

ОБ ОКРАСКЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЛЮОРИТА И О ВКРАПЛЕННОМ В НЕГО ГРАФИТЕ

А. М. КУЗЬМИН

В одной из проблемных лабораторий Томского политехнического института аспирантом Н. М. Тимошенко был получен методом Стокбаргера синтетический флюорит, окрашенный в массу в зеленый цвет. В мое распоряжение было передано небольшое число осколков этого минерала, выбитых по спайности {111} для определения природы окраски. Предполагалось, что она своим происхождением обязана присутствию редких земель, в частности самария, европия и иттербия [17,5]. Однако тщательно выполненные спектральные анализы А. Д. Глазуновой показали полное отсутствие в пробах только что указанных элементов.

Переданный автору материал синтетического флюорита для исследования был представлен несколькими спайными пластинками в 2—3 мм толщины, выбитых из одного и того же образца. Поверхность осколков отвечала совершенной спайности по октаэдру {111} и была гладкой, а едва заметная редкая ступенчатость на ней просматривалась участками лишь под микроскопом. Блоковое строение синтетического флюорита на поверхности его спайности незаметно, тогда как на плоскости спайности естественных кристаллов блоковое строение* наблюдается часто даже макроскопически. Поэтому на гониометре отраженный луч от спайной грани {111} синтетического плавикового шпата не показал сколько-нибудь заметного разброса сигналов: они были четкие и единичные. Тогда как разброс сигналов от {111} естественных кристаллов выражен четко [11].

Окраска осколков синтетического флюорита неоднородна, неравномерно зонарная и пятнистая. Так, по краю цилиндрического штока окраска в пределах узкой в 2—3 мм каймы бесцветна или слегка синеватая, бледно-фиолетовая и даже чуть розоватая. Затем окраска каймы по направлению к центру штока постепенно, но вместе с тем быстро сменяется различной интенсивности синим, серовато-синим цветом, который также постепенно и быстро сменяется зеленым. Зеленая часть флюорита от зеленоватых и желто-зеленоватых тонов постепенно становилась густо-зеленой с тем, чтоб на некотором протяжении также постепенно и сравнительно быстро смениться синим и сине-фиолетовым цветом различной интенсивности. В общем пестрота окраски флюорита говорит о том, что цветной пигмент в изучаемых кристаллах распределен крайне неравномерно.

Изучение осколков синтетического флюорита под микроскопом показало, что в них имеются редкие, небольшой величины (0,5—2 мм)

* В пределах отдельного блока кристалла слагающие его кристаллиты пространственно ориентированы, но одни блоки кристалла относительно других заметно разориентированы. Подобная разориентация может быть легко выявлена при гониометрии кристалла в форме разброса сигналов гранью [11].

«обломки» и неравномерно распределенные отдельные пластинки и чешуйки кристаллов графита. «Обломки» неправильной формы представляют собой чешуйчатый агрегат графита, выхваченный расплавом плавикового шпата из стенок графитового тигля. Следует отметить, что около таких «кусочков» интенсивность зеленой и синеватой окраски массы синтетического флюорита заметно возрастает.

Большая часть графита во флюорите представлена кристаллическими индивидуумами размером 0,01 до 0,0001 мм в поперечнике и меньше гексагонального и тригонального облика (рис. 1). Часть их представлена правильными шестиугольными тонкими пластинками с гранями $\{0001\}$ $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 1, а). Часть пластинчатых кристаллов несет грани $\{0001\}$ $\{10\bar{1}1\}$ или $\{0001\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 1, б, в) и в этом последнем случае

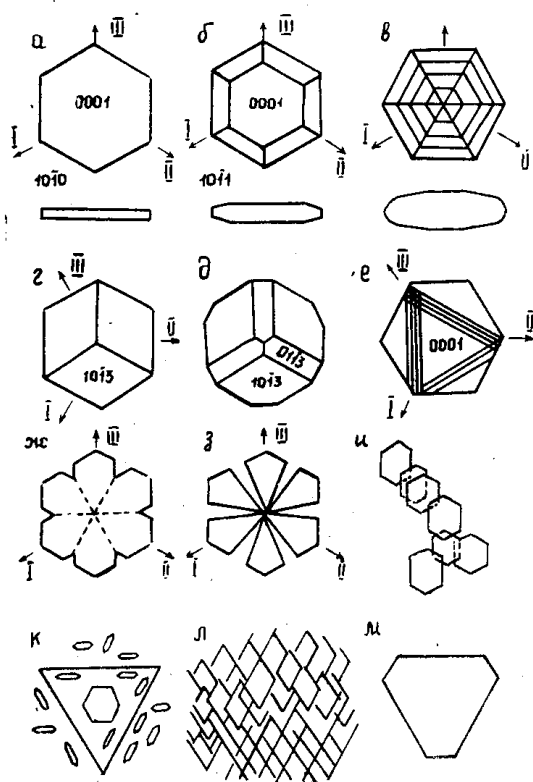


Рис. 1. Морфология кристаллитов графита, включенных в синтетический флюорит

кристаллы графита выглядят в виде челнока или чечевицеобразных зерен. Изредка встречаются кристаллы данного минерала в форме комбинаций двух весьма сжатых $[0001]$ ромбоэдров с гранями $\{1013\}$ $\{01\bar{1}3\}$ (рис. 1, г, д). Иногда пластинчатые кристаллы графита имеют явно тригональный облик (рис. 1, г, д, е, ж). Очень редко на пластинчатых кристаллах можно наблюдать штрихи скольжения по $\{1\bar{1}21\}$ (рис. 1, е). Рис. 1, ж показывает, как срastaются в отдельных случаях пластинчатые кристаллы, образуя двойники прорастания графита. Иногда таблички графита в массе флюорита образуют подобие цепочки, члены которой лежат в кристалле-хозяине на различных уровнях, параллельных $\{111\}$ (рис. 1, и).

Нередки случаи, когда края табличчатых и чешуйчатых кристаллов по периферии оказываются неровными, как бы рваными, мятыми и расщепленными по спайности. Пластинчатые кристаллы иногда оказываются шестилучевыми образованиями и принимают характер разнообразных лепестковидных или розетчатых форм (рис. 1, з; рис. 3) или образуют плоские сдвойникованные кристаллы типа арагонита. На поверхности $\{0001\}$ пластинчатых кристаллов нередко можно наблюдать появление бугорчатых наростов или валиков, не нарушающих в общем свойственной им симметрии (рис. 3).

Переходя к уточнению положения графита в теле плавикового шпата, отметим нижеследующую особенность в строении самого флюорита, вскрытую автором этой статьи. Синтетический флюорит, протравленный соляной кислотой, оказался сложным сплосью отдельными микрокристалликами (кристаллитами, по Кузьмину [10], или субмикронами, по А. В. Шубникову [25]), в форме кубиков размером в 0,015—0,0001 мм. Травлению подвергались плоскости спайности по $\{111\}$ в течение 3—4 часов, после чего поверхность грани октаэдра сплосью покрывалась трехгранными выступами и ямками (рис. 2), грани которых отвечали

Рис. 2 а. Рельеф травленой поверхности (III) зеленого флюорита, усеянной трехгранными выступами и ямками, отвечающие трехгранным вершинам куба плавикового шпата

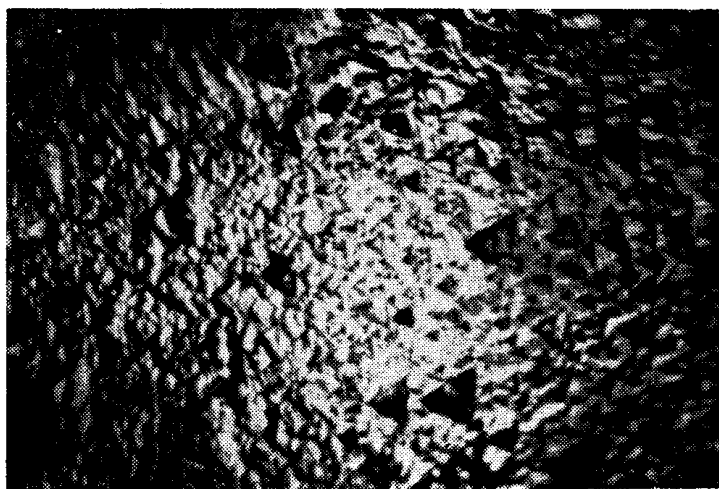


Рис. 2 б. Рельеф травленной поверхности (III) природного бесцветного флюорита, усеянный большим числом выступающих трехгранных вершин кубов размером 0,005—0,001 мм

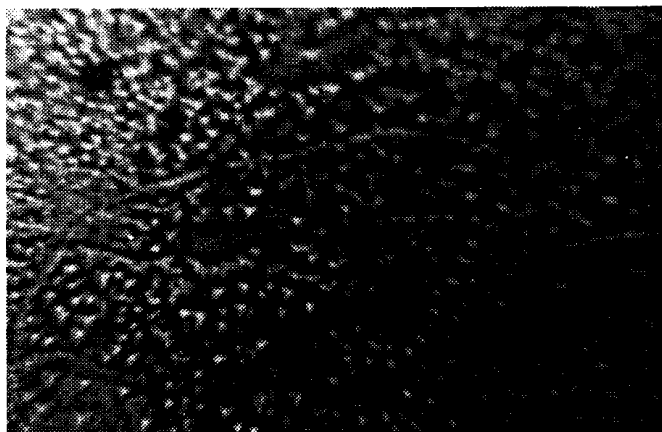
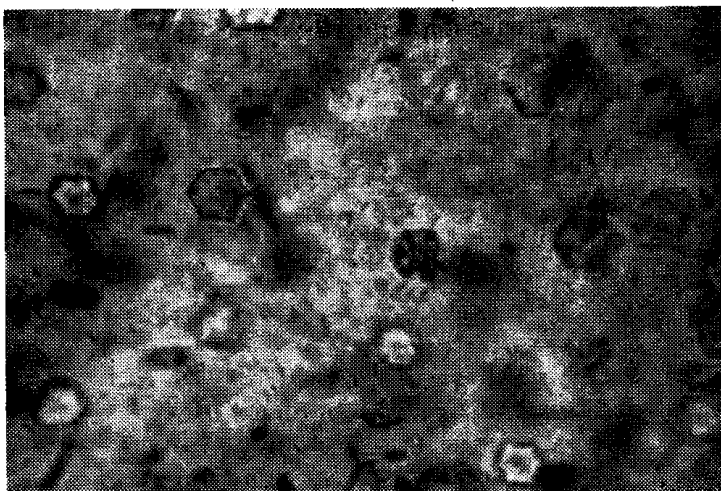


Рис. 3. Морфология зерен графита, вкрапленных в массу кристалла флюорита. Фото параллельно грани (III) флюорита. Увеличение 600 X



граням куба, а образованные ими вершины были вершинами куба. Только что сказанное в совокупности является реальным выражением идеи Гаюи, что кристаллы слагаются «кирпичиками» или «корпускулами», по Гюйгенсу и М. В. Ломоносову.

Впрочем, эта особенность сложения кристаллов флюорита кристаллитами свойственна и природным кристаллам, в которых кристаллиты по размерам мельче (0,005—0,001 мм), а сами кристаллы деформированы и часто несут сложное блоковое строение.

Все кристаллы графита в массе цилиндрического штока синтетического монокристалла флюорита располагаются параллельно граням октаэдра (рис. 1, к) и своим закономерным расположением в нем намекают последовательность в формировании весьма тонкой зонарности роста (рис. 4). Закономерность строения обоих минералов носит эпитакси-

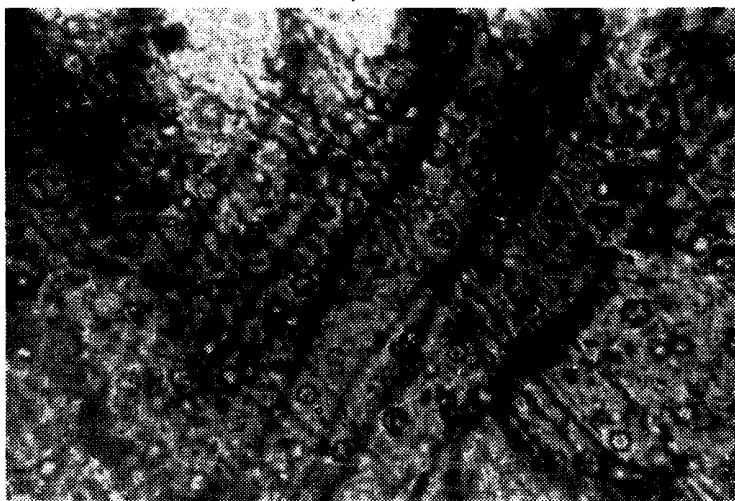


Рис. 4. Густая вкрапленность кристаллитов графита в фиолетово-синем синтетическом флюорите. Видимые кристаллиты размером от 0,008—0,002 мм располагаются параллельно грани октаэдра. Увеличение 300 X

альный характер. То есть в общем плане направление $[0001]$ графита совпадает с направлением $[111]$ флюорита. Размер диагонали $[111]$ структурной ячейки CaF_2 отвечает 9,45 Å, тогда как C_0 для ромбоэдрической β -модификации графита отвечает 10,04 Å [2]. Таким образом, поправка в 6% вполне достаточна для эпитаксиального характера срастания графита с флюоритом [8; 24].

Оптически большинство пластинчатых и чешуйчатых кристаллов графита в синтетическом флюорите прозрачны, бесцветны или окрашены в светло-синеватые или серовато-синие, зеленые различных оттенков цвета. Редкие полупрозрачные чешуйки кажутся белесыми. Непрозрачными в описываемом флюорите оказывались лишь редкие кусочки графита, выхваченные из стенок графитового тигля. Контуры табличек и чешуек графита по сравнению с флюоритом весьма четкие (рис. 3), свидетельствующие о том, что показатель преломления графита не ниже 2,0. В проходящем свете $[0001]$ они, как правило, бесцветны или синеватые; в отраженном — металлически блестящие; в разрезах, параллельных (0001) , — изотропны. В разрезах, перпендикулярных к $(0,0001)$, графит анизотропен: $N_p(N_e)$ параллельно $[0001]$, $N_m(N_o)$ параллельно (0001) . Плеохроизм ясный: по N_p — светло-синий, по N_m — синий. В окрашенных в зеленый цвет синтетических флюоритах плеохроизм по N_p — бесцветный или слабо-желтоватый, по N_m — зеленый, зеленовато-синий. Из только что приведенных данных следует, что синевато-фиолетовая и синеватая и зеленоватые окраски флюорита своим происхождением обязаны дисперсно-рассеянному графиту. Поэтому вполне естественно, что

интенсивность окраски флюоритов исследованных образцов находится в зависимости от количества вкрапленного в плавиковый шпат графита: чем гуще окраска флюорита, тем выше содержание графита.

В отечественной литературе первые сведения о прозрачных пластинчатых графитах принадлежат П. П. Пилитенко и И. И. Орешкину, которые изучали данный минерал из тальковых сланцев Забайкалья [14]. Изученный ими графит был представлен пластинчатыми и чешуйчатыми разностями в 0,5—0,0002 мм толщины. Наиболее тонкие из них 0,2—0,0002 мм прозрачны. Их показатели преломления определены авторами в 1,98—2,03 для красных лучей. В тонких пластинах и чешуйках цвет забайкальского графита темно-синий, синеватый, зеленовато-серый до темно-зеленого. Окраска графита то ровная, то пятнистая. По Габеру, прозрачные чешуйки графита в 0,002—0,0002 мм толщины в проходящем свете зеленовато-серые и $N=2,00 \pm 0,04$ [29]. А. Р. Уббелде и Ф. А. Льюис приводят для графита более уточненные показатели преломления, а именно $N_m=2,15 \pm 0,04$ и $N_p=2,04 \pm 0,04$ [19].

Цвет окрашенного флюорита в последние годы стал специальным предметом исследования. Однако проблема окраски плавикового шпата большинством исследователей до настоящего времени считается нерешенной [15, 12, 7 и др.]. Тем не менее исследователи делают одну за другой попытки найти частные решения этой проблемы, рассматривая цвет флюоритов с различных позиций. Литература об окраске плавиковых шпатов обширна. Ограничимся лишь кратким рассмотрением отдельных основных направлений, объясняющих так или иначе цвет CaF_2 .

Итак, одна группа исследователей цвет флюоритов объясняет как следствие поглощения части света тонкодисперсной механической примесью углистых, кремнеземистых и глинистых веществ (В. С. Кормилицын, А. А. Иванов [9]) или присутствием небольших количеств изоморфных примесей железа, марганца (А. Н. Винчелл и Г. Винчелл [5], А. Серра, 1947). По В. И. Соболевскому, примесь марганца обусловила появление фиолетовых, темно-фиолетовых и лиловых разновидностей плавикового шпата.

Другая группа исследователей цвет флюорита объясняет присутствием в них атомарного кальция и фтора (Н. С. Лаврович, А. Н. Винчелл и Г. Винчелл, А. Е. Ферсман, В. И. Соболевский и др.). А. Е. Ферсман в своей популярной книге «Цвета минералов» (1936) наряду со многими причинами, обуславливающими окраску минералов, особо останавливается на цвете минералов в зависимости от состояния возбуждения атомов и ионов [23] без изменения химического состава и в отсутствии каких-либо хромофоров, но при условии появления, например, в синем галите атомов натрия, присоединившего к себе электрон хлора. В сущности, это то, что Де-Бур (1937) назвал центром окраски, F -центром в кристаллах, возникающих в результате локализации электрона вблизи вакантного анионного узла и нейтрализации при этом некоторого числа ионов натрия. Применительно к минералогии теорию окраски путем возникновения F -центров использовал С. И. Стишев [18] для объяснения появления окраски в галитах, флюоритах, сподуменах, кварце, гакманитах, амазонитах и кальцитах. Подобное возникновение F -центров в указанных минералах, в том числе и в кристаллах флюорита, мыслится в присутствии радиоактивного излучения, источник которого может находиться в самом плавиковом шпате или вне его «где-нибудь по соседству» [18]. Полагают, что в природных условиях, например, окраска галита при радиоактивном излучении изотопа K^{40} может появиться по истечении 20 000 лет [15].

Однако данная теория окрашивания флюорита находится в противоречии с действительностью. Так, например, флюориты из месторождения Суугли имеют зонарное строение. На рис. 5 представлен один из

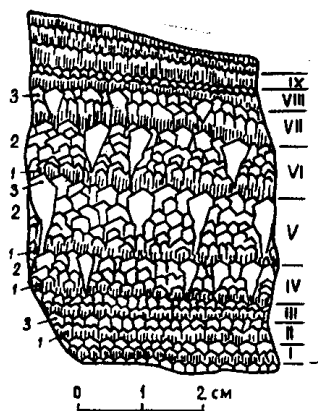


Рис. 5. Зональное строение полихромного флюорита. Зона начинается бесцветным флюоритом 1, ее сменяет зеленая (2) и завершается густо-зеленой (3)

белым (прозрачным) флюоритом, на который затем накладывается цветной зеленый плавиковый шпат, и зона VII завершается поверхностью с выступающими на ней частично ограниченными кристаллами флюорита кубического облика (3). Эта поверхность, как и в предыдущих случаях, резко перекрывается зонкой белого флюорита, начинающей оформление следующей, VIII зоны и т. д.

Всматриваясь в подобные закономерно построенные зональные агрегаты флюорита, мы делаем следующие выводы: 1) резкие границы между зонами свидетельствуют о наличии некоторого перерыва во времени между концом формирования одной зоны и началом другой, более поздней; 2) формирование зон флюорита начинается с отложения зонки (1) мелкозернистого белого (бесцветного) флюорита, кристаллизация которого, видимо, идет из пересыщенного раствора, затем с началом появления цветной зоны скорость роста замедляется, а к концу формирования зоны полностью затухает; 3) цвет кристаллов флюорита в пределах каждой зоны закономерно изменяется от ее основания кверху. Так, в рассматриваемом примере зона начинается с отложения белого (прозрачного) флюорита, который затем сменяется цветной, причем интенсивность окраски увеличивается по мере роста кристаллов в зоне. Иногда в цветной части зоны, например зеленой, можно видеть появление зон второго порядка: узкие фиолетовые зонки в 1—2 мм — в зеленой или в фиолетовых частях зон — также узкие зеленые зонки. Из наблюдаемых фактов следует, что окраска флюорита появилась одновременно с ростом кристаллов, а закономерное изменение окраски в пределах зоны говорит о том, что обуславливающий цвет флюорита пигмент в нем тоже закономерно количественно изменялся с ростом кристалла. То есть, если привлекать к объяснению окраски дефекты кристаллов и локализацию электронов, то естественно полагать, что и число *F*-центров количественно возрастает в соответствии с ростом интенсивности окраски.

Следующая группа ученых окраску флюоритов ставит в зависимости от вхождения в минерал редких земель в виде изоморфной примеси, замещающей в плавиковом шпате кальций. А. Пшимбрам [15] окрасивание флюорита объясняет нахождением в его составе прежде всего самария, европия и иттербия. В подтверждение сказанного О. К. Козлова [6] приводит данные по содержанию редких земель в плавиковом шпате

многих образцов с подобным зонарным сложением, которое можно разбить на отдельные зоны. Каждая зона, например V, VI и VII, начинается малой зонкой (1), сложенной тонкозернистым агрегатом белого и прозрачного флюорита. Она покоится на поверхности, выложенной неодинаковой величины зелеными кристаллами (3) подстилающей зоны IV. На этой белой зонке формируется цветная, в данном случае зеленая (2) зона V. По мере движения вверх размеры кристаллов зоны увеличиваются и поверхность зоны V заканчивается относительно крупными кубическими кристаллами (3) флюорита. Что касается окраски, то цвет зеленый, в других случаях фиолетовый, по мере движения снизу вверх, от основания зоны к ее кровле, густота окраски возрастает. При переходе к зоне VI неровная поверхность зоны V, обусловленная выступающими кристаллами CaF_2 (3), перекрывается начинающим новую VII зону мелкозернистым

различных месторождений с целью оценки сырья для получения синтетического флюорита. Из данной статьи следует, что ее автором изучено более 65 образцов из разных месторождений. Из них на долю зеленоокрашенных флюоритов приходится 31%, из которых только 18% шпатов содержат самарий и европий, остальные 13% — только европий в сопровождении гадолиния. Группа фиолетовых флюоритов, синих и розовых составляет в среднем 38%, из которых 9% флюоритов содержат самарий, 25% — только европий с гадолинием. Бесцветные и белые плавленые шпаты от общего числа изученных О. К. Козловой составляют 31%, из них 6% содержат самарий и европий, 25% — европий, гадолиний, тербий и дидимий, причем в белых и бесцветных флюоритах по сравнению с окрашенными этими примесями содержится в высоких концентрациях: самария — $0,8 \cdot 10^{-3}\%$, европия — $1,1 \cdot 10^{-3}$, гадолиния — $2,0$ — $2,6 \cdot 10^{-3}$, тербия $2,0 \cdot 10^{-3}$ и дидимия $1,4 \cdot 10^{-3}$. Анализ материалов О. К. Козловой [6] не дает оснований считать появление зеленой окраски, обусловленной присутствием только самария. Интенсивность окраски флюоритов не находится в согласии с содержанием в них самария.

Экспериментальные исследования И. В. Степанова и П. П. Феофилова, поставленные с целью доказать, что виновником зеленой окраски флюоритов является самарий при его добавках в шихту CaF_2 в количестве 10^{-5} — $10^{-4}\%$ в присутствии графитового порошка около 10^{-3} г. Полученный в результате опыта синтетический флюорит был окрашен в зеленый цвет [31]. Позднее совместными исследованиями по выращиванию синтетического CaF_2 в условиях восстановительной среды с добавкой в шихту около 0,1% от веса выращенного кристалла графитового вещества и редких земель (самария, европия, иттербия) в количестве около $10^{-2}\%$ в форме фторидов И. В. Степанов и М. П. Фиофилов получили искусственный бесцветный и прозрачный флюорит. Именно в таком виде его образцы показаны на фотографии авторов [17]. Полученный ими синтетический флюорит содержал двоякого рода примеси с изотропными и анизотропными свойствами [17], которые оказались кристаллами прозрачного графита (А. К.). Таким образом, можно считать, что И. В. Степанов и М. П. Фиофилов [17] и О. К. Козлова [6] показали, что TR, присутствуя в плавленом шпате, не являются виновниками их окраски.

Имеется еще одна группа ученых, которая аллохромную окраску, например, бурых и желтых кальцитов, дымчатого кварца и мориона и других минералов объясняла присутствием в них органического вещества [4, 1, 23, 9]. Особенностью только что указанных минералов являлось то, что они при нагревании в пределах 100 — 600°C легко обесцвечивались благодаря его спораию [5] или его испарению [9]. Эксперименты А. М. Кузьмина по обесцвечиванию прозрачных желтых, бурожелтых, бурых, фиолетовых, розовых спайных кусков туруханского шпата и шпатов из других месторождений показали, что при нагревании их в пределах 125 — 180°C и выше углеводороды приходят в движение, частично они, испаряясь, конденсировались в приповерхностной части кристалла в виде тонкой маслянистой бурой пленки вдоль трещин спайности и в отслоенных по спайности участках минерала. При быстром нагревании желтые кальциты становились бурыми вследствие осмоления тяжелых битумов. Морионы обесцвечивались при нагревании в пределах 400 — 800°C . При медленном нагревании шло фракционирование углеводородов, их удаление путем испарения из тела кристаллов и отчасти шло конденсирование тяжелых битумов на поверхности кристалла в виде бурых пленок, которые потом исчезли. При быстром нагревании до 800°C кристаллы лопались со взрывом и разлетались на мелкие осколки, которые в течение 4—5 лет оставались бесцветными.

В Хайдарканских флюоритах черно-фиолетовых, светло-фиолетовых и бесцветных разностей спектральными анализами было установлено присутствие марганца (0,003—0,2%), титана (0,001—0,003%), меди (0,003—0,3%); было также установлено присутствие церия, лантана, иттрия (0,003—0,0005%) [12]. Кроме того, были проведены специальные исследования на содержание углерода и водорода. В черно-фиолетовом флюорите было установлено: С — 0,33 и Н — 0,37%, в светло-фиолетовом — С — 0,16 и Н — 0,73 и в белом — С — 0,09 и Н — 0,01% [12]. При обесцвечивании черно-фиолетовых флюоритов из Северо-Енисейской тайги также наблюдалось появление бурых пленок вдоль трещин спайности. Нередко флюоресценцию флюоритов, особенно бурых, объясняют присутствием в них органического вещества [28]. Окраска темно-фиолетовых плавиковых шпатов по Форду обязана присутствию углеводов [28]. Хаберланд [20], Мюллер [31] интенсивность окраски и флюоресценцию флюоритов ставят в зависимость от содержания в них дисперсно-рассеянных битуминозных продуктов.

В связи со сказанным невольно возникает вопрос, что способствует удалению при нагревании газовой-жидких включений из минералов. Но удаление газовой-жидких включений может происходить и без нагревания. Частыми причинами, способствующими удалению газовой-жидких включений, являются трещины, как это имело место при обесцвечивании морионов. Но имеются общие причины, способствующие удалению подвижных средств. Так, кристаллы, по А. В. Шубникову [16], Л. Н. Овчинникову (1951, 1952, 1959) и А. М. Кузьмину [10, 11], являются в той или иной степени пористыми в силу того, что они строятся в процессе кристаллизации кристаллитами (субмикронами, по А. В. Шубникову) различной величины и не всегда укладываются идеально плотно и пространственно параллельно относительно друг друга. Все это вместе взятое обуславливает появление в кристаллах различной величины пор, каналов и свилей [9, 10], в которых в процессе кристаллизации захватывается маточный раствор. При нагревании и давлении те же поры и каналы, так или иначе тесно связанные между собой, способствуют удалению газовой-жидких включений, и они же являются путями повторного заполнения пор и пустот эпигенетическими газовой-жидкими образованиями. Поэтому вполне естественно ожидать, что подвижные среды могут быть удалены из кристаллов полностью или частично. В этом последнем случае оставшиеся в кристалле углеводороды под действием лучистой энергии в присутствии кислорода могут повторно осмоляться и тем самым вызвать видимое окрашивание кристаллов.

В заключение нашей статьи кратко остановимся на окраске якутских алмазов, природа которых до сих пор остается неясной и по своему характеру напоминает окраску флюоритов. Наиболее распространенный в алмазах зеленый цвет различных оттенков объясняется малыми содержаниями примеси железа [26]. Фиолетовые окраски алмаза различных оттенков и густоты считаются не зависящими от примеси железа, но по аналогии природы окраски вишнево-дымчатых алмазов Урала [27] указанные цвета могут быть объяснены присутствием в них тонко дисперсного графита. В пятнисто окрашенных алмазах, морфологически сложных кристаллических образованиях зеленые, сине-зеленые, дымчатые и бурые окраски ставятся в зависимости от присутствия графита, включения которого наиболее часты в якутских алмазах [26]. В этом случае графит в форме округлых листочков, пластинок, розеток, хлопьев и мельчайших дисперсно-рассеянных частичек вкраплен в массу алмаза и распределяется в параллельных {111} плоскостях роста. Авторы «Алмазных месторождений Якутии» [26] в согласии с А. А. Кухаренко [27] графит в алмазах рассматривают как эпигенетическое

включение, с чем едва ли можно согласиться: алмаз и графит являются сингенетическими образованиями.

Итак, причины появления окрасок флюорита и алмаза многообразны, однако обычные для них окраски тесно связаны с наличием в них включений графита и углеводородов в различной степени дисперсности.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бетехтин. М., ГИГЛ, 1950.
2. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. М., Изд-во МГУ, 1954.
3. Э. М. Бонштедт-Куплетская. Графит — «Минералы» (справочник). Т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. С. Ф. Глинка. Общий курс минералогии. Ч. 1, СПб, 1896.
5. А. А. Винчелл и Г. Винчелл. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953.
6. О. Г. Козлова. Редкие земли в плавиковых шпатах различных месторождений СССР. Геохимия, вып. 1, 1957.
7. В. А. Корнетова. Флюорит — «Минералы» (справочник). Т. II, М., Изд-во АН СССР, 1963.
8. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., ТИТ-ТЛ, 1953.
9. А. М. Кузьмин. Опыт по обесцвечиванию туруханского шпата. Труды научной конференции по изучению освоения произв. сил Сибири. Т. II, Томск, Изд-во ТГУ, 1940.
10. А. М. Кузьмин. Природа несовершенства кристаллов. Итоги исследований по геологии и морфологии за 50 лет (1917—1967). Томск, Изд-во ТГУ, 1968.
11. А. М. Кузьмин. Природа несовершенства кристаллов. I. Сингенетические несовершенства кристаллов. Известия ГПИ, т. 165, Томск, Изд-во ТГУ, 1969.
12. А. Д. Минин, А. М. Кузьмин. Хайдарканский флюорит. Материалы по минер., петрогр. и полезн. ископ. Зап. Сибири и Красноярского края. Вып. 2, Томск, Изд-во ТГУ, 1964.
13. И. В. Островская. Галит — «Минералы» (справочник). Т. II, вып. 1, М., Изд-во АН СССР, 1963.
14. П. П. Пилипенко, И. И. Орешкин. Изучение пластинок тонкочешуйчатого графита. «Юбилейный сб., посвященный академику В. И. Вернадскому». Т. II, М., Изд-во АН СССР, 1936.
15. К. Пшибрам. Окраска и люминесценция минералов. М., ИЛ, 1959.
16. П. Рамдор. Рудные минералы и их срastания. М.-Л., ИЛ, 1952.
17. И. В. Степанов, П. П. Феофилактов. Искусственный флюорит. Сб. «Рост кристаллов». Т. I, М., Изд-во АН СССР, 1959.
18. С. М. Стишов. Об окраске минералов, связанной с дефектами их структур. Зап. ВМО, 99, вып. 3, 1960.
19. А. Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. М., «Мир», 1965.
20. Ч. Уэрт, Р. Томсон. Физика твердого тела. М., «Мир», 1969.
21. У. Файф. Введение в геохимию твердого тела. М., «Мир», 1967.
22. П. П. Феофилактов. О природе зеленой окраски природных флюоритов. Зап. ВМО, 25, вып. 4, 1956.
23. А. Е. Ферсман. Цвета минералов. М., Изд-во АН СССР, 1936.
24. Ж. Фридель. Дислокации, «Мир», 1967.
25. А. В. Шубников. Как растут кристаллы. М., Изд-во АН СССР, 1935.
26. А. И. Бобрович, М. Н. Бондаренко, М. А. Гневушев и др. Алмазные месторождения Якутии. М., ГН-ТИ, 1959.
27. А. А. Кухаренко. Об округлых кристаллах алмаза. Уч. зап. ЛГУ, № 178, сер. геол. наук, вып. 4, 1954.
28. T. D. Ford. Blue John fluorspar Proc. Iorshire Geol. Soc. 30, 1955, p. 35.
29. P. Gaubert. Comptes rendus... Paris. V. 117, 1923, p. 1123.
30. H. Haberland. Neues Ergebnisse der Lumineszenz analyse an Mineralien mit organischen Beimengug. Chemie der Erde. 13, 1940, s. 221.
31. G. Mueller. The distribution of colored varieties of fluorites with the thermal zones of Derbischire mineral deposits. C. R. Congres geol. intern. Algiers.