

## ПРИРОДА ОСЦИЛЛЯЦИОННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СРОТКЕ ФЛОРЕНСИТА И КСЕНОТИМА

© 2020 г. Д. члены С. А. Репина<sup>1</sup>, \*, В. А. Муфтахов<sup>2</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Южно-Уральский ФНИЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН, территория Ильменского заповедника, Миасс, 456317 Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, ул. Калинина, 37, Миасс, 456318 Россия

\*e-mail: repina\_sa26@mail.ru

\*\*e-mail: mv-68@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.02.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Рассмотрены особенности фракционирования редкоземельных элементов на группы – цериевую  $Ce_g$  (La–Eu) и иттриевую  $Y_g$  (Gd–Lu) и на подгруппы –  $La_{sg}$  (La–Pr),  $Sm_{sg}$  (Nd–Eu),  $Gd_{sg}$  (Gd–Dy),  $Yb_{sg}$  (Y, Ho–Lu) в кристаллах ксенотима и флоренсита из рудопроявления Полярного Урала. Подгруппы редких земель вместе с другими элементами, входящими в состав минералов, образуют изоморфные комплексы: во флоренсите –  $La_k [(La, Ce, Pr)Al_3(P, As, Si)_2O_8(OH)_6]$  и  $Sm_k [(Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ca)Al_3(P, S, Si)_2O_8(OH)_6]$ , в ксенотиме –  $Gd_k [(Gd, Sm, Eu, Tb, Dy)(P, Si)O_4]$  и  $Yb_k [(Y, Nd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, U)(P, As, Si)O_4]$ . В статье анализируется распределение изоморфных комплексов по зонам роста граней и в объеме кристаллов. Сравниваются химические составы простых форм: дипирамиды и призмы кристалла ксенотима и нескольких форм ромбоэдров кристаллов флоренсита. Дана характеристика включений в ксенотиме и флоренсите, аналогичных по составу вмещающим их фосфатам, рассматриваются причины их появления. На основании определения последовательности выделения минералов приводятся доказательства закономерного изменения редкоземельного состава фосфатов в ходе их кристаллизации (увеличения роли легких лантаноидов относительно тяжелых). Обсуждаются механизмы роста кристаллов: относительные линейные и объемные скорости роста граней, образование поверхностей совместного роста разных граней и индивидов, природа осцилляционной и трендовой зональностей. Подтверждается существование тетрадного эффекта в редкоземельных составах двух минералов.

*Ключевые слова:* ксенотим, флоренсит, осцилляционная зональность, редкоземельные элементы, фракционирование, тетрадный эффект, скорости роста граней, Приполярный Урал

**DOI:** 10.31857/S0869605520050068

Парагенезису флоренсита и ксенотима из рудопроявлений Полярного Урала авторы посвятили достаточно много публикаций. В них приведены сведения по геологии рудных участков и описаны генерации редкоземельных фосфатов (Репина и др., 2005). Изучение редкоземельной минерализации привело к открытию нового минерального вида – флоренсита-(Sm) (Репина и др., 2009). В ксенотиме были установлены высокие концентрации гадолиния, неизвестные ранее (Репина, 2011). Редкоземельные элементы в составе двух минералов были разделены на четыре подгруппы элементов,

по две в каждом редкоземельном фосфате:  $La_{sg}$  (La–Pr),  $Sm_{sg}$  (Nd–Eu) и  $Gd_{sg}$  (Gd–Dy),  $Yb_{sg}$  (Y, Ho–Lu) (Репина и др., 2014). Наличие четырех подгрупп REE в составе минералов подтвердило существование в их редкоземельных спектрах тетрадного эффекта. До этого подобный эффект отмечался только в редкоземельных спектрах морской воды и связанных с ней морских осадков, а также в спектрах горных пород: гранитоидов, пегматитов и гидротермалитов (Гусев, Гусев, 2011; Peppard et al., 1969).

В перечисленных публикациях осцилляционная зональность, характерная для индивидов флоренсита и ксенотима, анализировалась лишь в отдельных зонах, но не в объеме индивидов. Ксенотим изучался в поперечных срезах, а не в более информативных продольных сечениях. Поэтому остались недоисследованными зоны роста граней призмы, а также зоны с минеральными включениями. Было высказано предположение о том, что в ходе кристаллизации редкоземельные фосфаты последовательно обогащались легкими лантаноидами относительно тяжелых.

В настоящей статье приведены результаты исследования особенностей состава кристаллов редкоземельных фосфатов в парагенном сростке. Приступая к этому исследованию, авторы следовали совету И.В. Пекова, рекомендовавшего изучить подобный сросток и отметившего, что “существует не так много природных систем, где непосредственно в минералах можно оценить роль не геохимического, а именно кристаллохимического фактора в процессах тонкого фракционирования редкоземельных элементов”.

Для расшифровки внутреннего строения сростка авторы обращались к фундаментальным минералогическим работам Д.П. Григорьева и А.Г. Жабина (1975), В.А. Попова (2011), к работам в области теории роста кристаллов (Таусон, 2005; Штукенберг, 2009) и геохимии минералов (Shore et al., 1996; Плотинская и др., 2005; Georgieva et al., 2014; Nazari-Dehkordi et al., 2019).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились в плоскополированном препарате, изготовленном из образца молочно-белого кварца с включением сростка одного кристалла ксенотима и нескольких индивидов флоренсита. Срез образца проходил примерно через осевую плоскость призматического кристалла ксенотима (срез был ориентирован под небольшим углом к этой плоскости, в результате чего головка кристалла была срезана, а основание не вскрыто). Для всех индивидов флоренсита срез являлся случайным.

Размер сростка в сечении составил  $9 \times 8$  мм. Было получено изображение сростка в отраженных электронах (режим BSE) путем монтажа 46 отдельных фотоснимков. Каждый из них выполнялся в двух режимах: в одном снимался только флоренсит, в другом – ксенотим, после чего кадры склеивались. Для изучения ростовых зон, непрерывно меняющих свой состав, применялся метод микрозондового профилирования с пересечением несколько зон подряд во внутренних и во внешних поясах кристаллов. Изучались границы между индивидами и секторами роста граней внутри кристаллов. Специальное внимание было уделено соотношению скоростей роста соприкасающихся граней. Всего было получено несколько десятков детальных электронных изображений и сделано около 500 микрозондовых анализов.

Микрозондовые исследования проводились на микроанализаторе JXA-733 с энергодисперсионным спектрометром Inca 200 при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 30 нА и диаметре пучка электронов 2 мкм. В качестве эталонов использовались искусственные стекла состава  $MF_3$ , где М – элементы от La до Sm; а также стекла и сплавы  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $UO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PtAs_2$ ; минералы – волластонит (Ca),  $BaF_2$  (Ba),  $FeS_2$  (S),  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

## УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ СРОСТКА

Редкоземельные фосфаты найдены в хрусталеносных жилах Au-REE рудопоявления Сводового, расположенного на хребте Малдынырд Приполярного Урала. Сходные образования известны и на других Au-Cu-U месторождениях (Georgieva et al., 2014; Nazari-Dehkordi et al., 2019). Минерализованный участок приурочен к зоне межформационного несогласия, разделяющего метаморфизованные вулканиды верхнего рифея и базальные конгломераты нижнего ордовика. В зоне контакта риолиты и мелкообломочные полимиктовые конгломераты преобразованы в высокоглиноземистые метасоматиты – диаспориты и гематит-кварц-пиррофиллит-серицитовые сланцы с хлоритоидом.

Выше по разрезу в крупногалечных кварцевых конгломератах размещено большое количество хрусталеносных кварцевых жил. Многие жилы полностью разрушены и представлены элювиальными развалами. В одном из таких развалов в глыбах молочно-белого кварца были обнаружены включения редкоземельных фосфатов (флоренсита и ксенотима) двух генераций. Первая генерация фосфатов кристаллизовалась одновременно с выполнением жил кварцем, вторая – во время поздних процессов хрусталеобразования. В первом случае включения образуют синхронные сростания с молочно-белым кварцем, во втором – с кристаллами горного хрусталя. По ряду признаков минерализация хрусталеносных полостей образовалась в результате переотложения вещества жил. В данной работе анализируется первая генерация редкоземельных минералов. Флоренсит и ксенотим наблюдаются в жильном кварце в виде одиночных кристаллов и мономинеральных агрегатов. Нередко они находятся в сростании. Общее количество включений в жильной массе составляет 1–2%, при этом флоренсита примерно в полтора-два раза больше, чем ксенотима.

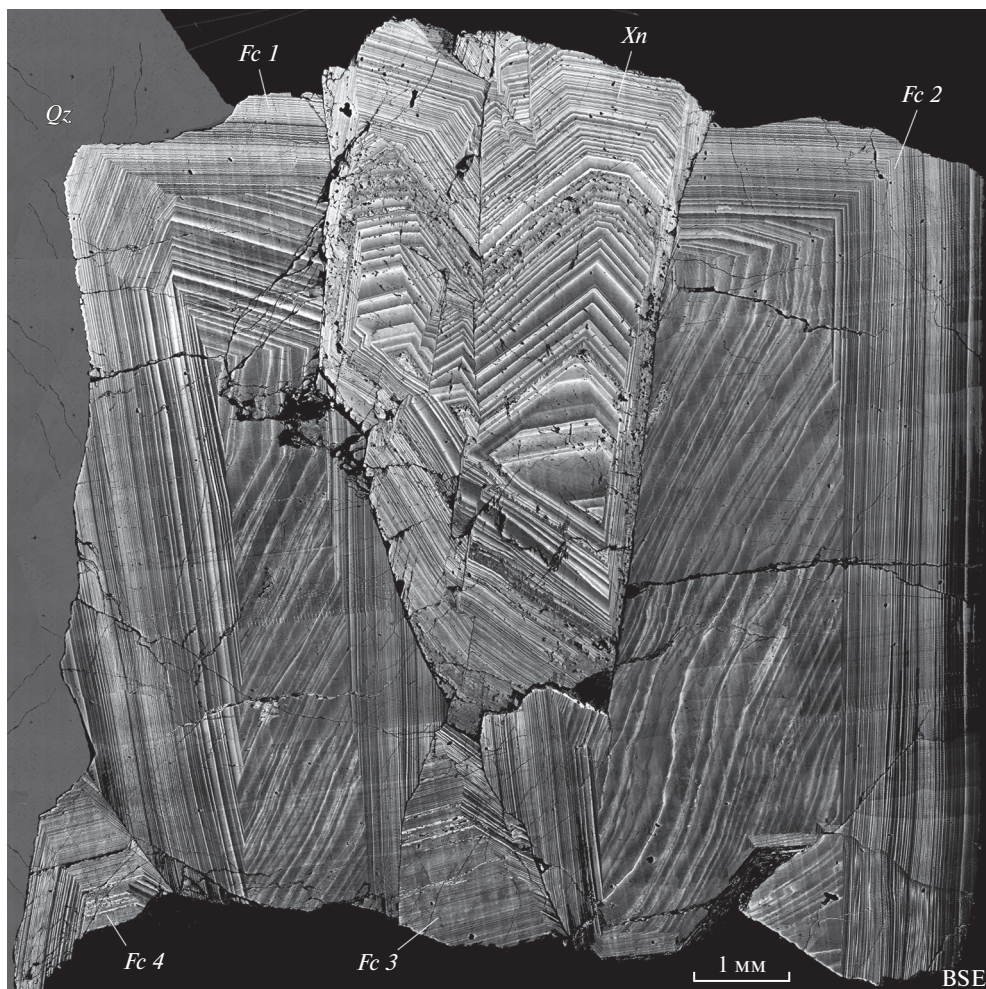
## МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы ксенотима имеют в основании усеченную многоступенчатую пирамиду, на конце – одно- или двухвершинную головку. Облик кристаллов длиннопризматический, в ограничении участвуют тетрагональная призма  $\{110\}$ , тетрагональная дипирамида  $\{111\}$ , реже пинакоид  $\{001\}$ . Многие кристаллы расщеплены и состоят из двух-трех слабо разориентированных субиндивидов, а их плоские грани осложнены блочной скульптурой. В сечении индивидов наблюдается тонкая зональность, выраженная чередованием желтых полос на коричневом фоне. Индукционные грани в основании кристаллов ксенотима свидетельствуют об их зарождении на кварце, плоские грани и полногранные головки – о росте в полостях.

Кристаллы флоренсита чаще образуют агрегатные сростки, реже встречается как отдельные индивиды. Собственные грани у этих кристаллов редки и представлены ромбоэдрами  $\{01\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}2\}$ , реже пинакоидом  $\{0001\}$ . Чаще всего кристаллы сложены двумя видами ромбоэдров. Нередко они образуют двойники сростания и прорастания, чем напоминают кристаллы шабазита. В сечениях индивидов в одном из секторов роста наблюдается зональность в виде повторяющихся желтовато-белых полос на розовом фоне. Кристаллы флоренсита отлагались в полостях и были покрыты собственными гранями. Когда в полостях начал кристаллизоваться кварц, оба минерала росли совместно.

## СТРОЕНИЕ СРОСТКА

Изученный сросток состоит из пяти индивидов и в срезе напоминает “бабочку” (рис. 1). Элементом симметрии сростка служит длиннопризматический кристалл ксенотима ( $Xn$ ), снизу и по бокам окруженный четырьмя индивидами флоренсита ( $Fc1$ – $Fc4$ ). В левой стороне препарата сохранился фрагмент молочно-белого кварца ( $Qz$ ).



**Рис. 1.** Сросток ксенотима (*Xn*) с четырьмя кристаллами флоренсита (*Fc*) в молочно-белом кварце (*Qz*). Внутреннее строение кристаллов подчеркнуто осцилляционной зональностью. Плоскополированный препарат, монтаж из 46 BSE-фото.

**Fig. 1.** Intergrowth of the crystal of xenotime (*Xn*) and four crystals of florencite (*Fc*) in milk-white quartz (*Qz*). The internal structure of crystals is marked by oscillatory zoning. Polish section. The photo is a montage of 46 BSE images.

Все индивиды сростка имеют высокую степень пространственной неоднородности, обусловленную наличием у них секториальной и осцилляционной зональности.

**Ксенотим.** Конусовидная форма нижней части кристалла ксенотима является результатом диагонального среза. Если бы сечение было параллельным осевой плоскости кристалла, то торцы правой и левой грани призмы также были бы параллельными. Кристалл ксенотима состоит из нескольких субиндивидов: два из них полностью сформированы и имеют собственное внутреннее строение, третий был “поглощен” в начале роста. В кристалле вскрыты секторы дипирамиды и призмы, находящиеся за осевой плоскостью симметрии, в ее пределах 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 кристалла ксенотима перекрывают индивиды флоренсита. Под их тонким слоем в просвечивающей оптике видно сочленение граней призмы в основании и начало их роста на кварце.

**Флоренсит.** Из-за невозможности определить индексы граней кристаллов в сростке, грани и секторы простых форм кристаллов флоренсита обозначены условно. По морфологии, анатомическим особенностям и наклону осей кристаллы флоренсита представлены двумя видами.

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.

Индивид флоренсита *Fc1* представляет собой двойник прорастания. Левая сторона вертикально вытянутого треугольника в центре индивида принадлежит сектору ромбоэдра  $\langle b \rangle$ , две других стороны – секторам ромбоэдра  $\langle a \rangle$ . Принадлежность граней к разным формам устанавливается по ступенчатой границе между секторами. Ромбоэдр  $\langle a \rangle$  в направлении поверхности кристалла практически вырождается, сохраняясь в виде крошечной грани. Ромбоэдр  $\langle b \rangle$ , прорастая сквозь первую форму, становится доминирующим. Между двумя формами отмечается погребенный сектор  $\langle c \rangle$ . Грани первых двух форм синхронно срastaются с кварцем, на контакте с ксенотимом они имеют отпечатковую поверхность.

Кристалл флоренсита *Fc2* сложен двумя ромбоэдрами: внутренним  $\langle a \rangle$  и внешним  $\langle b \rangle$ . Справа он имеет грань свободного роста, слева отпечатковую поверхность на контакте с призмой ксенотима.

Десятки зон кристаллов флоренсита *Fc1*, *Fc2* утыкаются в грани ксенотима, не обнаруживая следов взаимодействия с ними. Более наглядно это проявлено на правом торце призмы, где многократно наслаиваются зоны флоренсита *Fc2* на одну и ту же плоскость. Образованные в разные промежутки времени, концы зон соприкасаются с гранью призмы в нижней и верхней плоскости. При совместном росте такие контакты невозможны. Кристалл флоренсита *Fc2* только лишь покрывает и отпечатывает грани призмы ксенотима.

Кристаллы флоренсита *Fc3*, *Fc4* сохранились в виде фрагментов в основании сростка. Векторы роста кристаллов расположены по нормали к оси кристалла ксенотима, ориентированного в момент роста в сторону свободного пространства. Неблагоприятная ориентировка кристаллов второй пары предопределила их небольшие размеры. Они также сложены двумя ромбоэдрами: один из них по ряду свойств определяется как  $\langle b \rangle$ , другой принадлежит ромбоэдру  $\langle a \rangle$ . От шестиугольного сечения индивида *Fc4* сохранилась лишь верхняя половина. Это зерно имеет компромиссную поверхность с кварцем и двойниковую плоскость с кристаллом флоренсита *Fc1*. Подобный тип кристаллов флоренсита подробно охарактеризован в предыдущих публикациях.

Все индивиды флоренсита разделены индукционными границами, свидетельствующими об их совместной кристаллизации. Между ксенотимом и флоренситом поверхностей совместного роста нет, что может быть результатом последовательного отложения минералов. Первым на кварцевом основании отлагался ксенотим, вслед за ним после небольшого перерыва – флоренсит.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОМОРФИЗМА И ЗОНАЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Цериевая и иттриевая группы редкоземельных элементов в составе двух изученных редкоземельных фосфатов разделяются на четыре подгруппы: во флоренсите –  $\text{La}_{\text{sg}}$  (La, Ce, Pr) и  $\text{Sm}_{\text{sg}}$  (Nd, Sm, Eu), в ксенотиме –  $\text{Gd}_{\text{sg}}$  (Gd, Tb, Dy) и  $\text{Yb}_{\text{sg}}$  (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Вместе с другими элементами из состава фосфатов подгруппы редких земель образуют изоморфные комплексы: во флоренсите –  $\text{La}_{\text{к}}$  и  $\text{Sm}_{\text{к}}$ , в ксенотиме –  $\text{Gd}_{\text{к}}$  и  $\text{Yb}_{\text{к}}$  (Репина и др., 2014). Все элементы в составе минералов имеют переменные кон-

центрации, при этом большая изменчивость свойственна четным лантаноидам, иттрию и в какой-то мере элементам, входящим в состав анионной группы. Широкая вариативность содержаний лантаноидов приводит к появлению в составе кристаллов ксенотима и флоренсита большого числа минеральных видов.

Серия флоренсита объединяет четыре минеральных вида: флоренсит-(La), флоренсит-(Ce), флоренсит-(Nd) и флоренсит-(Sm). Три последних образуют слои в зонах роста изученных кристаллов. Серия арсенофлоренсита состоит из трех минеральных видов: арсенофлоренсита-(La), арсенофлоренсита-(Ce) и арсенофлоренсита-(Nd). Все три редкоземельных арсената встречаются в метасоматитах Малдинского Au-Pd-REE рудного поля. Именно здесь впервые был найден арсенофлоренсит-(La) (Моралёв и др., 2005; Mills et al., 2010).

В серии ксенотима в настоящее время известно только два минеральных вида: ксенотим-(Y) и ксенотим-(Yb). Первый из них распространен довольно широко, второй относится к редким минералам. Ксенотим-(Yb) отмечался в гранитных пегматитах Канады и Кольского полуострова (Buck et al., 1999). На данном проявлении обнаружен только ксенотим-(Y).

**Ксенотим** образует твердые растворы ряда ксенотим  $YPO_4$  – черновит  $YAsO_4$ . Катионную позицию в ксенотиме занимают Y (50–70%), Gd (10–30%), Dy (7–9%), Sm (2–5%), а также Tb, Er, Ho, Yb, Lu, Nd, Eu, Sc, U (в сумме примерно 9%). Анионная позиция занята преимущественно фосфором (97%), реже As и Si. При максимальных содержаниях гадолиния анионная позиция практически полностью заполнена фосфором. С увеличением иттриевого компонента растет содержание As, незначительно увеличивает количество Si.

В составе ксенотима выделяются две подгруппы изоморфных комплексов, каждый из которых можно рассматривать как совокупность нескольких миналов. Название комплексы получили по одному из ведущих элементов подгруппы:  $Gd_k$  – (Gd, Sm, Eu, Tb, Dy)(P, Si) $O_4$  и  $Yb_k$  – (Y, Nd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, U)(P, As, Si) $O_4$ . Содержания элементов комплексов связаны обратно пропорциональной зависимостью: в нижних слоях кристалла ксенотима  $Yb_k > Gd_k$ , в верхних  $Gd_k > Yb_k$ .

Смена состава лантаноидов в ростовых зонах изученных кристаллов происходит в соответствии с уменьшением их размеров (эффетивные 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, входящих в состав ксенотима совместно с Y и Gd, отличаются от их радиусов не более чем на 0.03 Å. Уменьшение радиуса катионов компенсируется входением в решетку более крупного, по сравнению с фосфором (0.17 Å), иона мышьяка (0.33 Å).

Все вышеизложенное характеризует ритмичную слоистость в зонах роста кристалла ксенотима. Но есть зоны, слоистость которых нарушают включения, аналогичные по составу ксенотиму. Включения обогащены компонентами  $Yb_k$  и по составу соответствуют слоям из основания зон, тогда как в слоях, разместивших включения, доминируют компоненты  $Gd_k$ . Различия в составах матрицы и включений повышают дефектность структуры кристалла. Ослаблению кристаллохимической связи способствуют несбалансированность концентраций иттрия во включениях и гадолиния с самарием в матрице ( $Sm_2O_3$  4–5%), а также большие размеры ионов Sm и Gd по сравнению с размером иона Y. Размеры ионных радиусов замещаемых элементов различаются на 0.03–0.06 Å, что, вероятно, сказалось на параметрах ячеек в матрице и во включениях. Накопление дислокаций вдоль границ минеральных фаз привело к уменьшению степени устойчивости структуры и широкому развитию каверн в зонах, обогащенных включениями.

**Флоренсит.** Минералы группы флоренсита имеют общую формулу  $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ . Позиция А заселена Ce, Nd, Sm (в среднем по 0.20–0.25 к.ф.), La, Sr, Ca (по 0.10 к.ф.),

Pr, Eu, Gd. В анионных позициях преобладает фосфор (89.5%), при подчиненной роли серы (7.5%), мышьяка (2%), кремния (1%). Существуют твердые растворы ряда флоренсит  $\text{Ce}_g\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  – арсенофлоренсит  $\text{Ce}_g\text{Al}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$  – сванбергит  $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  с изовалентным изоморфизмом  $\text{P}^{5+} = \text{As}^{5+}$  и гетеровалентным изоморфизмом  $\text{Ce}^{3+} = \text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+} = \text{S}^{6+}$ .

В состав изученных кристаллов флоренсита входят элементы двух групп изоморфных комплексов, названных по одному из элементов подгруппы:  $\text{La}_k$  –  $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr})\text{Al}_3(\text{P}, \text{As}, \text{Si})_2\text{O}_8(\text{OH})_6$  и  $\text{Sm}_k$  –  $(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_3(\text{P}, \text{S}, \text{Si})_2\text{O}_8(\text{OH})_6$ . Содержания элементов комплексов связаны обратно пропорциональной зависимостью: в основании зон роста изученных кристаллов доминируют элементы  $\text{La}_k$ , у верхних границ –  $\text{Sm}_k$ . Концентрации элементов варьируют в широком диапазоне, что делает зоны непохожими одна на другую. Кроме того, их состав зависит от сектора, в котором они находятся. В одних секторах зоны могут состоять из одного или двух минеральных видов 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):  $\text{La}^{3+}$  1.36,  $\text{Ce}^{3+}$  1.34,  $\text{Nd}^{3+}$  1.27,  $\text{Sm}^{3+}$  1.24. Уменьшение радиусов ионов от Ce к Sm на 7% компенсируется вхождением в состав флоренсита  $\text{Sr}^{2+}$  (1.44 Å) и сопровождается заменой иона фосфора в координации 4 (0.17 Å) на более мелкий ион серы (0.12 Å). Малый размер катионов в основании ритмов способствует замене иона фосфора более крупным анионом мышьяка (0.32 Å). Таким образом, во всех слоях ритма соблюдается общий баланс размеров ионов формульных позиций A и X.

В центральном поясе кристаллов флоренсита несколько зон подряд содержат включения минералов, идентичных по составу кристаллу-хозяину – это 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. Наличие включений в слоистой матрице приводит к повышению дефектности структуры минерала. Ослаблению кристаллохимической связи способствуют различные параметры ячеек, возникающих в связи с заменой лантаноидов на Sr [параметры ячейки флоренсита-(Sm) в гексагональном варианте  $a_0 = 6.972$  Å,  $c_0 = 16.182$  Å, сванбергита  $a_0 = 6.99$  Å,  $c_0 = 16.75$  Å (Репина и др., 2014)]. Различие размеров ячейки флоренсита-(Sm) во включениях и сванбергита в слоистой матрице составляет 3–6%. Несовпадение параметров, особенно по оси  $c_0$ , должно сопровождаться накоплением дислокаций вдоль границ этих минеральных фаз, уменьшая степень устойчивости структуры.

**Зональность кристаллов.** Зональность проявляется в связи с тем, что одновременные слои кристалла обладают разным составом. Смена состава может быть постепенной или резкой, а сама зональность направленной или осцилляционной. Оба типа зональности неразрывно связаны.

Осцилляционная или тонкая ритмичная зональность представляет собой ряд периодически повторяющихся слоев, обогащенных разными изоморфными компонентами кристалла. Элементом осцилляционной зональности выступает зона, включающая несколько слоев и образованная в результате перемещения грани на некоторое расстояние за время, в течение которого совершается полный цикл изоморфных замещений. Образование ритмичной зональности является следствием фракционирования элементов и их комплексов в пограничном слое кристалла.

В любом структурном элементе осцилляционной зональности – зоне, макрозоне или в общем ряду зональности происходит направленное изменение химического состава.

ва, имеющее характер тренда. В ритмично построенных редкоземельных кристаллах выделяется несколько порядков трендовой зональности: первый, второй, третий и т.д.

Трендовая зональность первого порядка отражает тенденцию изменения состава от центра к поверхности кристалла. О наличии этой зональности свидетельствует ширина зон роста, сокращающаяся в направлении от центра к поверхности индивида, и изменение в этих зонах пропорций разноокрашенных слоев на электронных изображениях.

Трендовая зональность второго порядка характеризует макрозональность кристалла – периодически повторяющиеся в кристалле пачки зон, объединенных общими закономерностями. В исследуемых кристаллах она имеет вид ритмичного чередования слоев разной окраски: желтых полос на коричневом фоне кристалла ксенотима и желтовато-белых прослоев на розовом фоне кристаллов флоренсита. Закономерное повторение слоев позволяет говорить о двухчленном строении макрозон.

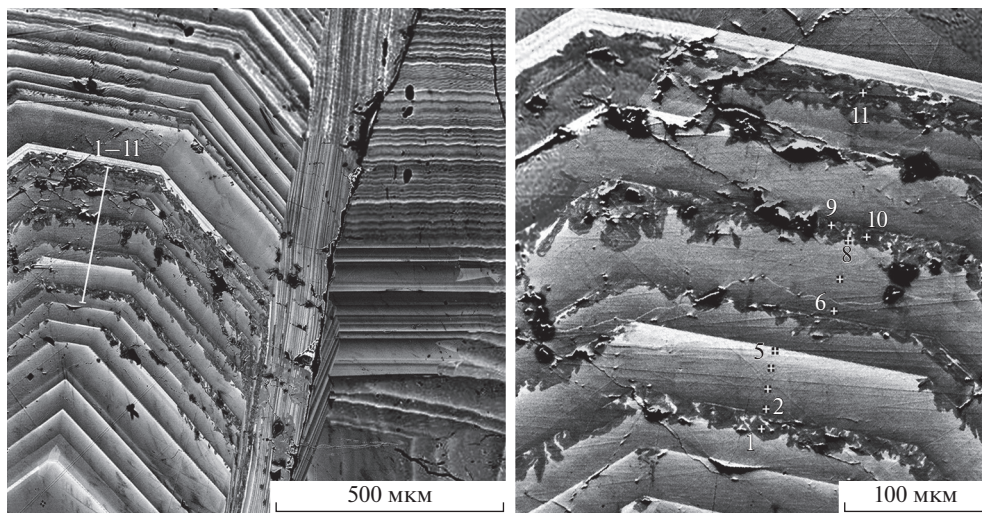
Трендовая зональность третьего порядка отражает тенденцию изменения состава в пределах отдельно взятой зоны. В 1 мм кристаллов по нормали насчитывается от 50 до 500 и более тончайших зон. Любая из них выделяется фототоном, линейно выдержана и прослеживается из одной пирамиды роста грани в другую, опоясывая весь кристалл. В пределах сектора зоны сохраняют ширину и внутреннее строение, при переходе в другой сектор их свойства меняются. Широкие зоны чередуются с узкими, но в целом наблюдается тенденция уменьшения ширины зон от центров к поверхностям кристаллов. Нередко зоны состоят из нескольких подзон более высокого порядка, количество которых может достигать десяти и более. Трендовая зональность третьего порядка выделяется на BSE изображениях фототоном и поэтому более доступна для изучения и сбора статистических данных.

В кристаллах ксенотима ярко выраженная зональность внутри зон обусловлена высокими концентрациями гадолиния, диспрозия и других лантаноидов, атомная масса которых почти в два раза превышает массу иттрия.

Другого рода зональность наблюдается в кристаллах флоренсита. Четыре элемента из семейства лантаноидов – La, Ce, Nd и Sm в зонах роста кристаллов флоренсита соперничают за доминантное положение и только три последних элемента достигают максимумов в определенных участках зон и секторов. Смена лантаноидов в рамках зон всегда происходит направленно от компонентов  $La_k$  к компонентам  $Sm_k$  независимо от сектора. Увидеть последовательное чередование лантанидов можно только в рентгеновском характеристическом излучении.

Зональность и любой другой структурный элемент кристаллов флоренсита на BSE изображениях вызваны переменными содержаниями Sr, Ca и S, которые обособленной группой входят в состав  $Sm_k$ . По данным корреляционного анализа содержания Ca и Sr имеют положительные связи: очень сильную с содержанием серы ( $r = 0.89$  и  $0.98$ ) и крайне слабую с содержанием Gd ( $r = 0.30$ ). Сильные отрицательные связи содержания Ca и Sr обнаруживают с содержаниями La ( $r = -0.50, -0.48$ ) и Ce ( $r = -0.47$ ). Отрицательная зависимость является свидетельством изоморфизма между элементами; в то же время она показывает, что распределение примесей в большей степени подчинено поведению легких лантаноидов. Белый фототон на изображениях флоренсита имеют участки с низким содержанием суммы Ca и Sr равной 1–2% в основании зон и во включениях. Темный фототон маркирует слои с высоким содержанием суммы примесей (4–5%) в кровле зон. Подчиняясь ритмичному распределению легких лантаноидов, примеси накладывают свой собственный рисунок на общую зональность.

Зональность по распределению примесей может иметь симметрию конуса или симметрию цилиндра. В первом случае изменение концентрации примесей происходит направленно от одной границы к другой и имеет характер трендовой зональности. Во втором случае содержания примесей в какой-то промежуток времени роста кристалла остаются неизменными. Симметрия цилиндра по распределению примесей Ca и Sr является характерной особенностью подзон кристаллов флоренсита.



**Рис. 2.** Пачка зон в секторе роста дипирамиды кристалла ксенотима с включениями. На левой фотографии показано положение профиля микрозондового анализа, на правой — точки анализа по профилю (табл. 1). Включения выделяются темно-серым цветом и обильным развитием каверн.

**Fig. 2.** Alternation of zones in bipyramid growth sector of xenotime crystal with inclusions. At the left of Fig. is shown the microprobe profile, at the right of Fig. is illustrated positions of analysis points (Table 1). Inclusions distinguished by dark grey and abundant development of caverns.

## КСЕНОТИМ

Исследования, результаты которых суммированы в настоящей статье, проведены в продольном сечении кристалла ксенотима, что позволило изучить состав и строение зон роста сектора призмы и провести их сравнение с зонами роста дипирамиды. Получены данные о составе включений и фракционировании REE в объеме кристаллов.

**Зоны роста граней дипирамиды.** В сечении сектора дипирамиды вскрыто около 80 ростовых зон, примерно столько же осталось за пределами среза. Каждая зона выделяется шириной и интенсивностью фототона. Особо обращает на себя внимание пачка зон с включениями в средней части кристалла.

Темноокрашенные кристаллиты размещены в светлых слоях у верхней кромки зон. Иногда они напоминают скелетные кристаллы, но чаще их форма неправильная угловатая с зазубренными контурами (рис. 2). По включениям нередко развиты каверны. В первых рядах зон количество включений относительно невелико, но в предпоследней зоне их становится так много, что они сливаются в сплошную темную массу. Зоны с кристаллитами изучены двумя профилями. Состав включений обогащен компонентами  $Yb_k$ , и в этом отношении они неотличимы от слоев из основания зон (табл. 1).

Пачка зон с включениями разделяет кристалл на две части. В нижней половине кристалла зоны роста широкие и более темные, в верхней части — узкие и значительно более светлые. По направлению к вершине ширина зон дипирамиды уменьшается в несколько раз, тогда как ширина светлых слоев сокращается незначительно. Соотношение ширины зон к толщине светлых полос составляет: в нижнем фрагменте 5–25 : 1, в верхнем — 3–5 : 1. Сокращение ширины темноокрашенных слоев в направлении вектора роста кристалла свидетельствуют об уменьшении в его составе концентрации компонентов  $Yb_k$  и увеличении доли компонентов  $Gd_k$ . Пропорции разноокрашенных слоев в какой-то мере указывают на адсорбционные предпочтения граней ксенотима.



**Таблица 1.** Химические составы кристалла ксенотима в зонах роста с включениями (мас. %)   
**Table 1.** Chemical compositions of the xenotime crystal in growth zones with inclusions (wt %)

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.25	0.41	0.34	0.41	0.74	0.23	0.19	0.21	0.00	0.62
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.12	2.15	3.34	3.75	4.01	2.81	4.08	4.32	3.06	0.97	3.87
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.43	0.18	0.21	0.20	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.68
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.26	5.99	10.40	13.81	20.75	6.78	12.72	20.56	9.36	13.59	10.50
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.96	0.45	1.35	2.08	3.11	0.52	1.50	1.29	1.84	1.57	1.48
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.53	7.04	7.89	8.54	9.07	7.32	7.86	7.77	8.01	8.36	7.64
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21	0.17	0.58	0.66	0.45	1.35	0.46	0.30	1.05	0.95	0.35
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.34	2.97	2.23	2.35	0.89	3.10	1.72	1.70	2.19	2.54	1.93
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44	3.05	1.64	1.25	1.06	2.28	1.66	1.43	1.61	1.26	2.08
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.18	0.00	0.00	0.33	0.02	0.58	0.42	0.15	0.41	0.45
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.00	0.15	0.17	0.15	0.15	0.06	0.18	0.04	0.23	0.00
UO <sub>2</sub>	0.40	0.23	0.61	0.79	0.71	0.42	0.38	0.32	0.31	0.00	0.53
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.00	41.48	36.70	32.14	26.34	39.80	33.69	28.06	36.95	35.25	36.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.70	32.90	32.99	33.25	31.95	33.02	33.13	32.98	33.17	34.33	32.21
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33	2.08	0.77	0.00	0.00	0.90	1.17	0.00	1.20	0.00	0.00
SiO <sub>2</sub>	0.56	0.65	0.75	0.66	0.58	0.78	0.75	0.45	0.84	0.54	1.06
Gd <sub>sg</sub>	20.87	16.06	23.16	28.39	37.13	17.45	26.17	33.95	22.27	24.49	24.17
Yb <sub>sg</sub>	44.15	47.85	41.30	36.57	29.22	46.71	38.17	32.10	41.99	40.63	41.41
ΣLn	25.86	22.67	28.02	32.99	40.27	24.94	30.82	38.00	27.48	29.65	29.61
Формульные коэффициенты в расчете на 4 атома кислорода											
Nd <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Sm <sup>+3</sup>	0.01	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.04	0.01	0.05
Eu <sup>+3</sup>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Gd <sup>+3</sup>	0.10	0.07	0.12	0.16	0.25	0.08	0.15	0.24	0.11	0.15	0.12
Tb <sup>+3</sup>	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Dy <sup>+3</sup>	0.09	0.08	0.09	0.10	0.11	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Ho <sup>+3</sup>	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Er <sup>+3</sup>	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Yb <sup>+3</sup>	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Lu <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
UO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y <sup>+3</sup>	0.71	0.74	0.67	0.60	0.51	0.72	0.62	0.53	0.67	0.64	0.68
P <sup>+5</sup>	0.97	0.94	0.96	0.99	0.98	0.96	0.97	1.00	0.96	1.00	0.95
As <sup>+5</sup>	0.01	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00
Si <sup>+4</sup>	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04
Катионы	2.00	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.02	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–Lu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ΣLn – сумма лантаноидов. Положение точек анализа см. рис. 2. Анализы: 2, 6 – основание зон; 5 – верхние слои зон; 1, 9, 10, 11 – включения.

Приоритетными для него являлись компоненты Yb<sub>к</sub>, поэтому при построении граней

кристалл захватывал их в первую очередь.

Пачка зон с включениями имеет характер границы, так как фиксирует изменение пропорций изоморфных комплексов в ксенотиме. В нижней части кристалла доминируют компоненты  $Yb_k$ , в верхней – содержания компонентов  $Yb_k$  и  $Gd_k$  примерно равны или последних чуть больше. Анализ строения зон показывает, что в ходе кристаллизации ксенотима в его составе возростала роль легких лантаноидов относительно тяжелых лантаноидов.

**Сравнительный анализ зон секторов дипирамиды и призмы.** Глубина секторов дипирамиды составляет около 9 мм, призмы – менее 0.25 мм, ширина зон – 15–180 и 2–20 мкм соответственно. Самые широкие зоны находятся в нижней части кристалла, по направлению к его головке их ширина постепенно уменьшается.

Зоны сектора призмы, как правило, прослеживаются по всей длине, но самые последние из них вблизи поверхности не достигают основания и образуют на гранях уступы: сначала длиной 2, затем 1 и в конце 0.5 мм от ребра с дипирамидой. Подобные ступени, напоминающие штриховку, отмечаются на гранях призмы довольно часто. В сечении вдоль правого торца кристалла ксенотима можно видеть, что уступы образованы пачками зон. Короткие зоны к концу роста сначала сужались, а затем выклинивались. Вместе с другими такими же короткими зонами они создавали уступы. В конце роста кристалла ксенотима кристаллизация происходила из истощенных растворов, поэтому большие поверхности призмы значительно уступали в скорости роста граням дипирамиды и не успевали полностью покрыться новыми гранями. Короткие зоны на гранях призмы, похожие на штриховку, свидетельствуют о завершении кристаллизации ксенотима.

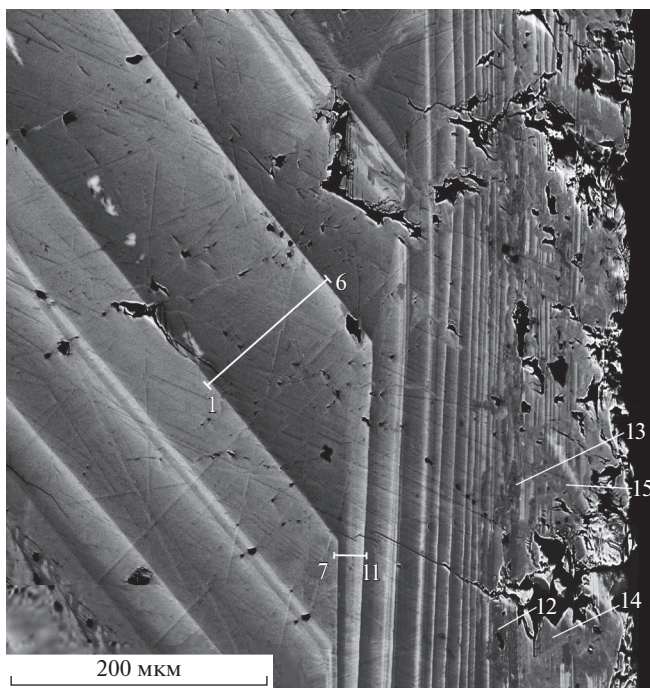
В секторах дипирамиды и призмы зоны во многом идентичны, поэтому граница между формами выделяется неотчетливо (рис. 3). Одноименная зона в секторах дипирамиды и призмы изучена двумя профилями. Ширина зон в секторе дипирамиды 120 мкм (ан. 1–6), в секторе призмы – менее 20 мкм (ан. 7–11). Крайние точки профилей фиксируют начало и конец зон, промежуточные точки расположены через равные интервалы. Общее количество выполненных анализов составило: в секторах призмы – 39, дипирамиды – 78. Среднее содержание суммы всех лантаноидов в секторе призмы по сравнению с сектором дипирамиды выше на 5.4%, тогда как сумма лантаноидов  $Yb_k$  ниже на 4.4% (табл. 2, ан. 16, 17). Наглядно это подтверждает более светлый фототон сектора призмы.

Эти же различия в составе разных форм демонстрируют профили концентраций  $Y$ ,  $Gd$  и комплексы лантаноидов ( $Yb_k$ ,  $Gd_k$ ), ранжированные по иттрию (рис. 4). В секторе дипирамиды выше содержания  $Y$  и  $Yb_k$ , примесей  $U$  и  $As$  по сравнению с призмой. Концентрация  $Y$  в любой точке кристалла превышает концентрацию  $Gd$ , но по сумме лантаноидов у верхних кромок зон  $Gd_k > Yb_k$ . На концентрационных профилях любая зона роста ксенотима анходит свой диапазон состава.

**Гидротермальные изменения.** Ксенотим, судя по матовой поверхности, подвергался вторичным изменениям. В сечении кристалла можно видеть, что зональность у поверхности призмы нарушена пятнистыми новообразованиями и кавернами.

По неоднородному рисунку пятнистых новообразований выделяются изменения слабой, средней и сильной степени. Изменения слабой степени имеют вид белой “вуали”, сквозь которую просматривается ростовая зональность. Изменения средней и сильной степени различаются только фототонном: серым на краях и темно-серым в центре пятен. Изменения развиваются вдоль трещин и по границам ростовых зон. На участках с наиболее интенсивными изменениями развиты каверны сложной разветвленной формы. Изменения проникают вглубь кристалла на 0.15 мм.

Состав пятнистых новообразований не отличается от состава неизмененного ксенотима (табл. 1, ан. 12–15). Можно предположить, что пятнистые структуры сложены



**Рис. 3.** Сочленение секторов граней дипирамиды и призмы в ксенотиме. Поверхность призмы гидротермально изменена и изъедена кавернами. Профили анализа: 1–6 – в секторе дипирамиды, 7–11 – в секторе призмы. Гидротермальные новообразования: 12, 13 – темно-серого цвета; 14, 15 – серого цвета (табл. 2). Флоренсит вдоль правой грани кристалла ксенотима при выбранных условиях съемки в BSE не проявляется.

**Fig. 3.** Joint of growth sectors of bipyramidal and prismatic faces of the xenotime crystal. The surface of prism is changed by the hydrothermal alteration and corroded by caverns. Microprobe profiles: 1–6 – in the growth sector of the bipyramidal face; 7–11 – in the growth sector of the prismatic face. Hydrothermal changes: 12, 13 – dark-grey; 14, 15 – grey (Table 2).

рыхлым криптокристаллическим агрегатом зерен, представляющим метасоматический продукт диффузионного переотложения вещества. Гидротермальным изменением ксенотим мог подвергаться в ходе отложения флоренсита.

### ФЛОРЕНСИТ

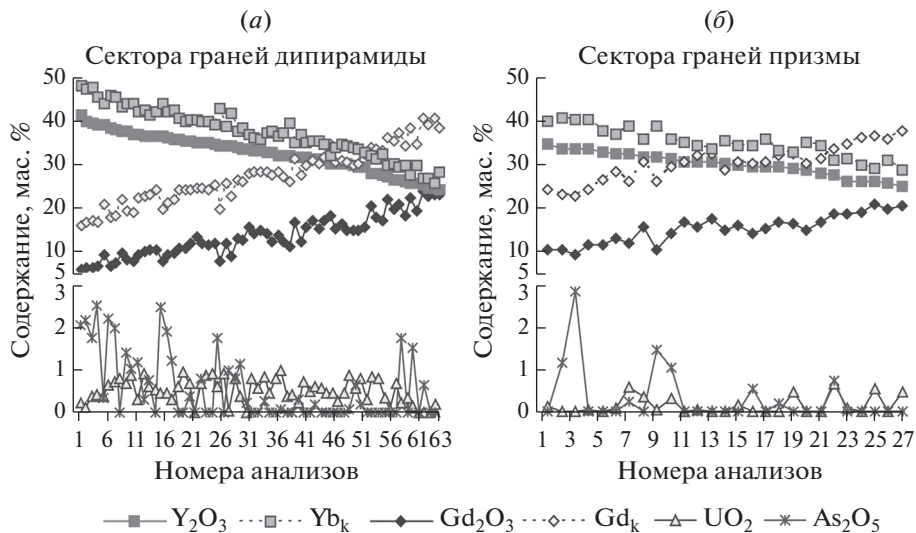
Выделения флоренсита представлены двойниками срастания, прорастания и сростками кристаллов. Микрозондовые исследования проведены практически во всех секторах кристаллов, что позволило провести их сравнение и проследить вариации химического состава. Описание индивидов флоренсита дается в обратном порядке.

**Кристаллы флоренсита 4 и 3** представляют собой небольшие фрагменты шестигранных сечений. Векторы их роста направлены по нормали к оси кристалла ксенотима, ориентированного во время роста в сторону свободного пространства. Невыгодное положение кристаллов предопределило их небольшие размеры. Подобные морфологические типы кристаллов флоренсита подробно охарактеризованы в предыдущих работах. По аналогии с ними одна из форм – это ромбоэдр  $e \{10\bar{1}2\}$ , именно с него начинался рост многих кристаллов. Во внешнем огранении развит ромбоэдр  $r \{01\bar{1}1\}$ , име-

**Таблица 2.** Химический состав одноименной зоны в секторах дипирамиды и призмы кристалла ксенотима (мас. %)   
**Table 2.** Chemical composition of the same name zone in bipyramid and prism growth sectors of the xenotime crystal (wt %)

Анализ	Сектор дипирамиды						Сектор призмы					Новообразования				Среднее	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.65	0.55	0.79	0.48	0.00	0.76	0.88	0.08	0.70	0.70	0.24	0.92	0.00	0.39	0.46	0.37
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.09	2.96	4.04	4.30	4.32	4.51	3.37	3.68	4.35	5.02	6.10	2.26	3.26	1.12	3.19	3.82	4.62
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.33	0.13	0.31	0.31	0.53	0.10	0.55	0.30	0.37	0.32	0.08	0.63	0.00	0.00	0.18	0.22
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.70	8.96	12.32	15.03	17.83	22.65	10.34	12.08	16.73	18.91	20.96	8.97	10.39	14.71	15.07	13.38	17.48
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	1.69	2.00	1.43	2.13	2.82	0.74	1.21	1.34	2.73	1.42	1.30	1.82	2.16	1.66	1.63	1.91
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.48	8.72	8.74	8.81	9.08	8.69	8.75	8.67	8.78	9.09	7.89	8.66	8.48	9.73	8.95	8.07	8.57
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.96	1.22	0.37	0.27	0.69	0.00	0.72	1.44	1.39	0.55	0.00	0.43	0.37	0.94	1.28	0.63	0.57
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.21	2.68	2.69	1.41	1.53	1.23	2.73	2.59	2.59	1.07	1.67	2.52	2.68	2.13	2.42	2.03	1.74
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.37	2.19	1.53	1.29	0.63	1.01	1.84	1.26	1.51	1.03	0.92	2.18	1.35	1.24	1.46	1.48	1.20
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.71	0.00	0.54	0.00	0.07	0.71	0.19	0.70	0.45	0.00	0.14	0.30	0.91	0.03	0.26	0.30
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.13	0.00	0.07	0.17	0.00	0.03	0.00	0.15	0.18	0.20	0.00	0.10	0.17	0.18	0.10	0.11
UO <sub>2</sub>	0.89	0.03	1.00	0.90	0.85	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.54	0.76	0.23	0.29	0.00	0.52	0.19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.00	34.18	32.09	29.80	27.96	24.56	33.73	32.54	27.96	26.13	25.94	36.80	34.17	32.05	30.28	33.07	28.53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.88	32.86	33.25	33.85	32.64	32.41	33.32	32.63	32.96	32.37	32.50	34.30	32.67	33.23	33.79	33.05	32.79
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.03	0.99	0.08	0.08	0.00	0.67	1.17	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.00	0.00	0.49	0.39
SiO <sub>2</sub>	1.74	1.68	1.21	1.12	1.38	0.86	1.68	1.45	1.14	1.40	0.85	1.37	1.72	1.31	1.26	0.84	1.02
Gd <sub>sg</sub>	19.19	22.66	27.23	29.88	33.66	39.20	23.30	26.20	31.51	36.12	36.68	21.27	24.58	27.73	28.86	27.08	32.79
Yb <sub>sg</sub>	43.82	41.12	36.69	33.37	30.98	26.85	39.77	38.02	34.30	29.41	28.73	42.30	39.79	37.28	35.87	37.03	32.65
ΣLn	26.22	30.12	32.38	34.19	37.00	41.50	30.07	32.56	37.78	39.92	39.97	26.78	30.21	32.96	34.41	31.52	36.94
Формульные коэффициенты в расчете на 4 атома кислорода																	
Nd <sup>+3</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Sm <sup>+3</sup>	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05	0.06	0.08	0.03	0.04	0.01	0.04	0.05	0.06
Eu <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd <sup>+3</sup>	0.09	0.10	0.14	0.17	0.21	0.27	0.12	0.14	0.20	0.22	0.25	0.10	0.12	0.17	0.17	0.15	0.20
Tb <sup>+3</sup>	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Dy <sup>+3</sup>	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10
Ho <sup>+3</sup>	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Er <sup>+3</sup>	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02
Yb <sup>+3</sup>	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
Lu <sup>+3</sup>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Sc <sup>+3</sup>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
U <sup>+4</sup>	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y <sup>+3</sup>	0.67	0.62	0.59	0.55	0.53	0.47	0.61	0.60	0.53	0.50	0.50	0.66	0.62	0.59	0.56	0.61	0.54
P <sup>+5</sup>	0.94	0.95	0.98	1.00	0.98	0.98	0.96	0.96	0.99	0.98	0.99	0.98	0.95	0.98	0.99	0.97	0.98
As <sup>+5</sup>	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01
Si <sup>+4</sup>	0.03	0.06	0.04	0.04	0.05	0.03	0.06	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05	0.06	0.05	0.04	0.03	0.04
Катионы	1.99	2.00	2.00	1.99	2.00	1.99	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	1.99	2.00	1.99

Примечание. Gd<sub>sg</sub> – (Nd–Dy)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Yb<sub>sg</sub> – (Ho–Lu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ΣLn – сумма лантаноидов. Точки анализов см. рис. 3. Новообразования: 12, 13 – темно-серые; 14, 15 – серые. Среднее в секторах: 16 – дипирамиды (1–6); 17 – призмы (7–11).



**Рис. 4.** Концентрационные профили редких земель и элементов-примесей в секторах дипирамиды и призмы ксенотима, ранжированные по иттрию.

**Fig. 4.** Composition profiles of rare earths and minor elements in the growth sectors of bipyramidal and prismatic faces of the xenotime crystal. Profiles are ranked by yttrium.

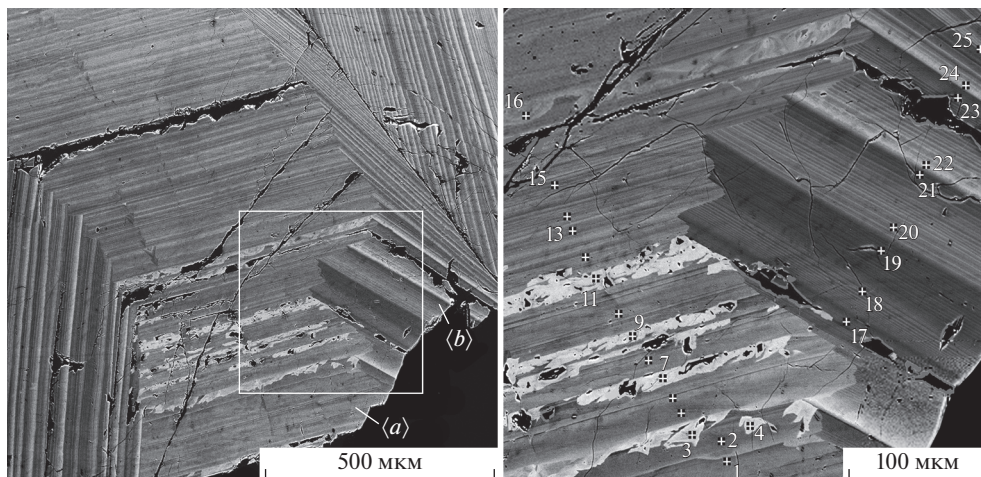
ющий кубоидный облик. Принадлежность к той или иной форме определена по морфологическим признакам и химическому составу. Простым формам исследуемых кристаллов присвоены буквенные обозначения:  $\langle a \rangle$  ромбоэдру  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\langle b \rangle$  ромбоэдру  $\{01\bar{1}1\}$ . Границы, разделяющие сектора, имеют ступенчатую форму.

Первую пару кристаллов представляет флоренсит *Fc4*. Фрагмент кристалла состоит из трех секторов: одного  $\langle a \rangle$  и двух  $\langle b \rangle$  (рис. 5). Секторы  $\langle b \rangle$  имеют однородное ритмичное строение во всем объеме. Зоны роста сложены одним или двумя минеральными видами – флоренситом-(Ce) и флоренситом-(Nd) (табл. 3, ан. 17, 19, 21, 22, 24). Некоторые зоны осложнены зональностью более высокого порядка и состоят из 10–20 подзон.

Сектор  $\langle a \rangle$  по строению и составу зон он подразделяется на две части – внутреннюю и внешнюю. Внутренняя половина сектора состоит из зон шириной 10–20 мкм. Слоистость в них едва различима, не всегда видны границы зон. Зоны сложены тремя минеральными видами: в начале флоренситом-(Ce) и флоренситом-(Nd), в конце флоренситом-(Sm) (табл. 3, ан. 5, 1, 8, 10, 6). Толщина слоев одного минерального вида не превышает 2–5 мкм.

Зоны во внутренней части сектора  $\langle a \rangle$  содержат включения трех видов флоренсита с максимумами Ce, Nd и Sm. Все включения имеют одинаковый белый фототон и поэтому определить их принадлежность к какому-то виду можно только по данным анализов. Форма включений неправильная, контуры угловатые. Сумма примесей CaO и SrO во включениях составляет 1–2.8% (табл. 3, ан. 3, 4, 7, 9, 11), что в половину меньше, чем во вмещающей слоистой матрице, сложенной флоренситом-(Sm) (ан. 6). Состав включений флоренсита-(Ce) неотличим от слоев аналогичного состава (ан. 16). Мощност пачки зон с включениями составляет 300 мкм. Детально зоны с включениями рассматривались в предыдущих публикациях, где они назывались блоками из-за их угловатой формы (Репина и др., 2014).





**Рис. 5.** Секториальность и ритмичная зональность во внутреннем поясе кристалла флоренсита 4 (справа) и детализация участка с профилями микрозондовых анализов (слева). Пачка зон в секторе  $\langle a \rangle$  содержит хлопьевидные включения флоренсита-(Ce), -(Nd) и -(Sm). Граница между секторами  $\langle a \rangle$  и  $\langle b \rangle$  ступенчатая, образованная по типу индукционной. Зоны роста в секторе  $\langle b \rangle$  имеют многоуровневое строение. В правом верхнем углу двойниковая плоскость срастания кристаллов.

**Fig. 5.** Sectoriality and rhythmic zoning in the inner florencite crystal part 4 (on the right) and detailing the section with microprobe profiles (on the left).

Внешняя часть сектора  $\langle a \rangle$  имеет тонкозональное строение с шириной зон около 5 мкм. Здесь четче проявлена ритмичность, но рисунок остается менее контрастным по сравнению с боковыми секторами. Ростовые зоны в этой части состоят преимущественно из двух минеральных видов с Ce и Nd максимумами (табл. 3, ан. 12–15). Концентрация компонентов  $La_K$  в зонах сектора  $\langle a \rangle$  ниже, чем в зонах сектора  $\langle b \rangle$ , что является причиной низкой контрастности электронного изображения.

**Кристаллы флоренсита 1 и 2** рассечены продольными срезами, не затронувшими их центральных зон. Строение индивидов настолько разное, что было бы неправильно представить только один из них. Микрозондовое профилирование выполнено в центре и на краю индивидов. Профили охватывают по 10–30 зон подряд, в каждой зоне сделано по два-три точечных замера.

**Флоренсит 2** сложен двумя ромбоэдрами. Внутреннюю часть кристалла занимает ромбоэдр  $\langle a \rangle$ , внешнюю – ромбоэдр  $\langle b \rangle$ . Второй ромбоэдр, появившись в виде крошечной грани, впоследствии полностью поглотил раннюю форму. При изучении индивида *Fc2* было получено порядка 50 анализов, но из-за сходства с составами кристаллов *Fc4* и *Fc3* их результаты здесь не приводятся.

Внутренние зоны ромбоэдра  $\langle a \rangle$  образованы двумя или тремя минеральными видами флоренсита с максимумами Ce, Nd и Sm. Внешние зоны ромбоэдра  $\langle a \rangle$  состоят только из флоренсита-(Ce). От центра к краю сектора  $\langle a \rangle$  концентрация редких земель  $La_K$  увеличивается в среднем от 13.8 до 19.2 мас. %, концентрация редких земель  $Sm_K$  снижается с 16.5 до 9.1 мас. %.

Сектор  $\langle b \rangle$  имеет тонкую контрастную зональность с последовательным уменьшением к поверхности ширины зон с 20 до 1 мкм. Зоны сложены только флоренситом-(Ce). В секторе  $\langle b \rangle$  по направлению к поверхности индивида концентрация редких зе-

Таблица 3. Химический состав секторов (a) и (b) кристалла флоренцита 4 (мас. %) / Table 3. Chemical composition of growth sectors (a) and (b) of the crystal of florencite 4 (wt %)

Сектор	(a)																(b)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	сред- нее	17	18	19	20	21	22	23	24	25	сред- нее					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	1.21	7.06	9.24	2.80	0.21	0.75	0.47	0.55	1.49	0.31	1.54	1.25	2.87	2.46	5.85	2.70	2.73	4.71	3.24	6.64	2.50	9.63	4.84	9.36	7.41	5.67					
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.02	6.34	15.72	15.87	10.64	2.39	4.42	4.99	2.69	7.22	2.16	7.52	5.79	10.55	8.84	14.08	7.40	8.73	13.31	10.31	14.21	10.14	15.53	12.35	15.52	14.39	12.72					
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14	1.41	1.51	0.76	1.02	0.94	1.27	1.65	0.35	1.39	0.93	1.55	0.49	1.42	1.60	1.34	1.17	0.50	1.52	1.27	0.85	1.73	0.75	0.68	1.08	1.42	1.09					
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.71	10.67	5.28	3.77	8.85	8.84	10.77	11.65	10.14	11.14	9.53	10.09	10.66	8.18	9.07	5.96	9.08	7.98	6.62	7.09	5.03	8.04	3.07	5.97	2.90	4.75	5.72					
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.41	5.04	0.51	0.56	2.38	11.07	11.31	5.63	11.31	4.16	13.38	5.11	5.69	2.39	3.16	0.83	5.62	3.92	1.12	2.21	0.85	2.55	0.00	0.86	0.00	0.31	1.31					
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.60	0.52	0.11	0.21	0.40	0.00	0.21	0.00	0.00	0.24	0.00	0.14	0.29	0.09	0.00	0.16	0.02	0.16	0.00	0.00	0.80	0.36	0.00	0.22	0.04	0.18					
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20	0.60	0.35	0.46	0.00	2.15	1.59	1.09	1.45	0.85	1.41	0.91	1.15	0.28	0.35	0.00	0.89	0.60	0.16	0.32	0.15	0.52	0.70	0.41	0.43	0.36	0.41					
CaO	1.00	0.77	0.11	0.09	0.61	0.78	0.26	0.68	0.52	0.83	0.51	0.87	0.89	0.76	0.93	0.34	0.62	1.33	0.72	1.26	0.60	1.17	0.24	1.04	0.09	0.49	0.77					
SiO	2.68	2.85	1.20	0.95	2.82	3.23	1.48	2.85	2.27	2.41	1.63	2.01	2.58	2.64	2.50	1.67	2.24	2.73	2.03	3.35	2.32	3.20	1.04	3.03	1.20	1.49	2.27					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.86	29.88	29.68	29.41	31.84	30.41	29.06	30.01	30.47	30.66	29.07	29.99	30.89	29.96	29.98	30.20	30.09	30.60	30.35	30.52	30.52	29.20	29.68	29.97	29.05	30.70	30.07					
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.86	24.55	24.17	24.21	24.80	24.39	25.92	25.20	25.54	25.54	24.74	24.83	25.79	24.87	25.30	25.18	24.99	24.96	25.67	24.43	24.40	24.61	23.69	24.57	23.76	25.06	24.57					
SO <sub>3</sub>	2.23	2.65	0.87	0.45	2.79	2.89	0.70	2.52	1.30	2.37	1.07	1.87	2.60	2.73	2.56	1.56	1.95	2.70	1.78	3.41	1.94	3.08	0.88	2.73	0.84	1.62	2.11					
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.42	0.48	1.64	2.97	1.03	0.00	0.19	0.51	0.16	0.31	0.29	0.63	0.01	0.53	0.41	0.78	0.65	0.12	0.59	0.59	1.28	0.63	3.71	0.85	2.93	1.56	1.36					
SiO <sub>2</sub>	0.51	0.39	0.48	0.58	0.77	0.42	0.51	0.25	0.44	0.11	0.46	0.48	0.33	0.33	0.32	0.52	0.43	0.76	0.48	0.29	0.32	0.39	0.75	0.53	0.72	0.39	0.51					
Сумма	86.68	86.84	89.10	89.43	90.56	88.12	88.23	87.71	87.19	88.48	86.13	87.40	88.26	87.80	87.57	88.31	87.99	87.68	89.22	88.29	89.11	88.56	90.03	87.83	88.10	89.99	88.76					
La <sub>sg</sub>	5.50	8.96	24.29	25.87	14.46	3.54	6.44	7.11	3.59	10.10	3.40	10.61	7.53	14.84	12.90	21.27	11.28	11.96	19.54	14.82	21.70	14.37	25.91	17.87	25.96	23.22	19.48					
Sm <sub>sg</sub>	19.62	16.31	6.66	4.90	11.44	22.46	23.67	18.58	22.90	16.15	24.96	16.11	17.64	11.14	12.67	6.79	15.75	12.52	8.06	9.62	6.03	11.91	4.13	7.24	3.55	5.46	7.61					
ΣCa+Sr	3.68	3.62	1.31	1.04	3.43	4.01	1.74	3.53	2.79	3.24	2.14	2.88	3.47	3.40	3.43	2.01	2.86	4.06	2.75	4.61	2.92	4.37	1.28	4.07	1.29	1.98	3.04					
La <sup>+3</sup>	0.01	0.04	0.22	0.29	0.08	0.01	0.02	0.01	0.02	0.05	0.01	0.05	0.04	0.09	0.08	0.18	0.08	0.14	0.10	0.10	0.20	0.08	0.30	0.15	0.30	0.23	0.18					
Ce <sup>+3</sup>	0.12	0.20	0.49	0.50	0.31	0.07	0.14	0.15	0.08	0.22	0.07	0.23	0.17	0.32	0.27	0.44	0.24	0.26	0.41	0.31	0.43	0.31	0.48	0.38	0.49	0.44	0.39					
Pr <sup>+3</sup>	0.04	0.04	0.05	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.01	0.04	0.03	0.05	0.01	0.04	0.05	0.04	0.04	0.02	0.05	0.04	0.03	0.05	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03					
Nd <sup>+3</sup>	0.32	0.32	0.16	0.12	0.25	0.26	0.33	0.35	0.31	0.33	0.30	0.31	0.31	0.24	0.27	0.18	0.27	0.24	0.20	0.21	0.15	0.24	0.09	0.18	0.09	0.14	0.17					
Sm <sup>+3</sup>	0.22	0.15	0.02	0.02	0.07	0.32	0.34	0.16	0.33	0.12	0.40	0.15	0.16	0.07	0.09	0.02	0.17	0.11	0.03	0.06	0.02	0.07	0.00	0.02	0.00	0.01	0.04					
Eu <sup>+3</sup>	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00					
Gd <sup>+3</sup>	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.06	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01					
Ca <sup>+2</sup>	0.09	0.07	0.01	0.01	0.05	0.07	0.02	0.06	0.05	0.07	0.05	0.08	0.08	0.07	0.08	0.03	0.06	0.12	0.06	0.11	0.05	0.11	0.02	0.09	0.01	0.04	0.07					
Sr <sup>+2</sup>	0.13	0.14	0.06	0.05	0.13	0.16	0.07	0.14	0.11	0.12	0.08	0.10	0.12	0.13	0.12	0.08	0.11	0.13	0.10	0.16	0.11	0.16	0.05	0.15	0.06	0.07	0.11					
Al <sup>+3</sup>	2.98	2.98	3.01	2.99	3.02	2.99	2.96	2.97	3.05	3.00	3.01	2.99	3.00	2.96	2.96	3.01	2.99	2.98	2.97	2.96	3.01	2.91	2.98	2.94	2.97	3.01	2.97					
P <sup>+5</sup>	1.78	1.76	1.76	1.77	1.69	1.72	1.90	1.79	1.84	1.80	1.84	1.78	1.80	1.76	1.79	1.80	1.79	1.74	1.81	1.70	1.73	1.69	1.71	1.73	1.75	1.76	1.74					
S <sup>+6</sup>	0.20	0.24	0.08	0.04	0.24	0.26	0.06	0.23	0.12	0.21	0.10	0.17	0.23	0.25	0.23	0.14	0.18	0.24	0.16	0.30	0.17	0.28	0.08	0.24	0.08	0.14	0.19					
As <sup>+5</sup>	0.02	0.02	0.07	0.13	0.04	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.03	0.06	0.03	0.17	0.04	0.13	0.07	0.06					
Si <sup>+4</sup>	0.04	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04	0.04	0.02	0.04	0.01	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.06	0.04	0.06	0.03	0.04				

Формульные коэффициенты в расчете на 6 катионов

Примечание. Положение точек анализов см. рис. 5. 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>. Включения кристаллитов – ан. 3, 4, 7, 9, 11.

мель  $La_k$  увеличивается от 21.6 мас. % в основании до 25.4 мас. % во внешнем поясе, вместе с тем содержание редких земель  $Sm_k$  уменьшается от 16.46 до 6.67 мас. %.

*Флоренсит 1* представляет собой двойник прорастания. Границы срастания ромбоэдра прослеживаются от углов вытянутого треугольника в центре к поверхности кристалла. Зоны в треугольнике выглядят как одна форма, но с учетом окраски зон и ступенчатых границ между секторами зоны треугольника образованы двумя разными ромбоэдрами. Внутри двойникового сростка лучше развита форма  $\langle a \rangle$ , во внешнем поясе форма  $\langle b \rangle$ .

Между двумя формами наблюдается крошечный погребенный сектор  $\langle c \rangle$  длиной не более 0.4 мм (рис. 6, в). Свое развитие он начал на ребре ромбоэдра  $\langle a \rangle$ , затем грань справа от него была перекрыта гранью ромбоэдра  $\langle b \rangle$ . Эту закономерность можно наблюдать по схождению трех форм в правом углу сектора  $\langle c \rangle$ . Погребенный сектор состоит из 15 ростовых зон, имеющих многоуровневое строение. Ширина двух из них составляет 100 и 57 мкм, всех остальных — 10–15 мкм.

Зоны двойникового сростка сложены флоренситом-(Ce) и флоренситом-(Nd). В разных секторах зоны имеют почти одинаковую цветовую тональность и воспринимаются как пирамиды одной формы (рис. 6, а). Сравнение секторов проведено двумя способами: 1) путем определения среднего химического состава секторов, 2) путем определения среднего состава одноименной зоны роста в пирамидах трех ромбоэдров  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$ ,  $\langle c \rangle$ . Все три сравниваемых участка находятся в одном поясе кристалла. Чтобы не перегружать электронные снимки, профили на них не показаны.

Первый способ сравнения секторов показал, что в секторе  $\langle a \rangle$  в среднем на 3 мас. % больше редких земель  $Sm_k$ ; настолько же увеличена концентрация редких земель  $La_k$  в ромбоэдре  $\langle b \rangle$ , в большей степени за счет  $La_2O_3$  (табл. 4). Одновременно с увеличением содержания La увеличено содержание As. Сумма примесей CaO и SrO в обоих секторах примерно одинаковая и составляет около 3 мас. %.

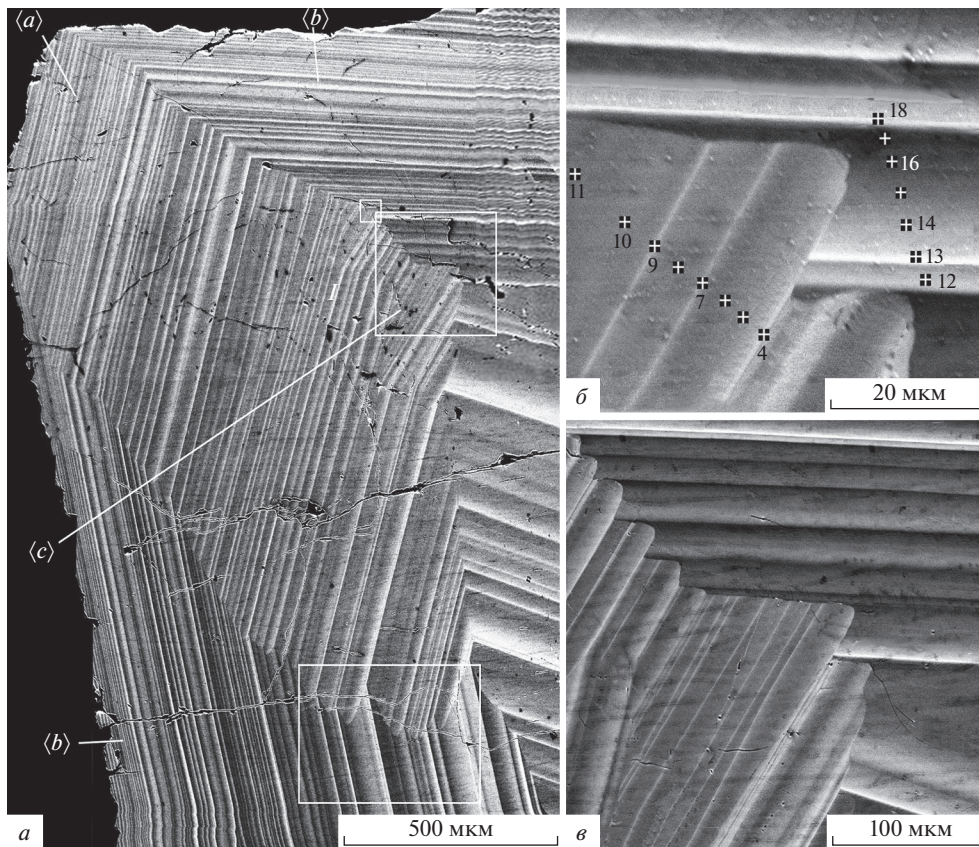
В секторе  $\langle c \rangle$  содержание редких земель  $Sm_k$  в 1.5–2 раза выше, чем в окружающих формах. Соотношения содержаний лантаноидов хорошо демонстрируют различия в составах ромбоэдров:  $Ce > Nd \supset La$  в секторе  $\langle a \rangle$ ,  $Ce > La \supset Nd$  в секторе  $\langle b \rangle$ ,  $Ce > Nd \gg La$  в секторе  $\langle c \rangle$ . Эти данные подтверждают графики концентраций элементов и комплексов (рис. 7).

Второй способ сравнения секторов. Выбранная для анализа одноименная зона показана на изображении короткой белой линией в секторе  $\langle a \rangle$  и маленькой рамкой в секторах  $\langle c \rangle$ ,  $\langle b \rangle$  (рис. 6). Ширина исследуемой зоны в разных секторах составляет:  $\langle a \rangle$  26,  $\langle b \rangle$  20,  $\langle c \rangle$  50 мкм. В зонах секторов  $\langle a \rangle$  и  $\langle b \rangle$  изоморфные комплексы  $La_k$  и  $Sm_k$  однонаправленно, поэтому для характеристики зон достаточно двух-трех анализов: на границах зон и в промежутке между ними. Для многоуровневой зоны сектора  $\langle c \rangle$  данных потребовалось значительно больше.

В секторе  $\langle a \rangle$  зона сложена двумя минеральными видами — флоренситом-(Ce) и флоренситом-(Nd) (табл. 4, ан. 1–3). В секторе  $\langle b \rangle$  зона представлена только флоренситом-(Ce) (табл. 4, ан. 12–18).

В секторе  $\langle c \rangle$  зона состоит из четырех подзон более высокого порядка. Снизу вверх ширина подзон составляет 10, 7, 20 и 10 мкм (рис. 6, б). Каждая подзона сложена двумя минеральными видами — флоренситом-(Ce) и флоренситом-(Nd). Общий состав зоны отличается повышенным содержанием редких земель  $Sm_k$  (табл. 4, ан. 4–11).

Монотонные серые подзоны разделены тонкими белыми полосами шириной 1–2 мкм, Несмотря на внешнее сходство, тонкие белые прослои имеют разный состав. Первая белая полоса, с которой начинается зона, образована флоренситом-(Ce), две другие — флоренситом-(Nd) (табл. 4, ан. 4, 7, 9). Если первая из них аналогична многим другим слоям в основаниях зон, то двум другим аналогов нет, так как они маркируют подзоны сверху. В их составе редкие земли  $Sm_{sg}$  (>16.8 мас. %) значительно преобладают над редкими землями  $La_{sg}$  (<10.2 мас. %), а концентрации примесей Ca и Sr меняются не-



**Рис. 6.** Участки детальных исследований в секторах и одноименной зоне (белая линия) ромбоэдров  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  кристалла флоренсита 1 (а) и профили изучения относительных скоростей роста граней ромбоэдров  $\langle b \rangle$  и  $\langle c \rangle$  (б, в).

**Fig. 6.** Areas of detailed studies in growth sectors and in the same name zone (white line) of rhombohedral faces  $\langle a \rangle$ ,  $\langle b \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  of crystal of florensite 1 (a) and profiles of the study of relative growth rates of rhombohedral faces  $\langle b \rangle$  and  $\langle c \rangle$  (b, v).

значительно. Молекулярная масса слоев у верхних границ подзон заметно больше, что объясняет их светлую окраску.

Второй способ сравнительного анализа секторов подтвердил существование различий в секторах разных форм. Средние содержания редких земель  $Sm_{sg}$  в одноименной зоне роста разных граней различаются в полтора-два раза (мас. %):  $\langle c \rangle$  12,7,  $\langle a \rangle$  10,3,  $\langle b \rangle$  6,2 (табл. 4, ан. 19–21).

На врезке ниже приведена еще одна многоуровневая зона из сектора  $\langle c \rangle$  – эта зона состоит из девяти подзон (рис. 6, в). Появление грани  $\langle c \rangle$  и ее ускоренный рост могли быть вызваны избытком компонентов  $Sm_k$  на фронте роста кристалла. Лишенные возможности наращивать слои грани  $\langle a \rangle$  и  $\langle b \rangle$  находились в состоянии торможения. В это время плоскость  $\langle c \rangle$  встраивала невостребованные компоненты и стремительно росла, сохраняя пропорции изоморфных комплексов в подзонах и создавая ритмичную зональность более высокого порядка.

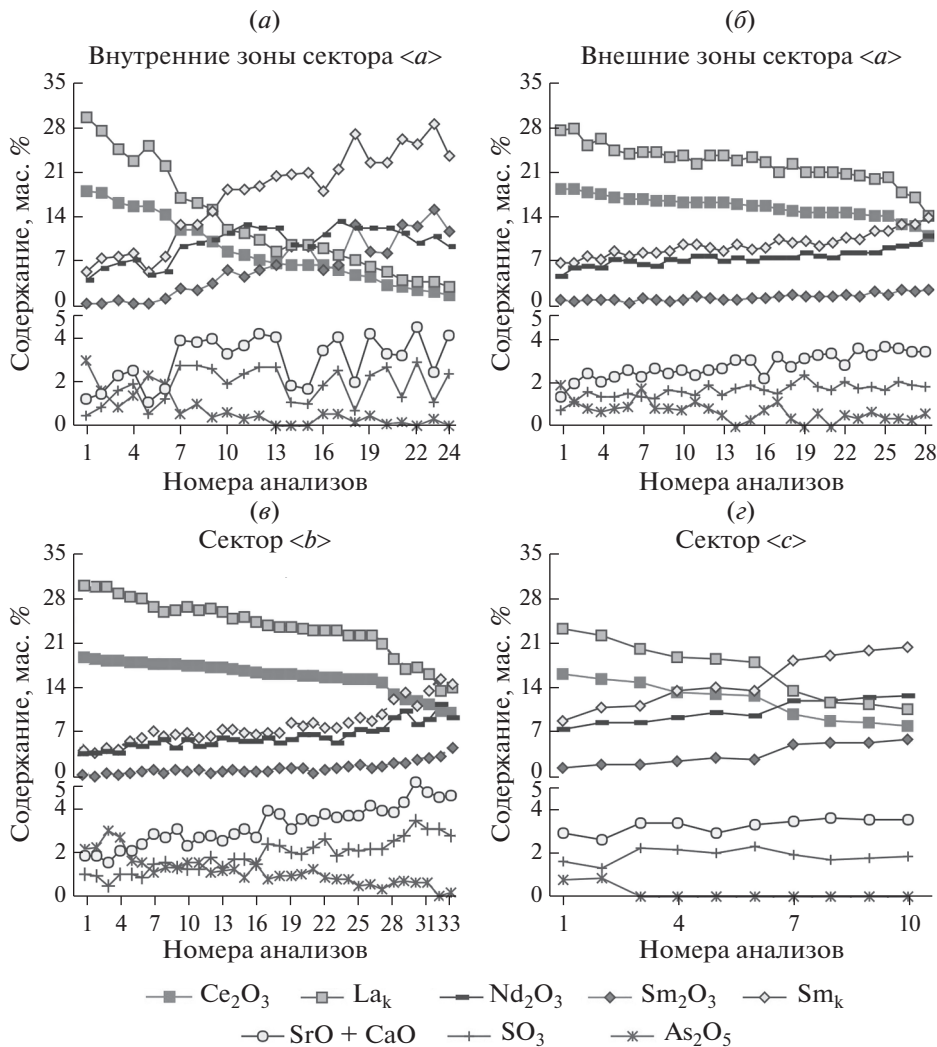
Таблица 4. Химический состав одноименной зоны в секторах ромбоэдров (a), (b) и (c) кристалла флоренсита I (мас. %) / Table 4. Chemical composition of the same name zone in rhombohedra sectors (a), (b) and (c) of the crystal of florencite I (wt %)

Сектор	(a)			(c)			(b)						(a)	(c)	(b)							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Анализ	4.74	3.76	1.79	4.49	4.35	3.25	1.32	1.77	1.46	3.44	3.14	7.49	8.82	7.41	5.72	3.71	4.52	6.38	3.43	2.90	2.90	6.29
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.96	12.34	9.45	13.21	13.94	12.59	7.58	8.42	7.24	11.59	11.04	15.57	15.73	16.17	14.65	12.97	12.85	15.20	12.25	10.70	10.70	14.73
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.66	1.36	0.96	1.69	1.80	1.32	1.34	1.49	1.13	1.66	1.42	1.41	0.52	1.10	1.32	1.49	0.98	1.71	1.33	1.48	1.48	1.22
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.51	7.29	10.57	7.43	6.48	7.27	10.55	10.18	10.70	8.29	8.30	4.21	3.15	3.98	5.52	6.44	6.20	5.08	8.12	8.65	8.65	4.94
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	2.08	2.21	1.51	1.12	1.47	4.76	4.30	4.53	2.32	2.32	0.58	0.20	0.48	0.95	1.39	1.43	0.79	1.70	2.77	2.77	0.83
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.24	0.00	0.32	0.00	0.11	0.44	0.00	0.56	0.43	0.00	0.00	0.04	0.31	0.00	0.14	0.00	0.00	0.09	0.23	0.23	0.07
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.59	0.23	0.19	0.02	0.69	1.06	1.19	1.25	1.01	1.07	0.57	0.24	0.42	0.52	0.54	0.05	0.00	0.36	0.81	0.81	0.33
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.87	1.01	0.60	0.50	0.77	0.73	0.99	0.84	0.71	0.89	0.41	0.26	0.44	0.73	0.99	0.87	0.44	0.80	0.75	0.75	0.59
CaO	1.48	2.02	1.98	1.68	2.05	2.11	2.48	2.05	2.24	2.29	1.99	1.68	1.59	1.56	2.34	2.53	2.59	1.59	1.83	2.11	2.11	1.98
SiO <sub>2</sub>	29.31	30.75	30.54	29.56	29.51	30.62	29.47	30.45	29.94	29.96	30.46	29.30	30.36	29.77	30.23	30.04	30.40	29.14	30.20	30.00	30.00	29.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.95	25.11	25.78	24.81	25.53	25.88	25.61	26.00	26.83	25.57	25.15	25.37	25.08	24.95	25.24	25.85	25.11	25.36	25.28	25.67	25.67	25.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.36	1.84	1.81	1.25	1.61	2.18	1.70	1.89	1.75	2.19	2.31	0.89	0.97	1.25	1.89	2.17	1.85	1.27	1.67	1.86	1.86	1.47
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	0.67	0.63	0.81	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.56	2.68	1.49	1.15	0.34	0.23	1.55	0.73	0.20	0.20	1.29
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.74	0.37	0.28	0.72	0.37	0.39	0.44	0.17	0.56	0.58	0.42	0.42	0.53	0.51	0.28	0.29	0.28	0.71	0.46	0.46	0.46	0.43
SiO <sub>2</sub>	88.23	89.29	87.24	88.27	88.03	88.65	87.48	88.90	89.03	89.87	88.51	89.46	90.17	89.84	90.54	88.89	87.36	89.22	88.25	88.59	88.59	89.35
Сумма	21.36	17.46	12.20	19.39	20.09	17.16	10.24	11.68	9.83	16.69	17.85	24.47	25.07	24.68	21.69	18.17	18.35	23.29	17.01	15.37	15.37	22.25
La <sup>sg</sup>	7.64	10.20	13.01	9.45	7.62	9.54	16.81	15.67	17.04	11.88	13.40	5.36	3.63	5.19	6.99	8.51	7.68	5.87	10.28	12.68	12.68	6.18
Sm <sup>sg</sup>	1.99	2.89	2.99	2.28	2.55	2.88	3.21	3.04	3.08	3.00	3.30	2.09	1.85	2.00	3.07	3.52	3.46	2.03	2.62	2.92	2.92	2.57
ΣCa+Sr																						
La <sup>+3</sup>	0.15	0.11	0.06	0.14	0.14	0.10	0.04	0.05	0.04	0.11	0.10	0.24	0.27	0.23	0.17	0.11	0.14	0.20	0.11	0.09	0.09	0.19
Ce <sup>+3</sup>	0.47	0.37	0.29	0.41	0.43	0.38	0.24	0.26	0.22	0.35	0.34	0.49	0.48	0.50	0.44	0.39	0.40	0.47	0.38	0.33	0.33	0.45
Pr <sup>+3</sup>	0.05	0.04	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04
Nd <sup>+3</sup>	0.20	0.22	0.32	0.23	0.20	0.22	0.32	0.30	0.32	0.25	0.25	0.13	0.09	0.12	0.16	0.19	0.19	0.15	0.25	0.26	0.26	0.15
Sm <sup>+3</sup>	0.02	0.06	0.06	0.04	0.03	0.04	0.14	0.12	0.13	0.06	0.07	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04	0.02	0.05	0.08	0.08	0.02
Eu <sup>+3</sup>	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Gd <sup>+3</sup>	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01
Ca <sup>+2</sup>	0.05	0.08	0.09	0.05	0.05	0.07	0.07	0.09	0.07	0.06	0.08	0.04	0.02	0.04	0.06	0.09	0.08	0.04	0.07	0.07	0.07	0.05
Sr <sup>+2</sup>	0.07	0.10	0.10	0.08	0.10	0.10	0.12	0.10	0.11	0.11	0.10	0.08	0.08	0.08	0.11	0.12	0.13	0.08	0.09	0.10	0.10	0.10
Al <sup>+3</sup>	2.95	3.01	3.01	2.97	2.95	2.99	2.95	2.99	2.93	2.93	2.99	2.94	3.00	2.96	2.95	2.94	3.01	2.91	2.99	2.96	2.96	2.96
P <sup>+5</sup>	1.80	1.76	1.83	1.79	1.83	1.81	1.84	1.83	1.89	1.80	1.77	1.83	1.78	1.78	1.77	1.82	1.79	1.82	1.80	1.82	1.80	1.80
S <sup>+6</sup>	0.12	0.16	0.16	0.11	0.15	0.19	0.15	0.17	0.16	0.19	0.21	0.08	0.09	0.11	0.17	0.19	0.17	0.12	0.15	0.17	0.17	0.13
As <sup>+5</sup>	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.12	0.07	0.05	0.01	0.01	0.07	0.03	0.01	0.01	0.06
Si <sup>+4</sup>	0.06	0.03	0.02	0.06	0.03	0.03	0.04	0.01	0.05	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03

Формульные коэффициенты в расчете на 6 катионов

Примечание. La<sup>sg</sup> – (La–Pr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sm<sup>sg</sup> – (Nd–Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 19–21 – средние содержания. Положение точек анализа см. рис. 6, б.

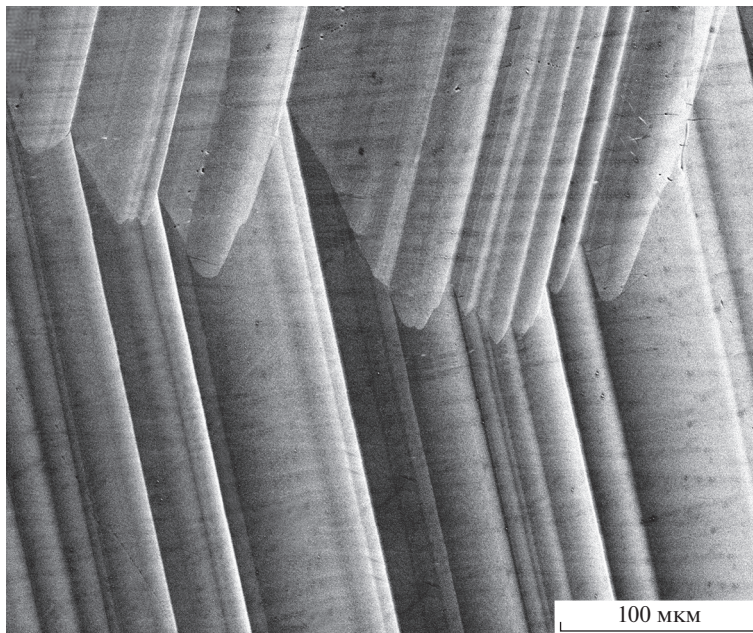




**Рис. 7.** Концентрационные профили редких земель и элементов-примесей в секторах ромбоэдров *(a)*, *(b)*, *(c)* кристалла флоренсита, ранжированные по церию.

**Fig. 7.** Composition profiles of rare earths and minor elements in the growth sectors of rhombohedral faces of the florencite crystal. Profiles are ranked by cerium.

Вначале грань *(c)* росла медленно, но как только плоскость справа стала покрываться слоями грани *(b)*, она резко ускорила свой рост и вскоре исчезла из огранки. Такое поведение граней могло быть вызвано изменением пропорции изоморфных смесей в кристаллизационной среде – уменьшением доли лантаноидов  $\text{Sm}_k$  и увеличением доли лантаноидов  $\text{La}_k$ . Исчезновение формы из огранки кристалла можно считать условной границей, после которой концентрация компонентов  $\text{Sm}_k$  в ростовой среде резко уменьшилась. Вслед за этим все грани флоренсита стали иметь преимущественно цериевый состав.



**Рис. 8.** Ступенчатая граница срастания секторов граней ромбоэдров  $\langle a \rangle$  и  $\langle b \rangle$  в кристалле флоренсита *I*. Каждый выступ, ограниченный одной зоной, наглядно демонстрирует изменение скоростей роста граней с инверсией скоростей на вершине изгиба. Положение фрагмента см. рис. 6.

**Fig. 8.** The stepped boundary of the joint of growth sectors of rhombohedral faces  $\langle a \rangle$  and  $\langle b \rangle$  in the crystal of florensite *I*.

На этом участке кристалла можно наблюдать два типа зональности по распределению примесей Ca и Sr (рис. 6, б). Зональность первого типа в зонах сектора  $\langle b \rangle$  имеет симметрию конуса, при которой концентрации примесей меняются направленно от одной границы к другой. Зональность второго типа в зонах сектора  $\langle c \rangle$  имеет симметрию цилиндра. В этом случае содержания примесей остаются неизменными и подзоны не меняют фототон. Верхние участки зон грани  $\langle b \rangle$  и многоуровневые подзоны  $\langle c \rangle$  кристаллизовались одновременно, встраивая в свои плоскости примерно одинаковое количество примесей CaO и SrO (2.5–3.5 мас. %). Одна из граней при этом продолжала быстрый рост, а другая увеличивала объем крайне медленно, почти на пределе торможения.

**Вариации состава в секторах и зонах флоренсита.** Как показал сравнительный анализ, разные формы ромбоэдров флоренсита имеют различный состав лантаноидов. Причиной широкой вариативности является неограниченный изоморфизм в семействе лантаноидов, обусловленный эффектом “лантаноидного сжатия”. Каждый элемент семейства в зависимости от состава гидротермальных растворов и адсорбционных свойств граней склонен селективно накапливаться в определенных слоях ростовых зон кристаллов флоренсита и занимать в них доминирующее положение. Одновременно с изменением концентрации элементов цериевой группы меняется состав примесей As, Ca и Sr, но из-за низких содержаний их вариации в разных формах ромбоэдров менее заметны.

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РОСТА ГРАНЕЙ

Механизмы возникновения секториальности трактуются по-разному, но большинство исследователей рассматривают либо различия в скоростях роста граней, либо различия в избирательной адсорбции поверхностей, либо то и другое вместе. Известны две основных группы механизмов появления секториальности, в которых скорости роста граней играют немаловажную роль.

Первая группа не требует селективной адсорбции компонентов при встраивании в кристалл. Наиболее известна диффузионная гипотеза (Штукенберг, 2009). Грани, растущие с разной скоростью, формируют различные градиенты концентраций компонентов в диффузионном пограничном слое, обеспечивая различные коэффициенты распределения компонентов для этих граней. Другая кинетическая гипотеза рассматривается в работе (Таусон, 2005). Так как коэффициент распределения зависит от скорости роста, то вследствие различия скоростей и соответственно кинетических коэффициентов возможен разный захват компонентов разными гранями.

Наиболее известна вторая группа механизмов, согласно которой секториальность возникает за счет избирательной адсорбции компонентов на разных гранях кристалла (Леммлейн, 1973). Оба механизма воспроизводились и детально исследовались в лабораторных ростовых системах. В природных кристаллах механизмы образования зональности и секториальности до сих пор остаются слабо изученными. В этом отношении индивиды с осцилляционной зональностью являются подходящими объектами для изучения механизмов роста граней.

В теории роста кристаллов используются понятия о линейной и объемной скоростях кристаллизации. Линейная скорость кристаллизации — есть скорость перемещения грани кристалла на определенное расстояние за единицу времени. Минимальным расстоянием, на которое перемещается грань, является ширина зоны роста грани.

Объемная скорость кристаллизации обычно применяется при расчете количества (объема) вещества, выделяющегося в виде кристаллов в единицу времени. Данное положение использовано нами применительно к отдельно взятой грани. В нашем случае объемная скорость кристаллизации — это скорость, с которой грань кристалла наращивала объем за единицу времени. Таким объемом в ритмичнозональных кристаллах является объем отдельно взятой ростовой зоны.

Все грани одного пояса кристалла росли в одном временном интервале, поэтому учитывать время при определении относительных скоростей нет необходимости. Измерения относительных скоростей проводились методом сравнения параметров одноименных зон роста разных граней: длины, ширины, толщины самих зон и их разноокрашенных слоев, угла наклона границы между отдельными слоями зон. Для обозначения относительных скоростей применяются качественные характеристики, такие как быстрый или медленный рост граней, торможение и ряд других.

**Флоренсит.** Секторы роста разных граней в кристаллах флоренсита разделены границами, имеющими ступенчатую форму — каждый выступ границы соответствует одной зоне. По обе стороны от границы контактирующие слои имеют разный фототон. Для одной грани форма границ является выпуклой, для другой — вогнутой. Изогнутую форму границы образуют два крыла и пологая перемычка. Каждый элемент формы характеризует относительное изменение площади грани. Согласно закону Браве, ускоренный рост грани приводит к сокращению площади — в этом случае боковые ограничители зоны будут наклонены в сторону вектора роста грани. При медленном росте грань, наоборот, будет увеличивать площадь, а ее боковые границы будут направлены в противоположные стороны от вектора роста. Наклон границы одновременно характеризует темпы роста двух разных граней: быстрый рост одной грани и медленный другой.

В кристаллах флоренсита относительную объемную скорость роста граней определить сложно, поэтому ограничимся только лишь определением относительной линейной скорости роста граней в одноименной зоне индивида *Fc1*.

Граница между секторами ромбоэдров  $\langle b \rangle$  и  $\langle c \rangle$  в пределах одной зоны имеет форму крутого изгиба (рис. 6, б). Грань  $\langle b \rangle$  первые  $\frac{3}{4}$  зоны (нижнее крыло) росла быстро и с постоянной скоростью, остальную четверть (верхнее крыло) грань перемещалась медленно, в конце зоны она находилась в состоянии торможения. Изгиб границы (ан. 16) фиксирует резкое снижение скорости грани. Темноокрашенные слои на участке торможения плоскости отличаются повышенными содержаниями редких земель  $Sm_{sg}$  (8–8.5 мас. %) и суммы примесей CaO и SrO (3.5 мас. %) (табл. 4, ан. 16, 17).

Грань  $\langle c \rangle$  в начале зоны росла крайне медленно и практически не наращивала объем, о чем свидетельствует нижнее крыло, контролирующее 3–4% от всей ширины зоны. На участке верхнего крыла, охватывающего более 96% ширины зоны, грань росла быстро.

Из двух сопряженных плоскостей первой начинала активно расти грань, ориентированная на аккумуляцию компонентов  $La_k$  (табл. 4, ан. 12–17). Парная с ней грань, отдающая предпочтение изоморфным компонентам  $Sm_k$ , росла в этом временном интервале крайне медленно, осаждавая на своей поверхности тончайшие кристаллические слои из тех же компонентов  $La_k$  (табл. 4, ан. 4). По мере роста граней пропорции изоморфных смесей в диффузионном пограничном слое менялись: концентрации компонентов  $La_k$  снижались, а компонентов  $Sm_k$  постепенно накапливались, что подтверждается составами слоев. Изменение доминант изоморфных комплексов в растворе сопровождалось инверсией скоростей роста граней. Медленнорастущая плоскость резко ускоряла рост, наращивая кристаллические слои, состоящие преимущественно из смесей  $Sm_k$ . В это же время быстрорастущая грань резко снижала темп и постепенно переходила в состояние торможения, продолжая отлагать тончайшие слои из смесей  $La_k$ , но с повышенной в них долей компонентов  $Sm_k$ .

Совместная кристаллизация граней характеризуется следующими особенностями. Грани ромбоэдров  $\langle b \rangle$  и  $\langle c \rangle$  начинали формирование зон практически одинаково с отложения на своих поверхностях слоев, существенно обогащенных компонентами  $La_k$ . Однако мощности таких слоев в разных гранях различаются многократно. Верхние слои в зонах обогащены компонентами  $Sm_k$ ; в секторе  $\langle c \rangle$  эти смеси в составе преобладают, в секторе  $\langle b \rangle$  их содержания лишь несколько увеличены относительно нижележащих слоев. Таким образом, одновременно отложенные слои в разных секторах различаются по химическому составу.

Анализ совместно образованных зон роста граней показал, что адсорбционный механизм являлся определяющим при образовании ритмично-зональных кристаллов, тогда как скорости роста граней и градиенты концентраций вещества выступали вспомогательными элементами. Фракционируя REE по граням и зонам роста, кристалл выступал эффективным сепаратором и накапливал в первую очередь те из редкоземельных элементов, к которым структурный тип граней имел наибольшее сродство. От слоя к слою степень связи с поверхностью кристалла снижалась настолько, насколько это возможно. Если в диффузионном слое возникали пересыщения из компонентов, неподходящих для роста существующих граней, то для их использования кристалл мог создать новую форму, типа ромбоэдра  $\langle c \rangle$ . Фракционирование REE кристаллом по зонам роста разных граней привело к появлению в его внутреннем строении осцилляционной и секториальной неоднородности.

**Ксенотим.** В этой же ассоциации редкоземельных фосфатов ксенотим представляет собой минеральную фазу с другой группой редкоземельных элементов и иной формой кристаллов. Зоны роста граней дипирамиды и призмы кристалла ксенотима имеют во многом одинаковое строение, что может свидетельствовать о сходстве адсорбционных

свойств граней. Судя по удлиненной форме кристалла, грани дипирамиды росли в несколько раз быстрее, чем грани призмы. Рассмотрим детально, чем это обусловлено и насколько различаются скорости их роста,

Продольное сечение кристалла ксенотима дает представление о формах и размерах кристалла за пределами среза. Относительная линейная скорость определяется методом сравнения толщины зон роста смежных граней, тогда как относительная объемная скорость является производной двух величин – ширины и длины зон. Третий параметр, необходимый для расчета объема – это ребро между гранью призмы и гранью дипирамиды. Но этот элемент является общим для граней, поэтому в расчетах он не учитывается.

Граница секторов простых форм в кристалле ксенотима на увеличенных изображениях едва различима. Она имеет ровную или слегка волнистую форму, осложненную едва заметными уступами. Для детального изучения границы необходимы крупномасштабные изображения в BSE.

Относительные линейные скорости кристаллизации граней дипирамиды и призмы, определенные по ширине одноименных зон, могут быть выражены соотношением 3–12 : 1. Диапазон чисел слева показывает во сколько раз зоны в секторе дипирамиды шире зон в секторе призмы. Это означает, что линейная скорость роста граней дипирамиды в среднем в 6–7 раз превосходила скорость роста граней призмы.

Сравнение относительных объемных скоростей роста граней дает иной результат. В качестве примера возьмем изученную зону. В плоскости сечения длины зон в секторах дипирамиды и призмы соотносятся как 1 : 6, а их мощности – как 6 : 1. Из этих данных очевидно, что прямоугольная грань призмы кристалла ксенотима имеет в несколько раз большую площадь по сравнению с треугольной гранью дипирамиды. Если же рассчитать объем зон с учетом ширины, то он также будет в полтора-два раза больше в секторе призмы. Следовательно, объемная скорость роста граней призмы была большей, чем у дипирамиды. Времени и вещества на построение граней призмы требовалось много больше и поэтому в линейной скорости роста они отставали от граней дипирамиды.

Рост граней призмы осуществлялся от ребра с дипирамидой и далее к основанию кристалла. К концу роста кристалла ксенотима последние грани призмы становились короче, образуя ступени на предыдущих плоскостях. Эти данные не противоречат известному факту, что зарождение на вершинах и ребрах новых слоев опережает их разрастание по граням

**Кварц.** В левой части препарата наблюдаются поверхности совместного роста кристаллов флоренсита 1 и 4 с кварцем. На контакте двух минералов в кварце образованы вогнутые ступенчатые поверхности (границы); для флоренсита они являются выпуклыми. Граница раздела минералов всегда наклонена в сторону включения, что указывает на его быстрый рост относительно кварца. Поверхности раздела осложнены концентрическими индукционными ступенями, состоящими из пачек зон флоренсита. Высота ступеней составляет 0.1–0.05 мм. Кварц контролировал разрастание граней кристаллов флоренсита, вынуждая их сокращать площади. Компромиссная поверхность между кристаллами в большей степени соответствует форме быстрорастущего индивида.

Ксенотим оставляет в кварце прямоугольные вогнутые ступени, также свидетельствующие о быстром росте граней включения относительно граней кварца.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам проведенных исследований установлено, что изученные редкоземельные фосфаты и вмещающий их кварц связаны единым генетическим процессом. Кварцевая жила мощностью 1.5–2 м была образована в результате многократного



приоткрывания по системам внутренних трещин и последующим их выполнением. В один из таких актов произошло отложение редкоземельных фосфатов, кристаллизовавшихся поочередно в одном временном интервале. Первым на кварцевом основании отлагался ксенотим, вслед за ним после небольшого перерыва – флоренсит. Кварцевые агрегаты росли медленно, поэтому включения большую часть своего роста были покрыты идиоморфными гранями. Окончание кристаллизации флоренсита сопровождалось зарастанием полостей кварцем; в это время оба минерала росли совместно. Идиоморфные поверхности кристалла ксенотима, а также отсутствие между ним и кристаллами флоренсита поверхностей совместного роста свидетельствует о последовательном отложении минералов. Изученный сросток хорошо это подтверждает – ксенотим не обнаруживает следов взаимодействия ни с одним из четырех, окружающих его индивидов флоренсита. Более того, уступы (штриховка) на гранях призмы означают, что кристаллизация ксенотима завершилась еще до того, как его грани покрыли цериевые фосфаты. Гидротермальные изменения поверхности кристалла ксенотима и отсутствие таковых на сопряженных плоскостях кристаллов флоренсита также могут свидетельствовать в пользу последовательного отложения минералов. Неглубокие изменения поверхности ксенотима возможно связаны с началом отложения флоренсита. Ритмичная зональность обоих фосфатов и ряд закономерностей в их строении свидетельствуют о кристаллизации включений в замкнутой системе.

Жильный кварц в начале и в конце отложения фосфатов должен различаться, но визуальных подтверждений этому нет. Установить различия можно по составу флюидных включений в кварце, но это уже задачи другого исследования.

Все редкоземельные элементы, кроме Се и Y, считаются рассеянными элементами. О среднем содержании редких земель в изученных флоренсите и ксенотиме можно судить по данным валовых анализов изученных кристаллов (мас. %): флоренсит –  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  9.38,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  1.54,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  7.61,  $\text{La}_2\text{O}_3$  3.44,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  3.15,  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  0.65,  $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$  26.05; ксенотим –  $\text{Tb}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  38.07,  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  13.98,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.67,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  7.76,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  2.40,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  0.94,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  1.67,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  1.41,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  по 0.2,  $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$  66.90 (распределительная хроматография на бумаге). Зная, что флоренсит встречается в кварцевой жиле в полтора-два раза чаще ксенотима, можно оценить соотношение элементов в системе. В суммарном составе двух минералов заметно преобладает Y, ему уступают Се и далее в порядке уменьшения Gd, Sm и Nd.

Кроме деления редкоземельных элементов на две большие группы известен и тот факт, что лантаноиды в водной среде образуют комплексные соединения, что приводит к тетрадному эффекту (Peppard et al., 1969; Гусев, Гусев, 2011). Тетрадный эффект установлен по нарушению формы спектра содержаний редкоземельных элементов, нормированных на хондрит. Зигзагообразная форма кривой позволяет разделить спектр на 4 подгруппы (тетрады) элементов: La–Ce–Pr–Nd, Pm–Sm–Eu–Gd, Gd–Tb–Dy–Ho и Er–Tm–Yb–Lu. Существование подобных спектров для растворов и горных пород разного генезиса подтверждалось неоднократно. Обнаружение четырех подгрупп редкоземельных элементов не по спектрам, а непосредственно в химическом составе двух минералов является веским доказательством деления семейства лантаноидов на тетрады. При этом фиксируются не только сами тетрады, но и выделяются сложные по составу изоморфные комплексы, образуемые тетрадами. С помощью тетрад можно проследить взаимоотношение комплексов элементов по мере роста кристалла или особенности достижения максимумов содержаний лантаноидов. Тетрады позволяют выделить в строении кристаллов много разных структурных элементов: зональность, слоистость, включения, наличие субструктур и многое другое. Образование тетрад во многом обусловлено различием свойств лантаноидов и разной растворимостью их соединений.

Редкоземельные фосфаты представляют собой твердые растворы сложного состава, в которых равноправными строительными единицами выступают изоморфные комплексы  $La_k$ ,  $Sm_k$ ,  $Gd_k$ ,  $Yb_k$ , где:  $La_k$  —  $(La, Ce, Pr)Al_3(P, As, Si)_2O_8(OH)_6$ ;  $Sm_k$  —  $(Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ca)Al_3(P, S, Si)_2O_8(OH)_6$ ;  $Yb_k$  —  $(Y, Nd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, U)Al_3(P, As, Si)O_4$ ;  $Gd_k$  —  $(Gd, Sm, Eu, Tb, Dy)Al_3(P, Si)O_4$ . Состав одного комплекса может характеризовать один минерал или изоморфный ряд, представляющий десятки минералов. Селективное накопление отдельных элементов в составе комплекса приводит к появлению минерального вида с полным набором только ему присущих свойств.

Один из двух комплексов является для кристалла основным, другой, из-за структурных различий с гранью — вспомогательным. Каждая новая зона кристалла начиналась с кристаллизации комплексов, имеющих наибольшее структурное сродство с гранями. Вместе с основными строительными частицами использовались вспомогательные соединения. По мере наращивания грани содержание первых в диффузионном слое уменьшалось, а вторых прямо пропорционально возрастало. Зона формировалась до тех пор, пока флюид становился недосыщенным. Выравниванием концентраций за счет диффузии запускался механизм образования новой зоны. Все процессы по распределению вещества осуществлялись в пограничном слое, который был единым для всей поверхности кристалла. Зоны роста граней в основании кристалла наращивали большую мощность по сравнению с зонами на конце. Возможно, это связано с тем, что первоначально грани имели относительно небольшие размеры, а растворы были более концентрированными.

В ритмически построенных кристаллах концентрации изоморфных комплексов внутри зон и в объеме минеральных тел меняются последовательно и направленно с образованием прямой и обратной трендовой зональности разных порядков. Смена состава в рамках зон определена как трендовая зональность третьего порядка. В подзонах и более дробных делениях трендовая зональность будет иметь четвертый и более высокие порядки. Макроритмы, наблюдаемые визуально, представляют собой трендовую зональность второго порядка.

Тенденция изменения состава в объеме кристаллов на фоне осцилляционной зональности определяется как трендовая зональность первого порядка. Содержания компонентов от центра к поверхности индивида меняются в следующих пропорциях: в ксенотиме возрастает концентрация элементов  $Gd_k$  за счет уменьшения элементов  $Yb_k$ , во флоренсите растет доля элементов  $La_k$  за счет снижения количества элементов  $Sm_k$ . В ксенотиме при максимумах содержания  $Gd$  всегда повышены содержания  $Sm_2O_3$  (до 4.0–6.1%). То же самое наблюдается во флоренсите, где слои с максимумами содержания  $Sm$  обогащены  $Gd_2O_3$  (до 1.6–2.1%). В ксенотиме количества  $Gd$  и  $Sm$  от центра к поверхности кристалла увеличиваются, а во флоренсите — уменьшаются. Направленное изменение состава лантаноидов в двух последовательно образованных минералах показывает, что в ходе отложения редкоземельных фосфатов возрастала роль легких лантаноидов от элементов  $Yb_k$  и далее к элементам  $Gd_k$ ,  $Sm_k$  и  $La_k$ .

Любая зона осцилляционной зональности строго индивидуальна и ни разу не повторилась: ни по ширине, ни по цветовой тональности, ни по химическому составу на границах зон. Неповторимость зон может быть вызвана множеством причин: непрерывным изменением концентраций изоморфных компонентов и постепенным истощением раствора в замкнутой среде кристаллизации, а также толщиной диффузионного слоя, в которой кристалл осуществлял эффективную сепарацию флюида.

Концентрации элементов на границах зон непостоянны и варьируют в широком диапазоне, поэтому выбрать представительную зону и показать на ее примере особенности строения всех зон невозможно. Ранее проведенные исследования характеризовали только лишь локальные участки кристаллов. Вновь полученные анализы были

сгруппированы по секторам и ранжированы по Y в ксенотиме и по Ce во флоренсите, так как именно с этих элементов начиналось построение зон. Концентрационные профили дали наглядное представление о диапазонах концентраций элементов и комплексов лантаноидов в пределах секторов. Профили отражают существующие зависимости между изоморфными комплексами и отдельными элементами, а также показывают поведение примесей в пределах зон.

Ко всему прочему, графики в схематичной форме демонстрируют внутреннее строение зон: на них можно проследить, как меняются соотношения элементов в определенных слоях зон. На графиках кристаллов флоренсита составы слоев в зонах меняются непрерывно от флоренсита-(Ce) к флоренситу-(Nd) и далее к флоренситу-(Sm). Пик содержания Sm может быть достигнут только после максимума содержания Nd. Форма профилей показывает, что главными антагонистами в изоморфных смесях флоренсита, конкурирующими за доминантное положение, являются Ce и Sm, второстепенными – La и Nd. Любая зона кристалла может найти на графиках свой диапазон концентрации элементов и комплексов лантаноидов.

В центральном поясе всех изученных кристаллов флоренсита и ксенотима зоны содержат включения этих же минералов. В предыдущих работах эти образования были названы блоками. Включения имеют однородное строение, по составу они отличаются от матрицы, но соответствуют некоторым слоям в зонах кристалла-хозяина. В ксенотиме включения обогащены элементами  $Yb_k$  с таким же соотношением, как в слоях из основания зон. Кристаллы флоренсита содержат включения трех типов: чаще отмечаются включения флоренсита-(Sm), много реже – флоренсита-(Nd) и флоренсита-(Ce). Все включения во флоренсите селективно обогащены лантаноидами за счет снижения количества примесей.

Общими закономерностями распределения включений во флоренсите и ксенотиме являются: нахождение в центральном поясе кристаллов, приуроченность к верхней кромке зон, однородное строение, угловатая форма, нередко напоминающая скелетные кристаллы, соответствие по составу кристаллу-хозяину. Перечисленные свойства дают основание предположить, что включения представляют собой хлопьевидный осадок, выпадение которого происходило при изменении физико-химических свойств ростовой среды. Одной из причин выпадения осадка могло послужить изменение кислотного-щелочного баланса, когда одна из подгрупп лантаноидов преимущественно переходила из раствора в твердое состояние. Это предположение косвенно подтверждается значениями водородного показателя осаждения водных ортофосфатов легких лантаноидов:  $PtPO_4 \cdot nH_2O$  при pH 1.5;  $SmPO_4 \cdot nH_2O$  при pH 1.7. Соединения тяжелых лантаноидов, начиная с Gd и Tb, осаждаются в менее кислых растворах с  $pH > 2.5$  (Шахно и др., 1976). Таким образом, минеральное вещество в зонах кристаллов образуется двумя способами – путем послойного отложения и в виде хлопьевидного осадка.

Выше было показано, что строение и составы ранних и поздних зон в кристаллах ксенотима и флоренсита различаются. Основание кристалла ксенотима обогащено элементами  $Yb_k$ , в верхних зонах кристалла увеличена концентрация элементов  $Gd_k$ . В центральных зонах кристаллов флоренсита повышены содержания элементов  $Sm_k$ , на периферии – элементов  $La_k$ . Можно предположить, что зоны с включениями являются своеобразными границами, фиксирующими смену концентраций изоморфных смесей в кристаллах и изменение свойств ростовой среды. Отсутствие зон с включениями в индивидах *Fc1* и *Fc2* объясняется только лишь глубиной их вскрытия.

Все грани кристалла ксенотима росли одновременно, наращивая одну общую зону, опоясывающую кристалл. Анализ границ срастания секторов разных форм показал наличие двух вариантов взаимоотношения граней. В первом варианте одна из граней сильно уступала в линейной скорости роста другой грани, но в объемной скорости она

могла превосходить ее или иметь равные показатели. Такой тип взаимоотношений имеют грани призмы и дипирамиды кристалла ксенотима, состав и строение которых различаются незначительно.

Разные грани кристаллов флоренсита существенно различаются составом лантаноидов, поэтому их плоскости во время роста попеременно меняли темпы роста с быстрого на медленный и наоборот. Разные скорости граней формировали различные градиенты концентраций компонентов в диффузионном слое, что приводило к изменению скоростей роста граней и их ролевых функций.

Изученные кристаллы представляют собой совокупность пирамид (секторов) роста граней, различающихся основным составом и концентрацией примесей. Так, сравнительный анализ химического состава секторов и одноименных зон ксенотима показал, что сумма редких земель в секторе призмы выше на 5.4 мас. % по сравнению с сектором дипирамиды. Разные формы ромбоэдров флоренсита различаются концентрациями изоморфных элементов  $La_k$  и  $Sm_k$ , и соответственно примесей As, Sg и Ca.

Гидротермальные изменения на гранях кристалла ксенотима и отсутствие аналогичных изменений на контактовых поверхностях кристаллов флоренсита свидетельствуют о том, что наложенные процессы оставили след на иттриевом фосфате еще до появления флоренсита. Возможно, что агрессивному воздействию растворов ксенотим подвергался в ходе отложения флоренсита, кристаллизовавшегося из более кислых растворов. Наложённые гидротермальные отметины на гранях ксенотима косвенно подтверждают последовательную кристаллизацию минералов с разным составом редкоземельных элементов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований парагенного сростка кристаллов ксенотима и флоренсита было получено много новых данных о взаимоотношениях минералов, их внутреннем строении, особенностях зональности, включениях, механизмах образования минерального вещества, поведении редких земель. Убедительные ответы, по нашему мнению, были получены на вопросы о последовательности отложения минералов. Если какие-то доказательства недостаточно хорошо раскрыты, то любой читатель может сам провести структурный анализ электронных изображений кристаллов. Серьезная проблема, с которой столкнулись в ходе исследований – это недостаточное количество понятий и терминов, касающихся зональности минералов. Осталось неясным, как следует называть поверхности (границы) срастания пирамид роста разных граней внутри одного индивида. Морфология и механизмы образования границ между секторами и индукционных поверхностей между индивидами имеют существенные различия.

Отдельно стоит сказать о включениях, идентичных по составу кристаллу-хозяину. В настоящей статье они названы хлопьевидными включениями или скелетными кристаллами. Существует ли генетический термин для подобных образований, нам не известно.

Для характеристики состава редкоземельных минералов было введено понятие “изоморфного комплекса”. Составы подобных комплексов непостоянны и меняются в направлении роста кристалла; одновременно меняются и концентрации всех элементов комплекса. Можно показать, как распределены элементы в кристалле, но в каком виде существовали комплексные соединения во флюиде и из каких комплексов строились грани кристалла нам неизвестно.

Во время подготовки статьи полезные советы были получены от чл.-кор. РАН И.В. Пекова и от д.г.-м.н. В.А. Попова. Не менее ценные замечания и пожелания были даны анонимными рецензентами. Всем им авторы выражают глубокую благодарность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. М.: Наука, 1975. 339 с.
- Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // Успехи современного естествознания. 2011. № 5. С. 45–49.
- Моралев 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. Распределение и формы нахождения редкоземельных элементов на Au-Pd-REE рудопоявлениях Чудное и Нестеровское (хребет Малдындырд, Приполярный Урал) // Геохимия. 2005. Т. 43 № 11. С. 1175–1195.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Селтманн Р. Осцилляторная зональность в голдфилдитах эпитермальных золоторудных месторождений // Докл. РАН. 2005. Т. 403 № 2. С. 237–241.
- Попов В.А. Практическая генетическая минералогия. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 167 с.
- Репина С.А., Попова В.И., Чуринов Е.И., Белогуб Е.В., Хиллер В.В. Флоренсит-(Sm) – (Sm, Nd)Al<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> – новый минерал группы алуниита-язовита с Приполярного Урала // ЗРМО. 2010. № 4. С. 16–25.
- Репина С.А., Юзеева Н.С. Флоренсит в породах зоны межформационного несогласия на Приполярном Урале/Уральский минералогический сборник. № 13. Миасс- Екатеринбург: УрО РАН, 2005. С. 91–113.
- Репина С.А. Фракционирование РЗЭ в парагенезисе ксенотима и флоренсита на U-REE рудопоявлениях Приполярного Урала // Геохимия. 2011. № 9. С. 1–20.
- Репина С.А., Хиллер В.В., Макагонов Е.П. Микронеоднородности ростовых зон кристаллов как результат фракционирования РЗЭ // Геохимия. 2014. № 12. С. 1108–1123.
- Таусон В.Л. О формировании ростовой секториальной неоднородности изоморфно-смешанных кристаллов // Геохимия. 2005. № 4. С. 454–458.
- Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. М.: МГУ, 2010. 256 с.
- Шахно И.В., Шевцова З.Н., Фёдоров П.И., Коровин С. С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II. М.: Высшая школа, 1976. 360 с.
- Штукенберг А.Г. Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов. Автореф. дис. ... д. г.-м.н. СПбГУ, 2009. 39 с.

### Nature of Oscillation Zoning and Mechanism of Crystal Growth in a Paragenetic Intergrowth of Florencite and Xenotime

S. A. Repina<sup>a, \*</sup> and V. A. Muftakhov<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>South Ural Scientific Center of Mineralogy and Environmental Geology, Ural Branch RAS, Miass, Russia

<sup>b</sup>South Ural State University, Miass Branch, Miass, Russia

\*e-mail: repina\_sa26@mail.ru

\*\*e-mail: mv-68@yandex.ru

Features of rare-earth element fractionation into cerium Ce<sub>g</sub> (La–Eu) and yttrium Y<sub>g</sub> (Gd–Lu) groups as well as La<sub>sg</sub> (La–Pr), Sm<sub>sg</sub> (Nd–Eu), Gd<sub>sg</sub> (Gd–Dy), and Yb<sub>sg</sub> (Y, Ho–Lu) subgroups in xenotime and florencite crystals from the Au-REE occurrence, Maldynyrd Range, Near-Polar Urals are considered. Rare-earth element subgroups and other minor elements of the minerals form isomorphic complexes, among which are La<sub>k</sub> [(La, Ce, Pr)Al<sub>3</sub>(P, As, Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>] and Sm<sub>k</sub> [(Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ca)Al<sub>3</sub>(P, S, Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>] in florencite, Gd<sub>k</sub> [(Gd, Sm, Eu, Tb, Dy)(P, Si)O<sub>4</sub>] and Yb<sub>k</sub> [(Y, Nd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, U)(P, As, Si)O<sub>4</sub>] in xenotime. The paper discusses the distribution of these complexes in zones of crystal growth and in the volume of crystals. Chemical compositions of simple forms of crystals are compared, namely bipyramids and prisms of xenotime, and several rhombohedra of florencite. Mineral inclusions with the same compositions as xenotime and florencite enclosing them are outlined and reasons of their appearance are analyzed. Based on the determination of the sequence of formation of minerals, evidences are provided for regular trends in lanthanide composition of phosphates during their crystallization (increasing a part of light lanthanides relative to heavy lanthanides). The mechanisms of crystal growth are investigated, including relative linear and volume growth rates of crystal faces, the formation of co-growth surfaces of different faces and individuals,

and the nature of oscillatory and trend zoning. The existence of the tetrad effect in lanthanide compositions of two minerals is verified.

**Keywords:** xenotime, florensite, oscillatory zoning, fractionation of REE, tetrad-effect, relative face growth rates, Near-Polar Urals

## REFERENCES

- Buck H.M., Cooper M.A., Černý P., Grice J.D., Hawthorne F.C. Xenotime-(Yb), YbPO<sub>4</sub>, a new mineral from the Shatford Lake pegmatite group, southeastern Manitoba, Canada. *Canad. Miner.* **1999**. N 37. P. 1303–1306.
- Grigor'ev D.P., Zhabin A.G. Ontogeny of minerals. Moscow: Nauka, **1975**, 339 p. (in Russian).
- Gusev A.I., Gusev A.A. Tetrad effect of fractionation of rare earth elements and its use in solving problems of Petrology of granitoids. Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. Successes of modern natural science. **2011**. Vol. 5. P. 45–49 (in Russian).
- Georgieva S., Velinova N. Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech highsulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des sciences: sciences mathématiques et naturelles*. **2014**. N 67. P. 1669–1678.
- Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M. Arsenoflorencite-(La), a new mineral from the Komi Republic, Russian Federation: description and crystal structure. *Europ. J. Miner.* **2010**. Vol. 22. N. 4. P. 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. Distribution and modes of occurrence of REE at the Chudnoe and Nesterovskoe occurrences of Au–Pd–REE ore mineralization in the Maldynyrd Range, Nether-Polar Urals. *Geochem. Int.* **2005**. Vol. 43. N. 11. P. 1078–1097 (in Russian).
- Nazari-Dehkordi T., Spandler C. Paragenesis and composition of xenotime-(Y) and florencite-(Ce) from unconformity-related heavy rare earth element mineralization of northern Western Australia. *Miner Petrol.* **2019**. Vol. 113. P. 563–581.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. A tetrad effect in the liquid\_liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Inorg J. Nucl. Chem.*, **1969**. N 31. P. 2271–2272.
- Plotinskaya O.Yu., Kovalenker V.A., Rusinov V.L., Seltmann R. Oscillatory zoning in goldfields of epithermal gold deposits. *Reports Acad. Sci.* **2005**. Vol. 403. N 2. P. 237–241 (in Russian).
- Popov V.A. Practical genetic mineralogy. Yekaterinburg, UB RAS, **2011**, 167 p. (in Russian).
- Repina S.A., Yuzeeva N.S. Florensite in the rocks of the zone of interformational disagreement in the Polar Urals. In: *Ural Mineralogical Collection*. N 13. Miass–Ekaterinburg: UB RAS, **2005**. P. 91–113 (in Russian).
- Repina S.A., Popova V.I., Churin E.I., Belogub E.V., Hiller V.V. Florencite-(Sm) (Sm,Nd)Al<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> – a new mineral of alunite-jarosite group from Subpolar Urals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2010**. N 4. P. 16–25 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposit. **2011**. Vol. 53. N 7. P. 1–11).
- Repina S.A. Fractionation of REE in the xenotime and florencite paragenetic association from Au-REE mineral occurrences of the Nether-Polar Urals. *Geochem. Int.* **2011**. Vol. 49. N 9. P. 919–938.
- Repina S.A., Khiller V.V., Makagonov E.P. Microheterogeneity of crystal growth zones as a result of REE fractionation. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 52. N 12. P. 1057–1071.
- Shakhno I.V., Shevtsova Z.N., Fedorov P.I., Korovin S.S. Chemistry and technology of rare and dispersed elements. Part II Moscow: Higher school, **1976**. 360 p. (in Russian).
- Shore M., Fowler A.D. Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Canad. Miner.* **1996**. N 34. P. 1111–1126.
- Shtukenberg A.G. The formation of spatial inhomogeneities in the distribution of isomorphic components during crystallization of solid solutions. D. Sci. thesis syn. Moscow: Saint-Petersburg State University, **2009**. 39 p. (in Russian).
- Tauson V.L. On the formation of growth sector zoning in isomorphous mixed crystals. *Geochem. Int.* **2005**. Vol. 43. N 4. P. 410–413 (in Russian).
- Urusov V.S., Eremin N.N. Crystal chemistry. Short course. Moscow: Moscow State University, **2010**. 256 p. (in Russian).