

Л. Г. ФЕЛЬДМАН, Б. К. СУРКОВ, Т. И. СТОЛЯРОВА

**ФЛЮОЦЕРИТ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ  
СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ И НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ  
К ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ФТОРИДОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Флюоцерит (синоним—тисонит, см. Geuyer, 1921), которому обычно (особенно в справочниках последнего времени) приписывается формула нейтрального трифторида  $(Ce, La)F_3$ ,—довольно редкий минерал некоторых типов гранитных пегматитов и высокотемпературных (пневматолито-гидротермальных) месторождений. Наиболее известные месторождения его—гранитные пегматиты округов Фалун и Даларна в Швеции и Пайкс Пик в Колорадо (США). Кроме того, он обнаружен в пегматитах Уганды и Монголии, в образованиях типа шпировых пегматитов Кентского гранитного массива в Центральном Казахстане (Чистякова, Казакова, 1969), в оловорудных месторождениях округа Потгитерстус в Трансваале, ЮАР (Steyn, 1961), в метасоматическом редкоземельном месторождении в Средней Азии (Зуев, Костерин, 1959), в качестве акцессорного минерала аплитов Агашского гранитного массива в Западной Туве (Ляхович, Нонешникова, 1961) и гранитов Казахстана (Гогель, 1966).

Так как в природе флюоцерит практически не встречается в неизменном виде, большинство химических анализов его относятся к смесям с другими минералами, обычно не полностью диагностированными, и не пересчитываются на сколько-нибудь удовлетворительную и достаточно постоянную стехиометрическую формулу. Поэтому химическая конституция природного флюоцерита, открытого Берцелиусом более 150 лет назад (1818)\*, до последнего времени остается не вполне ясной. То же касается структуры флюоцерита, хотя она уже 40 лет фигурирует в качестве представителя особого структурного типа тисонита  $(LaF_3)$  во всех химических и кристаллохимических справочниках и сводках. Изучение структуры и морфологии кристаллов флюоцерита  $(LaF_3)$  имеет длительную историю, начиная с первых гониометрических измерений Норденшильда (Nordenskiöld, 1870), Дэна (Dana, 1884), Вейбулла (Weilbull, 1887, 1880, 1898), Флинка (Flink, 1910) и Кехлина (Koechlin, 1912), включая рентгенометрические исследования Офтедаля (Ofteidal, 1929, 1931), Шлютера (Schlyter, 1953), Мансманна (Mansmann, 1964, 1965), Залкина, Темпльтона и др. (Zalkin, Templeton, 1953; Zalkin et al., 1966), де Ранго и др. (de Rango et al., 1966) и кончая многочисленными спектроскопическими, радиоспектроскопическими и нейтро-

\* Впервые тисонит описан из пегматитов Пайкс Пик (Allen, Comstock, 1880) и проанализирован позднее (Hillebrand, 1899).

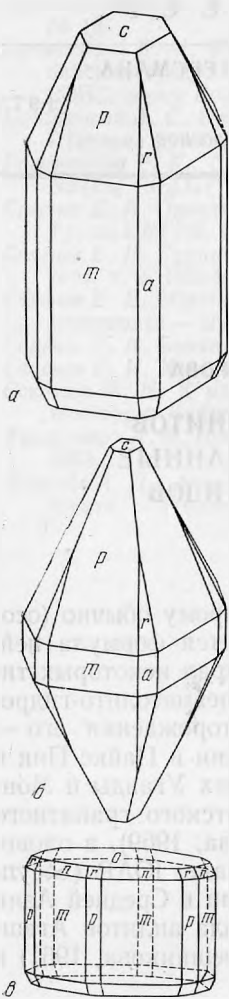


Рис. 1. Формы кристаллов флюоцерита

*a* — призматическая, увел. 85; *b* — бипирамидальная, увел. 150 (рисунок); *c* — короткопризматическая (чертеж А. Е. Норденшильда, Nordenskiöld, 1870); *a*, *b* — установка Флинка (индцирование граней сопоставительное, индекс *t* присвоен острой бипирамиде I рода — форме, отсутствующей в справочниках); *c* — установка Дэна-Офтедаля (сохранены обозначения граней по Норденшильду)

нографическими работами последних лет (Lee, Sher, 1965; de Rango et al., 1966; Sarasvati, Vijayaraghavan, 1966; Лундин, Габуда, 1968 и др.).

Различными авторами предлагались для трифторидов легких лантаноидов и природного тисонита пространственные группы:  $D_{6h}^3 - P6_3/mcm$  (Ofstedal, 1929, 1931<sub>1</sub>) и  $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$  (Schlyter, 1953<sub>1,2</sub>);  $D_{3d}^4 - P\bar{3}c1$  (Mansmann, 1964, 1965, с La в координации 11; Zaitin et al., 1966, с La в координации 9);  $C_{6v}^3 - P6_3cm$  (de Rango et al., 1966) и даже еще более низкосимметричная ячейка (Лундин, Габуда, 1968). Выводы авторов двух последних работ о нецентросимметричности структурного типа  $LaF_3$  противоречат морфологической симметрии кристаллов природного флюоцерита (рис. 1), но для выбора между гексагональной ( $P6_3/mcm$  или  $P6_3/mmc$ ) или тригональной ( $P\bar{3}c1$ ) сингониями имеющихся данных недостаточно.

Изучение спектра ЯМР  $F^{19}$  в искусственном монокристалле  $CeF_3$  привело Л. И. Федорова (личное сообщение) к заключению, что отклонения атомов фтора в решетке этого соединения от идеальных позиций, соответствующих гексагональной ячейке, если и имеются, то очень невелики, и структура без большой погрешности может рассматриваться как гексагональная, тем более, что в трифториде легких редкоземельных элементов (р.з.э.), особенно в  $CeF_3$  и  $LaF_3$ , методом ЯМР установлена значительная величина диффузии фтор-ионов при температурах, близких к комнатной, т. е. при низкой энергии активации этого процесса (Lee, Sher, 1965; Sarasvati, Vijayaraghavan, 1966).

Поскольку во всех новейших справочниках принята принадлежность флюоцерита к дигексагонально-бипирамидальному классу симметрии ( $D_{6h} - 6/mmm$ ) и установка Флинка — Шлютера с малой элементарной ячейкой ( $Z=2$ ), авторами для удобства сравнения также сделано такое допущение<sup>1</sup>. Вопрос, однако, нуждается в дополнительном изучении, причем уже сейчас для флюоцерита представляются более правильными «бастнезитовая» установка Дэна — Офтедаля — Мансманна (отличающаяся от установки Флинка — Шлютера поворотом на  $30^\circ$  около оси *c*) и большая элементарная ячейка ( $Z=6$ ) с параметром  $a_0$ , увеличенным на фактор  $\sqrt{3}$  ( $a_{\text{Офт}} = a_{\text{Шлют}} \cdot \sqrt{3}$ ). Тогда малая ячейка Шлютера (при  $Z=2$ ) оказывается псевдоячейкой.

Матрица перехода от установки Флинка к установке Офтедаля:  $(01\bar{1}0)/(1\bar{1}00)/(1\bar{1}00)/(0001)$ ; матрица обратного перехода:  $(01\bar{1}0)/(1\bar{1}00)/(1\bar{1}00)/(0003)$ .

<sup>1</sup> Так, при описании морфологии кристаллов флюоцерита указывается развитие граней бипирамиды I рода, хотя в классе  $D_{3d} - \bar{3}m$  эта форма заменяется ромбоэдром.

## Особенности флюоцерита из редкометальных гранитов

Авторами флюоцерит установлен в 1963—1964 гг. в Северном Тянь-Шане в четырех массивах редкометальных гранитов, содержащих амазонитовые фации. Геолого-петрографические и минералого-геохимические особенности этих массивов рассмотрены в других работах (Фельдман и др., 1967; Сурков, Фельдман, 1970), где охарактеризована четко проявленная в них вертикальная зональность. Изучавшиеся редкометальные граниты принадлежат к типу колумбитоносных и содержат до 20 видов аксессуарных минералов, среди которых наиболее характерны фториды (флюорит, флюоцерит, реже — сложные алюмофториды), тантало-ниобаты (колумбит-танталит,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фергусонит, самарскит-ампангабеит), касситерит, циркон, малакон, торит, окислы железа (магнетит, гематит), монацит, ильменит, топаз, самородные элементы (свинец, висмут) и др. В нижних частях наблюдаемого вертикального разреза гранитных массивов (400—500 м, местами до 1 км) развиты практически неизменные лейкократовые биотитовые граниты «ильменит (магнетит) — монацитового» типа, которые по мере подъема подвергаются все более интенсивному аутометасоматическому изменению — альбитизации и (в апикальных зонах) грейзенизации с развитием топаза и литиевых слюд. Распределение, изменение состава и парагенезисов аксессуарных минералов в массивах гранитов по вертикали весьма закономерно. Более поздние их генерации, связанные с процессами аутометасоматоза, развиты в верхних частях массивов (Сурков, Фельдман, 1970).

В гранитах нижней зоны массивов флюоцерит обычно отсутствует, реже появляется в единичных зернах. Вверх по разрезу содержание его в гранитах растет, достигая наибольших значений в апикальных зонах. Высокими содержаниями флюоцерита характеризуются и амазонитовые пегматиты из апикальных частей массивов.

Флюоцерит (размером 0,1—0,5, чаще 0,2—0,3 мм) наблюдается в виде кристаллов трех морфологических типов (см. рис. 1), неправильных зерен, а также частичных или полных псевдоморфоз по монациту (рис. 2). Наиболее распространены короткопризматические кристаллы со слабо развитыми гранями бипирамиды, по форме аналогичные кристаллам флюоцерита (рис. 1, в), описанным А. Е. Норденшильдом (Nordenskiöld, 1870) из пегматитов Финбо и Броддбо (Фалун, Швеция). Более редки призматические кристаллы с хорошо развитыми гранями бипирамиды (рис. 1, а), еще реже встречаются кристаллы бипирамидального габитуса со слабо развитой призмой (рис. 1, б). По форме кристаллы флюоцерита несколько напоминают кристаллы апатита (за который его иногда и принимают), но значительно более похожи на кристаллы бастнезита; в свое время это послужило причиной недоразумения, когда (см. Lascoix, 1912) вместо кристаллов тисонита из Пайкс Пик на гониометре были измерены (Dana, 1884) кристаллы бастнезита, а также (см. Oftedal, 1931<sub>2</sub>) его псевдоморфозы по тисониту (Koechlin, 1912).

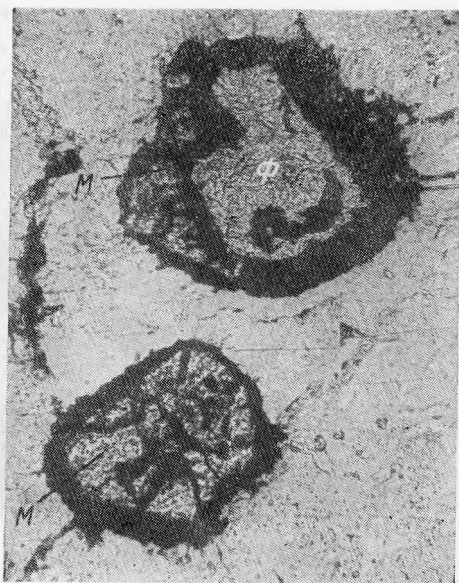


Рис. 2. Развитие флюоцерита (Ф) по монациту (М). Видны каемки гётита (черное) вокруг зерен монацита и флюоцерита и развитие гётита по трещинам в монаците. Увел. 160, без анализатора

Как правило, флюоцерит в той или иной степени изменен. Мелкие выделения часто изменены полностью, более крупные покрыты разной толщины «рубашкой» продуктов изменения, представленных смесью флюорита и бастнезита (первый резко преобладает).

Неизменный флюоцерит имеет желтый цвет разных оттенков — от бледно-желтого до восково- и медово-желтого и блеск восковой до жирного. При изменении цвет и блеск утрачиваются, грани кристаллов белеют, становятся матовыми, шероховатыми, внешние зоны приобретают тонкоагрегатное строение. Обычно зерна флюоцерита снаружи покрыты красноватыми пленками и примазками гематита. Последний вместе с вышеуказанными продуктами изменения проникает и внутрь кристаллов флюоцерита по трещинам спайности (рис. 2, 3).

Черта свежего флюоцерита почти белая; при изменении окрашивается в красноватый цвет. Неизменный флюоцерит прозрачен или просвечивает, в процессе изменения мутнеет и постепенно становится непрозрачным. Излом неровный до полураковистого в зависимости от степени изменения. Хрупок. Спайность довольно совершенная по пинакоиду и неясная по призме (1010). Твердость неизменного флюоцерита 5,0—5,5, при изменении снижается до 4,5—4,0. Плотность частично измененного минерала, измеренная микрометодом из навески 10 мг, равна  $5,83 \pm 0,01$ . Вероятная истинная плотность (вычисленная по данным химического анализа и рентгенографического исследования) составляет  $6,10 \pm 0,01$ .

В катодных лучах флюоцерит обнаруживает яркое голубое свечение; в ультрафиолетовых слабо люминесцирует голубым, причем при температуре жидкого азота интенсивность люминесценции усиливается. Термолюминесценция по визуальной оценке не проявлена.

Разбавленная и концентрированная соляная, азотная и серная кислоты на холоду практически не действуют на флюоцерит. Горячая крепкая соляная кислота частично растворяет «рубашку» продуктов изменения. Концентрированная серная кислота при длительном нагревании способна медленно растворять сам минерал.

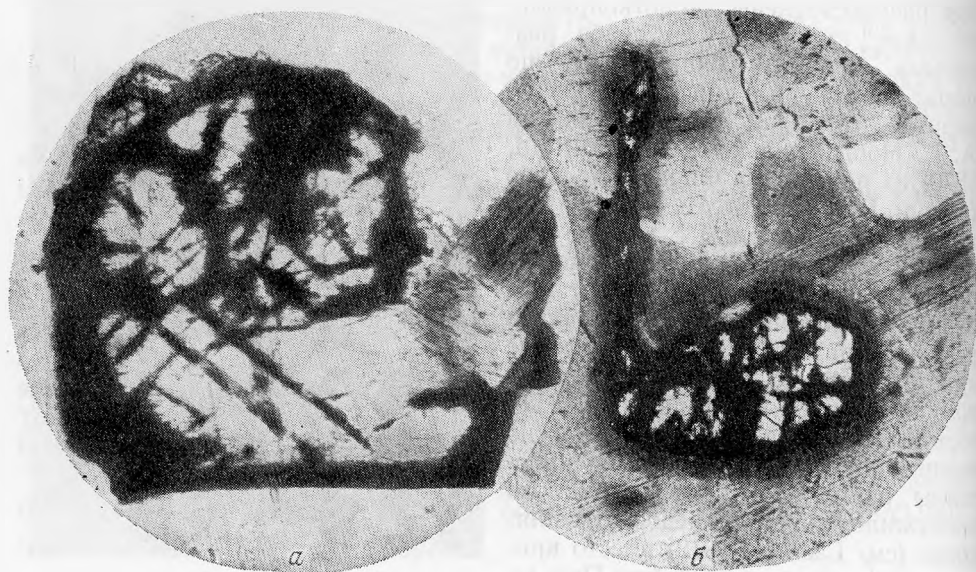


Рис. 3. Развитие продуктов изменения по периферии кристаллов и по трещинам спайности флюоцерита

*a* — в правой части снимка видно срастание флюоцерита с протолитионитом. Увел. 180, николи  
окрещены; *b* — виден темный ореол в протолитионите вокруг флюоцерита; увел. 72, без анализатора

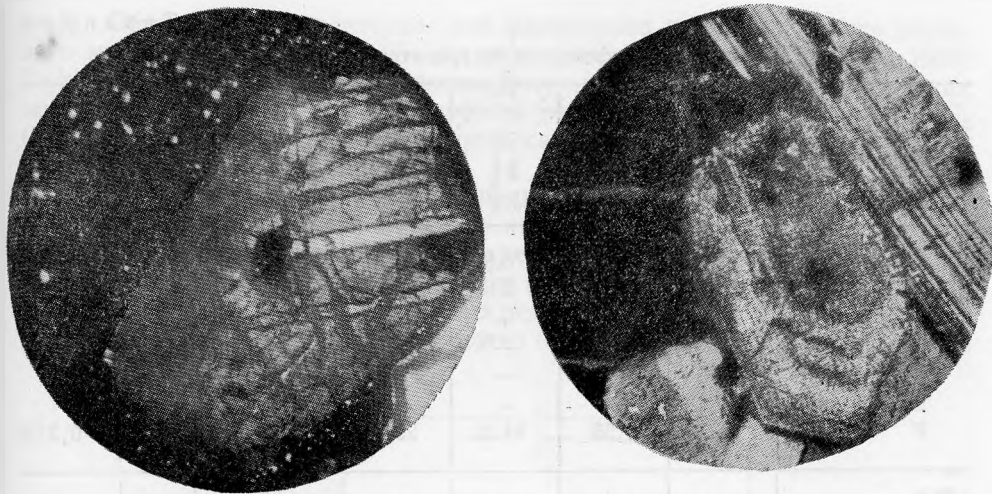


Рис. 4. Полисинтетические двойники во флюоцерите. Увел. 160, николи скрещены

Рис. 5. Зональный кристалл флюоцерита в ассоциации с альбитом и Li-биотитом (черное). Увел. 160, николи скрещены

В шлифе флюоцерит бесцветен, имеет заметный рельеф, довольно ясную шагреневую поверхность, низкие цвета интерференции и напоминает апатит. Минерал строго одноосен, оптически отрицателен,  $n_o = 1,613 \pm 0,002$ ;  $n_e = 1,608 \pm 0,002$ ;  $n_o - n_e = 0,005$ . Изредка наблюдаются полисинтетические двойники (рис. 4) по бипирамиде (или по ромбоэдру, если верна пространственная группа  $P\bar{3}c1$ ) с углом между плоскостью срastания индивидов и (0001), близким к  $45^\circ$ , т. е., вероятно, по бипирамиде (10 $\bar{1}$ 2), что согласуется с данными Штейна (Steyn, 1961) и Хейнриха (Heinrich, Gross, 1960). Нами наблюдались также полисинтетические двойники, плоскость срastания которых образует с [0001] или  $n_o$  угол  $26-27^\circ$ , т. е. идущая, по-видимому, по бипирамиде или ромбоэдру (10 $\bar{1}$ ).

У некоторых кристаллов флюоцерита хорошо выражено зональное строение (рис. 5). Вокруг зерен флюоцерита, включенных в листочки слюды, наблюдаются темные ореслы, что, очевидно, связано с присутствием в его составе тория.

Рентгенографическое исследование минерала методом порошка, выполненное Н. И. Черновой (камера РКУ-114,  $FeK_{\alpha\beta}$ -излучение), показало стандартную дифракционную картину флюоцерита. На основании сопоставительного индирования рентгенограммы вычислены параметры элементарной ячейки флюоцерита (в установке Шлютера, т. е. при  $Z=2$ ) из двух массивов: 1)  $a_o = 4,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c_o = 7,310 \pm 0,015 \text{ \AA}$ ,  $a_o : c_o = 1:1,783$ ; 2)  $a_o = 4,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c_o = 7,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $a_o : c_o = 1:1,780$ . В установке Офтедаля — Мансманна ( $Z=6$ ),  $a_o = 4,10\sqrt{3} = 7,10 \text{ \AA}$ . В сравнении со справочным значением, относящимся к тисониту из Пайкс Пик ( $a_o = 4,121 \text{ \AA}$ ), величина  $a_o$  у нашего минерала несколько понижена, возможно, в связи с присутствием в его составе иттрия и тория<sup>1</sup>.

Химический состав флюоцерита. В табл. 1 приведены результаты микрохимического анализа флюоцерита, который выполнен

<sup>1</sup> Расчет параметров решетки флюоцерита из Средней Азии (Семенов, 1963, табл. 130), содержащего 1,61%  $ThO_2$ , также показывает меньшую величину  $a_o$  ( $4,07 \text{ \AA}$  в пересчете на установку Шлютера).

## Химический состав флюоцерита из гранитов Северного Тянь-Шаня

Компоненты	Вес. %	Примеси и продукты изменения*	За вычетом примесей	Приведенный к 100%	Атомн. ко-лич.	Числа ато-мов при $K_1 = 1,856^{2*}$	Числа ато-мов при $K_2 = 1,941$ (на $2Ln, Y, Th=1$ )	Примечание
$(Ln, Y)_2O_3$	79,87 <sup>3*</sup>	0,88	78,99	82,56	0,5046	0,9365	0,9796	
ThO <sub>2</sub>	2,65	(0,004)	2,65	2,77	0,0105	0,0195	0,0204	
CaO	2,15	2,15	—	—	—	—	—	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,93	—	—	—	—	—	
UO <sub>3</sub>	<0,05	—	—	—	—	—	—	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Нет	—	—	—	—	—	—	
F	25,80	1,55	24,25	25,34	1,3337	2,475	2,590	0=0,2152
Сумма . . .	111,40 —10,76 <u>100,64</u>	5,51 — —	105,89 —10,21 <u>95,68</u>	110,67 —10,67 <u>100,00</u>				
CO <sub>2</sub> (рассчитанная)	(0,26)	(0,26)	—	—	—	—	—	
Плотность	5,83	—	—	—	—	5,83	6,10 <sup>4*</sup>	

\* Гематит, флюорит, бастнезит.

2\* Пересчет с использованием измеренных параметров элементарной ячейки и плотности (5,83).

3\* Проверено трижды: среднее 79,45%; колебания от 78,84 до 80,06% (определено по разности: из суммы  $(Ln, Y)_2O_3 + ThO_2$  вычтена ThO<sub>2</sub>). В таблице указан результат прямого взвешивания осадка суммы окислов р. з. э. и иттрия.4\* Значение плотности, по-видимому, близкое к истинному; рассчитано из условия  $\Sigma (Ln, Y) + Th$  (в формуле)=1.

Таблица 2

## Состав редкоземельных элементов во флюоцерите (а) и в полных бастнезит-флюоритовых псевдоморфозах по флюоцериту (б)

Окислы р. з. э. (Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	а, относит. %	б		Окислы р. з. э. Y (Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	а, относит. %	б	
		вес. %	относит. %			вес. %	относит. %
La	25,9	1,3	6,54	Ho	Не обн.	Не обн.	—
Ce	36,0	8,0	40,24	Er	2,0	0,49	2,46
Pr	4,5	0,3	1,51	Tm	Не обн.	0,07	0,35
Nd	13,0	2,0	10,06	Yb	2,0	0,42	2,11
Sm	2,2	2,0	10,06	Lu	Не обн.	Не обн.	—
Eu	Не обн.	Не обн.	—	Y	7,0	2,20	11,07
Gd	4,2	0,5	2,52	Сумма	100,0	19,88	100,00
Tb	Не обн.	Не обн.	—	ThO <sub>2</sub>	—	0,095	—
Dy	3,2	2,6	13,08	Всего . . .	—	19,98	—

Аналитики: а — С. Е. Ромашов (рентгеноспектральный анализ), б — К. В. Бурсук (количественный дифракционный спектральный анализ, прибор ДФС-13).

Т. И. Стяжаровой из навески 26 мг. Расшифровка состава редких земель в анализированном образце флюоцерита (табл. 2а; рис. 6) сделана рентгеноспектральным методом из осадка суммы окислов, полученного при химическом анализе (~20 мг). Рассчитанный средний молекулярный вес 327,24.

Интересно высокое содержание окислов иттрия и тяжелых редких земель (Gd—Lu), составляющее в сумме 18,4 отн. %, или ~15 абс. % (см. табл. 4,



ан.1). Обычно это нехарактерно для флюоцерита как селективного цериевого минерала (Семенов, 1963; Минеев, 1969). Известно (Schlyter, 1953; Zalkin, Templeton, 1953), что простые фториды иттрия и иттриевых редких земель кристаллизуются в ромбической решетке со структурой типа  $YF_3$  ( $ErF_3$  — в кубической решетке), тогда как решетку типа  $LaF_3$  имеют фториды цериевых р. з. э. (La—Nd).

Таким образом, нейтральные фториды легких и тяжелых редких земель не изоструктурны, следствием чего и является обычное отсутствие последних (и иттрия) во флюоцерите, спектры редких земель которого ограничиваются, как правило, интервалом от La до Sm (Eu). Тем не менее известны случаи, когда содержание иттрия и иттриевых редких земель во флюоцерите существенно возрастает. Для сравнения можно привести хотя бы пример тисонита

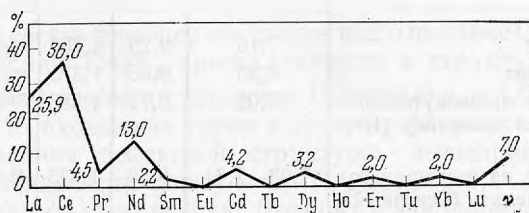


Рис. 6. Состав р. з. э. во флюоцерите

из Трансвааля (Steyn, 1961), в котором содержание  $(Y, TR_Y)_2O_3$  составляет по анализу 13,22%, или (после исключения примесей) 13,65 абс. %, т. е. почти равно содержанию их в нашем минерале.

Пересчет химического анализа флюоцерита (за вычетом явной механической примеси  $Fe_2O_3$ ) с использованием измеренной величины плотности и параметров элементарной ячейки приводит к формуле  $(TR_{0,91}Ca_{0,07}Th_{0,02}) \times (F_{2,52}O_{0,22})$  со значительным дефицитом в анионной части (объем элементарной ячейки  $V=0,866$ ;  $a_0^3c_0=105,75$ ; фактор  $K_1 \frac{V \cdot d}{Z} = 0,006023 = 1,856$ ). Однако эта формула отражает не истинный состав минерала, а состав сложной частичной псевдоморфозы по нему: анализированный материал включал «рубашку» продуктов изменения флюоцерита (порядка 8—9% по объему). Последняя представляет собой тонкозернистый агрегат флюорита с мельчайшими включениями бастнезита, различными лишь в иммерсии при больших увеличениях микроскопа (порядка 900).

Продукты изменения флюоцерита. Степень изменения флюоцерита во всех массивах возрастает снизу вверх; если в нижних зонах зерна флюоцерита обычно покрыты лишь тонкой «рубашкой», то в верхних зонах и в пегматитах большинство выделений флюоцерита уже представлено по существу полными бастнезит-флюоритовыми псевдоморфозами, сохраняющими форму кристаллов флюоцерита.

В табл. 2 (б) приведены результаты количественного спектрального определения редких земель, иттрия и тория в полных бастнезит-флюоритовых псевдоморфозах по флюоцериту. Рассчитанный средний молекулярный вес 322,38.

Слагающий псевдоморфозы сахаровидный флюорит почти белого цвета (иногда с чуть заметным бледно-фиолетовым оттенком), имеет показатель преломления  $n=1,433 \pm 0,001$ , плотность 3,18—3,19 и параметр элементарной ячейки (измерен Н. И. Черновой в камере РКУ-114 на  $FeK_{\alpha\beta}$ -излучении)  $a_0=5,458 \pm 0,007 \text{ \AA}$ , т. е. по всем свойствам представляет собой обычный, не редкоземельный флюорит. Соответственно все определенное анализом содержание редких земель в псевдоморфозах по флюоцериту относится

за счет бастнезита, т. е. последний должен быть определен как близкий к Y-бастнезиту; в нем присутствует более 30 отн. % иттрия и тяжелых редких земель (Gd—Lu). Этому не противоречат и результаты рентгенографического исследования (табл. 3), согласно которым бастнезит из псевдоморфоз по флюоцериту (см. табл. 3, № 4) имеет пониженные значения параметров элементарной ячейки, близкие к параметрам бастнезита из Норвегии, предположительно со смешанным составом редких земель (табл. 3, № 3).

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки бастнезитов с разным спектром р. з. э.

№ пп	Разновидности	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$c_0:a_0$	Литературный источник
1	Бастнезит	7,16	9,79	1,367	Семенов, 1963
2	Y-бастнезит	6,95	9,56	1,375	То же
3	Бастнезит промежуточного (?) состава по ортиту (Норвегия)	7,02	9,72	1,385	Sverdrup et al., 1959 (по Семенову, 1963)
4*	Бастнезит из псевдоморфоз по флюоцериту (Северный Тянь-Шань)	7,03—7,04	9,66	1,373	Материал авторов
5*	То же	7,09	9,76	1,377	То же
6	Y-бастнезит по гагариниту	6,57	9,48	1,441	Минеев и др., 1970

\* Условия съемки: камера РКД-57,3; FeK-излучение; 35 кв, 100 ма.

На первый взгляд кажется странным, что по флюоцериту развивается обычный (не редкоземельный) флюорит, тогда как известно, что в ряде месторождений флюоцерит находится в тесной ассоциации с иттрофлюоритом (Средняя Азия, пегматиты Пайкс Пик в Колорадо и др.) или «церфлюоритом» (пегматиты Финбо и Броддбо, Фалун, Швеция). Тем не менее при замещении флюоцерита ассоциацией флюорит — бастнезит все редкие земли концентрируются в последнем, а флюорит бывает представлен именно обычной, бедной редкими землями разностью (Чистякова, Казакова, 1969; Steyn, 1961, и др.). Данные Штейна:  $n=1,4351$ ;  $d=3,17 \pm 0,01$ ;  $a_0=5,4630 \pm \pm 0,0005$  соответствуют стандартному (чистому)  $\text{CaF}_2$ . Имеются основания полагать, что так называемый «церфлюорит» Берцелиуса (1814 г.) в действительности представляет собой механическую смесь обычного флюорита с тонкодисперсными включениями бастнезита и, возможно, реликтами флюоцерита (подобную описанным выше псевдоморфозам). Постоянная ассоциация флюоцерита с бастнезитом и другими фторкарбонатами р. з. э., которые являются наиболее обычными продуктами изменения флюоцерита, отмечается на всех его месторождениях (Hidden, 1891; Koechlin, 1912; Lacroix, 1912; Steyn, 1961 и др.).

Изменение флюоцерита возможно под действием кальциево-карбонатных растворов по схеме:



Как известно, при повышенной фугитивности  $\text{CO}_2$  р. з. э. в состав флюорита не входят (Мякишев, Клокман, 1963; Яцимирский и др., 1966).

### Обсуждение формулы флюоцерита

Наблюдения показывают, что соотношение флюорита и бастнезита в составе псевдоморфоз по флюоцериту довольно постоянно и составляет примерно 6 : 1 по объему (~4 : 1 по весу). Поскольку присутствие бастнезита



в составе псевдоморфоз было установлено уже после выполнения химического анализа флюоцерита, содержание углекислоты в анализируемом материале не определялось, и количество бастнезита в нем пришлось рассчитывать по содержанию редких земель в продуктах изменения в целом. Вся присутствующая в анализе известь отнесена за счет флюорита, поскольку при температурах, отвечающих условиям процесса гидротермального изменения флюоцерита (порядка 300°), вхождение кальция в решетку флюоцерита практически невозможно; соответствующие аномальные смешанные кристаллы со структурой тисонитового типа — «твердые растворы вычитания» — получаются только из расплава (Ипполитов и др., 1968; и др.). После исключения примесей рассчитана следующая окончательная формула флюоцерита:



Торий входит в состав флюоцерита скорее всего по схеме  $Se^{3+} F^{-} \leftarrow Th^{4+} O^{2-}$ , так как оксифторид  $ThOF_2$  кристаллизуется в структурном типе  $LaF_3$  с параметрами малой ячейки (в установке Шлютера)  $a_0 = 4,047 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,305 \text{ \AA}$ .

Учитывая, что вхождение тория в решетку флюоцерита не сопровождается возникновением дефектной структуры, вышеприведенная формула флюоцерита эквивалентна формуле  $Lp(F_{2,6}O_{0,2})$  с 0,4 анионными вакансиями (дырками) на малую ячейку. Дефицит в анионной части формулы после избавления от примесей несколько уменьшился, но полностью не устранен; очевидной причиной его является замена в решетке минерала фтора на кислород ( $0,8F \leftarrow 0,4O$ ) с образованием вакантных анионных позиций.

Имеются основания считать, что полученная формула флюоцерита неслучайна. Действительно, ни один из опубликованных анализов флюоцерита (тисонита) не пересчитывается на стехиометрическую формулу типа  $R^{3+} F_3$ , не говоря уж о старых анализах образцов из Пайкс Пик и Эстерби, относящихся к явно сильно измененному материалу, или об анализе флюоцерита из Средней Азии, относящемся, по-видимому, к механической смеси. Даже новейшие и наиболее достоверные анализы флюоцерита из Трансваля, Уганды и Центрального Казахстана после тщательного исключения всех примесей и продуктов изменения пересчитываются, по данным авторов оригинальных работ, на дефицитную формулу типа вышеприведенной, т. е. с участием кислорода (табл. 4):

1.  $(TR_{0,98}Th_{0,02})(O_{0,215}F_{2,59})$ , или  $RX_{2,805}$ ;
2.  $(TR_{0,98}Th_{0,02})(O_{0,21}F_{2,6})$ , или  $RX_{2,81}$ ;
3.  $TR(O_{0,2}F_{2,6})$ , или  $RX_{2,80}$ ;
4.  $TR(O_{0,2}F_{2,6})$ , или  $RX_{2,80}$ ;
5.  $(TR_{0,98}Th_{0,02})(O_{0,22}F_{2,58})$ , или  $RX_{2,80}$ .

Во всех пяти случаях флюоцериты из месторождений различных типов имеют по существу идентичную химическую формулу —  $R^{3+}(O_{0,2}F_{2,6})$  с 0,4 анионных вакансии на малую ячейку ( $Z=2$ ). Иначе говоря, природный флюоцерит в большинстве случаев, если не всегда, представляет собой не нейтральный трифторид, а оксифторид редких земель, характеризующийся дефектной структурой.

Постоянство формул природных флюоритов, а также данные препаративной химии оксифторидов редких земель (Finkelnburg, Stein, 1950; Роров, Knudson, 1954; Baenziger et al., 1954; Бацанова, Кустова, 1964; Подберезская и др., 1965; Карлсон, Шмидт, 1965 и др.), которые обычно получаются в лабораторных условиях при высокотемпературном гидролизе соответствующих трифторидов в токе влажного воздуха или ( $CeOF$ ,  $PrOF$ ) других газов (водорода, аммиака), содержащих пары воды, позволяют сделать следующий вывод. Кислород входит в состав природного флюоцерита

Химический состав природных флюоритов

Компоненты	1		2	3	4		5
	а	б			а	б	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,75	29,72	41,58	36,31	32,50	35,80	33,13
(La, Pr, Nd, Sm) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,42	37,65	39,26	47,50	31,29	34,46	51,05
(Y, TR <sub>Y</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,70	15,19	0,13	1,12	12,00	13,22	0,16
ThO <sub>2</sub>	2,65	2,77	1,88	—	—	—	1,56
CaO	2,15*	—	0,42*	Не обн.	6,18	—	0,54*
MgO	—	—	0,27*	—	—	—	Следы
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93*	—	0,32*	—	1,05	1,16	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,48*	—	0,55	0,61	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	0,01*	—	1,20	1,32	—
SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,33	0,36	—
CO <sub>2</sub>	(0,26)*	—	0,98*	Следы	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	—	0,71	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	Не обн.	—	—	—	—
F	25,80	25,34	24,46	26,00	24,66	22,55	25,27
Сумма	111,40	110,67	110,62	100,93	109,76	109,48	110,11
—F <sub>2</sub> =O	—10,76	—10,67	—10,30	—10,93	—10,36	—9,48	—10,64
	100,64	100,00	100,32	100,00	99,40	100,00	99,47

1 — Северный Тянь-Шань, редкометалльные граниты. Аналитик Т. И. Столярова. Данные авторов: а — частично измененный; б — после исключения примесей и приведения к 100%. CO<sub>2</sub> не определялась и в сумму анализа не входит; рассчитано по содержанию бастнезита в анализированном материале. Анализом установлено, кроме того, отсутствие P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и урана (<0,05% UO<sub>3</sub>);

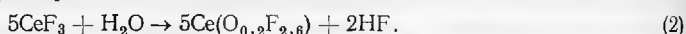
2 — Уганда, Мпуве Хилл (пегматиты). Аналитик W. H. Bennett. Источник: Roberts, 1948;

3 — Трансвааль, Мьюче Файдс (оловорудные жилы). Аналитик A. Krüger. Источник: Steyn, 1961;

4 — Трансвааль, Потгитерсрус (оловорудные жилы): а — проросший флюоритом; б — после исключения флюорита и приведения к 100%. Аналитик A. L. Hall. Источники: а — Hall, 1938; б — Steyn, 1961;

5 — Центральный Казахстан, Кентский массив (шлировые пегматиты). Аналитик М. Е. Казакова. Источник: Чистякова, Казакова, 1969. Звездочкой отмечены компоненты, отнесенные в оригинальных работах за счет различных примесей и при выводе формулы авторами этих работ не учтенные.

не при последующем изменении (окислении), как полагали ранее, а в результате частичного высокотемпературного гидролиза трифторидов редких земель при их образовании, т. е. при выпадении флюорита из фторидно-натриевых поровых растворов с достаточно высокой величиной рН (Бурков, Лилич, 1968), по примерной схеме:



При этом предполагается, что реакция гидролиза  $\text{CeF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeOF} + 2\text{HF}$  не доходит до конца по причинам кинетического характера, а также из-за относительно высокой концентрации фторида в растворах. Как установлено в настоящее время, высокотемпературные модификации оксифторидов большинства р. з. э. и иттрия характеризуются ромбоэдрической элементарной ячейкой (Бацанова, Кустова, 1964; Подберезская и др., 1965; и др.). В частности, для LaOF найдено:  $a_{\text{гн}} = 7,132 \text{ \AA}$ ,  $\langle \alpha = 32,99 - 33,01^\circ$  (Zachariassen, 1951; Baenziger et al., 1954), что соответствует гексагональной ячейке с  $a_0 = 4,052 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 20,21 \text{ \AA}$ . Данные М. Мансманна для малой «псевдоячейки» LaF<sub>3</sub>:  $a_0 = 4,151 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,367 \text{ \AA}$ . Очевидно, что в гексагональной установке параметры  $a_0$  ячеек обоих соединений близки, а параметр  $c_0$  (LaF<sub>3</sub>) не

слишком сильно отличается от  $\frac{1}{3} c_0(\text{LaOF})$ . Поэтому представляется вполне возможным осуществление ограниченной смесимости между нейтральными и оксифторидами редких земель на базе структурного типа  $\text{LaF}_3$  (с дефектной решеткой). Экспериментально установлено (Popov, Knudson, 1954), что в ходе гидролиза трифторида лантаноидов дают плавную кривую потери в весе при нагревании, т. е. кислород действительно входит в их состав постепенно.

В то же время показано (Mansmann, 1965), что дефицит фтора в решетке стабилизирует структуру тисонитового типа для случая вхождения в нее более мелких катионов (с ионным радиусом менее критического —  $0,94 \text{ \AA}$  по Темпльтону и Доубену, или  $\sim 1,12 \text{ \AA}$  по Гольдшмидту, — при котором нейтральные фториды приобретают ромбическую решетку типа  $\text{YF}_3$ ). Подобный пример списан, в частности, для  $\beta$ - $\text{BiF}_3$ , имеющего структуру типа



Рис. 7. Дифференциальная кривая нагревания флюоцерита

$\text{YF}_3$ ; при окислении этого соединения образуется ряд оксифторидов, и уже промежуточная фаза состава  $\text{BiO}_{0,1}\text{F}_{2,8}$  (0,2 анионных «дырки» на малую ячейку) приобретает структуру типа  $\text{LaF}_3$  (Aurivillius, 1955; цитировано по Mansmann, 1965). Таким образом, вхождение кислорода в решетку флюоцерита делает возможным довольно широкий изоморфизм между цериевыми и иттриевыми редкими землями (включая иттрий) в составе этого минерала без нарушения стабильности структуры типа  $\text{LaF}_3$ . В минерале из Северного Тянь-Шаня состав р. з. э. и Y эквивалентен  $ri = 1,16 \text{ \AA}$ , или (без Y)  $1,17 \text{ \AA}$  по Гольдшмидту), т. е. хотя и сдвинут вправо от обычного для флюоцерита цериевого эквивалента ( $ri = 1,19 \text{ \AA}$ ; см. Минеев, 1969), но значение эквивалентного  $ri$  остается все же выше критического.

Содержание иттриевых редких земель и иттрия во флюоцеритах должно, очевидно, определяться соотношением  $[\text{TR}_{\text{Ce}}] : [\text{TR}_{\text{Y}} + \text{Y}]$  в поровых растворах, а также рН последних. Поэтому спектр р. з. э. флюоцеритов в одном массиве может не быть строго постоянным; следует ожидать его закономерного изменения в зависимости от позиции минерала в вертикальном разрезе массива. Косвенным подтверждением справедливости этого служит варьирующий (судя по параметрам элементарной ячейки) состав р. з. э. в бастнезитах, который в соответствии с реакцией (1) должен в значительной степени отражать соотношение р. з. э. в исходном флюоцерите.

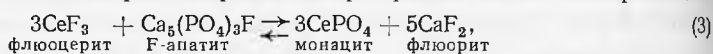
Дифференциальный термический анализ флюоцерита из Северного Тянь-Шаня выполнен Т. В. Хрсовой. Поскольку нагревание образца проводилось в условиях свободного доступа воздуха, на термограмме (рис. 7) фиксируется четкий, хотя и небольшой интенсивности экзотермический эффект в интервале  $250\text{--}400^\circ$  с максимумом при  $359^\circ$ , который следует связывать с окислением  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$  (и переходом  $\text{CeF}_3 \rightarrow \text{CeO}_2$ ). Тем самым подтверждается, что церий присутствует в составе флюоцерита в форме  $\text{Ce}^{3+}$ , т. е. что образование природного флюоцерита протекало в отсутствии свободного кислорода, и вхождение последнего в состав флюоцерита не является результатом позднейшего окисления минерала. Дальнейшее нагревание до  $1000^\circ \text{C}$ , как и следовало ожидать, не дает эффектов.

## Некоторые данные к генетической минералогии фторидов редкоземельных элементов

В изучавшихся массивах условия нахождения и парагенезиса флюоцерита следующие. Флюоцерит встречается преимущественно в гранитах промежуточных и верхних зон массивов (начиная со второй снизу), причем его появление в породах совпадает с началом развития в них агрегата мелколейстового альбита. Флюоцерит наблюдается в непосредственных сростаниях с этим альбитом, литиево-железистыми слюдами (протолитионитом, циннвальдитом), топазом, бесцветным флюоритом, малаконом, мартитизированным магнетитом, монацитом и колумбитом. В сростках флюоцерита с большинством перечисленных минералов (кроме монацита и частично альбита и магнетита) границы соприкосновения обычно носят индукционный характер, что указывает на близость времени образования флюоцерита и этих минералов. Монацит явно замещается флюоцеритом (см. рис. 2), однако количество флюоцерита, образовавшегося за счет монацита, не превышает 10% от общего содержания флюоцерита в породах массивов. Кристаллы колумбита, как правило, вырастают с периферии в кристаллы флюоцерита, причем грань  $b$  (010) колумбита ориентируется либо параллельно, либо перпендикулярно граням призмы  $m$  (10 $\bar{1}$ 0) флюоцерита.

По наблюдениям в прозрачных шлифах выделения флюоцерита в структуре гранитов тяготеют преимущественно к стыкам и границам зерен породообразующих минералов — полевых шпатов и кварца, частично топаза, — нередко также к трещинам спайности слюды. Большей частью флюоцерит приурочен к межзерновым интерстициям, но наблюдалось и замещение им полевых шпатов.

Практическое отсутствие флюоцерита в нижних горизонтах массивов (1 зона) можно понять из рассмотрения твердофазной обменной реакции



в которой равновесие резко смещено вправо, что обусловлено тенденцией к образованию наиболее ионного соединения (флюорит) и электростатическими факторами. Последние определяют (при наличии близких по ионности соединений) связывание между собой более высоковалентных катиона и аниона, в данном случае редких земель и фосфата в монацит (Урусов, 1965). Из реакции (3) следует, что ассоциация флюоцерита с апатитом является неустойчивой; действительно, она никогда не встречается в природе (в частности, апатит совершенно отсутствует в изучавшихся гранитах), в то время как парагенезис монацита с флюоритом довольно обычен.

В более высоких зонах массивов вследствие повышения активности фтора монацит замещается флюоцеритом\*; одновременно довольно быстро исчезает торит. Главными концентраторами тория становятся флюоцерит и малакон, частично  $\beta$ -фергусонит; содержание в гранитах флюорита также заметно сокращается (из-за обеднения их кальцием в верхних зонах массивов), но зато возрастает содержание во флюорите иттрия и редких земель. Флюоцерит в этих условиях выступает как главный носитель и концентратор лантаноидов цериевой подгруппы (и тория), иттрий и тяжелые р. з. э. концентрируются преимущественно во флюорите, малаконе и частично в поздних генерациях тантало-ниобатов ( $\beta$ -фергусонит, самарскит — ампангабит), развитых в альбитизированных гранитах верхних частей массивов и в пегматитах.

\* Например, в результате взаимодействия с кремнефторидом натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  — наиболее вероятным главным компонентом порового флюида редкометалльных гранитов (при температуре  $< 450^\circ\text{C}$ ), т. е. параллельно с развитием автометасоматической альбитизации и грейзенизации. Соответствующая реакция хорошо изучена в химической технологии р. з. э. (Блешинский и др., 1966).

Парагенетические взаимоотношения флюоцерита свидетельствуют о его образовании преимущественно в стадию альбитизации, т. е. о выпадении минерала из фторидно-натриевых растворов.

Возможно следующее объяснение связи образования флюоцерита с процессами альбитизации. В химии хорошо известно явление «высаливания», когда снижение растворимости какого-либо соединения в растворах электролитов достигается добавлением к раствору другого соединения, содержащего одноименный с первым ион (этим способом нередко удается добиться количественного осаждения первой соли). В частности, установлено (Виноградова, 1956), что в системах  $\text{LaF}_3\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{ThF}_4\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  растворимость фторида  $\text{La}(\text{Th})$  резко уменьшается при введении в раствор  $\text{NaF}$ . Так, при величине отношения  $[\text{NaF}] : [\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 1,5$  концентрация  $\text{LaF}_3$  падает до  $3,65 \cdot 10^{-4}$  мол/л, а при  $[\text{NaF}] : [\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 2$  лантан в растворе вообще не был обнаружен. Это объясняется образованием малодиссоциированного иона (катионного комплекса)  $\text{AlF}_2^+$ , неспособного повышать растворимость  $\text{LaF}_3$ . Подобные явления, очевидно, и протекают во фторидно-натриевых растворах, участвующих в процессах альбитизации гранитов, содействуя выпадению из поровых растворов на стадии альбитизации главной массы флюоцерита (и флюорита).

Как установлено за последние годы, в гранитоидах повышенной щелочности — агпайтовых щелочных гранитах и граносиенитах, содержащих щелочные темноцветные минералы (эгирин, рибекит и др.), — наиболее распространенным фторидом редких земель является гагаринит  $\text{Na}[\text{Ca}(\text{Y}, \text{Ln})]\text{F}_6^*$ . В составе этого комплексного фторида обычно резко преобладают иттрий и иттриевые редкие земли; однако в некоторых случаях спектр редких земель в нем может характеризоваться и цериевым максимумом (Архангельская, Столярова, 1972). Поскольку в подобных щелочных системах создаются особо благоприятные условия для образования сложных фторидов, в частности, иттрия и тяжелых лантаноидов (Яцимирский и др., 1966), при наличии цериевых редких земель они сосаждаются в форме гагаринита, так что образование флюоцерита сильно затрудняется или даже становится невозможным. Поэтому флюоцерит более характерен для плюмазитовых пород (хотя и несколько повышенной щелочности), гагаринит же является типоморфным минералом агпайтовых гранитоидов. Таким образом, эти минералы геохимически исключают друг друга в породах различной щелочности.

Далее, повышение содержания кальция в породах и появление любых кальциевых минералов (плагиоклаза, сфена, ортита, апатита, флюорита, карбонатов и т. д.) приводит к рассеянию редких земель и тем самым затрудняет или даже делает невозможным образование флюоцерита. Интересной петрохимической особенностью гранитов изучавшихся массивов является весьма низкое содержание в них извести. Это обуславливает, при не слишком высоком абсолютном содержании редких земель, достаточно большую для образования флюоцерита величину  $\text{TR}/\text{Ca}$ -отношения. В гранитах, содержащих вместо альбита альбит-олигоклаз или олигоклаз, образование флюоцерита практически невозможно. С этим связано и обязательное условие повышенной щелочности (в пределах плюмазитового петрохимического типа) гранитоидов, содержащих флюоцерит.

Наконец, для образования флюоцерита необходимо еще одно условие: в присутствии ионов  $\text{Al}^{3+}$  фториды редких земель (даже цериевых, т. е. наименее растворимые) могут выпадать лишь из растворов, резко обедненных хлоридом. Хорошо известно (Бабко, 1959), что при введении хлористого алюминия  $\text{AlCl}_3$  фториды редких земель переходят в раствор; иными словами, при совместном присутствии в растворе ионов алюминия и хлора фто-

\* Развернутая его формула по Ю. А. Пятенко и А. А. Воронову (1962):  $\text{Na}(\text{TR}_x\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_{x-1})\text{F}_6$ ; нами предлагается другое ее написание:  $\text{Na}[(\text{Y}, \text{Ln})_{1+m}\text{Ca}_{1-2m}\text{Na}_m]\text{F}_6$ .

риды р.з.э. осаждаться не будут. Поэтому появление флюоцерита в плюмазитовых гранитах является индикатором весьма низкой активности хлорида в минералообразующих растворах.

Судя по обычной ассоциации флюоцерита с топазом и разъеданию многими его выделениями мелколейстового альбита, он образуется не только при процессах альбитизации, но продолжает в дальнейшем интенсивно развиваться (в условиях все более высокой активности фтора) и на стадии грейзенизации. Однако в последнем случае флюоцерит, по-видимому, является неустойчивым минералом, изменение которого следует непосредственно за его образованием.

При понижении температуры поровых растворов повышается активность в них углекислоты, что, естественно, наиболее резко проявляется в апикальных зонах массивов. Взаимодействие углекислоты с фторидными комплексами типа  $\text{LnF}^{2+}$  в растворе должно привести к образованию смешанных фторкарбонатных комплексов, существование которых установлено или предполагается (Яцимирский и др., 1966) для многих редкоземельных элементов, в особенности цериевой группы. В присутствии кальция связывание части фтора во флюорит может привести к распаду этих комплексов с образованием бастнезита  $\text{LnFCO}_3$  и других фторкарбонатов редких земель и кальция. Таков скорее всего механизм реакций изменения флюоцерита, в схематизированном виде упоминавшихся выше. Вероятно, аналогичным путем возникают и парагенезисы фторидов (флюоцерита, гагаринита, TR-флюорита) и фторкарбонатов редких земель (типа синхизита, Y-синхизита, паризита и др.). Отсюда следует, что при образовании флюоцерита растворы характеризовались низкой активностью не только хлорида, но и углекислоты.

Изложенные соображения, по-видимому, могут объяснить тот факт, что в гранитах апикальных зон всех изученных массивов и в пегматитах констатируется параллельное увеличение содержания флюоцерита и степени его изменения, причем в амазонитовых пегматитах уже практически весь флюоцерит разложен и представлен полными псевдоморфозами по нему агрегата флюорита и весьма тонкодисперсного бастнезита (типа «цер-флюорита»).

Следовательно, флюоцерит образуется и устойчив даже при наличии самой благоприятной петро- и геохимической обстановки лишь в весьма узком температурном интервале, после чего быстро разлагается, замещаясь бастнезитом (реже другими TR-фторкарбонатами или карбонатами) и флюоритом. Таким образом, для появления флюоцерита необходимо столь сложное сочетание различных факторов, что не приходится удивляться его редкой встречаемости в природе. Вместе с тем флюоцерит, по-видимому, надо считать типоморфным минералом одного из подтипов редкометалльных гранитов, а именно плюмазитовых амазонитосодержащих колумбитоносных гранитов ряда провинций.

#### Литература

- Архангельская В. В., Столярова Т. И. Новая находка гагаринита в СССР. — В кн. «Новые данные о минералах СССР», вып. 21. Изд-во «Наука», 1972.
- Бабко А. К. Связь между прочностью фторидных комплексов и положением центральных атомов в периодической системе. — Ж. неорг. хим., 1959, 4, вып. 5.
- Бацанова Л. Р., Кустова Г. Н. Об оксифторидах редкоземельных элементов. — Ж. неорг. хим., 1964, 9, вып. 2.
- Блешинский С. В., Харакоз А. Е., Лукин И. К., Чалова Е. П. О реакции взаимодействия кремнефторидов с солями редкоземельных элементов. — В кн. «Исследования по химии редких и сопутствующих им элементов». Фрунзе, изд-во «Илим», 1966.
- Бурков К. А., Лилич Л. С. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах. — В кн. «Пробл. соврем. химии коорд. соед.», вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1968.
- Виноградова А. Д. Образование некоторых фторметаллатов в растворе. М., 1958.
- Гогель Г. Н. Акцессорные минералы гранитоидов Центрального Казахстана. Алма-Ата, изд-во «Наука» КазССР, 1966.



- Зуев В. Н., Костерин А. В. Флюоцерит из месторождений Средней Азии. — Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 3.
- Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Жигарновский Б. Н. Исследование систем  $\text{MeF}_2$  —  $\text{LnF}_3$ . — Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1968, вып. 2, № 4.
- Карлсон О. Н., Шмидт Ф. А. Получение фторидов редкоземельных металлов. — В кн. «Редкоземельные металлы» (сост. Ф. Х. Спеддинг, А. Х. Даан). Изд-во «Металлургия», 1965.
- Лундин А. Г., Габуда С. П. Сверхтонкое взаимодействие ядер  $\text{F}^{19}$  в некоторых парамагнитных кристаллах. — Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1968, вып. 1, № 2.
- Ляхович В. В., Нонешникова В. И. Акцессорные минералы гранитных интрузий Западной Тувы и связанных с ними жильных пород. — Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
- Минеев Д. А. Лантаноиды в минералах. Изд-во «Недра», 1969.
- Минеев Д. А., Лаврищева Т. И., Быкова А. В. Иттриевый бастнезит — продукт изменения гагаринита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1970, ч. 99, вып. 3.
- Мякишев К. Г., Клокман В. Р. Изучение влияния газовой среды на соосаждение церия и иттрия с  $\text{CaF}_2$ , кристаллизующимися из расплава бинарной системы  $\text{CaF}_2$  —  $\text{NaF}$ . — Радиохимия, 1963, 5, вып. 5.
- Подберезская Н. В., Бацанов Л. Р., Егорова Л. С. Получение и кристаллохимическое изучение оксифторидов гольмия, эрбия и иттербия. — Ж. структ. хим., 1965, 6, № 6.
- Пятенко Ю. А., Вороков А. А. О формуле гагаринита. — Ж. структ. хим., 1962, 3, № 6.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Сурков Б. К., Фельдман Л. Г. Вертикальная зональность распределения акцессорных минералов в массивах метасоматически измененных гранитов Северного Тянь-Шаня. — Сб. кратких сообщ. по минерал. и геохим., вып. 1. ВИМС, 1970.
- Урусов В. С. Направление природных обменных реакций и «средство» элементов друг с другом. — Геохимия, 1965, № 10.
- Фельдман Л. Г., Бугаец А. Н., Матиас В. В., Нарсеев В. А., Ставров О. Д., Тимофеев И. Н. Амазонитизация гранитов в связи с проблемой их рудоносности. — Геол. местор. ред. элем., вып. 31. Изд-во «Недра», 1967.
- Чистякова М. Б., Казакова М. Е. Флюоцерит из Казахстана. — Новые данные о минералах СССР, вып. 20. Изд-во «Наука», 1969.
- Яцмировский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
- Allen O. D., Comstock W. J. Bastnäsite and tysonite from Colorado. — Amer. j. Sci., III S., 1880, 19, p. 390.
- Baenziger N. C., Holden J. R., Knudson G. E., Popov A. J. Unit cell dimensions of some rare earth oxyfluorides. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 18.
- Dana E. S. Mineralogical notes. /3/. Tysonite. — Amer. J. Sci., III S., 1884, 27, p. 481.
- Flink G. Bidrag till sveriges Mineralogy. /2/. — Ark. kemi., min., geol., 1910, 3, № 35.
- Geiger P. On fluocerite and tysonite. — Geol. för. förhandl., 1921, 43, H. 1—2, № 344.
- Hall A. L. Analyses of rocks, minerals, ores, coal, soils and water from Southern Africa. — Mem. geol. Surv. S. Afr., 1938, 32, p. 307.
- Heinrich E. Wm., Gross E. B. Fluocerite and associated minerals from the Black Cloud pegmatite, Teller County, Colorado. — Amer. Min., 1960, 45, № 3/4.
- Hidden W. E. Mineralogical notes. — Remarkable discovery of bastnaesite and tysonite. — Amer. j. Sci., III S., 1891, 41, p. 439.
- Hillebrand W. E. Analyses of tysonite, bastnäsite, etc. Amer. J. Sci., IV S., 1899, 7, p. 51—52.
- Koehlin R. Über Bastnäsit, Tysonit und einen merkwürdigen Euklaskrystall. — Tscherm. Min., Petrogr. Mitt., N. F., 1912, 31, H. 4/5.
- Lacroix A. Sur L'existence de la bastnaésite dans les pegmatites de Madagascar. Les propriétés de ce mineral. — Bull. Soc. Fr. Min., 1912, 35, p. 108—113.
- Lee K., Sher A.  $\text{F}^{19}$  nuclear magnetic resonance line narrowing in  $\text{LaF}_3$  et  $300^\circ$  K. — Phys. Rev. Lett., 1965, 14, № 25.
- Mansmann M. Zur Kristallstruktur von Lanthantrifluoride. — Z. Anorg., Allgem. Chem., 1964, 331, H. 1—2.
- Mansmann M. Die Kristallstruktur von Lanthantrifluoride. — Z. Krist., 1965, 122, H. 5.
- Nordenskiöld A. E. Spridda bidrag till Skandinaviens mineralogy. 2. Fluocerit. — Öfvers. Vet. Akad. Förhandl. Stockholm, 1870, 27, № 6, p. 549—550.
- Oftedal I. Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden. — Z. Phys. Chem., Abt. B., 1929, 5, H. 4.
- Oftedal I. Zur Kristallstruktur von Tysonit. — Z. Phys. Chem., Abt. B., 1931, 13, H. 3.
- Oftedal I. Über die Paralleilverwachsung von Tysonit and Bastnäsit. — Norsk. geol. Tidsskr., 1931, 12, S. 459.
- Popov A. J., Knudson G. E. Preparation and properties of the rare earth fluorides and oxyfluorides. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 15.
- Rango C. de, Tsoucaris G., Zelwer Ch. Détermination de la structure du fluoride de lanthane  $\text{LaF}_3$ . — CR hebdom. Acad. Sci. (Paris), 1966, C. 263, № 1.
- Roberts R. O. Fluocerite. — Ann. Rept. geol. Surv. Ugand., 1948 (for 1946), p. 32.

- Saraswati V., Vijayarghavan R.* Nuclear magnetic resonance in rare fluorides. — Phys. Let., 1966, 21, № 4.
- Schlyter K.* On the coprecipitation of lanthanum ions and tri- or tetrapositive ions as fluorides. — Ark. kemi, 1953<sub>1</sub>, 5, H. 1, № 7.
- Schlyter K.* On the crystal structure of fluorides of the tysonite or LaF<sub>3</sub> type. — Ark. kemi, 1953<sub>2</sub>, 5, H. 1, № 8.
- Steyn J. G. D.* Tysonite from Mutue Fides. — Rep. S. Afr. geol. Surv. Bull., 1961, № 35.
- Weibull M.* Om fluoceriten från Österby i Dalarne. — Geol. för. förhandl., 1886, 8, H. 7, № 105.
- Weibull M.* Notis om fluoceritens kristallform. — Geol. för. förhandl., 1890, 12, H. 6, № 132.
- Weibull M.* Mineralogiska notiser. /4—7/. Notis öfver fluoceritens optiska och kristallografiska egenskaper. — Geol. för. förhandl., 1898, 20, H. 2, № 184.
- Zachariasen W. H.* Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. /XIV/. Oxyfluorides, XOF. — Acta Cryst., 1951, 4, Pt. 3.
- Zalkin A., Templeton D. H.* The crystal structures of YF<sub>3</sub>, and related compounds. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 10.
- Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E.* The atomic parameters in the lanthanum trifluoride structure. — Inorg. Chem., 1966, 5, № 8.