd–Eu) и  $\text{Gd}_{sg}$  (Gd–Dy),  $\text{Yb}_{sg}$  (Y, Ho–Lu). Вместе с другими элементами из состава минералов субгруппы РЗЭ образуют в минералах изоморфные комплексы: по два в каждом из них. Наличие субгрупп лантаноидов непосредственно в составах РЗЭ минералов подтвердило существование тетрадного эффекта в семействе РЗЭ (Репина и др., 2014). Ранее тетрад-эффект был установлен по нарушению спектров РЗЭ в морской воде и связанных с ней осадках, в породах – гранитоидах, пегматитах и гидротермалитах (Reppard et al., 1969; Гусев, Гусев, 2011).

Несмотря на детальное изучение фосфатов РЗЭ, многие вопросы их генезиса остались нерешенными. Минеральная ассоциация вместе с кварцем изначально была определена как парагенная. Вопросы о последовательности выделения минералов не рассматривались, а сами кристаллы изучались раздельно. Осцилляционная зональность изучалась только в наиболее представительных зонах, а не в объеме индивидов. Анализ ксенотима проводился в поперечных срезах, менее информативных по сравнению с продольными сечениями. Не обращалось внимание на необычные образования (включения) в ксенотиме из-за невозможности объяснить их природу. Неизученными остались зоны роста граней призмы. Ранее нами было высказано

предположение, что фосфаты РЗЭ кристаллизовались направленно от ТРЗЭ к ЛРЗЭ. Накопленные недоработки стали поводом для возобновления исследований. Рецензент одной из предыдущих работ чл.-корр. РАН И.В. Пеков также рекомендовал изучить два концентратора РЗЭ в одном сростке.

Вновь подготовленный препарат оказался сложным для изучения и поставил ряд вопросов, касающихся структуры агрегата, кристаллов и их взаимоотношений. В поисках ответов авторы обращались к фундаментальным минералогическим работам Д.П. Григорьева и А.Г. Жабина (1975), к материалам в области теории роста кристаллов В.А. Попова (2011), В.Л. Таусона (2005), А.Г. Штукенберга (2009). Помощь в исследованиях оказали минералого-геохимические работы и других исследователей (Shore, Fowler, 1996; Плотинская и др., 2005; Georgieva, Velinova, 2014; Nazari-Dehkordi, Spandler, 2019).

По результатам вновь проведенных исследований получен большой объем информации, который был разделен на две части. В настоящей статье приводятся результаты онтогенических исследований – элементы анатомии агрегата и индивидов: все то, что должно предшествовать проведению локальных микронзондовых исследований. Сросток РЗЭ минералов можно отнести к разряду редких природных систем, где можно почти «в чистом виде» оценить роль не геохимического, а именно кристаллохимического фактора в процессах фракционирования РЗЭ.

## Методы исследований

Плоскополированный препарат для исследований был подготовлен из образца молочно-белого кварца с включением сростка минералов РЗЭ. Сросток представлен кристаллом ксенотима и несколькими индивидами флоренсита. Образец предполагалось рассечь через осевую плоскость ксенотима, но срез отклонился и вскрыл призматический кристалл под углом к плоскости симметрии. В итоге головка ксенотима была срезана, а основание не вскрыто. Для кристаллов флоренсита срез оказался случайным.

Размер сростка минералов РЗЭ в сечении составляет  $9 \times 8$  мм. Все слагающие его индивиды имеют сложное зональное строение, которое из-за разных суммарных атомных масс минералов при одних и тех же условиях съемки в обратно-рассеянных электронах (BSE) проявляется по-разному.

При одновременной съемке двух разных минералов контрастность и яркость изображения корректировались по каждому индивиду в отдельности. Оптимальный размер снимаемого кадра составил  $3.1 \times 2.5$  мм. Общая картина сростка получена путем монтажа 23 полнокадровых BSE фото. Если в рамках кадра оказывались оба минерала, то каждый из них снимался по отдельности. Затем фрагменты снимков корректировались и склеивались.

Микрозондовые исследования проводились В.А. Муфтаховым в Минералогическом музее РАН имени А.Е. Ферсмана (г. Москва) на рентгеновском микроанализаторе Camebax-microBeam 733 с энергодисперсионным спектрометром Inca-200 при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 10 нА и диаметре пучка электронов 2 мкм. В качестве эталонов использовались синтетические соединения состава  $MF_3$ , где М – элементы от Pr до Lu; а также  $Ce_2O_3$ ,  $LaB_6$ ,  $SrF_2$ ,  $InAs$ ; металлы Y, Sc; минералы – волластонит (Ca), пирит (S), корунд (Al), кварц (Si).

### Условия нахождения

Фосфаты РЗЭ найдены в хрусталеносных жилах рудопроявления Аи-РЗЭ Сводовой на хребте Малдынырд Приполярного Урала (рис. 1). Минерализованный участок приурочен к своду Малдинской антиклинали и находится в зоне межформационного несогласия, разделяющего метаморфизованные вулканы верхнего рифея и базальные конгломераты нижнего ордовика. В зоне контакта риолиты и мелкообломочные кварцевые конгломераты рассланцованы и превращены в высокоглиноземистые метасоматиты, представляющие собой гематит-хлоритоид-диаспор-кварц-пиррофиллит-серицитовые сланцы с повышенной концентрацией РЗЭ.

В крупногалечных конгломератах выше по разрезу находятся многочисленные потенциально хрусталеносные кварцевые жилы. Большинство жил, находясь в зоне пологозалегающего контакта, полностью разрушены и представляют элювиальные глыбовые развалы. В молочно-белом кварце одного из развалов были найдены включения фосфатов РЗЭ – флоренсита и ксенотима, представленных двумя генерациями. Первая генерация включений кристаллизовалась одновременно с молочно-белым кварцем при формировании жильных тел. Включения флоренсита и ксенотима встречаются в молочно-белом кварце в виде одиночных кристаллов, мономинеральных агрегатов или совместных сростков. Вторая генерация находится

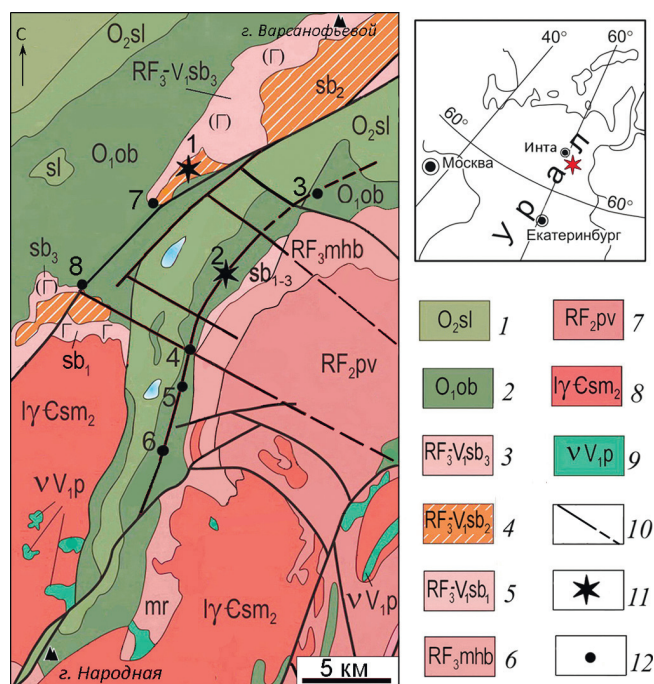


Рис. 1. Геологическая схема Приполярного Урала, по (Государственная..., 2002) с дополнениями.

1–9 – свиты и породы: 1 – салецкая (алевролиты, сланцы); 2 – обеизская (конгломераты, кварциты); 3–5 – саблегорская: 3 – базальты, туфосланцы; 4 – кварцевые порфиры; 5 – базальтовые порфиры; 6 – мороинская (филлиты, мраморы) и хобеинская (сланцы, кварциты); 7 – пуйвинская (туфосланцы, кварциты, мраморизованные доломиты); 8, 9 – комплексы: 8 – сальнерско-маньхамбовский (лейкограниты), 9 – парнукский (диориты, габбро); 10 – разломы; 11 – месторождения: 1 – Чудное Au-Pd-REE, 2 – Желанное жильного кварца и горного хрусталя; 12 – проявления фосфатов и алюмосульфат-фосфатов РЗЭ: 3 – гора Чёрная, 4 – гора Старик, 5 – Лазулитовое, 6 – Зона 25, 7 – Озерное; 8 – Сводовое.

Fig. 1. Geological scheme of the Subpolar Urals, modified after (State..., 2002).

1–9 – Formations: 1 – Saledy (siltstone, shale); 2 – Obeiz (conglomerate, sandstone, quartzite); 3–5 – Mount Sablya: 3 – basalt, tuffaceous shale; 4 – quartz porphyry; 5 – porphyritic basalt; 6 – Moroya (phyllite, marble) and Khobeya (schist, quartzite); 7 – Puyva (tuffaceous shale, quartzite, dolomite); 8, 9 – complexes: 8 – Salner-Man'khamba (leucogranite), 9 – Parnuk (diorite, gabbro); 10 – faults; 11 – deposits: 1 – Chudnoe Au-Pd-REE, 2 – Zhelannoe of vein quartz and rock crystal; 12 – occurrences of REE phosphates and rock crystal: 3 – Mt. Chernaya, 4 – Mt. Starik, 5 – Lazulitovoe, 6 – Zone 25, 7 – Ozerное, 8 – Svodovoe.

в небольших полостях совместно с кристаллами горного хрусталя. По ряду признаков минеральное выполнение хрусталеносных гнезд образовалось в



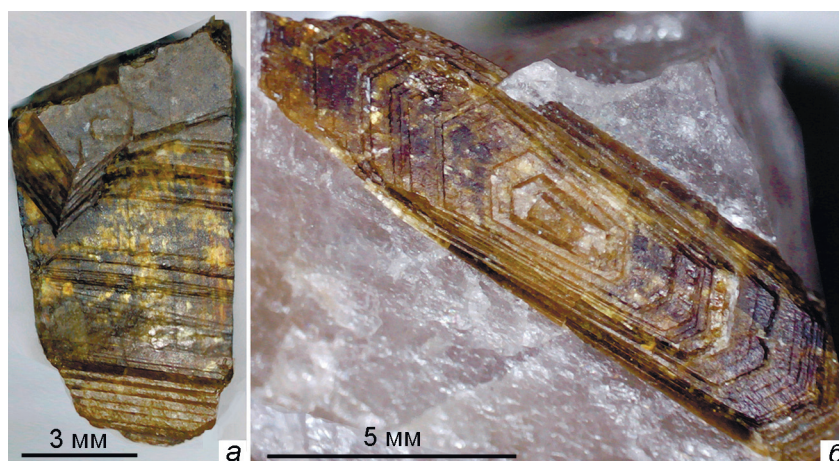


Рис. 2. Индукционные ступени в основании и на гранях призмы ксенотима, образованные при совместном росте с кварцем (а, б).

Штриховка на гранях призмы образована зонами роста, не достигшими основания кристалла (а).

Fig. 2. Compromise growth surfaces at the basement and on prism faces of xenotime crystal formed as a result of cocrystallization with quartz (a, б).

Hatching on the prism edges is formed by growth zones, which did not reached the crystal basement (a).

результате переотложения вещества жил (Репина, 2011). В данной работе рассматривается сросток минералов ранней генерации.

### Морфология кристаллов

Кристаллы ксенотима, освобожденные от кварца, в основании имеют усеченную многоступенчатую пирамиду, на конце – одну- или двухвершинную головку (рис. 2а, б). Габитус кристаллов длиннопризматический, в огранении участвуют тетрагональная призма  $\{110\}$ , тетрагональная дипирамида  $\{111\}$ , иногда пинакоид  $\{001\}$ . Кристаллы расщеплены и состоят из двух-трех слабо разориентированных субиндивидов. Нередко их плоские грани осложнены блочной скульптурой. Ксенотим имеет коричневую окраску. В сечении призм наблюдается зональность, обусловленная периодичным появлением желтых полос. Индукционные поверхности в основании кристаллов ксенотима свидетельствуют об их росте совместно с кварцем, плоские грани – о наращивании объема в полостях.

Флоренсит встречается в виде одиночных кристаллов или агрегатных сростков светло-розового цвета (рис. 3). Участки собственных граней у кристаллов флоренсита редки. Ранее выполненные измерения простых форм показали развитие у флоренсита граней ромбоэдров  $\{01\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}2\}$ , реже пинакоида  $\{0001\}$ . Кристаллы обычно сложены двумя ромбоэдрами и нередко образуют двойники

срастания и прорастания. В сечениях и на индукционных поверхностях индивидов наблюдается зональность в виде повторяющихся желтовато-белых полос на основном розовом фоне. Сначала кристаллы флоренсита отлагались в полостях и были покрыты плоскими гранями. При зарастании полостей кварцем, флоренсит и кварц росли совместно, образуя концентрические поверхности совместного роста.

### Строение сростка ксенотима и флоренсита

Изученный сросток состоит из пяти индивидов (рис. 4). Элементом симметрии сростка служит длиннопризматический кристалл ксенотима, который снизу и по бокам окружен четырьмя кристаллами флоренсита. В левой части препарата сохранился фрагмент молочно-белого кварца. Внутреннее строение кристаллов хорошо проявляется благодаря наличию у них осцилляционной (ритмичной) зональности.

*Ксенотим.* Конусовидная форма сечения ксенотима в основании является результатом диагонального среза кристалла. Если бы сечение было параллельным относительно осевой плоскости, то торцы правой и левой грани призмы были бы параллельными. Ксенотим состоит из нескольких субиндивидов: два из них имеют собственные головки, третий был поглощен ими в начале роста. В кристалле вскрыто несколько секторов дипира-

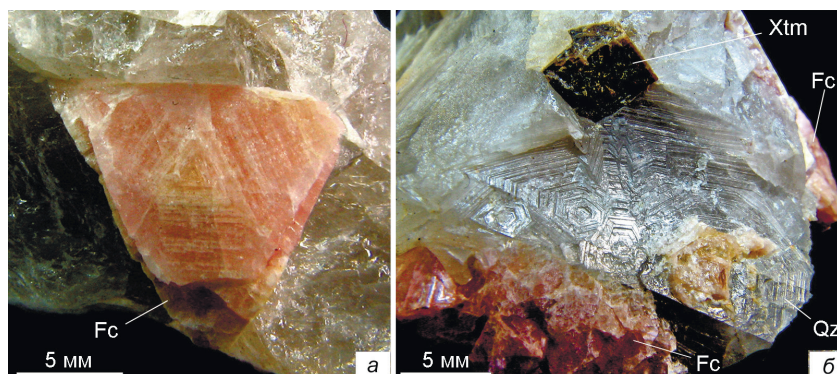


Рис. 3. Кристалл (а) и агрегаты (б) флоренсита (Fc), и кристалл ксенотима (Xtm) (б) в жильном кварце.

Концентрическая ступенчатая поверхность образована синхронным срастанием кварца с индивидами флоренсита.

Fig. 3. Crystal (a) and aggregates (б) of florencite (Fc) and xenotime (Xtm) crystal (б) in vein quartz.

Concentric compromise growth surface is a result of cocrystallization of quartz and florencite.

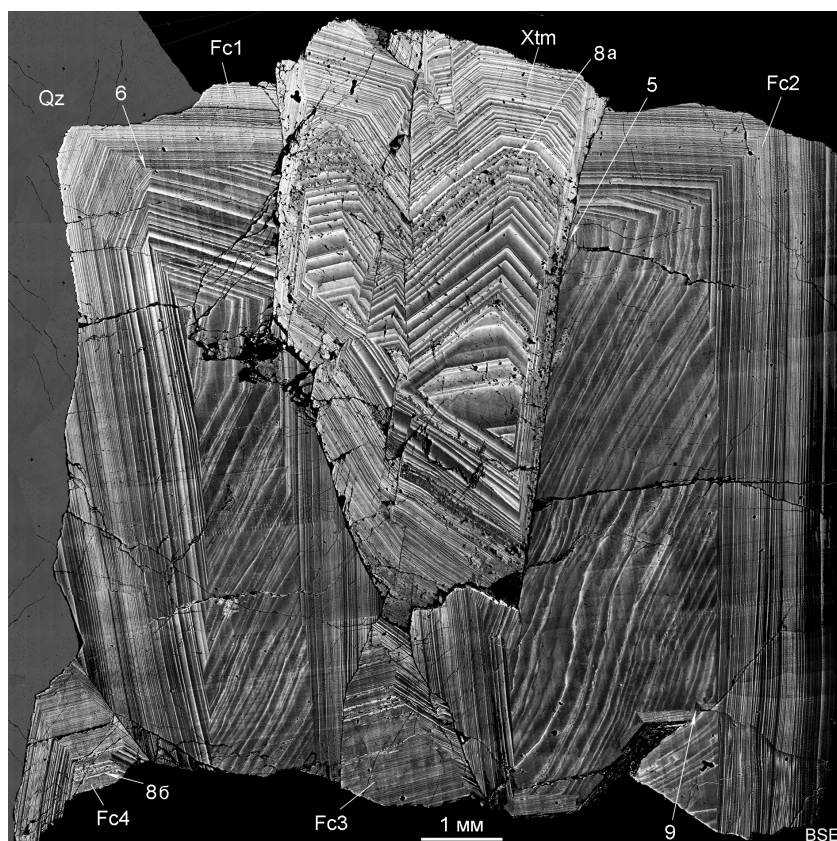


Рис. 4. Сросток минералов РЗЭ в жильном кварце (Qz): в центре кристалл ксенотима, окруженный четырьмя кристаллами флоренсита.

Стрелками показаны увеличенные фрагменты изображений. Плоскополированный препарат, монтаж из 46 BSE фото.

Fig. 4. Aggregate of REE minerals in vein quartz (Qz): xenotime crystal in the center surrounded by four florencite crystals.

Arrows indicate enlarged fragments of the images. Flat-polished sample; a collage of 46 BSE images.

миды и призмы: за осевой плоскостью, в пределах плоскости симметрии и спереди от нее. Треугольные, трапециевидные и другие концентрические фигуры в центральной части кристалла – это участки сочленения зон роста секторов передней и двух

боковых граней дипирамиды. Корневой участок ксенотима перекрывают индивиды флоренсита. Под их тонким слоем в просвечивающей оптике видно начало роста граней призмы на кварце.



**Флоренсит.** Определить индексы простых форм кристаллов флоренсита было невозможно, поэтому граням и секторам были даны условные обозначения. По морфологии и наклону осей выделяется два типа кристаллов флоренсита. Индивиды из первой пары (*Fc1*, *Fc2*) сложены двумя ромбоэдрами –  $\langle a \rangle$  и  $\langle b \rangle$ . Третья форма  $\langle c \rangle$  присутствует в виде крошечного сектора в глубине первого индивида.

Флоренсит *Fc1* представляет собой двойник прорастания. В центре кристалла справа от вертикально вытянутого треугольника сектор принадлежит граням ромбоэдра  $\langle a \rangle$ , слева –  $\langle b \rangle$ . Принадлежность граней разным формам устанавливается по ступенчатой границе между секторами и нестыковке слоев на контакте. Ромбоэдр  $\langle a \rangle$  практически вырождается к поверхности кристалла и остается в виде небольшой грани. Ромбоэдр  $\langle b \rangle$ , прорастая сквозь первую форму, становится доминирующим. Между двумя формами отмечается микроскопический ромбоэдр  $\langle c \rangle$ , который не виден на общем изображении. Индивид *Fc1* ограничен поверхностями: отпечатковой – на контакте с ксенотимом и индукционной – с кварцем и другими индивидами флоренсита.

Флоренсит *Fc2* сложен двумя ромбоэдрами: внутренним  $\langle a \rangle$  и внешним  $\langle b \rangle$ , поглотившим первый из них. Справа он имеет грань свободного роста, слева – отпечатковую поверхность на контакте с призмой ксенотима.

Кристаллы флоренсита второй пары (*Fc3*, *Fc4*) сохранились в виде небольших фрагментов в основании сростка. Векторы роста кристаллов наклонены по нормали к оси ксенотима, ориентированного в момент роста в сторону свободного пространства. Неблагоприятная ориентировка индивидов второй пары предопределила их небольшие размеры. Один из двух ромбоэдров индивидов *Fc3* и *Fc4* определяется как ромбоэдр  $\langle b \rangle$ , т.к. он имеет двойниковые плоскости срастания с одноименными формами индивидов *Fc1* и *Fc4*. Вторая форма по химическому составу соответствует ромбоэдру  $\langle a \rangle$ . Флоренсит *Fc3* имеет индукционные поверхности совместного роста с первыми двумя индивидами и отпечатковую грань с ксенотимом. От шестиугольного сечения зерна *Fc4* сохранилась только половина. Его грани образуют синхронные срастания с кварцем и другими индивидами флоренсита. Подобный тип кристаллов подробно охарактеризован в предыдущих работах (Репина, 2011; Репина и др., 2014).

Формирование кварцевой жилы сопровождалось ее многократным раскрытием по системам внутренних трещин и поступлением новых порций растворов. Первым на кварцевом основании отлагался ксенотим, вслед за ним после небольшого перерыва – флоренсит. В конце кристаллизации флоренсит рос совместно с кварцем. Медленнорастущие агрегаты кварца дали возможность ксенотиму и отчасти флоренситу приобрести собственные грани. Отсутствие в сростке поверхностей совместного роста между ксенотимом и флоренситом свидетельствуют о поочередном отложении минералов.

### Химический состав минералов

Введение в данной работе понятия субгрупп РЗЭ –  $\text{La}_{\text{sg}}$  (La, Ce, Pr),  $\text{Sm}_{\text{sg}}$  (Nd, Sm, Eu) и  $\text{Gd}_{\text{sg}}$  (Gd, Tb, Dy),  $\text{Yb}_{\text{sg}}$  (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) – вызвано необходимостью их анализа отдельно от общего состава минералов. Субгруппы РЗЭ вместе с другими элементами из состава минералов образуют изоморфные комплексы: во флоренсите  $\text{La}_{\text{k}}$  и  $\text{Sm}_{\text{k}}$ , в ксенотиме –  $\text{Gd}_{\text{k}}$  и  $\text{Yb}_{\text{k}}$  (Репина и др., 2014). Содержание почти всех элементов в составе минералов широко варьируют, при этом большая изменчивость свойственна четным лантаноидам и Y и, в какой-то мере, элементам из анионной части. Широкая изменчивость концентраций РЗЭ является причиной образования большого количества минеральных видов.

Группа флоренсита объединяет четыре минеральных вида: флоренсит-(La), флоренсит-(Ce), флоренсит-(Nd) и флоренсит-(Sm). Три последних из них присутствуют в виде слоев в зонах роста изученных кристаллов. Группа арсенофлоренсита, в анионной позиции которого доминирует As, состоит из трех минеральных видов: арсенофлоренсит-(La), арсенофлоренсит-(Ce) и арсенофлоренсит-(Nd). Все три арсената РЗЭ встречаются в глиноземистых метасоматитах Малдинского Au-Pd-РЗЭ рудного поля. Именно здесь впервые был найден арсенофлоренсит-(La) (Моралёв и др., 2005; Mills et al., 2010).

В группе ксенотима известно два минеральных вида: ксенотим-(Y) и ксенотим-(Yb). Первый из них распространен широко, второй является редким минералом – он был обнаружен в гранитных пегматитах Канады и Кольского полуострова (Buck et al., 1999). Кристаллы ксенотима на изученном нами проявлении представлены ксенотимом-(Y) с высокими содержаниями Gd.

*Ксенотим* представляет собой твердый раствор ряда ксенотим  $Y_g PO_4$  – черновит  $Y_g AsO_4$  с изовалентным изоморфизмом  $P^{5+}-As^{5+}$ . При максимальных содержаниях Gd анионная позиция практически полностью заполнена P. С увеличением содержания Y растет содержание As и незначительно увеличивается количество Si.

Состав ксенотима определяют две группы изоморфных комплексов, каждый из которых можно рассматривать как совокупность нескольких минералов. Название комплексы получили по одному из основных элементов субгрупп:  $Gd_k - (Gd, Sm, Eu, Tb, Dy)(P, Si)O_4$ ;  $Yb_k - (Y, Nd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, U)(P, As, Si)O_4$ . Комплексы связаны обратно пропорциональной зависимостью: в нижних слоях зон роста граней –  $Yb_k > Gd_k$ , в верхних –  $Gd_k > Yb_k$  (табл. 1, ан. 1–6). При любых концентрациях комплексов Y по формульным коэффициентам всегда доминирует над Gd.

Смена состава РЗЭ в ростовых зонах происходит в соответствии с увеличением их размеров (эффективные радиусы в координации 8, Å):  $Nd^{3+}$  1.11,  $Sm^{3+}$  1.08,  $Gd^{3+}$  1.05,  $Dy^{3+}$  1.04,  $Ho^{3+}$  1.02,  $Y^{3+}$  1.02,  $Er^{3+}$  1.00,  $Yb^{3+}$  0.99,  $Lu^{3+}$  0.98 (Урусов, 2010). Размеры ионных радиусов химических элементов, коррелирующих с Y и Gd, отличаются от радиусов последних на 0.03–0.04 Å. Разница в размерах ионов Y и других ТРЗЭ в нижних слоях ростовых зон компенсируется вхождением в решетку иона As (0.33 Å), более крупного по сравнению с P (0.17 Å). Таким образом, в существенно Y слое общий баланс размеров ионов формульных позиций А и В примерно соответствует соседним слоям, обогащенным Gd.

Все вышесказанное правомерно для ритмично-слоистых зон. Слоистость ряда зон в центральном поясе кристаллов ксенотима нарушена включениями. Сами включения образованы преимущественно смесями  $Yb_k$  и по составу идентичны кристаллохозяйину из основания зон (табл. 1, ан. 5, 7–9). Слои, вмещающие включения, обогащены элементами  $Gd_{sg}$  и  $Sm_2O_3$  до 4–5 мас. % (табл. 1, ан. 6). Кристаллические решетки в матрице и во включениях, по всей вероятности, имеют различные параметры, т.к. размеры ионных радиусов  $Sm^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  отличаются от радиусов  $Y^{3+}$  и других элементов  $Yb_{sg}$  на 0.03–0.06 Å и более. Трансляция ячеек на границах минеральных фаз должна сопровождаться накоплением дислокаций и уменьшать степень устойчивости структуры.

*Флоренсит* – тригональный минерал с общей формулой  $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ . Кристаллохимическая позиция А заселена Ce, Nd, Sm, Pr, Eu, Gd, Sr, Ca; В – Al, Fe; X – P, As, S. Изученные кристаллы представляют твердые растворы ряда флоренсит  $CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$  – арсенофлоренсит  $CeAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$  – сванбергит  $SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$  с изовалентным изоморфизмом  $P^{5+}-As^{5+}$  и гетеровалентным изоморфизмом  $Ce^{3+}-Sr^{2+} + P^{5+}-S^{6+}$ .

Состав флоренсита образуют две группы изоморфных комплексов, названных по одному из элементов субгрупп:  $La_k - (La, Ce, Pr)Al_3(P, As, Si)_2O_8(OH)_6$ ;  $Sm_k - (Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ca)Al_3(P, S, Si)_2O_8(OH)_6$ . Составы комплексов связаны обратно пропорциональной зависимостью: в основании зон доминируют содержания  $La_k$ , у верхних границ –  $Sm_k$  (табл. 2, ан. 1–6). Концентрации элементов варьируют в широком диапазоне, что отличает зоны друг от друга. Строение и состав зон во многом зависят от сектора, в котором они находятся. В одних секторах зоны могут состоять из одного или двух минеральных видов из серии флоренсита, в других – из двух или трех: флоренсита-(Ce), флоренсита-(Nd) и флоренсита-(Sm).

Изоморфные замещения в зонах осуществляются в соответствии с уменьшением радиусов лантаноидов. В 12-кратной координации катионы имеют размеры (эффективные радиусы, Å):  $La^{3+}$  1.36,  $Ce^{3+}$  1.34,  $Nd^{3+}$  1.27,  $Sm^{3+}$  1.24. Уменьшение радиусов ионов от Ce к Sm на 7 % компенсируется вхождением в состав  $Sr^{2+}$  (1.44 Å) и сопровождается заменой P (0.17 Å) в координации 4 на более мелкий ион S (0.12 Å). Мелкий размер катионов в основании ритмов способствует замене P более крупным анионом As (0.32 Å). Таким образом, во всех слоях ритма соблюдается общий баланс размеров ионов кристаллохимических позиций А и X.

Несколько зон подряд в центральном поясе кристаллов содержат включения флоренсита-(Sm), реже флоренсита-(Ce) и флоренсита-(Nd). От слоистой матрицы включения отличаются однородным строением, составом лантаноидов и пониженным содержанием примесей Sr и Ca (табл. 2, ан. 7–11). Вростки однородных образований в окружении ритмичной слоистости приводят к повышению дефектности структуры. Ослаблению кристаллохимической связи способствуют несовпадающие параметры ячеек, возникшие в связи с заменой лантаноидов на Sr в слоистых структурах. В частности, параметры ячейки флоренсита-(Sm) в гексагональном варианте  $a_0$  6.972 Å,  $c_0$  16.182 Å, у сванбергита

Диапазоны химических составов ксенотима в секторах дипирамиды и призмы, мас. %

Таблица 1

Table 1

## Ranges of chemical composition of xenotime in dipiramid and prism sectors, wt. %

Сектор	Призма		Дипирамида		Зона дипирамиды с включениями				
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.07	0.25	0.04	0.74	0.19	0.00	0.21	0.00
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.36	4.58	2.15	4.36	2.81	4.32	0.97	3.06	1.12
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.01	0.43	0.45	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.52	20.47	5.99	23.03	6.78	20.56	13.59	9.36	9.26
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	2.71	0.45	2.02	0.52	1.29	1.57	1.84	1.96
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.76	9.82	7.04	8.71	7.32	7.77	8.36	8.01	8.53
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42	0.73	0.17	1.18	1.35	0.30	0.95	1.05	1.21
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.54	1.08	2.97	1.62	3.10	1.70	2.54	2.19	2.34
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.03	0.79	3.05	1.07	2.28	1.43	1.26	1.61	1.44
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.77	0.18	0.00	0.02	0.42	0.41	0.15	0.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.53	25.18	41.48	24.28	39.80	28.06	35.25	36.95	39.00
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.18	0.00	0.18	0.15	0.18	0.23	0.04	0.16
UO <sub>2</sub>	0.11	0.45	0.23	0.19	0.42	0.32	0.00	0.31	0.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.77	31.73	32.90	32.02	33.02	32.98	34.33	33.17	33.70
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.00	2.08	0.00	0.90	0.00	0.00	1.20	0.33
SiO <sub>2</sub>	1.54	1.42	0.65	0.83	0.78	0.45	0.54	0.84	0.56
Gd <sub>sg</sub>	24.38	37.59	16.06	38.58	17.45	33.95	24.49	22.27	20.87
Yb <sub>sg</sub>	40.07	28.64	48.10	28.20	46.71	32.10	40.41	41.99	44.15
Формульные коэффициенты, расчет на 4 атома кислорода									
Nd <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Sm <sup>+3</sup>	0.04	0.06	0.03	0.05	0.03	0.05	0.01	0.04	0.01
Eu <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd <sup>+3</sup>	0.12	0.25	0.07	0.28	0.08	0.24	0.15	0.11	0.10
Tb <sup>+3</sup>	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Dy <sup>+3</sup>	0.10	0.11	0.08	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
Ho <sup>+3</sup>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Er <sup>+3</sup>	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
Yb <sup>+3</sup>	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Lu <sup>+3</sup>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc <sup>+3</sup>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Y <sup>+3</sup>	0.63	0.48	0.75	0.47	0.72	0.53	0.64	0.67	0.71
U <sup>+4</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sup>+5</sup>	0.98	0.97	0.95	0.98	0.96	1.00	1.00	0.96	0.98
As <sup>+5</sup>	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01
Si <sup>+4</sup>	0.05	0.05	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Катионы	2.00	2.00	2.01	1.99	2.01	2.00	2.00	2.00	2.01

Примечание. Gd<sub>sg</sub> – (Nd – Dy)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Yb<sub>sg</sub> – (Ho – Y)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Положение точек анализов в зонах: 1, 3, 5 – в основании; 2, 4, 6 – у верхней границы; 7–9 – во включениях. Суммы анализов приведены к 100 мас. %.

Note. Gd<sub>sg</sub> – (Nd – Dy)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Yb<sub>sg</sub> – (Ho – Y)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Position of points in zones: 1, 3, 5 – in the basement; 2, 4, 6 – near the upper boundary; 7–9 – in inclusions. The analytical sums are recalculated to 100 wt. %.

a<sub>0</sub> 6.99 Å, c<sub>0</sub> 16.75 Å (Репина и др., 2014). Разница размеров ячейки флоренсита-(Sm) во вростках и сванбергита в слоистой матрице составляет 3–6 %. Несовпадение параметров, особенно по оси c<sub>0</sub>, при трансляции ячеек должно сопровождаться нако-

плением дислокаций вдоль границ этих минеральных фаз и, тем самым, уменьшать степень устойчивости структуры.



Таблица 2

Диапазоны химических составов флоренсита в секторах ромбоэдров  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$ ,  $\langle c \rangle$ , мас. %

Table 2

Ranges of chemical composition of florencite in sectors of rhombohedra  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$ ,  $\langle c \rangle$ , wt. %

Сектор	В основаниях зон			У верхних границ зон			Включения				
	$\langle b \rangle$	$\langle a \rangle$	$\langle c \rangle$	$\langle b \rangle$	$\langle a \rangle$	$\langle c \rangle$	$\langle a \rangle$				
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.36	9.24	4.35	2.73	0.33	1.46	7.06	7.82	1.92	0.75	0.31
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.52	15.87	13.94	8.73	1.96	7.24	15.72	14.96	6.18	4.42	2.16
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	0.76	1.80	0.50	0.89	1.13	1.51	1.19	1.13	1.27	0.93
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90	3.77	6.48	7.98	9.39	10.70	5.28	4.62	9.12	10.77	9.53
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.56	1.12	3.92	11.87	4.53	0.51	0.53	8.98	11.31	13.38
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.11	0.00	0.02	0.02	0.56	0.52	0.00	0.00	0.00	0.24
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.46	0.02	0.60	2.19	1.25	0.35	0.04	1.54	1.59	1.81
CaO	0.09	0.09	0.50	1.33	1.22	0.84	0.11	0.11	0.36	0.26	0.51
SrO	1.20	0.95	2.05	2.73	2.93	2.24	1.20	0.92	1.37	1.48	1.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.05	29.41	29.51	30.60	30.83	29.94	29.68	30.42	30.25	29.06	29.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.76	24.21	25.53	24.96	25.31	26.83	24.17	25.49	26.49	25.92	24.74
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.84	0.45	1.61	2.70	2.35	1.75	0.87	0.56	1.07	0.70	1.07
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.93	2.97	0.75	0.12	0.00	0.00	1.64	2.27	0.00	0.19	0.29
SiO <sub>2</sub>	0.72	0.58	0.37	0.76	0.35	0.56	0.48	0.51	0.54	0.51	0.46
Сумма	88.10	89.43	88.03	87.68	89.64	89.03	89.10	89.44	88.95	88.23	86.13
La <sub>sg</sub>	25.96	25.87	20.09	11.96	3.18	9.83	24.29	23.97	9.23	6.44	3.4
Sm <sub>sg</sub>	3.55	4.90	7.62	12.52	23.47	17.04	6.66	5.19	19.64	23.67	24.96
ΣCa + Sr	1.29	1.04	2.55	4.06	4.15	3.08	1.31	1.03	1.73	1.74	2.14
Формульные коэффициенты, расчет на 6 катионов											
La <sup>+3</sup>	0.30	0.29	0.14	0.08	0.01	0.04	0.22	0.24	0.06	0.02	0.01
Ce <sup>+3</sup>	0.49	0.50	0.43	0.26	0.06	0.22	0.49	0.46	0.19	0.14	0.07
Pr <sup>+3</sup>	0.03	0.02	0.06	0.02	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03
Nd <sup>+3</sup>	0.09	0.12	0.20	0.24	0.28	0.32	0.16	0.14	0.27	0.33	0.30
Sm <sup>+3</sup>	0.00	0.02	0.03	0.11	0.34	0.13	0.02	0.02	0.26	0.34	0.40
Eu <sup>+3</sup>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
Gd <sup>+3</sup>	0.01	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03	0.01	0.00	0.04	0.05	0.05
Ca <sup>+2</sup>	0.01	0.01	0.05	0.12	0.11	0.07	0.01	0.01	0.03	0.02	0.05
Sr <sup>+2</sup>	0.06	0.05	0.10	0.13	0.14	0.11	0.06	0.05	0.07	0.07	0.08
Al <sup>+3</sup>	2.97	2.99	2.95	2.98	2.99	2.93	3.01	3.03	3.00	2.96	3.01
P <sup>+5</sup>	1.75	1.77	1.83	1.74	1.76	1.89	1.76	1.82	1.89	1.90	1.84
S <sup>+3</sup>	0.08	0.04	0.15	0.24	0.21	0.16	0.08	0.05	0.10	0.06	0.10
As <sup>+5</sup>	0.13	0.13	0.03	0.01	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	0.01	0.01
Si <sup>+4</sup>	0.06	0.05	0.03	0.06	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04

Примечание. La<sub>sg</sub> – (La – Pr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sm<sub>sg</sub> – (Nd – Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Note. La<sub>sg</sub> – (La – Pr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sm<sub>sg</sub> – (Nd – Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Элементы анатомии индивидов и агрегатов

На электронных изображениях минерального агрегата наблюдается много разных линий, границ и обособлений. Одни из них определяются интуитивно, другие требуют кропотливой расшифровки. Кратко охарактеризуем лишь те структурные элементы анатомии индивидов и агрегатов, которые являются источником генетической информации.

*Индивид* – это любое минеральное тело или кристалл независимо от размеров и наличия в нем правильных граней, отделенное от других естественными поверхностями раздела (гранями кристаллов, поверхностями раздела зерен и т.д.) (Григорьев, Жабин, 1975). Все индивиды сростка минералов РЗЭ частично покрыты собственными гранями или обособлены индукционными или ксеномофными поверхностями. Сохранившийся фраг-

мент кварца в препарате, возможно, представлен одним индивидом, т.к. какие-либо границы в нем не наблюдаются. Судя по индукционным поверхностям в жильной массе, индивиды кварца имеют размеры более 5 см по оси третьего порядка – тем самым они превышают размер включений РЗЭ минералов в несколько раз.

*Субиндивиды* являются частью монокристалла. Продольный срез ксенотима позволяет увидеть, как на всем протяжении роста кристалла происходило его всестороннее расщепление. В разные моменты роста ксенотим состоял из трех и более субиндивидов, к концу их осталось только два – другие прекратили свое существование в конкурентной борьбе за пространство. Субиндивиды в кристалле ориентированы параллельно друг другу. Они имеют собственное внутреннее строение, обусловленное ростом образующих их граней. В местах соприкосновения субиндивиды разделены пологоволнистыми индукционными поверхностями, по которым развита система кулисообразных открытых трещин. Зияние трещин увеличивается по направлению роста от 1 мкм внизу до 15 мкм и более вблизи головок. Зоны роста призмы по границе субиндивидов отсутствуют, но они появляются на участках искривления трещин.

*Блочная структура* проявляется на гранях кристаллов в виде разориентированных участков (блоков), повернутых друг относительно друга на небольшие углы, что может являться результатом расщепления кристаллов. Подобные структуры свойственны кристаллам ксенотима.

*Идиоморфная поверхность*, или грань свободного роста нередко называется плоской гранью. Грани кристаллов практически всегда осложнены разного вида субструктурами: вициналями, разного вида штриховками, блочностью и другими элементами. Грань свободного роста отмечается у флоренсита Fc2 с правой стороны препарата (рис. 4).

В ксенотиме гранями сводного роста являются грани призмы, покрытые со всех сторон индивидами флоренсита. Грани призмы, освобожденные от сrostков, осложнены индукционными ступенями, штриховкой и блочными выступами. Особое внимание привлекла к себе штриховка, имеющая различную ориентировку (рис. 2а). Элементы строения подобной штриховки в сечении можно наблюдать на торцах призмы ксенотима в верхней его части, где происходит резкое увеличение размеров кристалла в поперечнике (рис. 4). Штрихов-

ка представлена пачками зон, которые не достигли основания кристалла и образовали уступы на плоской поверхности призмы. От ребра с дипирамидой длина пачек зон к поверхности кристалла постепенно уменьшается: нижняя пачка имеет длину 2 мм, средняя – 1 мм и верхняя – 0.5 мм. Короткие зоны на конце сначала сужаются, а затем и вовсе выклиниваются.

Завершение кристаллизации ксенотима могло происходить в условиях недостаточной концентрации вещества в ростовой среде. Из-за больших площадей грани призмы значительно уступали в скорости роста граням дипирамиды и не успевали завершить образование своих плоскостей. Короткие зоны и образуемая ими штриховка на гранях призмы могут свидетельствовать о завершении кристаллизации ксенотима.

*Ксеноморфная поверхность* – поверхность отпечатывания чужой формы. Подобные поверхности присутствуют на контактах флоренсита с ксенотимом, а также в кварце, поглотившем включения. В хрупких кристаллах флоренсита увидеть подобные поверхности не просто, тогда как на фото в обратном-отраженных электронах они хорошо проявлены.

Десятки зон кристаллов флоренсита, утыкаясь в грани ксенотима, не обнаруживают следов взаимодействия с ними и лишь отпечатывают его грани на своей поверхности. Наглядно это проявлено в препарате на правом торце призмы ксенотима, где происходит многократное наложение зон флоренсита Fc2 (рис. 5). Концы этих последовательно образованных зон соприкасаются с одной и той же плоскостью призмы в верхних и нижних ее участках. При совместном росте такие взаимоотношения между минералами невозможны. Подобные контакты двух поверхностей указывают на то, что грань призмы к началу отложения флоренсита уже завершила свое формирование. Флоренсит, наращивая объем, лишь покрывает ранее образованную грань и отпечатывает на своей поверхности грани ксенотима. Ксенотим по периметру оконтурен щелевидной полостью шириной 10–20 мкм, которая также свидетельствует об отсутствии ростовых взаимоотношений между минералами.

*Индукционная (компромиссная) поверхность* возникает в процессе одновременного роста соприкасающихся минеральных тел, в результате которого на поверхностях обоих индивидов образуются ступени, изгибы, уступы. Ступени могут быть сло-

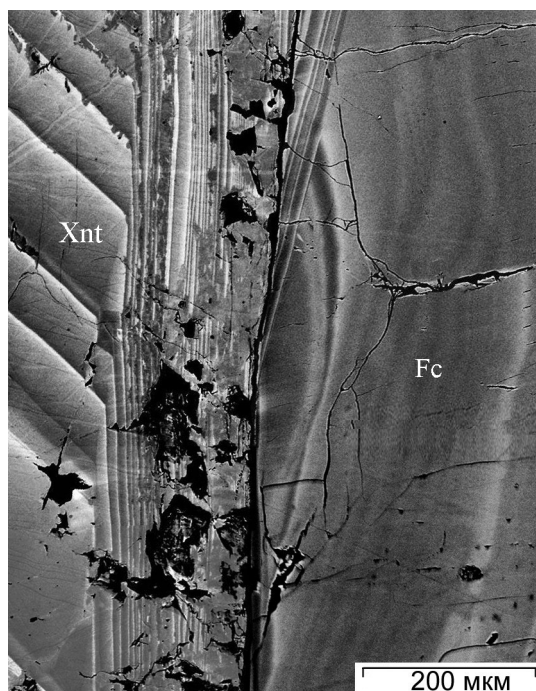


Рис. 5. Нарастание флоренсита Fc2 на призму ксенотима.

В ксенотиме наблюдается граница, разделяющая сектора граней дипирамиды и призмы, включения скелетных кристаллов вдоль верхней границы зон, гидротермальные изменения и каверны по поверхности кристалла.

Fig. 5. Overgrowing florencite Fc2 on prism of xenotime.

Xenotime exhibits a boundary, which divides the sectors of bipyramid and prism faces, as well as skeletal inclusions along the upper boundary of zones, hydrothermal alterations and cavities on the crystal surface.

жены одной зоной роста или пачкой зон. На формирование индукционной поверхности оказывают влияние скорости роста индивидов и их ориентировка в пространстве. Все индивиды и субиндивиды флоренсита и ксенотима в сростке разделены щелевидными промежутками шириной 5–10 мкм. Индукционные поверхности отмечаются у кварца с флоренситом и ксенотимом, а также между индивидами одного минерального вида.

В левой части препарата кристаллы флоренсита Fc1 и Fc4 на контакте с кварцем образуют выпуклые поверхности (границы), которые для кварца являются вогнутыми (рис. 4). Одну индукционную ступень слагают пачки зон флоренсита. Высота ступеней составляет 0.05–0.10 мм. Граница раздела минералов всегда наклонена в сторону включения, что указывает на быстрый рост включения относительно кварца. Каждая новая грань флоренсита сокращала свою площадь вплоть до полного вы-

рождения и поглощения ее кварцем. Относительно быстрый рост флоренсита по сравнению с кварцем привел к образованию концентрических ступеней, повторяющих форму флоренсита, на поверхностях обоих минералов. Таким же образом ксенотим оставил в кварце прямоугольные или шестиугольные ступенчатые углубления, свидетельствующие о быстром росте граней включения относительно граней кварца.

*Границы секторов роста граней.* Сектора в кристаллах образовались в результате одновременного роста граней разных кристаллографических форм. Собственного термина для обозначения границ (поверхностей) раздела пирамид роста граней на данный момент не существует, а из-за морфологического сходства ряд исследователей считает их аналогами индукционных поверхностей. Пирамиды роста разных граней являются составной частью одного индивида и образуют в большинстве случаев неразделимые сростания, в связи с этим изучение границ сростания секторов возможно только в сечениях кристаллов. Грани разного индекса различаются основным составом, элементами-примесями и адсорбционными свойствами. В кристаллах наблюдаются два типа границ контактирующих граней. В первом случае они полого-волнистые, как в ксенотиме, во втором – ступенчатые, как во флоренсите. Каждый выступ на границе секторов образован одной зоной роста. Форма ступеней определяется соотношением скоростей роста контактирующих граней.

*Относительная линейная скорость* роста граней является важной характеристикой кристаллов. Она позволяет сравнивать скорости перемещения граней, толщину и состав наращенных слоев, определять ролевые функции граней в процессе образования зон. Способ определения линейных скоростей граней обычно используется в отношении граней разных индивидов. В данной работе он применен к сопряженным граням одного индивида, что дает возможность проанализировать механизмы роста граней.

Относительную линейную скорость ( $v$ ) роста граней определяют путем сопоставления толщины ( $c$ ) слоев, зон, образованных в одно время ( $t$ ) в разных пирамидах нарастания. Линейная скорость – это приращение линейного размера кристалла в единицу времени и рассчитывается исходя из формулы  $v = c \times t$ . Так как грани одноименных зон росли в одном временном интервале, то временем в формуле можно пренебречь. Относительные ско-



рости роста граней можно измерить только с помощью качественных характеристик, таких как быстрый или медленный рост, или торможение граней. Дополнительным параметром при расчете относительных скоростей граней является форма и наклон границы между ними.

В продольном сечении ксенотима максимальная ширина зон к поверхности кристалла уменьшается в шесть и более раз: в секторе дипирамиды – от 0.13 до 0.025 мм, в одноименных зонах сектора призмы – от 0.03 до 0.005 мм. Статистический анализ показал, что ширина зон в секторе дипирамиды в 5–10 раз больше, чем в секторе призмы. Следовательно, относительная линейная скорость роста граней дипирамиды в пять–десять раз превышала скорость роста граней призмы. Длиннопризматический габитус ксенотима в какой-то мере это подтверждает. Зоны призмы имеют чуть более светлый оттенок, что делает различимой пологоволнистую границу с сектором дипирамиды.

В кристаллах флоренсита сектора разных граней разделены ступенчатыми границами, каждый выступ границы соответствует одной зоне. Детализированный фрагмент ступенчатой границы между секторами  $\langle c \rangle$  и  $\langle a \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  и  $\langle b \rangle$  показан на рисунке 6. Зоны роста грани  $\langle c \rangle$  имеют многоуровневое строение и состоят из двух и более подзон. По обе стороны от поверхности сочленения слои в зонах имеют разный фототон и разный состав. Форму ступенчатого изгиба границы образуют два крыла, разделенные пологой перемычкой. Каждый элемент ступени характеризует изменение размеров площадей граней (увеличение или сокращение) по обе стороны от границы и их относительные скорости роста. Интенсивность роста граней напрямую зависит от пропорций изоморфных компонентов во флюиде. Зная состав наращиваемых слоев и относительную скорость роста граней, можно определить изменение пропорций изоморфных смесей в диффузионном пограничном слое.

**Зональность кристаллов.** Одной из особенностей, характеризующей кристаллизацию твердых растворов, является высокая степень пространственной неоднородности в распределении изоморфных компонентов в кристалле, выраженная в виде зональности и секториальности. Зональность проявляется в связи с тем, что разновременные слои кристалла обладают разным составом. Смена состава может быть постепенной или резкой, а сама зональность трендовой или осцилляционной. Оба типа зональности неразрывно связаны.

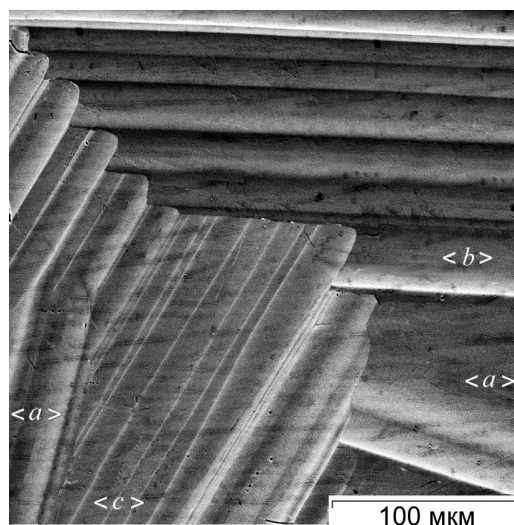


Рис. 6. Граница секторов граней ромбоэдров  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$  и  $\langle c \rangle$  во флоренсите Fc1.

Каждый выступ границы, ограниченный рамками одной зоны, фиксирует изменение темпов роста контактирующих граней. В секторе  $\langle c \rangle$  зоны имеют многоуровневое строение.

Fig. 6. Boundary of sectors of rhombohedra  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$  and  $\langle c \rangle$  in florencite Fc1.

Each boundary ledge limited by one zone registers the change in the growth rate of the contacted faces. Sector  $\langle c \rangle$  exhibits the multi-level zones.

Исследуемые кристаллы характеризуются наличием грубой и тонкой зональности. Грубая зональность представляет чередование слоев разной окраски с интервалом 0.1 мм и более. Общеизвестные элементы-хромофоры, такие как ионы Fe, Mn, Co и другие, в минералах не установлены. Фактором образования оттенка в минералах могут быть ионы лантаноидов, которые также считаются хромофорами (Серебренников, Алексеенко, 1963).

В ксенотиме грубая зональность проявлена в виде повторяющихся желтых полос на коричневом фоне кристалла. Возможно, что желтая окраска прослоев вызвана повышенными концентрациями  $Gd_k$  у верхних кромок некоторых зон. Ион  $Gd^{+3}$  не имеет окраски, тогда как два других иона – Dy и Sm в водной среде окрашены в желтый цвет (Серебренников, Алексеенко, 1963). Розовый цвет флоренсита может быть вызван повышенными концентрациями Nd, трехвалентные ионы которого в водной среде имеют красно-фиолетовую окраску; ионы  $Ce^{+3}$  и  $La^{+3}$  в таких же средах окраски не имеют (Серебренников, Алексеенко, 1963). Желтоватый оттенок прослоев в центре кристаллов может быть вызван высокими концентрациями Sm, ионы которого окрашены в растворах в желтый цвет.

Грубая зональность является продолжением тонкой осцилляционной зональности. Под осцилляционной зональностью понимают тонкую зональность, в которой циклично повторяются какие-либо химические компоненты кристалла. Элементом осцилляционной зональности является зона, образованная в результате перемещения грани на какое-то расстояние и в какой-то отрезок времени, в течение которого в отлагаемом кристаллическом слое совершается полный цикл изоморфных замещений. Ширина зоны, очерченной резкими границами, определяется высотой образующего ее слоя.

В 1 мм кристаллов по нормали к грани насчитывается от 50 до 500 и более тончайших зон. Любая из них выделяется по фототону, линейно выдержана и прослеживается из одной пирамиды роста в другую, таким образом, опоясывая весь кристалл. В пределах сектора зоны сохраняют ширину, внутреннее строение. Нередко зоны состоят из нескольких подзон. При переходе в другой сектор свойства зон меняются. Широкие зоны чередуются с узкими, но, в целом, сохраняется тенденция к уменьшению мощности зон по направлению к поверхности кристаллов.

*Ксенотим.* На электронных изображениях зоны роста граней дипирамиды и призмы ксенотима состоят из двух разноокрашенных постепенно сменяющих друг друга слоев: темно-серого в основании и белого у верхней кромки. Серые слои обогащены компонентами  $\text{Yb}_k$ , белые –  $\text{Gd}_k$  (табл. 1). Ширина зон в секторе дипирамиды по направлению к головке кристалла уменьшается от 170 до 20 мкм. Вместе с уменьшением ширины происходит сокращение темной составляющей зон. Ширина белых слоев при этом меняется незначительно от 10 до 3 мкм. Если за условную границу принять зону с включениями в центре ксенотима, то соотношение ширины светлых полос к ширине зон в разных сегментах кристалла будет составлять: в нижнем 1 : 5–25, в верхнем 1 : 2–5. Ширина зон в секторах дипирамиды уменьшается к поверхности кристалла в среднем в четыре раза.

Уменьшение ширины зон к поверхности в несколько раз приводит к уменьшению в его составе компонентов  $\text{Yb}_k$ . Пропорционально этому в составе ростовых зон увеличивается концентрация смесей  $\text{Gd}_k$ . Косвенно об этом свидетельствует более светлый фототон верхнего сегмента кристалла. Подтвердить предположение о направленном изменении пропорций изоморфных смесей в струк-

туре кристалла можно методами валовых анализов, микрозондового профилирования или лазерной абляции. В некоторых случаях прямые наблюдения за морфологией и строением зон являются доступнее и эффективнее, так как содержат в себе много другой полезной информации.

*Флоренсит.* В зонах флоренсита четыре элемента из семейства лантаноидов (La, Ce, Nd, Sm) соперничают за доминантное положение и только три последних достигают максимумов в определенных участках секторов и зон. Из-за близости атомных масс вариации лантаноидного состава на BSE фото не проявляются: их можно наблюдать только в характеристическом рентгеновском излучении.

Зональность и любой другой рисунок на электронных изображениях флоренсита вызваны изменением содержаний примесей Sr, Ca и S, которые обособленной группой входят в состав  $\text{Sm}_k$ . По данным корреляционного анализа (Репина и др., 2014) Ca и Sr имеют крайне слабые положительные связи с Gd ( $r = 0.30$ ) и отрицательные связи с La ( $r = -0.50$ ) и Ce ( $r = -0.47$ ). Очень сильные положительные связи Ca и Sr образуют с S ( $r = 0.89-0.98$ ). Белый фототон на изображениях имеют слои в основании зон и включения: те и другие содержат 1–2.5 мас. %  $\Sigma\text{Ca} + \text{Sr}$  (табл. 2, ан. 1–3). Темный фототон характерен для слоев в кровле зон, на этих участках  $\Sigma\text{Ca} + \text{Sr}$  составляет 3–4 мас. % и более (табл. 2, ан. 4–6).

Зональность, обусловленная примесями, может иметь симметрию конуса или симметрию цилиндра. В первом случае концентрация примесей меняется направленно от одной границе зоны к другой и имеет характер тренда. Во втором случае в какой-то промежуток времени роста кристалла содержание примесей в интервале зоны почти не меняются.

Невидимую зональность в структуре зон формируют лантаноиды. В рамках зон изменение состава лантаноидов происходит направленно от элементов  $\text{La}_{sg}$  к  $\text{Sm}_{sg}$  независимо от сектора. На границах зон концентрации изоморфных комплексов непостоянны и варьируют в широком диапазоне. В пределах одного сектора зоны отличаются по ширине, контрастности, внутреннему строению. При таком количестве критериев выбрать наиболее представительную зону и показать все возможные вариации химического состава достаточно сложно. Предыдущие исследования характеризовали лишь единичные наиболее выразительные зоны кристаллов (Репина и др., 2014).

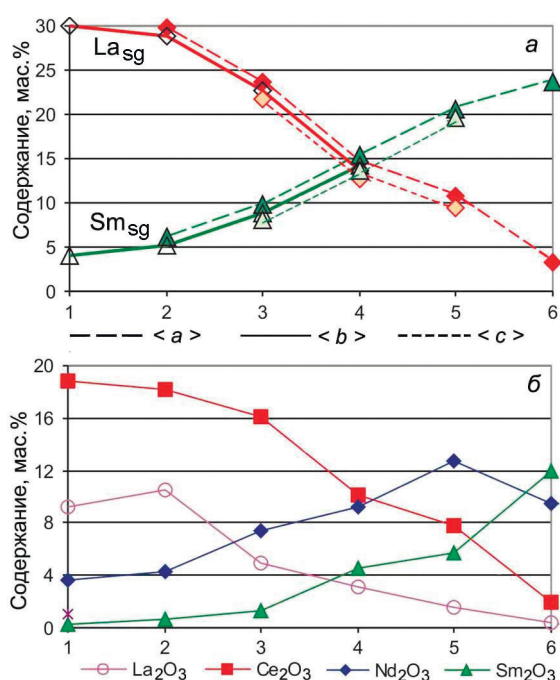


Рис. 7. Пределы содержаний лантаноидов групп La<sub>sg</sub> и Sm<sub>sg</sub> (а) и отдельных элементов (б) в секторах ромбоэдров <a>, <b>, <c> кристаллов флоренсита.

Номера анализов см. в табл. 2.

Fig. 7. Variations in content of LREEs (La<sub>sg</sub> and Sm<sub>sg</sub>) (а) and some elements (б) in sectors of rhombohedra <a>, <b>, <c> of florencite crystals.

For numbers of analyses, see Table 2.

Новые микрозондовые анализы сгруппированы по формам ромбоэдров и ранжированы по Се, т.к. именно с максимальных концентраций этого элемента начинается наращивание зон. По субгруппам РЗЭ и отдельным элементам построены концентрационные профили. В данной работе приведены крайние значения профилей, характеризующие составы слоев у верхних и нижних границ зон в секторах ромбоэдров <a>, <b> и <c> (табл. 2). Графики дают наглядное представление о диапазонах концентраций субгрупп РЗЭ и элементов в пределах секторов (рис. 7). Ромбоэдру <b> свойственны более высокие концентрации элементов La<sub>sg</sub>, ромбоэдру <a> – Sm<sub>sg</sub> (рис. 7а). В ромбоэдре <c> пропорции изоморфных комплексов примерно равны, но в них выше содержание Nd.

Графики в схематичной форме показывают, как меняются соотношения элементов в определенных слоях зон. Пик Sm может быть достигнут только через максимум Nd. Главными антагонистами в изоморфных смесях, конкурирующими за доминантное положение, являются Се и Sm, второ-

степенными – La и Nd. На графиках видно непрерывное изменение состава зон от флоренсита-(Се) к флоренситу-(Nd) и далее к флоренситу-(Sm). Любая зона флоренсита может найти на таком графике свой диапазон концентраций основных элементов.

По развитию простых форм можно судить об изменении концентраций изоморфных комплексов от центра индивида к поверхности. Так, в центральном поясе флоренсита преимущественно развит ромбоэдр <a>. Следовательно, в начальные моменты роста в кристаллах было повышено содержание элементов Sm<sub>sg</sub>. К поверхности кристаллов эта форма почти исчезает из огранки, и преимущественное развитие получают грани ромбоэдра <b>, в составе которых преобладают элементы La<sub>sg</sub>. Морфологический анализ подтверждает предположение о направленной кристаллизации фосфатов РЗЭ от более тяжелых элементов Sm<sub>sg</sub> к более легким La<sub>sg</sub>.

**Включения.** Зоны в центральном поясе кристаллов флоренсита и ксенотима содержат включения этих же самых минералов (рис. 8). Составы включений отличаются от вмещающей матрицы, но, в целом, идентичны составу минералов. Включения имеют отличную от матрицы окраску, им свойственна неправильная форма и четкие контуры. Нередко включения напоминают скелетные кристаллы: особенно отчетливо это проявляется в ксенотиме. Включения приурочены к верхней границе зон, но есть зоны, наполовину или нацело ими заполненные. Пачка зон с включениями не однородна: максимальное количество включений отмечается в центре пачки, минимальное – по краям. Аналоги включений авторам не известны и в предыдущих публикациях они назывались блоками (Репина и др., 2014).

Включения имеют однородное строение, которое выявляется в характеристическом рентгеновском излучении. В ксенотиме включения обогащены компонентами Yb<sub>k</sub>: соотношение элементов в них такое же, как в слоях из основания зон. Включения отмечаются в секторах дипирамиды и призмы ксенотима. Флоренсит содержит включения только в зонах ромбоэдра <a>. Включения представлены тремя минералами, которые не различимы в обратно-рассеянных электронах. Чаше отмечаются включения флоренсита-(Sm), реже – флоренсита-(Ce) и флоренсита-(Nd). Включения во флоренсите селективно обогащены лантаноидами за счет уменьшения в них количества Ca и Sr по сравнению с матрицей (табл. 2, ан. 7–11, 5).



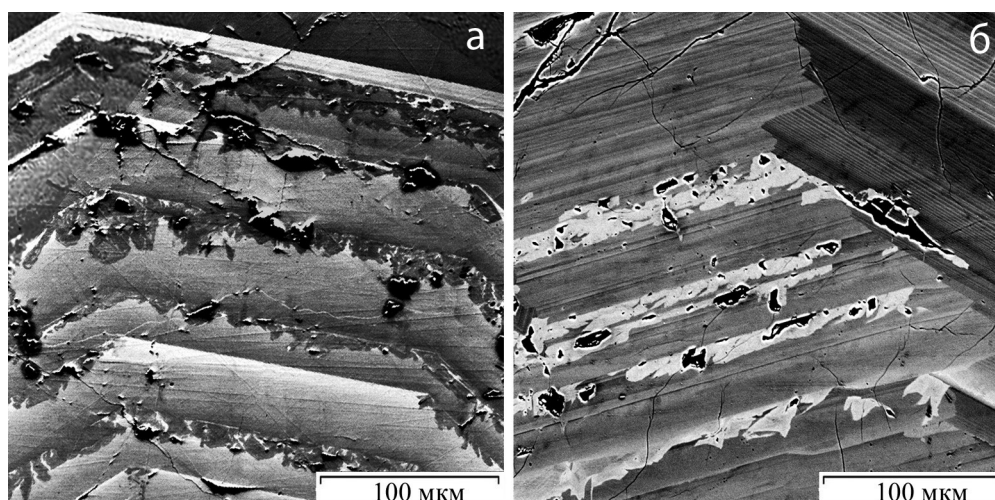


Рис. 8. Включения скелетных кристаллов в зонах ксенотима (а) и флоренсита (б).

Fig. 8. Inclusions of skeletal crystals in growth zones of xenotime (a) and florencite (b).

Общими свойствами включений во флоренсите и ксенотиме являются нахождение в центральном поясе кристаллов, приуроченность к верхней кромке зон, однородное строение и соответствие их состава кристаллу-хозяину. Эти особенности дают основание предположить, что включения – это хлопьевидные частицы или скелетные кристаллы, спонтанное выпадение которых происходило в результате изменения физико-химических свойств ростовой среды. Одной из причин выпадения кристаллических частиц могло стать изменение кислотно-щелочного баланса, когда одна из субгрупп лантаноидов большей частью переходила из раствора в твердое состояние. Предположение косвенно подтверждается водородным показателем осаждения водных ортофосфатов ЛРЗЭ:  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – при pH 1.5 и  $\text{SmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – при pH 1.7. Соединения ЛРЗЭ, начиная с Gd и Tb, осаждаются в менее кислых растворах с pH >2.5 (Шахно и др., 1976). Эти данные позволяют предположить, что отложение ксенотима начиналось в менее кислых растворах с pH >2.5. По мере роста его кристаллов и удаления кислорода из растворов происходило раскисление флюида. Во время отложения флоренсита кислотно-щелочной баланс растворов составлял приблизительно pH 1.7, дальнейшее увеличение объема РЗЭ включений также должно было сопровождаться повышением кислотности флюида.

Выше было показано, что строение и состав ранних и поздних зон в кристаллах ксенотима и флоренсита заметно отличаются. Основание кристалла ксенотима обогащено элементами  $\text{Yb}_k$ , в его верхних зонах увеличена доля компонентов  $\text{Gd}_k$ .

В центре кристаллов флоренсита повышены содержания компонентов  $\text{Sm}_k$ , на периферии –  $\text{La}_k$ . В связи с этим можно предположить, что зоны с включениями могут являться своеобразными границами, фиксирующими смену концентраций изоморфных смесей в кристаллах. Отсутствие зон с включениями в индивидах Fc1 и Fc2 объясняется только лишь глубиной их вскрытия.

**Секториальность.** Изученные кристаллы представляют совокупность пирамид роста граней. Разные грани и их сектора имеют разные химический состав, дефекты и физические свойства. В ксенотиме зоны роста в секторах дипирамиды и призмы имеют практически одинаковое строение, однако сектор призмы выделяется чуть более светлым фототонном. Сравнительный анализ химического состава секторов и одноименных зон ксенотима показал, что сумма лантаноидов в секторе призмы выше на 5.4 мас. % по сравнению с сектором дипирамиды.

Разные формы ромбоэдров флоренсита также различаются диапазоном содержаний изоморфных компонентов  $\text{La}_k$  и  $\text{Sm}_k$  и, соответственно, примесей As и Sr, Ca. В качестве наглядного примера продемонстрируем фрагмент регенерации сколовой поверхности ромбоэдра < a > в трещинной полости флоренсита Fc2 (рис. 9). Дорастание поверхности осуществлялось гранями < a > и < b >. Принадлежность к разным кристаллографическим формам устанавливается по разному фототону и резко извилистым границам секторов. В секторе < a > концентрация элементов  $\text{Sm}_{sg}$  выше на 4 мас. % по сравнению с прилегающей формой. Сектор < b >

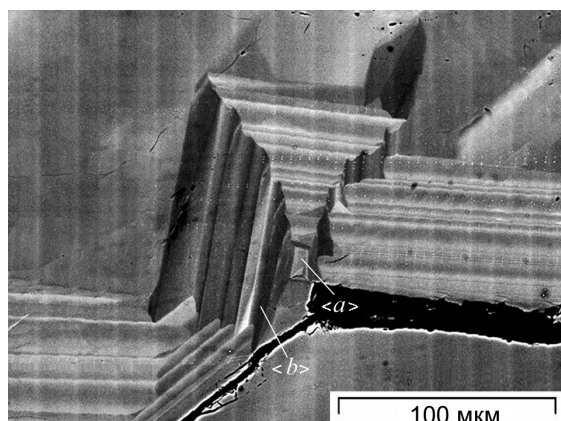


Рис. 9. Регенерация сколовой поверхности флоренсита гранями ромбоэдров  $\langle a \rangle$  и  $\langle b \rangle$  в трещинной полости флоренсита Fc2.

Эффект объемного изображения обусловлен разной окраской секторов, содержащих разную концентрацию элементов  $\text{Sm}_{\text{sg}}$ .

Fig. 9. Regeneration of a chip florencite surface by faces of rhombohedra  $\langle a \rangle$  and  $\langle b \rangle$  in fracture of florencite Fc2.

3D effect is caused by colors of sectors with different  $\text{Sm}_{\text{sg}}$  contents.

обогащен ЛРЗЭ  $\text{La}_{\text{sg}}$ , Ca и Sr. Разный химический состав секторов приводит к появлению эффекта объемного изображения в обратно-отраженных электронах.

**Изменение индивидов.** Кристалл ксенотима подвергался гидротермальному воздействию, о чем косвенно свидетельствуют матовые грани кристаллов. На микрофотографиях изменения устанавливаются по неоднородному пятнистому рисунку, нарушающему ростовую зональность у поверхности сектора призмы и многочисленным кавернам, развитым на этом же участке (рис. 5). Изменения проникают вглубь кристалла на 0.15 мм. Химический состав пятнистых структур не отличается от первичного состава ксенотима. Возможно, что новообразования состоят из рыхлого криптокристаллического агрегата зерен и являются продуктом диффузионного переотложения вещества. Поверхность ксенотима могла подвергаться гидротермальному преобразованию в ходе отложения флоренсита.

### Закключение

Онтогенический метод изучения минералов на сегодняшний день является единственным способом получения информации о возрастных взаимоотношениях совместно образованных минералов.

Без знаний о порядке их отложения невозможно решить проблемы, касающиеся очередности осаждения комплексных соединений разных групп РЗЭ и многих других явлений, происходящих в ростовых системах.

В изученных образцах ксенотим (концентратор ТРЗЭ) отлагался первым: сначала совместно с кварцем, позже его кристаллы продолжили свободный рост в полости и покрылись собственными гранями. Вслед за ксенотимом также в свободном пространстве происходило отложение флоренсита – концентратора ЛРЗЭ. Завершился рост флоренсита совместно с кварцем и оба РЗЭ фосфата были поглощены жильной массой. Подобное взаимоотношение последовательно образованных фосфатов с кварцем может быть результатом относительно быстрого роста включений по сравнению с агрегатами кварца. Гидротермальные изменения и развитие каверн на поверхности ксенотима, вероятно, связаны с отложением флоренсита, что также доказывает последовательную кристаллизацию РЗЭ фосфатов.

Осцилляционная зональность в РЗЭ минералах могла образоваться при их росте в замкнутой системе, когда жильное тело в какие-то определенные промежутки формирования было закрытым. Направленная кристаллизация фосфатов РЗЭ от ТРЗЭ к ЛРЗЭ прослеживается в строении и морфологии кристаллов и зон роста граней. Каждая зона осцилляционной зональности демонстрирует полный цикл изоморфных замещений: компонентов  $\text{Yb}_{\text{к}}$  и  $\text{Gd}_{\text{к}}$  в ксенотиме,  $\text{La}_{\text{к}}$  и  $\text{Sm}_{\text{к}}$  во флоренсита. Ритмичная зональность в изученных кристаллах может быть воспроизведена практически любым химическим элементом из состава минерала, за исключением O и, возможно, Al.

Любая зона роста осцилляционной зональности, несмотря на существующие закономерности, строго индивидуальна. Неповторимость зон может быть вызвана множеством причин, среди которых основной является непрерывное изменение концентраций элементов в кристаллизационной среде, ведущее к постепенному истощению растворов. Одноименные зоны в разных пирамидах роста граней кристаллов имеют разные концентрации РЗЭ и примесей. Соответственно, сектора разных простых форм также будут иметь разный химический состав, который определяется адсорбционными свойствами граней.

Включения в центральном поясе кристаллов флоренсита и ксенотима, по всей вероятности, яв-

ляются хлопьевидными частицами, спонтанное выпадение которых было вызвано раскислением флюида. Зоны с включениями играют роль границ, фиксирующих соотношение изоморфных смесей в кристаллах и эволюцию состава ростовой среды.

Онтогенетические исследования, проведенные по электронным снимкам, могут являться самостоятельным методом анализа в решении различных проблем минералообразования, касающихся процессов роста кристаллов, их внутреннего устройства, взаимодействия с питающей средой и многих других геологических и геохимических задач.

Авторы признательны д.г.-м.н. В.А. Попову и к.г.-м.н. Е.П. Макагонову за плодотворное обсуждение результатов работы.

*Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы.*

### Литература

- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200000. Лист Q-41-XXV. Объяснительная записка. Ред. В.Н. Иванов, Т.Б. Жаркова, И.Ю. Курзанов. СПб, МФ ВСЕГЕИ, 2002, 252 с.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г.** (1975) Онтогенез минералов. М., Наука, 339 с.
- Гусев А.И., Гусев А.А.** (2011) Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов. *Успехи современного естествознания*, (5), 45–49.
- Моралёв Г.В., Борисов А.В., Суренков С.В., Нагаева С.П., Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Онищенко С.А., Ефанова Л.И., Соболева А.А.** (2005) Распределение и формы нахождения редкоземельных элементов на Au-Pd-REE рудопрооявлениях Чудное и Нестеровское (хребет Малдындыр, Приполярный Урал). *Геохимия*, 43(11), 1175–1195.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русин В.Л., Селтманн Р.** (2005) Осцилляторная зональность в голдфилдитах эпитеpmальных золоторудных месторождений. *Доклады Академии наук*, 403(2), 237–241.
- Попов В.А.** (2011) Практическая генетическая минералогия. Екатеринбург, УрО РАН, 167 с.
- Репина С.А.** (2011) Фракционирование РЗЭ в парагенезисе ксенотима и флоренсита на U-REE рудопрооявлениях Приполярного Урала. *Геохимия*, (9), 1–20.
- Репина С.А., Юзеева Н. С.** (2005) Флоренсит в породах зоны межформационного несогласия на Приполярном Урале. *Уральский минералогический сборник № 13*. Миасс–Екатеринбург, УрО РАН, 91–113.
- Репина С.А., Попова В.И., Чурин Е.И., Белогуб Е.В., Хиллер В.В.** (2010) Флоренсит-(Sm) – (Sm, Nd)  $Al_3(PO_4)_2(OH)_6$  – новый минерал группы алунита-ярозита с Приполярного Урала. *Записки РМО*, (4), 16–25.
- Репина С.А., Хиллер В.В., Макагонов Е.П.** (2014) Микрон неоднородности ростовых зон кристаллов как результат фракционирования РЗЭ. *Геохимия*, (12), 1108–1123.
- Серебренников В.В., Алексеенко Л.А.** (1963) Курс химии редкоземельных элементов. Томск, Томский государственный университет, 438 с.
- Таусон В.Л.** (2005) О формировании ростовой секториальной неоднородности изоморфно-смешанных кристаллов. *Геохимия* (4), 454–458.
- Урусов В.С., Еремин Н.Н.** (2010) Кристаллохимия. Краткий курс. М.: МГУ, 256 с.
- Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С.** (1976) Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II. М., Высшая школа, 360 с.
- Штукенберг А.Г.** (2009) Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов. *Автореф. на соиск. степени докт. геол.-мин. наук*. СПб, СПбГУ, 39 с.
- Buck H.M., Cooper M.A., Černý P., Grice J.D., Hawthorne F.C.** (1999) Xenotime-(Yb),  $YbPO_4$ , a new mineral from the Shatford Lake pegmatite group, southeastern Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist* (37), 1303–1306.
- Georgieva S., Velinova N.** (2014) Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech highsulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *Доклады на Българската академия на науките* (67), 1669–1678.
- Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M.** (2010) Arsenoflorencite-(La), a new mineral from the Komi Republic, Russian Federation: description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, 22(4), 613–621.
- Nazari-Dehkordi T., Spandler C.** (2019) Paragenesis and composition of xenotime-(Y) and florencite-(Ce) from unconformity-related heavy rare earth element mineralization of northern Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 113, 563–581.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.** (1969) A tetrad effect in the liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (31), 2271–2272.
- Shore M., Fowler A.D.** (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Canadian Mineralogist* (34), 1111–1126.



## References

- Buck H.M., Cooper M.A., Černý P., Grice J.D., Hawthorne F.C.** (1999) Xenotime-(Yb),  $\text{YbPO}_4$ , a new mineral from the Shatford Lake pegmatite group, southeastern Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist* (37), 1303–1306.
- Georgieva S., Velinova N.** (2014) Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech highsulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *Доклади на Българската академия на науките* (67), 1669–1678.
- Grigor'ev D.P., Zhabin A.G.** (1975) [Ontogeny of minerals]. Moscow, Nauka, 339 p. (in Russian)
- Gusev A.I., Gusev A.A.** (2011) [Tetrad effect of REE fractionation and its use in solution of problems of granitoid petrology]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya [Successes in Natural Sciences]*, (5), 45–49. (in Russian)
- Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M.** (2010) Arsenoflorencite-(La), a new mineral from the Komi Republic, Russian Federation: description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, 22(4), 613–621.
- Moralev G.V., Borisov A.V., Surenkov S.V., Nagaeva S.P., Tarbaev M.B., Kuznetsov S.K., Onishchenko S.A., Efanova L.I., A.A. Soboleva** (2005) [Distribution and modes of occurrence of REE at the Chudnoe and Nesterovskoe occurrences of Au-Pd-REE mineralization in the Maldynyrd Range, Subpolar Urals] *Geokhimiya [Geochemistry International]*, 43(11), 1078–1097. (in Russian)
- Nazari-Dehkordi T., Spandler C.** (2019) Paragenesis and composition of xenotime-(Y) and florencite-(Ce) from unconformity-related heavy rare earth element mineralization of northern Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 113, 563–581.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.** (1969) A tetrad effect in the liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (31), 2271–2272.
- Plotinskaya O.Yu., Kovalenker V.A., Rusinov V.L., Seltsmann R.** (2005) [Oscillatory zoning in goldfieldites of epithermal gold deposits]. *Doklady Akademii nauk [Reports Sciences Academy]*, 403(2), 237–241. (in Russian)
- Popov V.A.** (2011) [Practical genetic mineralogy]. Yekaterinburg, UB RAN, 167 p. (in Russian)
- Repina S.A.** (2011) Fractionation of REE in the xenotime and florencite paragenetic association from Au-REE mineral occurrences of the Nether-polar Urals. *Geochemistry International*, (9), 868.
- Repina S.A., Khiller V.V., Makagonov E.P.** (2014) Microheterogeneity of crystal growth zones as a result of REE fractionation. *Geochemistry International*, (12), 1057–1071.
- Repina S.A., Popova V.I., Churin E.I., Belogub E.V., Khiller V.V.** (2010) Florencite-(Sm) – (Sm, Nd)  $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  – a new mineral of the alunite-jarosite group from the Subpolar Urals. *Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, (4), 16–25. (in Russian)
- Repina S.A., Yuzeeva N.S.** (2005) Florencite in rocks of zone of interformational unconformity in the Polar Urals. *Uralskiy mineralogicheskiy sbornik № 13 [Ural Mineralogical Collection no. 13]*. Miass–Yekaterinburg, UrO RAN, 91–113. (in Russian)
- Serebrennikov V.V., Alekseenko L.A.** (1963) [A course on REE chemistry]. Tomsk, Tomsk State University, 438 p. (in Russian)
- Shakhno I.V., Shevtsova Z.N., Fedorov P.I., Korovin S.S.** (1976) [Chemistry and technology of rare and trace elements. Part II]. Moscow, Vysshaya shkola, 360 p. (in Russian)
- Shore M., Fowler A.D.** (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Canadian Mineralogist* (34), 1111–1126.
- Shtukenberg A.G.** (2009) Formation of spatial heterogeneities in distribution of isomorphic components during crystallization of solid solutions. *Abstract of PhD thesis*. St. Petersburg, St. Petersburg State University, 39 p. (in Russian)
- State geological map of Russian Federation on a scale of 1 : 200000. Sheet Q-41-XXV. Explanatory note. V.N. Ivanov, T.B. Zharikova, I.Yu. Kurzanov (eds.). St-Petersburg, VSEGEI, 2002, 252 p. (in Russian)
- Tauson V.L.** (2005) [Formation of growth sector heterogeneity in isomorphically mixed crystals]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*, (4), 454–458. (in Russian)
- Urusov V.S., Eremin N.N.** (2010) Crystal chemistry. Short course. Moscow: Moscow State University, 256 p. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 10 марта 2020 г.