

УДК 549.752/.753
DOI 10.19110/1994-5655-2020-1-69-79

**В.И. СИЛАЕВ, В.Н. ФИЛИППОВ, А.Ф. ХАЗОВ,
Б.А. МАКЕЕВ, П.П. ЮХТАНОВ**

СИСТЕМА ЧЕРНОВИТА: НОВЫЙ ВЗГЛЯД ЧЕРЕЗ ПОЛВЕКА ПОСЛЕ ОТКРЫТИЯ МИНЕРАЛА

*Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар*

silaev@geo.komisc.ru

**V.I. SILAEV, V.N. FILIPPOV, A.F. KHAZOV,
B.A. MAKEEV, P.P. YUKHTANOV**

BLACK SYSTEM: A NEW VIEW IN 50 YEARS AFTER THE DISCOVERY OF THE MINERAL

*N.P. Yushkin Institute of Geology, Federal
Research Centre Komi Science Centre,
Ural Branch, RAS,
Syktyvkar*

Аннотация

Впервые на современном уровне проведены исследования образцов риолитовых кварцевых порфиров, в которых В.А. Голдиным, Н.П. Юшкиным, М.В. Фишманом в 1966–1967 гг. был открыт новый минерал черновит – арсенат иттрия. В результате обнаружилось, что в природе существуют не только собственно черновит, но и сложная минеральная система, названная системой черновита, которую образуют черновит, ксенотим, иттросиликат состава $Y_4[SiO_4]_3$, три ряда бинарных твердых растворов – черновит-ксенотимовый, черновит-иттросиликатный, ксенотим-иттросиликатный и тройной черновит-ксенотим-иттросиликатный твердый раствор. Широкие вариации минералов и твердых растворов системы черновита по составу являются реакцией на особенности геологической обстановки и условий минералообразования.

Ключевые слова:

черновит, Приполярный Урал, изоморфизм, твердые растворы

Abstract

For the first time, studies of rhyolite quartz porphyry samples were carried out at a modern level. In these samples in 1966–1967 V.A. Goldin, N.P. Yushkin and M.V. Fishman discovered a new mineral chernovite – yttrium arsenate. As a result, it was found that in nature there is not only chernovite itself, but also a complex mineral system called the chernovite system, which is formed by chernovite, xenotime, yttriosilicate of the composition $Y_4[SiO_4]_3$, three rows of binary solid solutions – chernovite-xenotime, chernovite-yttriosilicate, xenotime-yttriosilicate and triple chernovite-xenotime-yttriosilicate solid solution. Wide variations of minerals and solid solutions of the chernovite system in composition are a reaction to the peculiarities of the geological environment and the conditions of mineral formation.

Keywords:

chernovite, Subpolar Urals, isomorphism, solid solutions

Введение

Летом 1966 г. Б.А.Голдиным на Приполярном Урале (истоки р. Нартсюсю, левый приток р. Щугор) в рифейских риолитовых кварцевых порфирах была обнаружена гнездово-прожилковая кварц-«пьемонтитовая» по основному составу минерализация с примесью граната, гастингсита, гематита, молибдошеелита, пиролюзита. Уже в лабораторных условиях в сотрудничестве с Н.П.Юшкиным и М.В.Фишманом (рис. 1) в составе упомянутой минерализации был выявлен ранее неизвестный в природе тетрагональный арсенат иттрия, получивший при утверждении в качестве нового минерала название черновит – в честь проф. А.А.Чернова, пионера сис-

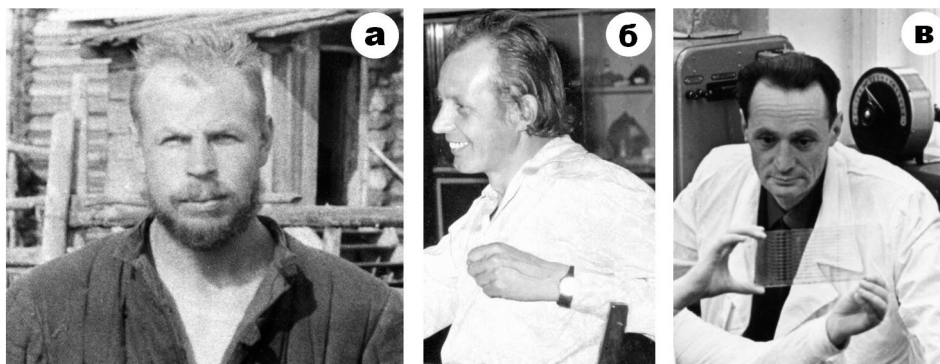


Рис. 1. Первооткрыватели черновита — Голдин Борис Алексеевич (а), Юшкин Николай Павлович (б) и Фишман Марк Вениаминович (в).

Fig. 1. The discoverers of Chernovite — Boris A. Goldin (a), Nikolai P. Yushkin (b) and Mark V. Fishman (v).

тематических геологических исследований Европейского Севера России [1, 2]. Это открытие произошло на основе результатов изучения весьма незначительного по массе материала, благодаря, очевидно, большому таланту не только самих первооткрывателей, но и их коллег-помощников — химиков-спектральщиков Г.Е.Юшковой и Е. Васильева (ИМГРЭ), а также минералогов Р.Г.Тимохиной и И.В.Швецовой. Уже на этом этапе стало известно, что черновит в природе существует не только в мономинеральной форме, но и в форме изоморфных смесей с изоструктурным фосфатом иттрия — ксенотимом. Выявленная в первой находке черновита небольшая примесь кремния была первооткрывателями приписана гетерофазному загрязнению, что впоследствии оказалось ошибкой.

К настоящему времени черновит обнаружен не только в новых проявлениях на территории России, но и почти на всех континентах (рис. 2). К наиболее характерным примерам таких проявлений

можно отнести следующие (в последовательности открытия).

Швейцария – находка коллекционером Фрейцем Шталлером кристаллов зеленовато-желтого черновита размером до 200 мкм в жилах альпийского типа в парагенезисе с дымчатым кварцем, кафарситом $\text{Ca}_8(\text{Ti,Fe,Mn})_{6-7}[\text{AsO}_4]_{12}4\text{H}_2\text{O}$, асбекаситом $\text{Ca}_3(\text{Ti,Sn})[\text{As}_6\text{Si}_2\text{BeO}_{20}]$ и редкоземельными фторкарбонатами [3, 4].

Чехия, Рудные горы – урановое месторождение Хамр в нижнемеловых песчаниках. Здесь монокристаллы черновита размером до 8×4 мкм обнаружены в пустотах в сростаниях с кварцем, арсеногаяцитом $\text{SrAl}_3[(\text{P,As})\text{O}_4]_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$, крандаллитом и уранинитом [5]. Позже черновит был найден в Гора-Свате-Катаржини в гидротермально измененных гранитах А-типа в составе карбонатно-фосфатно-арсенатной Zr-Th-REE минерализации [6].

Италия, Приморские Альпы – железо-марганцевое месторождение с проявлением фосфатов, арсенатов и карбонатов иттрия и лантаноидов, включая черновит [7].

Россия, Приполярный Урал – эпидот-кварцевые и «пьемонтит-спессартин-кварцевые с браунитом минерализации в кембрийско-нижнеордовикских метаморфитах зоны так называемого межформационного контакта доуралид с уралидами. Выявлены идиоморфные кристаллы размером до 60 мкм желтовато-оранжевого черновита в ассоциации с ксенотимом, монацитом, гаспаритом $(\text{Ce, La, Nd})[\text{AsO}_4]$, «пьемонтитом», алланитом $(\text{Y, Ce, Ca})_2(\text{Al, Fe})_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})_2$, флоренситом, арденитом $\text{Mn}_4(\text{Al, Mg})_6[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}][(\text{As, V})\text{O}_4](\text{OH})_6$ [8, 9].

Словения, Западные Карпаты – риолиты с фосфатно-арсенатной минерализацией. Черновит установлен



Рис. 2. Основные местонахождения черновита, известные к настоящему времени.

Fig. 2. The main locations of chernovite known to date.

в парагенезисе с мышьяковистым монацитом, ксенотимом, редкоземельными арсенатами и карбонатами [10].

Германия, Рудные горы – апогранитные метасоматиты с редкоземельно-алюмофосфатной минерализацией. Черновит выявлен в ассоциации с цинвальдитом $K(Li, Fe, Al)_3[AlSi_2O_{10}](OH, F)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, флоренситом, филипсборнитом $PbAl_3[(As, P)O_4]_2$ [11, 12].

Россия, Дальневосточный регион – оруденелые позднемезозойские литий-фтористые граниты, трахириодациты (онгониты) и грейзены в пределах оловянной металлогенической провинции. Черновит входит в состав очень широкой ассоциации, включающей микроклин, альбит, цинвальдит, топаз, флюорит, Nb-вольфрамит, самарскит $(Y, Ce, U, Fe)_3[(Nb, Ta)_5O_{16}]$, ксенотим, монацит, торит, алланит, фергусонит $Y[NbO_4]$, рузвельтит $Bi[AsO_4]$, филипсборнит, стрюверит $(Ti, Ta, Fe)_3O_4$, ферроколумбит, касситерит [13].

Монголия – среднедевонские щелочные граниты с арсенат-фосфатной минерализацией. Черновит находится в парагенезисе с апатитом, монацитом, ксенотимом, агардитом $(Y, Ce)Cu_6[AsO_4]_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$, корнваллитом $Cu_5[AsO_4]_2(OH)_4(OH)_4$, карминитом $PbFe^{3+}_2[AsO_4]_2(OH)_2$ [14].

Локализация и общая характеристика черновита в кварцевых порфирах (точка Б.А.Голдина)

Открытый в микротрещиноватых и гидротермально измененных риолитовых кварцевых порфирах черновит локально приурочен к гнездово-про-

жилковидным выделениям красного клиноцоизита (рис. 3, а), составу которого соответствует следующая эмпирическая формула – $(Ca_{1.88-2.04} Mn_{0-0.13})_{1.91-2.04} (Al_{1.84-2.37} Fe_{0.56-1} Mn_{0.01-0.21})_{2.95-3.05} [Si_3O_{11}] (OH)$. По СЭМ-изображениям видно, что минерализованные породы характеризуются значительной микрокавернозностью выщелачивания, подтверждающей факт их значительного гидротермального изменения (рис. 3, б).

Сравнительный анализ показывает, что клиноцоизит в парагенезисе с черновитом в кварцевых порфирах на Приполярном Урале, несмотря на свою «пьемонтитовую» окраску, отличается в ряду исследованных нами марганцовистых минералов группы эпидота наименьшим содержанием марганца (рис. 4), сильно уступая по этому свойству манганиклинцоизиту в открытых И.И.Голубевой [15] омарганцованных риолитах Полярного Урала и манганэпидоту в кембрийско-нижнеордовикских метаморфитах с черновитом на Приполярном Урале. Не говоря уже об уральских «пьемонтитах», а тем более настоящем пьемонтите из рудника Праборна.

К другим минералам, ассоциированным в порфирах с черновитом, относятся кварц, альбит, ортоклаз состава $(K_{0.87-1.04} Ca_{0-0.03}) [Al_{0.99-1.01} Si_3O_8]$, циркон $(Zr_{0.94-1} Hf_{0.98-1} [SiO_4])$, гумит-клиногумит $(Fe_{7.64-7.98} Al_{0.41-0.66} Mn_{0-0.14} Ca_{0.42-0.71})_{9-9.01} [SiO_4]_4 (OH)_{2.41-2.68}$, самородно-металлические фазы – твердые растворы на основе железа $(Fe_{0.85-0.87} Si_{0.10-0.11} Al_{0.01-0.02} Mn_{0-0.01} Ca_{0-0.01})$ и бронза $(Cu_{0.79-0.92} Sn_{0.07-0.19} Si_{0.01-0.02})$. Кроме того, по данным рентгенофазового

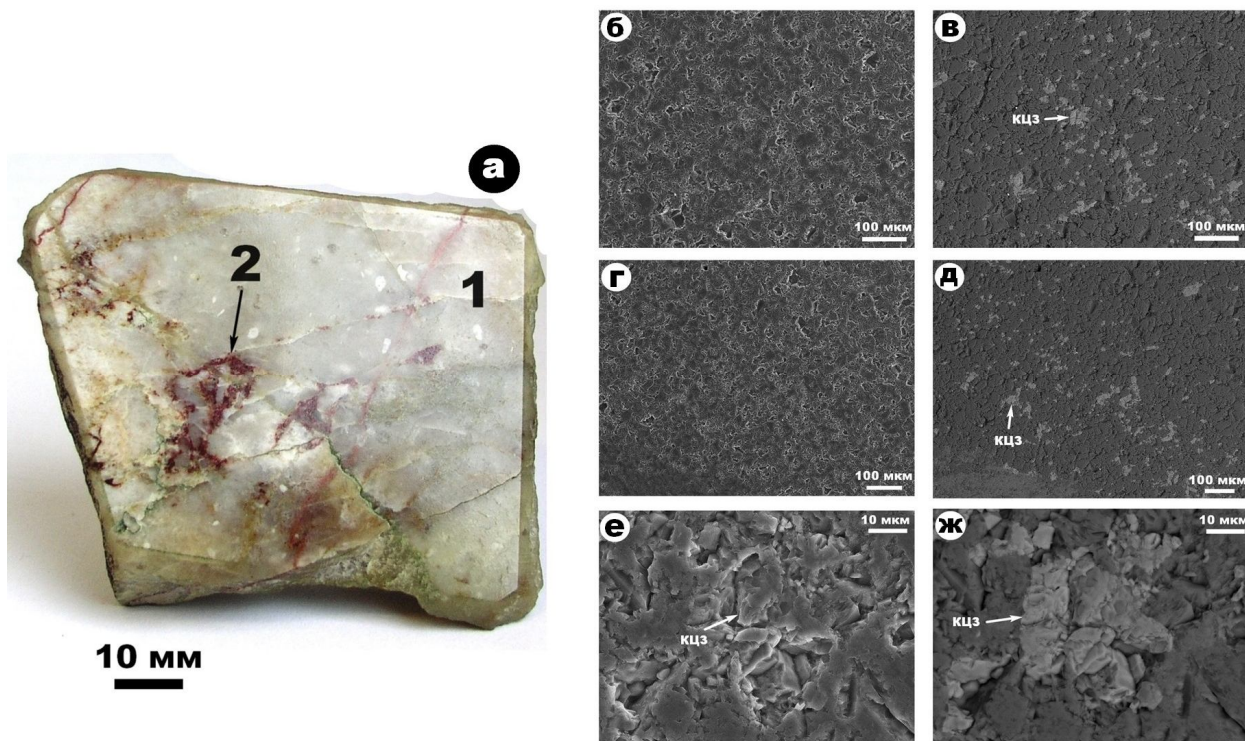


Рис. 3. Гнездово-прожилковые выделения красного клиноцоизита в риолитовом кварцевом порфире (а, 1 – порфир, 2 – выделения красного клиноцоизита) и соответствующие СЭМ-изображения в режимах вторичных (б, г, е) и упруго отраженных (в, д, ж) электронов.

Fig. 3. Nesting-streaky precipitations of red clinozoisite in rhyolite quartz porphyry (а, 1 – porphyry, 2 – precipitations of red clinozoisite) and the corresponding SEM images in the regimes of secondary (б, г, е) and elastically reflected (в, д, ж) electrons.

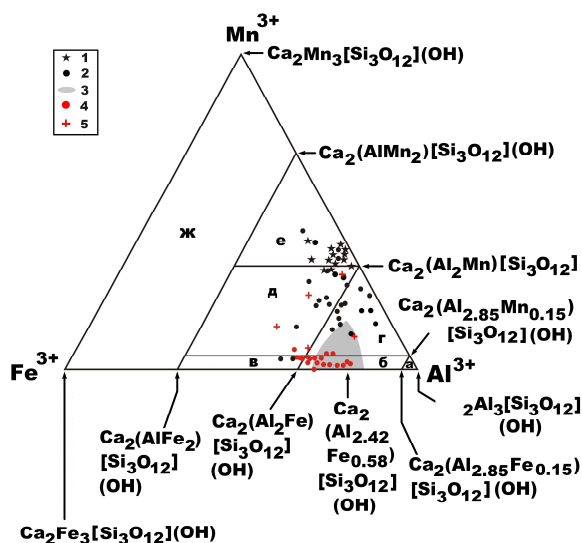
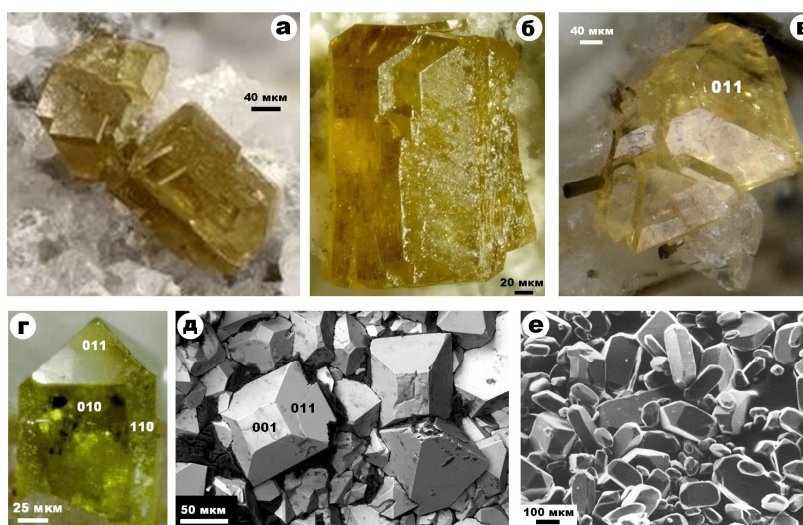


Рис. 4. Современная кристаллохимическая номенклатура минералов групп цоизита и эпидота. Минеральные виды: а – цоизит, б – клиноцоизит, в – эпидот, г – минганклиноцоизит, д – манганэпидот, е – пьемонтит. Точки состава исследованных минералов: 1 – пьемонтит из рудника Праборна, Западные Альпы [16]; 2 – «пьемонти-ты» из уральских месторождений [17, 18]; 3 – манганклиноцоизит из омарганцованных риолитов на Приполярном Урале [15, 19]; 4 – красный клиноцоизит из парагенезиса с черновитом в риолитовых кварцевых порфирах на Приполярном Урале; 5 – манганэпидот и манганилланит из парагенезиса с черновитом в минерализованных метаморфитах на Приполярном Урале [8, 9].
Fig. 4. Modern crystallochemical nomenclature of minerals of the zoisite and epidote group. Mineral species: а – zoisite, б – clinzoisite, в – epidote, г – manganclinzoisite, д – manganepidote, е – piemontite. The compositional points of the studied minerals: 1 – piemontite from the Praborn mine, Western Alps [16]; 2 – “piemontites” from the Ural deposits [17–18]; 3 – manganclinzoisite from manganese rhyolites in the Subpolar Urals [15, 19]; 4 – red clinzoisite from paragenesis with chernovite in rhyolite quartz porphyries in the Subpolar Urals; 5 – manganepidot and manganallanite from paragenesis with chernovite in the mineralized metamorphic rocks in the Subpolar Urals [8, 9].

анализа в составе черновитсодержащих порфиров установлены амфибол, хромшпинелид ($a_0 = 0.834 \pm 0.01$ нм) и графит. Последний наблюдается в виде мелких пластинчатых частиц поликристаллического строения. Диагностирован по системе характерных для графита рентгеновских отражений (λ , в скобках индексы hkl): 3.311 (002) – 2.029 (101) – 1.667 (004) – 1.154 (112). Особенное значение имеет факт обнаружения в парагенезисе с черновитом мышьякового аналога апатита – джонбаумита $Ca_{10}[As_6O_{24}](OH)_2$, диагностированного по системе отражений (λ) 2.900 – 2.814 – 3.988 – 3.501 – 2.689 – 2.072 – 1.880.

Исследуемый черновит представлен большей частью хорошо ограненными кристаллами желтого, буровато-желтого и светло-зеленого цвета размером от $150 \times 100 \times 50$ до $300 \times 200 \times 150$ мкм (рис. 5, а, г). По габитусу индивиды призматические и пирамидально-призматические. К основным формам относятся призмы {110} и {010}, дипирамида {011} и пинакоид {001}. Важно отметить, что полученные Г.Г.Зайнуллиным в условиях гидротермального синтеза при температуре до 500°C кристаллы черновита [20] оказались несколько более мелкими, но очень близкими по морфологии (рис. 5, д, е).



Фазовая диагностика исследуемого минерала осуществлялась рентгеновским методом, параметры э. я. составили, нм: $a_0 = 6.95\text{--}7.04$; $c_0 = 6.13\text{--}6.29$. Выявленная вариация обусловлена колебанием состава в анионной подрешетке.

Химический состав, микропарагенезис и кристаллохимия черновита

Методом рентгено-спектрального микрозондового анализа в образцах Б.А.Голдина исследованы идиоморфные и неправильные по форме выделения черновита размером от 4×2 до 25×10 мкм (рис. 6). Полученные данные показывают, что в изученных образцах черновит характеризуется регулярной примесью в катионной подрешетке иттриевых лантаноидов, а в анионной – кремния и фосфора (табл. 1). При этом встречаемость кремния в этом

Рис. 5. Внешний вид и морфология природного (а–г) и синтетического (д, е) черновита.
Fig. 5. Appearance and morphology of natural (а–г) and synthetic (д, е) chernovite.

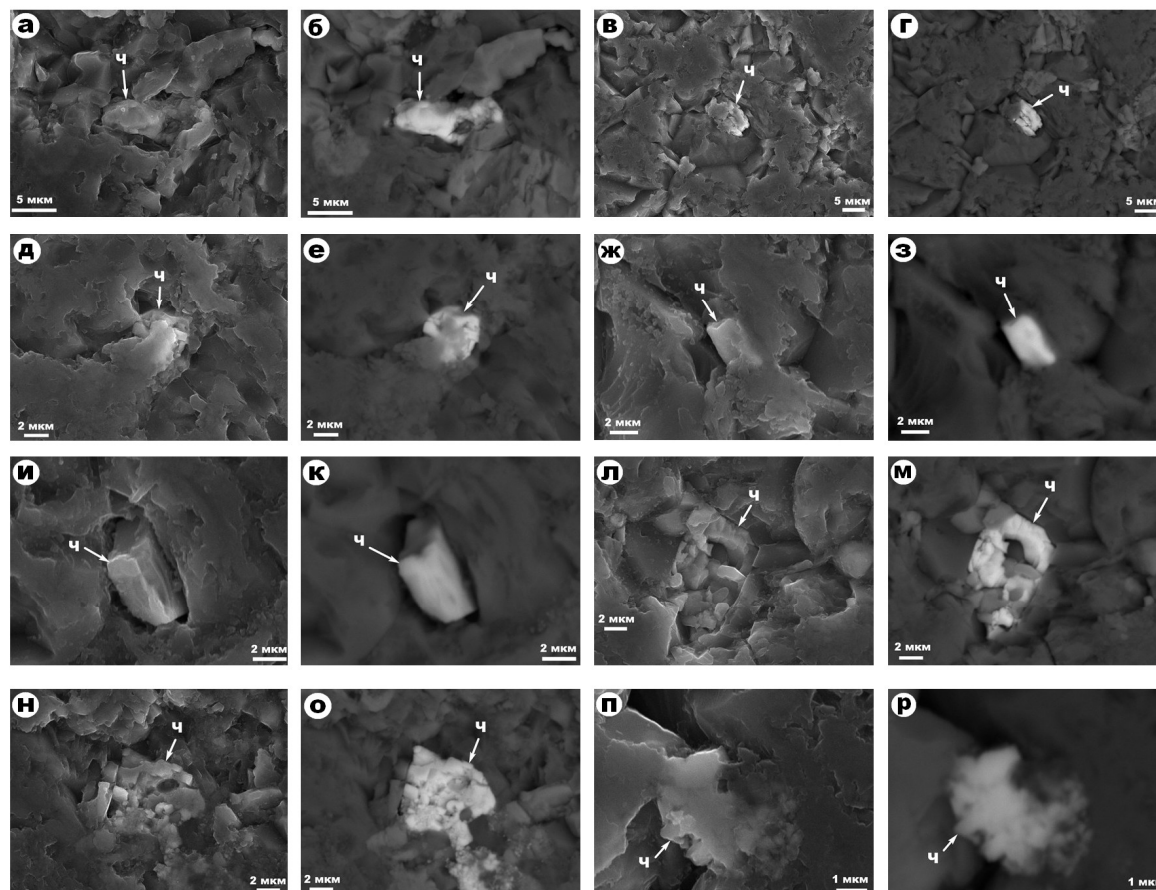


Рис. 6. Характер локализации и микроморфология выделений черновита (Ч) в кварцевых порфирах. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, л, н, п) и упруго-отраженных (б, г, е, з, к, м, о, р) электронов.

Fig. 6. Character of localization and micromorphology of chernovite (Ч) precipitations in quartz porphyries. SEM images in the modes of secondary (a, в, д, ж, и, л, н, п) and elastically-reflected (б, г, е, з, к, м, о, р) electrons.

черновите почти в три раза превышает встречаемость фосфора. Судя по данным, полученным И.В.Козыревой [8, 9], черновит в кембрийско-нижнеордовикских метаморфитах на Приполярном Урале в гораздо большей степени обогащен примесью лантаноидов, включая не только иттриевые, но и еще больше цериевые, а в анионной подрешетке содержит примеси фосфора вплоть до перехода в ксенотим и кремния с примерно одинаковой частотой встречаемости. Кроме того, в составе черновита из метаморфитов отмечено спорадическое присутствие примеси Fe, Mn, Ca, Mo и W. Дальневосточный черновит по составу примеси лантаноидов является промежуточным, обогащаясь дополнительно Th и U, а в анионной подрешетке лишь изредка содержит примесь фосфора и кремния, но при этом содержание кремния иногда превышает 14 мас. %. Наконец, имеющиеся в нашем распоряжении данные по зарубежному (Чехия, Китай) черновиту позволяют сделать вывод о его близости по составу к черновиту в точке Б.А.Голдина.

Расчет коэффициентов парной корреляции показывает, что в рассматриваемых минералах выявляется значимая положительная корреляция между иттрием и лантаноидами иттриевой подгруппы

(0.27–0.44), иттрием и кремнием (0.32), и, напротив, отрицательная корреляция между иттрием и фосфором (–0.83), мышьяком и лантаноидами иттриевой подгруппы (–0.41...–0.53). Кроме того, обнаруживаются очень сильные положительные корреляции в подгруппе цериевых лантаноидов, а также между последними и примесями Mn, Ca, Mo, W. Из всего этого следует, что упомянутые элементы в черновите связаны между собой именно кристаллохимически [21].

Обобщение полученных к настоящему времени нами и нашими коллегами данных позволяет с уверенностью утверждать, что открытый в 1966 г. черновит в действительности является не просто минеральным видом, а весьма сложной минеральной композицией – **системой черновита**, включающей в себя как простые, так и сложные минералы – фазово-гомогенные твердые растворы. В части твердых растворов уже отчетливо выявляются три бинарных ряда – черновит-ксенотимовый, черновит-иттросиликатный, ксенотим-иттросиликатный, а также тройной черновит-ксенотим-иттросиликатный твердый раствор (рис. 7, а). Следует особенно подчеркнуть, что первоначально полученный первооткрывателями результат анализа химического состава

Таблица 1

Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы минералов системы черновита

The chemical composition (wt. %) and empirical formulas of the minerals of the Chernovite draft system

№ п/п	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	ThO ₂	UO ₂	MoO ₃	WO ₃	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SiO ₂
1	42.50	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	4.47	H. o.	4.36	4.92	5.45	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	19.15	13.88	5.27
2	42.29	«	«	«	«	«	«	6.53	«	H. o.	5.47	6.53	«	«	«	«	«	«	«	21.14	17.87	0.17
3	49.02	«	«	«	«	«	«	3.93	«	«	2.47	H. o.	«	«	«	«	«	«	«	43.13	H. o.	1.45
4	52.45	«	«	«	«	«	«	3.82	«	«	6.10	5.33	«	«	«	«	«	«	«	14.27	«	18.03
5	44.55	«	«	«	«	«	«	4.55	«	«	2.84	5.91	«	«	«	«	«	«	«	39.05	«	3.10
6	44.55	«	«	«	«	«	«	2.88	«	«	4.08	4.20	«	«	«	«	«	«	«	44.29	«	H. o.
7	47.59	«	«	«	«	«	«	5.75	«	2.17	2.46	2.98	«	«	«	«	«	«	«	31.00	«	8.05
8	45.82	«	«	«	«	«	«	4.70	«	H. o.	2.80	3.92	«	«	«	«	«	«	«	39.98	«	2.78
9	49.28	«	«	«	«	«	«	3.52	«	«	H. o.	4.21	«	«	«	«	«	«	«	39.49	«	3.50
10	47.15	«	«	«	«	«	«	3.51	«	«	2.69	3.15	«	«	«	«	«	«	«	41.31	«	2.19
11	39.77	«	«	«	«	«	«	5.60	«	3.03	4.53	3.80	«	«	«	«	«	«	«	43.27	«	H. o.
12	45.33	«	«	«	«	«	«	2.99	«	H. o.	2.82	4.07	«	«	«	«	«	«	«	44.79	«	«
13	43.02	«	«	«	«	«	«	3.38	«	«	5.54	4.57	«	«	«	«	«	«	«	40.84	2.65	«
14	45.69	«	«	«	«	«	«	3.22	«	«	4.59	3.85	«	«	«	«	«	«	«	38.44	2.01	2.20
15	44.13	«	«	«	«	«	«	3.64	«	«	4.37	3.73	«	«	«	«	«	«	«	42.20	1.93	«
16	47.74	«	«	«	«	«	«	3.65	«	«	2.38	2.49	«	«	«	«	«	«	«	41.63	H. o.	2.11
17	48.43	«	«	«	«	«	«	2.97	«	«	2.33	3.24	«	«	«	«	«	«	«	39.83	«	3.20
18	49.40	«	«	«	«	«	«	3.53	«	«	H. o.	3.79	«	«	«	«	«	«	«	40.18	«	3.10
19	48.79	«	«	«	«	«	«	5.24	«	«	«	H. o.	«	«	«	«	«	«	«	45.97	«	H. o.
20	46.34	«	«	«	«	«	«	3.31	«	«	3.82	4.55	«	«	«	«	«	«	«	38.09	«	3.89
21	35.68	«	«	«	«	«	8.36	7.90	«	1.21	3.60	2.29	«	«	«	«	«	«	«	2.56	38.40	«
22	36.77	«	«	«	«	1.78	3.38	5.74	«	1.71	2.99	3.30	3.23	«	«	«	«	«	«	H. o.	37.72	3.38
23	39.54	0.28	0.07	«	9.08	H. o.	4.25	H. o.	«	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	«	0.02	«	«	0.52	0.18	42.44	H. o.	3.62
24	41.18	H. o.	H. o.	«	4.58	1.39	H. o.	«	«	«	«	«	«	3.20	0.22	«	«	H. o.	H. o.	46.02	«	3.41
25	33.40	«	«	«	0.60	1.30	5.77	5.96	«	«	2.23	1.48	«	1.14	H. o.	«	«	«	«	43.01	«	5.11
26	32.93	«	«	«	2.53	2.95	6.13	4.58	«	«	H. o.	H. o.	«	«	«	«	«	«	«	49.42	1.46	H. o.
27	28.73	«	0.96	«	7.56	4.16	5.97	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	51.54	1.08	«
28	22.80	1.45	6.62	1.83	7.62	2.16	3.94	1.86	«	«	«	«	«	3.11	3.10	«	«	«	«	42.74	2.77	«
29	21.85	1.52	1.23	1.49	23.01	H. o.	4.87	H. o.	«	«	«	«	«	H. o.	0.88	«	«	2.15	0.73	42.27	H. o.	«
30	40.0	H. o.	H. o.	H. o.	H. o.	«	1.37	4.84	«	«	4.22	5.77	«	«	1.39	0.74	«	H. o.	H. o.	34.59	7.08	«
31	47.01	«	«	«	«	«	H. o.	H. o.	«	«	H. o.	H. o.	«	«	H. o.	2.54	«	«	«	50.45	H. o.	«
32	35.87	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	«	16.58	8.38	«	«	39.17	«	«
33	41.23	«	«	«	«	0.12	0.80	1.66	«	«	0.50	1.54	«	«	1.14	6.44	4.38	«	«	42.19	«	«
34	42.40	«	«	«	«	H. o.	H. o.	H. o.	«	«	3.92	7.27	«	«	0.76	0.79	0.90	«	«	27.31	2.49	14.16
35	37.47	«	«	16.33	«	«	«	«	«	«	H. o.	H. o.	«	«	H. o.	H. o.	«	«	«	37.47	8.73	H. o.
36	39.78	«	«	H. o.	«	«	1.37	4.88	«	1.06	2.17	3.25	«	«	«	«	«	«	«	47.49	H. o.	«
37	39.80	«	«	«	«	«	1.38	4.39	0.45	1.07	2.17	3.25	«	«	«	«	«	«	«	47.49	«	«

Примечание. Результаты анализа проведены к 100 %, н.о. – не обнаружено.

Объекты: 1–20 – точка Б. А. Голдина; 21–29 – по И. В. Козыревой; 30–34 – Дальний Восток России; 35, 36, 37 – зарубежье (Чехия, Китай).

Эмпирические формулы:

- 1 – (Y_{0.83}Dy_{0.05}Er_{0.05}Er_{0.06}Yb_{0.06})_{1.05}[As_{0.43}P_{0.49}Si_{0.08}O₄]; 2 – (Y_{0.79}Dy_{0.08}Er_{0.06}Yb_{0.07})[As_{0.45}P_{0.54}Si_{0.01}O₄];
- 3 – (Y_{0.94}Dy_{0.05}Er_{0.03}1.02[As_{0.43}P_{0.49}Si_{0.08}O₄]; 4 – (Y_{1.04}Dy_{0.05}Er_{0.07}Yb_{0.06})_{1.22}[As_{0.34}Si_{0.66}O₄];
- 5 – (Y_{0.88}Dy_{0.05}Er_{0.03}Yb_{0.06})_{1.02}[As_{0.88}Si_{0.12}O₄]; 6 – (Y_{0.88}Dy_{0.03}Er_{0.05}Yb_{0.04})[AsO₄];
- 7 – (Y_{0.94}Dy_{0.07}Ho_{0.03}Er_{0.03}Yb_{0.03})_{1.1}[As_{0.7}Si_{0.3}O₄];
- 8 – (Y_{0.90}Dy_{0.06}Er_{0.03}Yb_{0.04})_{1.03}[As_{0.9}Si_{0.1}O₄]; 9 – (Y_{0.92}Dy_{0.04}Er_{0.03}Yb_{0.03})_{1.02}[As_{0.92}Si_{0.08}O₄];
- 10 – (Y_{0.92}Dy_{0.04}Er_{0.03}Yb_{0.03})_{1.02}[As_{0.92}Si_{0.08}O₄];
- 11 – Y_{0.81}Dy_{0.07}Ho_{0.04}Er_{0.05}Yb_{0.04})_{1.05}[AsO₄]; 12 – (Y_{0.89}Dy_{0.04}Er_{0.03}Yb_{0.05})_{1.01}[AsO₄];
- 13 – (Y_{0.85}Dy_{0.04}Er_{0.06}Yb_{0.05})_{1.05}[As_{0.92}P_{0.08}Si_{0.08}O₄];
- 14 – (Y_{0.89}Dy_{0.04}Er_{0.056}Yb_{0.04})_{1.02}[As_{0.86}P_{0.06}O₄]; 15 – (Y_{0.86}Dy_{0.04}Er_{0.05}Yb_{0.04})_{0.99}[As_{0.94}P_{0.06}O₄];
- 16 – (Y_{0.93}Dy_{0.04}Er_{0.03}Yb_{0.03})_{1.03}[As_{0.93}Si_{0.07}O₄];
- 17 – (Y_{0.94}Dy_{0.03}Er_{0.03}Yb_{0.04})_{1.04}[As_{0.88}Si_{0.12}O₄]; 18 – (Y_{0.96}Dy_{0.04}Yb_{0.04})_{1.04}[As_{0.43}P_{0.49}Si_{0.08}O₄];
- 19 – (Y_{0.93}Dy_{0.06})_{0.99}[AsO₄]; 20 – (Y_{0.91}Dy_{0.04}Er_{0.04}Yb_{0.05})_{1.04}[As_{0.86}Si_{0.14}O₄];
- 21 – (Y_{0.70}Gd_{0.08}Dy_{0.08}Ho_{0.01}Er_{0.03}Yb_{0.02})_{0.92}[P_{0.96}As_{0.04}O₄];
- 22 – (Y_{0.55}Sm_{0.02}Gd_{0.03}Dy_{0.05}Ho_{0.02}Er_{0.03}Yb_{0.03}Fe_{0.07})_{0.80}[P_{0.90}Si_{0.10}O₄];
- 23 – (Y_{0.81}(La,Ce)_{0.01}Nd_{0.12}Gd_{0.05})_{0.99}[As_{0.85}Si_{0.14}(W,Mo)_{0.01}O₄];
- 24 – (Y_{0.80}Nd_{0.03}Sm_{0.02}Mn_{0.10}Ca_{0.01})_{0.96}[As_{0.88}Si_{0.12}O₄];
- 25 – (Y_{0.64}Nd_{0.01}Sm_{0.02}Gd_{0.07}Dy_{0.07}Er_{0.03}Yb_{0.02}Mn_{0.04})_{0.90}[As_{0.81}Si_{0.19}O₄];
- 26 – (Y_{0.65}Nd_{0.03}Sm_{0.04}Gd_{0.08}Dy_{0.05})_{0.85}[As_{0.93}P_{0.07}O₄];
- 27 – (Y_{0.55}Ce_{0.01}Nd_{0.10}Sm_{0.05}Gd_{0.07})_{0.78}[As_{0.97}P_{0.03}O₄];
- 28 – (Y_{0.49}La_{0.02}Ce_{0.10}Pr_{0.01}Nd_{0.06}Sm_{0.02}Gd_{0.05}Dy_{0.02}Mn_{0.11}Ca_{0.13})_{1.02}[As_{0.91}P_{0.09}O₄];
- 29 – (Y_{0.49}La_{0.02}Ce_{0.02}Pr_{0.02}Nd_{0.35}Gd_{0.07}Ca_{0.04})_{1.01}[As_{0.95}Mo_{0.04}W_{0.01}O₄];
- 30 – (Y_{0.77}Dy_{0.06}Er_{0.05}Yb_{0.07}Th_{0.01}Ca_{0.06})_{1.04}[As_{0.75}P_{0.25}O₄]; 31 – (Y_{0.83}Th_{0.02})_{0.85}[PO₄];
- 32 – (Y_{0.82}Th_{0.18}U_{0.09})_{1.09}[PO₄]; 33 – (Y_{0.85}Dy_{0.02}Er_{0.01}(Gd,Sm)_{0.01}Yb_{0.02}Th_{0.06}U_{0.04}Ca_{0.05})_{1.06}[As_{0.97}P_{0.03}O₄];
- 34 – (Y_{0.65}Ce_{0.04}Dy_{0.04}Er_{0.04}Gd_{0.02}Yb_{0.07}Th_{0.01}U_{0.01}Ca_{0.03})_{0.914}[As_{0.46}Si_{0.47}O₄];
- 35 – (Y_{0.74}Ln_{0.21})_{0.95}[As_{0.73}P_{0.27}O₄]; 36 – (Y_{0.85}Gd_{0.02}Dy_{0.06}Ho_{0.01}Er_{0.03}Yb_{0.04})_{1.01}[AsO₄];
- 37 – (Y_{0.75}Gd_{0.02}Dy_{0.05}Ho_{0.01}Er_{0.02}Tb_{0.01}Ho_{0.01}Yb_{0.04})_{1.01}[AsO₄].

ва черновита как раз и попадает в поле состава упомянутых тройных твердых растворов.

Анализ всей совокупности данных показывает, что минералы системы черновита широко варьируются не только в масштабе анионной подрешетки, но и в части состава катионов (рис. 7, б). В частности, черновит и твердые растворы на его основе в кварцевых порфирах характеризуются иттролантаноидно-иттриевым составом катионов, аналогичные минералы в кембрий-нижнеордовикских метаморфитах – смешанным, но преимущественно цериеволантаноидно-иттриевым составом, а минералы в дальневосточ-

ных литий-фтористых гранитах – смешанным, но преимущественно иттролантаноидно-иттриевым.

Прямым подтверждением реалистичности вывода о существовании в природе тройной системы черновит-ксенотим-иттросиликатных твердых растворов является обнаружение нами в кварцевых порфирах сростаний черновита с фазами иттриевого и цериевого силикатов с размером индивидов от субмикронного до 5×3 мкм (рис. 8). Химический состав этих фаз уверенно пересчитывается на кристаллохимическую стехиометрию соответственно $Y_4[SiO_4]_3$ и $Ce[SiO_4]^*$ (табл. 2).

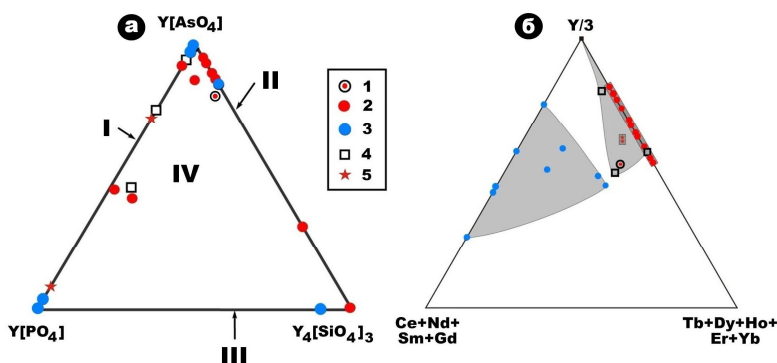


Рис. 7. Треугольники состава минералов в системе черновита: а – мономинальные фазы и твердые растворы – бинарные ряды (I–III) и тройная система (IV); б – пропорции редкоземельных элементов в катионных подрешетках минералов. Точки состава по данным: 1 – Б.А.Голдина, Н.П.Юшкина, М.В.Фишмана (кварцевые порфиры, Приполярный Урал); 2 – авторов; 3 – И.В.Козыревой с соавторами (кембрийско-нижнеордовикские метаморфиты, Приполярный Урал); 4 – В.И.Алексеева и Ю.Б.Марина (литий-фтористые граниты, Дальний Восток России); 5 – зарубежных авторов.

Fig. 7. The triangles of the composition of minerals in the Chernovite system: a – monomineral phases and solid solutions – binary series (I – III) and triple system (IV); б – the proportions of rare earth elements in cationic sublattices of minerals. Composition points according to: 1 – B.A. Goldin, N.P. Yushkin, M.V. Fishman (quartz porphyries, Subpolar Urals); 2 – authors; 3 – I.V. Kozyreva with co-authors (Cambrian-Lower Ordovician metamorphic rocks, Subpolar Urals); 4 – V.I. Alekseeva and Yu.B. Marina (lithium fluoride granites, Russian Far East); 5 – foreign authors.

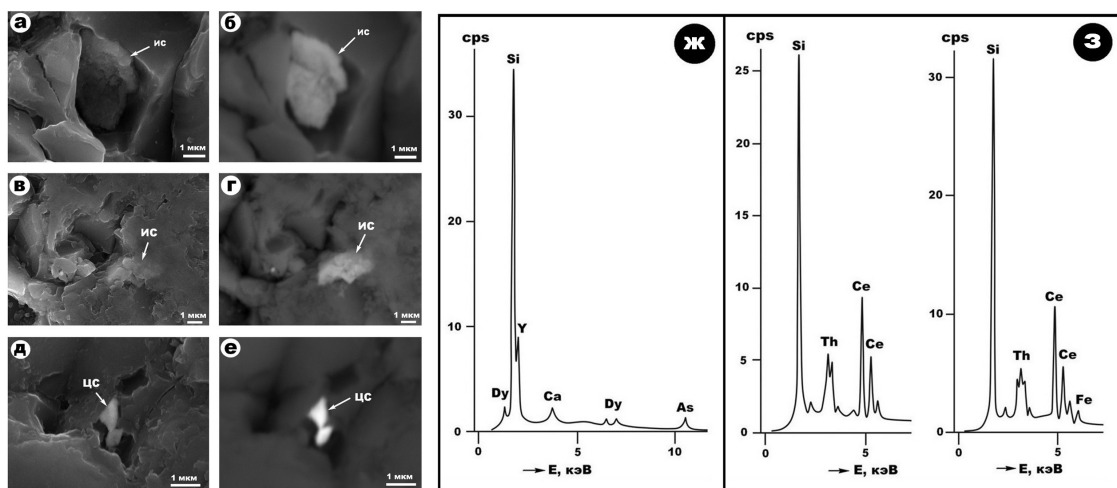


Рис. 8. Характер локализации и микроморфология выделений минералов-спутников черновита в кварцевых порфирах Приполярного Урала (а, ИС – иттросиликат, ЦС – цериосиликат) и примеры типичных энергодисперсионных спектров (ж – иттросиликат, з – цериосиликат). СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, в, д) и упруго-отраженных (б, г, е) электронов.

Fig. 8. Character of localization and micromorphology of precipitations of satellite minerals of chernovite in the quartz porphyries of the Subpolar Urals (а, ИС – yttriosilicate, ЦС – ceriosilicate) and examples of typical energy dispersion spectra (ж – yttriosilicate, з – cerosilicate). SEM-images in the secondary (а, в, д) and elastically-reflected (б, г, е) electron modes.

* Эта фаза как минерал *стендитит-Се* открыта в пегматитах Южной Норвегии в 2008 г. и чуть позже обнаружена в ложковой россыпи на Южном Урале.

Таблица 2
Химический состав иттросиликата (1–3) и цериосиликата (4–6) из парагенезиса с черновитом, мас. %

Table 2
Chemical composition of yttriosilicate (1–3) and ceriosilicate (4–6) from paragenesis with chernovite, wt. %

№ п/п	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₃	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
1	61.87	5.13	5.74	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
2	61.67	5.22	5.87	«	«	«	«	«	«
3	60.10	4.92	7.96	«	«	«	«	«	«
4	Н.о.	Н.о.	Н.о.	53.97	10.44	10.96	27.26	Н.о.	Н.о.
5	«	«	«	50.21	12.95	12.25	27.24	2.20	«
6	«	«	«	51.47	11.72	11.89	27.02	1.99	1.47

Эмпирические формулы: 1 – (Y_{3.64}Yb_{0.18})₄[SiO₄]₃;
 2 – (Y_{3.61}Dy_{0.18}Yb_{0.21})₄[SiO₄]₃;
 3 – (Y_{3.55}Dy_{0.18}Yb_{0.27})₄[SiO₄]₃;
 4 – (Ce_{0.8}Th_{0.1}U_{0.1})₄[SiO₄]₃;
 5 – (Ce_{0.76}Th_{0.12}U_{0.12})₄[Si_{0.93}S_{0.07}O₄]₃;
 6 – (Ce_{0.78}Th_{0.11}U_{0.11})₄[Si_{0.87}S_{0.06}P_{0.07}O₄]₃.

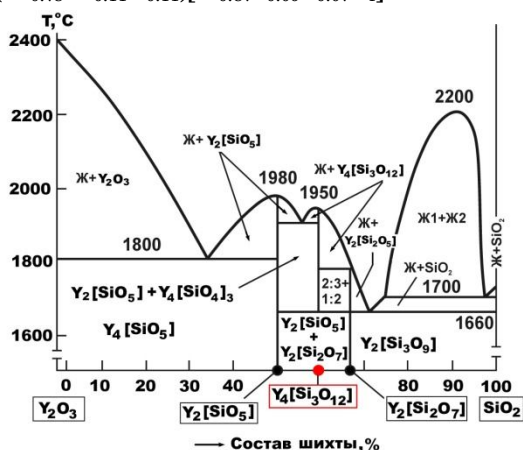


Рис. 9. Фазовая диаграмма, полученная экспериментаторами для системы силикатов иттрия. Красным цветом отмечена фигуративная точка, отвечающая составу иттросиликата, выявленного нами в парагенезисе с черновитом.

Fig. 9. Phase diagram obtained by the experimenters for the yttrium silicates system. The figurative point corresponding to the composition of yttriosilicate identified by us in chernovite paragenesis is marked in red.

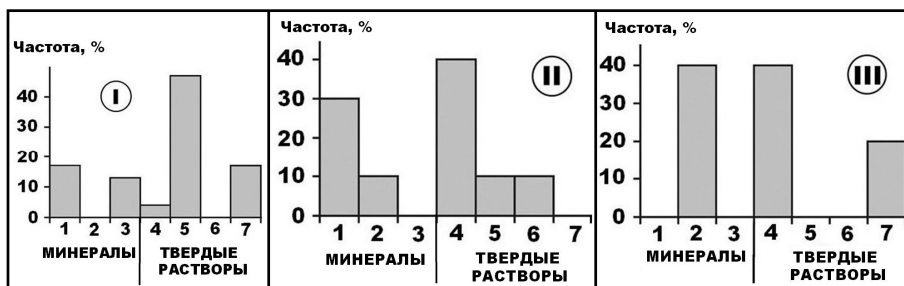


Рис. 10. Частоты встречаемости минералов и твердых растворов системы черновита в кварцевых порфирах (I), кембрийско-нижнеордовикских метаморфитах (II) и литий-фтористых гранитах (III). Минералы: 1 – черновит, 2 – ксенотим, 3 – иттросиликат. Твердые растворы: 4 – ряд черновит-ксенотим, 5 – ряд черновит-иттросиликат, 6 – ряд ксенотим-иттросиликат, 7 – тройная система черновит-ксенотим-иттросиликат.

Fig. 10. Frequencies of occurrence of minerals and solid solutions of the chernovite system in quartz porphyries (I), Cambrian-Lower Ordovician metamorphic rocks (II), and lithium fluoride granites (III). Minerals: 1 – chernovite, 2 – xenotime, 3 – yttriosilicate. Solid solutions: 4 – chernovite-xenotime series, 5 – chernovite-yttriosilicate series, 6 – xenotime-yttriosilicate series, 7 – chernovite-xenotime-yttriosilicate triple system.

Как известно, найденная в парагенезисе с черновитом фаза иттросиликата, растворением которой в черновите мы и объясняем природу его обогащения примесью кремния, пока плохо изучена. Однако она хорошо известна экспериментаторам как важная часть силикатных систем [22] – именно эту фазу состава Y₄[SiO₄]₃ мы и видим на соответствующей диаграмме в области умеренных температур (рис. 9). Интересно, что таким температурам соответствовали и условия синтеза черновита Г.Г.Зайнуллиным – 550–250°С для бинарных смесей с преобладанием черновита над ксенотимом и 500–300°С для смесей с преобладанием ксенотима над черновитом.

Статистический анализ показывает, что сопоставляемые проявления черновита – в кварцевых порфирах (Приполярный Урал), кембрийско-нижнеордовикских метаморфитах (Приполярный Урал) и оруденелых литий-фтористых гранитах (Российский Дальний Восток) существенно различаются по частотам встречаемости минералов и твердых растворов, образующих систему черновита (рис. 10). Так, в части простых минералов кварцевые порфиры характеризуются сопоставимой встречаемостью черновита и иттросиликата, в метаморфитах черновит преобладает над ксенотимом в отсутствии иттросиликата, а в литий-фтористых гранитах установлен только ксенотим. В части твердых растворов картина тоже сильно варьируется: в кварцевых порфирах резко преобладает ряд черновит-иттросиликат в присутствии тройной системы, в метаморфитах превалирует ряд черновит-ксенотим в присутствии примерно в равных долях встречаемости рядов черновит-иттросиликат и ксенотим-иттросиликат, а в литий-фтористых гранитах доминирует ряд черновит-ксенотим в присутствии тройной системы. Выявленные вариации обусловлены, вероятно, реакцией системы черновита на особенности геологической обстановки и условий минералообразования.

Наконец, остается протестировать кристаллохимические возможности предполагаемого изомеризма в катионной (Y³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) и анионной (As⁵⁺, P⁵⁺, Si⁴⁺, Mo⁶⁺,

W⁶⁺) подрешетках. Проведенные расчеты с использованием справочных данных [23] показали следующее. В части катионной подрешетки ± отклонения размеров ионных радиусов и величин электроотрицательности относительно иона иттрия для перечисленных выше, вероятно, изоморфных ионов колеблются в пределах соответственно 1–13 и 2–16 %. Очевидно, что полученные значения лежат в пределах канонических ограничений, определенных еще В.М.Гольдшмидтом и Л.Полингом. Что касается анионной подрешетки, то ± отклонения размеров ионных радиусов относительно иона мышьяка в рассматриваемой системе колеблются в пределах 17–38 %, что выходит за пределы канонического правила Гольдшмидта даже для иона P⁵⁺, хотя ограниченному изоморфизму черновита и ксенотима это не мешает. Судя по отмеченному факту, вероятность хотя бы незначительного по диапазону изоморфного вхождения в анионную подрешетку черновита и других, упомянутых выше ионов, исключить нельзя. Важно отметить, что в группе потенциальных заместителей мышьяка в рассматриваемых твердых растворах именно ион Si⁴⁺ характеризуется наименьшим отклонением от размеров иона мышьяка.

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что и с кристаллохимических позиций существование в природе системы черновита вполне закономерно. Не исключено также, что установленный к настоящему времени состав системы черновита не является окончательным. На это, в частности, указывает предположение И.В.Козыревой о вероятности существования в природе бинарных твердых растворов состава черновит-гаспарит [8, 9].

Заключение

Проведенные на современном уровне исследования минерализации в образцах риолитовых кварцевых порфиров, в которых Б.А.Голдиным, Н.П.Юшкиным и М.В.Фишманом в 1966–1967 гг. был открыт новый минерал черновит – арсенат иттрия, привели к выводу о существовании в природе не только собственно черновита, но и сложной минеральной композиции – системы черновита. В состав последней входят черновит, ксенотим, иттросиликат состава Y₄[SiO₄]₃, три бинарных ряда – черновит-ксенотимовый, черновит-иттросиликатный, ксенотим-иттросиликатный и тройной черновит-ксенотим-иттросиликатный твердый раствор. Обобщение полученных нами, И.В.Козыревой, В.И.Алексеевым и Ю.Б.Мариным данных привело к выводу о том, что широкие вариации минералов и твердых растворов, образующих систему черновита, по составу являются естественной реакцией на особенности геологической обстановки и условий минералообразования.

Аналитические работы проведены в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Голдин Б.А., Юшкин Н.П., Фишман М.В.* Черновит – новый минерал (арсенат иттрия) с Приполярного Урала // ДАН СССР. 1968. Т. 179. № 1. С. 187–189.
2. *Голдин Б.А., Юшкин Н.П., Фишман М.В.* Новый иттриевый минерал – черновит // Записки ВМО. 1967. Ч. 96. Вып. 6. С. 699–704.
3. *Grasser S., Roggiani A.G.* Occurrence and genesis of rare arsenate and phosphate minerals around Pizzo Cervandone, Italy/ Switzerland // Rend. Soc. Stal. Miner. Petrol. 1976. Vol. 32. No. 1. P. 279–288.
4. *Grasser S., Schwander H., Stalder H.A.* A solid solution Series between xenotime (YPO₄) and chernovite (YAsO₄) // Mineral. Magazine. 1973. Vol. 39. No. 302. P. 145–151.
5. *Scharmova M.* Chernovite (Y) and arsenogoyazite from the uranium deposit Hamr in the Cretaceous of northern Bohemia (Czechoslovakia) // Vestnik UUG. 1990. Vol. 65. No. 4. P. 243–248.
6. *Breiter K.* The involvement of F, CO₂ and As in the alteration of Zr-Th-REE bearing accessory minerals in the Hora Svate Kateriny A type granite, Czech Republic // Can. Mineral. 2009. Vol. 47. P. 1329–1357.
7. *Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P.* Occurrence of LREE- and Y-arsenates from a Fe-Mn deposit, Ligurian Brianconnais Domain, Maritime Alps, Italy // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 961–972.
8. *Козырева И.В., Швецова И.В., Юдович Я.Э.* Новые данные о черновите Приполярного Урала // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2002. № 12. С. 6–8.
9. *Козырева И. В., Швецова И. В., Юдович Я. Э.* Новые данные о черновите на Приполярном Урале // Доклады АН. 2003. Т. 390. № 4. С. 597–600.
10. *Ondrejka M., Uher P., Prsek J. and Ozdin D.* Arsenian monazite-(Ce) and xenotime-(Y), REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, western Carpathians, Slovakia: composition and substitutions in the (REE,Y)XO₄ system (X = P, As, Si, Nb, S) // Lithos. 2007. Vol. 95. P. 116–129.
11. *Förster H.J., Ondrejka M., Uher P.* Mineralogical responses to subsolidus alteration of granitic rocks by oxidizing As-bearing fluids: REE arsenates and As-rich silicates from the Zinnwald granite, eastern Erzgebirge, Germany // Can. Mineral. 2011. Vol. 49. No. 4. P. 913–930.
12. *Kempe U., Wolf D., Sala M.* Members of the philipsbornite-florencite and chernovite-xenotime solid solution series in metasomatic altered granites of the Zinnwald tin deposit (Erzgebirge, Germany) // Beih. Eur. J. Miner. 1999. Vol. 11. No. 1. P. 120.
13. *Алексеев В.И., Марин Ю.Б.* В память о Николае Павловиче Юшкине, первооткрывателе черновита. Черновит и другие мышьяковые минералы в оруденелых гранитах и грейзенах на Дальнем Востоке // Записки РМО. 2012. № 6. С. 118–125.

14. *Зенина К.С., Коноваленко С.И.* Топоминералогия массива Халдзан-Бурэгтэг (Западная Монголия) // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения-2014): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 18–22.
15. *Силаев В.И., Голубева И.И.* Полярноуральский манганглиноцозит в связи с номенклатурой минералов группы эпидота // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006а. № 2. С. 3.
16. *Силаев В.И., Голубева И.И., Симакова Ю.С., Филиппов В.Н.* Настоящий пьомонит из рудника Праборна (Западные Альпы, Италия) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006б. № 8. С. 2–5.
17. *Григорьев В.В., Ерохин Ю.В., Шагалов Е.С., Степанов А.Е.* Минералогия пьомонитосодержащих сланцев в верховьях реки Большой Харбей (Полярный Урал) // Литосфера. 2006. № 4. С. 159–167.
18. *Литошко Д.Н., Никитина В.Д.* Высокомарганцевый пьомонит из метасоматитов Полярного Урала // Труды Института геологии Коми филиала АН СССР. 1984. Вып. 46. С. 110–112.
19. *Силаев В.И., Голубева И.И., Филиппов В.Н.* Номенклатура минералов группы эпидота на примере Полярноуральского манганилиноцозита // Минералогический журнал. 2009. Т. 31. № 1. С. 25–39.
20. *Зайнуллин Г.Г.* Синтез и свойства искусственных кристаллов изоморфного ряда ксенотим-черновит: Автореферат кандидатской диссертации. Сыктывкар, 1997. 18 с.
21. *Kolitsch U., Holtstam D.* Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, V). II, review of REEXO₄ compounds and their stability fields // Eur. J. Mineral. 2004. Vol. 16. P. 117–126.
22. *Диаграммы состояния силикатных систем.* Справочник / Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева, А.В.Бойкова. Л.: Наука, 1972. 448 с.
23. *Войткевич Г.В., Кокин А.В., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
1. *Goldin B.A., Yushkin N.P., Fishman M.V.* Chernovit – novyy mineral (arsenat ittriya) s Pripolyarnogo Urala [Chernovite – a new mineral (yttrium arsenate) from the Subpolar Urals] // Doklady Earth Sciences, 1968. Vol. 179. No. 1. P. 187–189.
2. *Goldin B.A., Yushkin N.P., Fishman M.V.* Novyy ittriyevyy mineral – chernovit [New yttrium mineral – chernovite] // Zapiski VMO [Proc. of the Russian Mineralogical Society]. 1967. Part 96. Issue 6. P. 699–704.
3. *Grasser S., Roggiani A. G.* Occurrence and genesis of rare arsenate and phosphate minerals around Pizzo Cervandone, Italy/Switzerland // Rend. Soc. Stal. Miner. Petrol., 1976. Vol. 32. No. 1. P. 279–288.
4. *Grasser S., Schwander H., Stalder H. A.* A solid solution Series between xenolite (Y_PO₄) and chernovite (YA_SO₄) // Mineral. Magazine, 1973. Vol. 39. No. 302. P. 145–151.
5. *Scharmova M.* Chernovite (Y) and arsenogoyazite from the uranium deposit Hamr in the Cretaceous of northern Bohemia (Czechoslovakia) // Vestnik UUG, 1990. Vol. 65. No. 4. P. 243–248.
6. *Breiter, K.* The involvement of F, CO₂ and As in the alteration of Zr-Th-REE bearing accessory minerals in the Hora Svate Kateriny A type granite, Czech Republic // Can. Mineral., 2009. Vol. 47. P. 1329–1357.
7. *Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P.* Occurrence of LREE- and Y-arsenates from a Fe-Mn deposit, Ligurian Brianconnais Domain, Maritime Alps, Italy // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 961–972.
8. *Kozyreva I.V., Shvetsova I.V., Yudovich Ya.E.* Novyye dannyye o chernovite Pripolyarnogo Urala [New data on chernovite of the Subpolar Urals] // Bull. of Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS, 2002. No. 12. P. 6–8.
9. *Kozyreva I.V., Shvetsova I.V., Yudovich Ya.E.* Novyye dannyye o chernovite na Pripolyarnom Urale [New data on chernovite in the Subpolar Urals] // Doklady Earth Sciences. 2003. Vol. 390. No. 4. P. 597–600.
10. *Ondrejka M., Uher P., Prsek J., and Ozdin D.* Arsenian monazite-(Ce) and xenotime-(Y), REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, western Carpathians, Slovakia: composition and substitutions in the (REE,Y)XO₄ system (X = P, As, Si, Nb, S) // Lithos. 2007. Vol. 95. P. 116–129.
11. *Förster H.J., Ondrejka M., Uher P.* Mineralogical responses to subsolidus alteration of granitic rocks by oxidizing As-bearing fluids: REE arsenates and As-rich silicates from the Zinnwald granite, eastern Erzgebirge, Germany // Can. Mineral. 2011. Vol. 49. No. 4. P. 913–930.
12. *Kempe U., Wolf D., Sala M.* Members of the philipsbornite-florencite and chernovite-xenotime solid solution series in metasomatic altered granites of the Zinnwald tin deposit (Erzgebirge, Germany) // Beih. Eur. J. Miner. 1999. Vol. 11. No. 1. P. 120.
13. *Alekseev V.I., Marin Yu.V.* V pamyat' o Nikolaye Pavloviche Yushkine, pervootkryvatele chernovita. Chernovit i drugie mysh'yakovyye mineraly v orudenelykh granitakh i greyzenakh na Dal'nem Vostoke [In memory of Nikolai Pavlovich Yushkin, discoverer of chernovite. Chernovite and other arsenic minerals in mineralized granites and greisens in the Far East] // Zapiski RMO [Proc. of the Russian Mineralogical Society]. 2012. No. 6. P. 118–125.
14. *Zenina K.S., Konovalenko S.I.* Topomineralogiya massiva Khaldzan-Buregteg (Zapadnaya Mongoliya) [Topomineralogology of the

- Khaldzan-Buregtag massif (Western Mongolia) // Problemy i perspektivy sovremennoy mineralogii (Yushkinskiye Chteniya-2014): Materialy mineralogicheskogo seminar s mezhdunarodnym uchastiyem [Problems and prospects of modern mineralogy (Yushkin Readings-2014): Materials of mineralogical seminar with intern. participation]. Syktyvkar: Geoprint, 2014. P. 18–22.
15. *Silaev V.I., Golubeva I.I.* Polyarnoural'skiy manganklinotsoizit v svyazi s nomenklaturoy mineralov gruppy epidota [Polar-Urals mangancinozoisite in connection with the nomenclature of minerals of the epidote group] // Bull. of Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS, 2006a. No. 2. P. 3.
 16. *Silaev V.I., Golubeva I.I., Simakova Yu.S., Filippov V.N.* Nastoyashchiy p'yemontit iz rudnika Praborna (Zapadnyye Al'py, Italiya) [Real piemontite from the Praborn mine (Western Alps, Italy)] // Bull. of Inst. of Geology, Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS. 2006b. No. 8. P. 2–5.
 17. *Grigoryev V.V., Erokhin Yu.V., Shagalov E.S., Stepanov A.E.* Mineralogiya p'yemontito-soderzhashchikh slantsev v verkhov'yakh reki Bol'shoy Kharbey (Polyarnyy Ural) [Mineralogy of piemontite-bearing shales in the upper reaches of Bolshoi Kharbei River (Polar Urals)] // Lithosphere. 2006. No. 4. P. 159–167.
 18. *Litoshko D.N., Nikitina V.D.* Vysokomargantsevyy p'yemontit iz metasomatitov Polyarnogo Urala [High manganese piemontite from metasomatites of the Polar Urals] // Proc. of Inst. of Geology, Komi Branch, USSR Ac. Sci., 1984. Issue 46. P. 110–112.
 19. *Silaev V.I., Golubeva I.I., Filippov V.N.* Nomenklatura mineralov gruppy epidota na primere Polyarnoural'skogo manganiklinot-soizita [Nomenclature of minerals of the epidote group on the example of the mangancinozoisite of the Polar Urals] // Mineralogical J., 2009. Vol. 31. No. 1. P. 25–39.
 20. *Zainullin G.G.* Sintez i svoystva iskusstvennykh kristallov izomorfnoogo ryada ksenotim-chernovit [Synthesis and properties of artificial crystals of an isomorphic xenotym-chernovite series] // Avtoreferat kandidatskoy dissertatsii (Abstract of diss...Cand. Sci.). Syktyvkar, 1997. 18 p.
 21. *Kolitsch U., Holtstam D.* Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, V). II, review of REEXO₄ compounds and their stability fields // Eur. J. Mineral. 2004. Vol. 16. P. 117–126.
 22. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh system* [Diagrams of the state of silicate systems] / N.A. Toropov, V.P. Barzakovskiy, V.V. Lapin, N.N. Kurtseva, A.V. Boykova. Reference book. Leningrad: Nauka, 1972. 448 p.
 23. *Voitkevich G.V., Kokin A.V., Prokhorov V.G.* Spravochnik po geokhimii [Reference book of geochemistry]. Moscow: Nedra, 1990. 480 p.

Статья поступила в редакцию 21.01.2020.