

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

## ИЗОМОРФИЗМ В ВАНАДИНИТЕ.

## 1. ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

© 2024 г. А. О. Карпов<sup>1,2</sup> \*, А. А. Агаханов<sup>2</sup>, почетный член И. В. Пеков<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет, геологический факультет,  
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 18, к. 2, Ленинский проспект, Москва,  
119071 Россия

\*e-mail: karpovao@ty.msu.ru

Поступила в редакцию: 20.05.2024

После доработки: 05.07.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

Методом электронно-зондового анализа изучен химический состав ста образцов ванадинита из 17 проявлений, обобщен новый и литературный материал по его химическому составу. Ванадинит — гипергенный минерал: надежных данных, свидетельствующих о том, что этот хлорованадат может иметь гипогенное происхождение, не найдено, хотя его аналог синтезируется в широком интервале температур — от 25 до 1000 °С. Большинство образцов ванадинита имеет состав, близкий к идеальному —  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ . Богатый фосфором или/и мышьяком (содержащий более 0.5 атома на формулу Р или/и As) ванадинит редок, как и Cr-содержащая разновидность этого минерала. По имеющимся сегодня данным, изоморфизм между V, As и P в природной системе ванадинит–пироморфит–миметизит неполный, что отличает ее от синтетической системы  $Pb_5(T^{5+}O_4)_3Cl$  ( $T = V, P, As$ ), в которой наблюдается полная смесимость, в т. ч. при низких температурах. Для ряда ванадинит–миметизит зафиксирован диапазон составов от  $V_{3.00}As_{0.00}$  до  $As_{2.15}V_{0.85}$ , тогда как ряд ванадинит–пироморфит пока представлен практически только ванадинитовой частью: от  $V_{3.00}P_{0.00}$  до  $P_{1.50}V_{1.50}$ . Сделаны две новые находки т. н. эндлихита — промежуточного члена ряда ванадинит–миметизит с соотношением V: As ~ 1:1, данные о котором ранее базировались только на химических анализах 1885 года. Содержание кальция во всех изученных в настоящей работе образцах ванадинита не превышает 0.2 атома на формулу, а концентрации прочих элементов с атомными номерами >8, кроме Pb, Ca, V, P, As и Cl, ниже порога их обнаружения электронно-зондовым методом.

*Ключевые слова:* ванадинит, пироморфит, миметизит, эндлихит, группа апатита, ванадат, изоморфизм, зона окисления рудных месторождений

DOI: 10.31857/S0869605524050079, EDN: PCEAZO

## ВВЕДЕНИЕ

Ванадинит  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  — один из наиболее распространенных в природе ванадатов и главный собственный минерал ванадия в зоне гипергенеза сульфидных месторождений, а также, вероятно, пятый по распространенности гипергенный минерал свинца (после церуссита, англезита, пироморфита и миметизита) (см., например: Иванов, 1996). Он наиболее обычен для зоны окисления свинцово-цинковых месторождений, располагающихся преимущественно среди карбонатных пород, особенно в регионах

с аридным климатом. Несмотря на то, что ванадинит открыт более двух столетий лет назад и известен более чем из семисот проявлений по всему земному шару (по данным интернет-сайта mindat.org), до настоящего времени было опубликовано не так много его химических анализов — непропорционально мало относительно числа местонахождений. Невьясненными оставались и многие важные особенности кристаллохимии ванадинита: так, отсутствовала сколь-либо систематическая характеристика природных изоморфных рядов ванадинит — пироморфит  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  и ванадинит — миметизит  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ , не было ясности в представлениях о том, в каких количествах в ванадинит входят в природе кальций, фтор, гидроксил- и карбонат-ионы как изоморфные примеси.

Именно этим вопросам посвящена настоящая серия из двух статей. Проблема изоморфизма разных компонентов рассмотрена нами на основе обширного, максимально на сегодня представительного эмпирического материала по химическому составу ванадинита и по инфракрасным (ИК) спектрам этого и образующих с ним твердые растворы минералов. Мы постарались собрать все доступные литературные химические и электронно-зондовые анализы ванадинита и, после оценки их достоверности и дополнения значительным количеством новых, оригинальных данных, выполнить эмпирическое обобщение на всем полученном массиве информации. Такой отчетливый акцент на слово «эмпирический» здесь мы делаем потому, что в ходе нашей работы выяснилось, что эмпирически найденные закономерности различны для природных и синтетических соединений системы  $Pb_5(T^{5+}O_4)_3X^-$  ( $T = V, P, As$  и  $X = Cl, F, OH$ ) — подробнее об этом см. ниже.

### КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ВАНАДИНИТЕ И ИЗОМОРФНЫХ ПРИМЕСЯХ В НЕМ (ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ)

Ванадинит был открыт А.М. дель Рио в 1801 году в образцах из округа Симапан (Zimapan), штат Идальго, Мексика (von Humboldt, 1803; Del Rio, 1804; Weeks, 1935; Caswell, 2003). В России он впервые отмечен Г. Розе в 1833 году в зоне окисления знаменитого Березовского золоторудного месторождения на Среднем Урале (Rose, 1833).

До настоящего времени наиболее подробным обзором истории изучения ванадинита остается книга Е. Ф. Чирвы «Ванадинит», опубликованная почти 90 лет назад — в 1936 году, в серии «Минералогия Союза». Е. Ф. Чирва (1936) в т. ч. опиралась на работы Г. В. Струве (1857) и Е. М. Янишевского (1931), также с богатым литературным обзором. Позже 1936 года обобщающих работ об этом минерале не выходило.

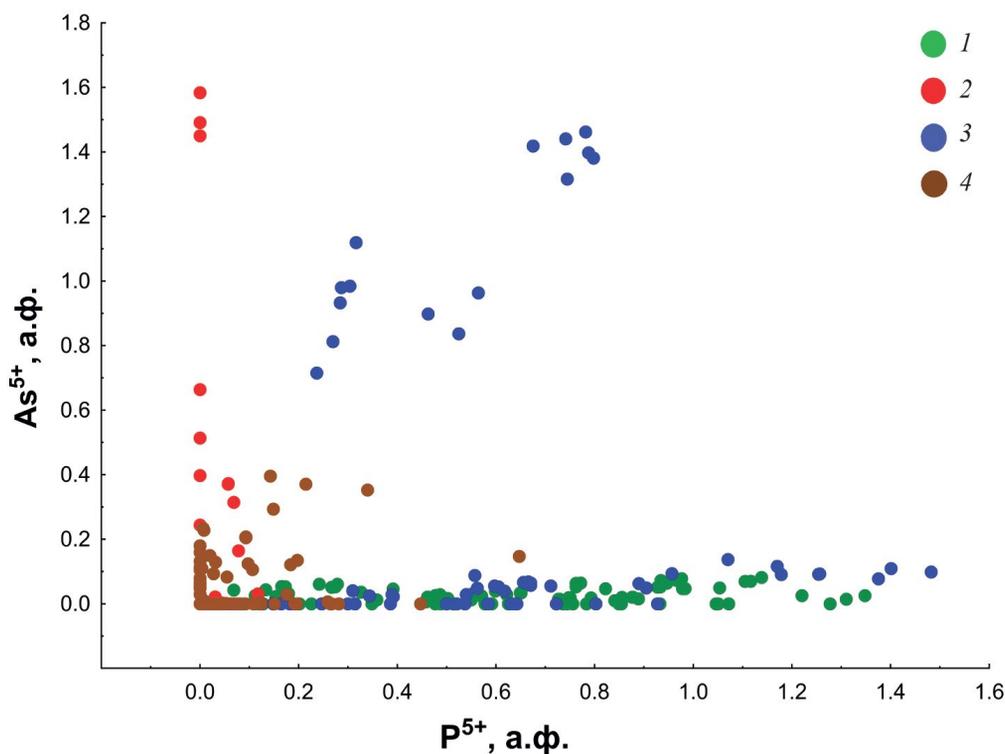
Кристаллическая структура ванадинита была расшифрована в 1958 году (Trotter, Barnes, 1958), и полученные результаты подтвердили данные более ранних работ, указывавших на изоструктурность ванадинита с апатитом, пироморфитом и миметизитом (Hendricks *et al.*, 1932; Mehmel, 1932). Эти данные также были подтверждены В. Е. Бейкером при исследовании синтетических аналогов минералов системы пироморфит–миметизит–ванадинит (Baker, 1966). Впоследствии структура ванадинита была уточнена в рамках той же модели (пространственная группа  $P6_3/m$ ) до  $R = 0.022$  (Dai, Hughes, 1989).

Несмотря на широкую распространенность ванадинита, в литературе нам удалось найти всего около трехсот его химических анализов.

#### *Фосфор и мышьяк в ванадините*

Большинство опубликованных (особенно в «домикрозондовую» эпоху) анализов ванадинита сходны между собой и дают при пересчете эмпирические формулы, близкие к формуле конечного члена  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ . Изученные образцы в большинстве своем содержат не более 1 (редко до 2) мас.%  $P_2O_5$  и не более 0.5 (редко до 1) мас.%

$\text{As}_2\text{O}_5$ . Вариации содержаний фосфора и мышьяка в литературных анализах ванадинита представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Вариации содержаний P и As в ванадините (по литературным данным; сгруппированы по географическому принципу).

1 — месторождения Урала (Березовское, Свердловское, Требиатское); 2 — местонахождения США; 3 — местонахождения Великобритании и Ирландии; 4 — прочие местонахождения (Австрия, Аргентина, Германия, Индия, Италия, Казахстан, Марокко, Словакия, Тунис, Узбекистан, Швеция, ЮАР). Список литературных источников, откуда взяты анализы ванадинита для этой диаграммы, находится в Приложении 2.

**Fig. 1.** Variations in P and As contents in vanadinite (literature data, grouped by geography).

1 — Urals (Berezovskoe, Sverdlovskoe, and Trebiatskoe deposits); 2 — USA; 3 — Great Britain and Ireland; 4 — other localities (Austria, Argentina, Germany, India, Italy, Kazakhstan, Morocco, Slovakia, South Africa, Sweden, Tunisia, and Uzbekistan). References for the vanadinite analyzes used in diagram are given in Appendix 2.

На этом фоне выделяется и заслуживает отдельного упоминания т. н. эндлихит — промежуточный член ряда ванадинит—миметизит, описанный как новый минерал в 1885 году из Лэйк-Вэлли (Lake Valley), Нью-Мексико, США. Он содержит от 10.7 до 13.5 мас. %  $\text{As}_2\text{O}_5$ , что отвечает диапазону от 1.4 до 1.6 атома на вышеприведенную формулу (далее — а. ф.) As, и характеризуется атомным отношением V: As ~ 1:1 (Genth, vom Rath, 1885a, b). Интересно, что находка 1880-х годов в Лэйк-Вэлли до настоящего времени была единственной подтвержденной полным химическим анализом находкой столь богатого As ванадинита. Позднее эндлихит неоднократно отмечался в литературе — из проявлений в штатах Нью-Мексико (Penfield, 1886; Lasky, 1936) и Юта (Stugard, Klinger, 1950) в США, из Алжира (Lacroix, 1908), Италии (Scaini, 1976), Англии (Turner, 2006; Green et al., 2009; Turner, Rumsey, 2010), Центрального Ирана (Hairapetian et al., 2016) и из месторождения Кызыл-Эспе в Казахстане (Витовская,

1962), однако ни в одной из этих работ для минерала не приводятся аналитические данные, и не вполне ясно, что и на каком основании их авторы называют эндлихитом. В свете этого надо отметить, что В. Гольдшмидт в 1900 году детально описал как эндлихит из Хиллсборо (Hillsboro, Нью-Мексико, США) ванадинит, содержащий 2.0—2.6 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$  (0.25—0.35 а. ф. As, т. е. V: As ~ 8.5—12) (Goldschmidt, 1900). Очевидно, что при столь низком (относительно материала первого описания эндлихита<sup>1</sup>) содержании мышьяка отождествление этого образца с первоначальным эндлихитом не вполне корректно: вероятно, В. Гольдшмидт использовал этот термин для обозначения As-содержащего ванадинита вообще, а не только промежуточного члена ряда ванадинит — миметизит с соотношением V: As ~ 1:1.

В ванадините из горнорудного района Шварцвальд (Schwarzwald mining district, Баден-Вюртемберг, Германия) обнаружено до 0.35 а. ф. As и до 0.45 а. ф. P (Markl et al., 2014). В этой же работе опубликован анализ необычно богатой фосфором разновидности ванадинита из Березовского месторождения (Средний Урал), очень близкий к приведенному 25 годами ранее анализу высокофосфорного ванадинита из этого же месторождения: он содержит почти 1.2 а. ф. P, т. е. 40 мол.% пироморфитового компонента (Малофеева, 1999; Markl et al., 2014). Как было показано чуть позже, для ванадинита Березовского месторождения в целом характерны достаточно широкие вариации состава T-компонентов: он содержит от 0.5 до почти 7 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (т. е. до 1.34 а. ф. P), от 0.00 до 0.7 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$  (до 0.08 а. ф. As) и от 0.2 до 0.7 мас.%  $\text{CrO}_3$  (до 0.10 а. ф. Cr) (Ханин, 2017).

Еще более богатый фосфором промежуточный член ряда ванадинит—пироморфит, содержащий до 8 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (до 1.5 а. ф. P), найден в карьере Уитвелл (Whitwell Quarry, Дербишир, Англия) (Briscoe et al., 2021).

Отметим также, что необычно богатый ванадием миметизит, который содержит до 6.6 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  (1 а. ф. V) и до 3.9 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.8 а. ф. P), встречен в долине Арм ОГрейн (Arm O'Grain, Камберленд, Англия) (Green et al., 2006).

Существование непрерывной изоморфной системы между синтетическими соединениями  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  и  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  — аналогами ванадинита, пироморфита и миметизита — было показано М. Амадори еще в 1919 году и неоднократно подтверждено в дальнейшем (Baker, 1966; Черноуков и др., 2010; Буланов, 2012; Solecka et al., 2018; Song et al., 2018 и др.). Однако, как хорошо видно на рис. 1, в природных соединениях этой системы ситуация иная: (1) сколь-либо протяженный (но пока неполный) ряд от ванадиниту к пироморфиту зафиксирован лишь недавно, (2) данных о ванадините с высоким содержанием мышьяка и, таким образом, о промежуточных членах ряда ванадинит — миметизит, также весьма мало.

<sup>1</sup> Термин «эндлихит» сегодня несет главным образом историческую нагрузку и, конечно, в современной минералогической номенклатуре он, не будучи видовым названием, является излишним. Однако здесь есть существенный нюанс, выводящий это название за рамки терминов, представляющих только исторический интерес: оно было введено (в XIX веке) для образца, который по составу практически точно отвечает, согласно сегодняшним представлениям, середине изоморфного ряда ванадинит—миметизит. В связи с этим нам кажется оправданным использовать этот термин и сегодня — в качестве названия минеральной разновидности для членов ряда ванадинит—миметизит с составами, близкими к середине этого ряда, особенно в тех случаях, когда в образце присутствуют участки как с  $\text{V} \geq \text{As}$  (As-содержащий ванадинит), так и с  $\text{As} \geq \text{V}$  (V-содержащий миметизит), или если состав образца определен лишь полуколичественно. В этих случаях представляется правильным слово «эндлихит» брать в кавычки или же добавлять к нему «так называемый» (т. н.). В то же время, при употреблении этого термина в чисто историческом контексте будет корректным писать его и без кавычек. Так сделано в настоящей статье.

*Кальций в ванадините*

Весьма интересной представляется проблема вхождения в ванадинит изоморфной примеси кальция. Примесь эта, судя по литературным данным, в нем обычно очень мала — не превышает 0.5 мас.% CaO, анализы же с более высоким содержанием Ca в этом минерале редки, да и нередко возникают вопросы к их качеству. Как литературные, так и полученные нами данные о максимальных концентрациях кальция в ванадините из различных местонахождений обобщены в табл. 1.

Одно из наиболее высоких содержаний кальция в ванадините — до 3.2 мас.% CaO (до 0.75 а. ф. Ca) — определено в фосфорсодержащем (до 0.5 а. ф. P) образце из горно-рудного района Ванлокхед (Wanlockhead) в Южной Шотландии (Frenzel, 1881). В приведенных в процитированной работе анализах отмечаются заметные примеси Si и Al (и небольшие примеси Fe, Zn и Cu), что говорит о возможном загрязнении пробы, в связи с чем долгое время оставался неясным вопрос, входит ли Ca действительно в состав этого ванадинита или же связан с посторонними минеральными примесями. Однако позднее аналогичный материал был изучен в полированных препаратах методом электронно-зондового анализа, и было показано, что этот ванадинит не содержит вrostков других минералов, а отношение кальция к фосфору в нем таково, что повышенные содержания Ca и P не могут быть объяснены присутствием субмикронных вrostков апатита (Livingston, 1994). Согласно этим анализам, ванлокхедский ванадинит вдвое беднее кальцием, чем было зафиксировано в XIX веке: он содержит до 1.4 мас.% CaO (до 0.35 а. ф. Ca) при содержании фосфора до 4.8 мас.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 0.95 а. ф. P). Наконец, совсем недавно была опубликована более общая работа, посвященная свинцовым минералам надгруппы апатита из горнорудного района Ледхиллс-Ванлокхед (Leadhills-Wanlockhead), в которой, в частности, детально обсуждается этот Ca-содержащий ванадинит (Green, Tindle, 2022). Ее авторы также приходят к выводу о гомогенности выделений ванадинита из Wanlockhead, однако, по данным волноводисперсионного (ВДС) электронно-зондового анализа, приводят для него еще более низкое содержание Ca — до 0.24 а. ф.

Также очень богат кальцием — до 2.74 мас.% CaO (до 0.64 а. ф.), по данным электронно-зондового анализа (ВДС), высокофосфорный ванадинит (промежуточный член ряда ванадинит — пироморфит с отношением V: P до ~ 1:1) из карьера Уитвелл (Whitwell Quarry) в Дербишире, Англия (Briscoe et al., 2021). Он как визуально, так и по химическому составу очень напоминает ванадинит из Wanlockhead.

**Таблица 1.** Максимальные содержания кальция в ванадините, по литературным и нашим данным

**Table 1.** Maximum calcium content in vanadinite (literature and our data)

№	Источник	Тип	Местонахождение	Страна	CaO, мас.%	Ca, а. ф.
1	Garnit et al., 2022	эз	Djebel Goraа	Тунис	0.20	0.05
2	Green et al., 2006	эз	Arm O'Grain, Камбрия, Англия	Великобритания	0.24	0.06
3	Hendricks et al., 1932	мх	Yuma Co., Аризона	США	0.26	0.06
4	Markl et al., 2014	эз	Schwarzwald, Баден-Вюртемберг	Германия	0.32	0.08
5	Genth, vom Rath, 1885a, b	мх	Lake Valley, Sierra Co., Нью-Мексико	США	0.34	0.08
6	Lietz, 1931	сп	Gila Co., Аризона	США	0.42	0.11

Таблица 1. Окончание

№	Источник	Тип	Местонахождение	Страна	СаО, мас.%	Са, а. ф.
7	Ханин, 2017	эз	Березовское м-ние, Средний Урал	Россия	0.68	0.16
8	Lietz, 1931	сп	Obir, Каринтия	Австрия	0.70 <sup>(1)</sup>	0.17
9	Magna et al., 2020	эз	Amba Dongar карбонатитовая дайка, штат Гуджарат	Индия	0.71	0.19
10	наши данные	эз	м-ние Кызыл-Эспе, Прибалхашье	Казахстан	0.80	0.20
11	Янишевский, 1934	мх			0.52	0.14
12	Минералы Узбекистана, 1976	мх	проявление Сиджак, Угамский хребет	Узбекистан	0.90 <sup>(2)</sup>	0.22
13	наши данные	эз	м-ние Сулейман- Сай, хребет Каратау	Казахстан	0.97	0.23
14	Янишевский, 1931	мх			0.83 <sup>(3)</sup>	0.21
15	Longchambon, Longchambon, 1932	мх	d'Hérival, Вогезы	Франция	1.5 <sup>(3,4)</sup>	0.37
16	Guillemin et al., 1955	мх	Djebel Agab	Тунис	2.20 <sup>(3)</sup>	0.53
17	Briscoe et al., 2021	эз	Whitwell quarry, Дер- бишир, Англия	Великобритания	2.74	0.64
18	Frenzel, 1881	мх	Wanlockhead, Дамфрис- энд-Галловой, Шотландия	Великобритания	3.25 <sup>(3)</sup>	0.75
19	Livingston, 1994	эз			1.42	0.35
20	Green, Tindle, 2022	эз			1.0	0.24
21	Fan et al., 2013	эз	провинция Юннань	Китай	3.8 <sup>(5)</sup>	0.84

**Примечание:** для таблицы выбраны анализы, содержащие не менее 0.2 мас.% СаО (что эквивалентно 0.05 а. ф. Са). мх — анализ получен методами мокрой химии, сп — данные спектрального анализа, эз — данные электронно-зондового микроанализа. (1) — возможно, опечатка: на соседних страницах J. Lietz (1931) приводит два идентичных анализа, отличающихся только содержанием Са (0.5 и 0.05 мас.% Са, т. е. 0.7 и 0.07 мас.% СаО). Сказать, какой из двух анализов верен, уже не представляется возможным. (2) — «колломорфные» зеленовато-серые желваки. (3) — недостоверные, по нашему мнению, анализы, повышенное содержание Са в которых, возможно, связано с примесью карбоната в анализировавшейся пробе. (4) — содержание в нормированном на 100 % анализе после пересчета с удалением посторонних примесей; анализировалась полиминеральная смесь: оригинальный анализ содержит 8 мас.% SiO<sub>2</sub>, 3 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1 мас.% CaF<sub>2</sub>. (5) — сомнительные данные: для минерала не приведено ни описания, ни условий анализа, ни полного химического анализа.

### *Хром в ванадините*

Вероятно, впервые примесь хрома (как отдельного элемента, не тождественного ванадию<sup>2</sup>) в ванадините была отмечена в 1857 году Г. В. Струве. Он приводит два анализа ванадинита из Березовского месторождения на Урале, которые содержат 0.30 и 0.56 мас.% (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Струве, 1857; Struve, 1858). По более поздним данным (Малофеева, 1999; Ханин, 2017) березовский ванадинит обычно содержит от 0.25 до 0.8 мас.% CrO<sub>3</sub> (до 0.1 а. ф.

<sup>2</sup> Надо отметить, что вскоре после первого описания элемент, который сегодня мы знаем как ванадий, ошибочно был отождествлен с хромом. В 1801 г. А.М. дель Рио Фернандес подверг анализу найденный в округе Симапан в Мексике образец «бурого свинца» — будущего ванадинита.

Cr), т. е. хром отмечается как характерный примесный элемент для ванадинита на этом месторождении. Ванадинит из Требиатского рудника (Южный Урал) содержит от 0.25 до 0.6 мас.%  $\text{CrO}_3$ , а из Свердловского месторождения (Средний Урал) — от 0.3 до 0.45 мас.%  $\text{CrO}_3$  (Ханин, 2017). До 0.5 мас.%  $\text{CrO}_3$  отмечено в ванадините из Сарановского месторождения в Пермском крае (Силаев и др., 2002) и с вулкана Толбачик на Камчатке (гора 1004, Западное палеофумарольное поле: Kasatkin et al., 2023).

Примеси прочих химических элементов не зафиксированы в составе ванадинита в сколь-либо существенных количествах. Проблема достоверности данных для примесей меди и цинка, которые иногда фигурируют в анализах ванадинита (особенно старых, выполненных в «домикрозондовую» эпоху методами мокрой химии), будет освещена ниже, в разделе «Обсуждение результатов».

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках настоящей работы изучено 93 образца ванадинита из 17 проявлений по всему миру из коллекций Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН (далее — ММФ), а также семь образцов из коллекций авторов (6 — А.О.К. и 1 — И.В.П.). Среди них 37 образцов происходят из Казахстана (месторождения Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе), 25 — из Марокко (месторождения Mibladen и Touissit), 19 — из США (серия месторождений и проявлений в штатах Аризона и Нью-Мексико), 6 — из Мексики (штат Чиуауа), 5 — из Австрии (Bad Bleiberg, Каринтия), 3 — из России (Березовское месторождение, Средний Урал), 2 — из Узбекистана (рудопоявление Сиджак), и по одному из Аргентины (Venus mine, провинция Кордова), Республики Конго (месторождение M' Fouati) и Намибии (месторождение Abenab). Столь небольшая выборка образцов из Березовского месторождения (главного и почти единственного источника музейных образцов ванадинита на территории России) объясняется тем, что ванадинит отсюда, как и из прочих проявлений хроматной минерализации на Урале, недавно был детально химически охарактеризован (Ханин, 2017).

Во всех изученных нами образцах ванадинит имеет гипергенное происхождение. В большинстве образцов он является главным минералом и ассоциирует с разнообразными другими гипергенными минералами: вульфенитом, церусситом, пироморфитом, миметизитом, диклазитом, моттритом, кальцитом, доломитом, опалом, гетитом (лимонитом), изредка — с англезитом, гемиморфитом, виллемитом и др., а также с гипогенными кальцитом, доломитом, баритом, кварцем и изредка галенитом.

Хотя иногда ванадинит и ассоциирует с родственными минералами группы апатита — пироморфитом и миметизитом, они кристаллизуются не одновременно: обычно

---

Он нашел, что этот минерал является солью новой кислоты, и получил оксиды и соли неизвестного элемента, для которого он ввиду яркой окраски соединений предложил сперва название «панхромий», затем «эритроний». Однако сообщение А. дель Рио об открытии нового элемента вызвало недоверие — химики усомнились в точности его анализов; затем и сам он потерял уверенность в своем открытии и заявил, что открыл хромат свинца. В 1805 г. И.-В. Коллет-Дескотиль подверг исследованию минерал из Симапана и пояснил, что А. дель Рио имел дело не с новым элементом, а с «нечистым хромом», и назвал минерал хромовой коричневой свинцовой рудой, а об «эритронии» забыли на 30 лет. В 1830 г. в чугунах, полученном из руды рудника Таберг в Швеции, Н. Г. Сефстрем открыл новый химический элемент, и предложил для него название «ванадин» в честь скандинавской богини красоты Ванадис (Фрейи), т. к. соли нового элемента были ярко и красиво окрашены. В 1831 г. Ф. Велер вновь подверг анализу описанный А. дель Рио минерал из Мексики, определил в нем ванадиевую кислоту и доказал, что он содержит именно ванадий, а не хром, однако приоритет был закреплен за названием ванадий (детальнее об истории открытия ванадия и изучения ванадинита см.: Berzelius, 1831; Струве, 1857; Rookwell, 1879; Weeks, 1935; Чирва, 1936; Caswell, 2003 и ссылки в этих работах).

ванадинит более поздний. Так, в образцах из месторождения Кызыл-Эспе (Прибалхашье, Казахстан) корочки ванадинита нарастают на агрегаты кристаллов промежуточного члена ряда пироморфит–миметизит. В образцах из Березовского месторождения (Средний Урал) ванадинит практически всегда эпитактически обрастает кристаллы более раннего пироморфита, и при этом у части кристаллов ванадинита пироморфитовое «ядро» корродировано, а у некоторых и вовсе выщелочено с образованием футляровидного (полого внутри) кристалла.

Ванадинит в изученных образцах имеет очень широкую палитру окраски, демонстрируя рыжий и красный различных оттенков [в образцах из Мибладена (Марокко), Каринтии (Австрия), Сиджака (Узбекистан), Сулейман-Сая (Казахстан), М'Фуати (Республика Конго), Абенаба (Намибия) и ряда проявлений в США], коричневый до темного серовато-коричневого [из штата Чиуауа (Мексика), Березовского месторождения (Урал) и Сулейман-Сая (Казахстан)], лимонно- или золотисто-желтый [из ряда проявлений в США], бежевый [из Туиссита (Марокко) и из Аргентины] или белый до пепельно-серого [из Кызыл-Эспе (Казахстан) и из М'Фуати (Республика Конго)] цвет.

Исследование микроморфологии и химического состава ванадинита проводилось в лаборатории Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JCSX Superprobe 733 фирмы JEOL с энергодисперсионным Si(Li)-детектором с ультратонким окном ATW2 и системой анализа INCA Energy 350 фирмы Oxford Instruments. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА, диаметр электронного зонда 1–2 мкм. Аналитические линии и стандарты (образцы сравнения): *K $\alpha$* : Ca — волластонит, P — LaPO<sub>4</sub>, Cl — атакамит, V — ванадий (металл); *L $\alpha$* : As — InAs; *M $\alpha$* : Pb — PbTiO<sub>3</sub>. Содержания прочих элементов с атомными номерами выше 8 во всех изученных образцах оказались ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. Расчет эмпирических формул ванадинита производился на 13 анионов (12 O<sup>2-</sup> + 1 Cl<sup>-</sup>): такой способ расчета считается одним из наиболее корректных и удачных для минералов надгруппы апатита (Pasero et al., 2010).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *1. Строение и однородность кристаллов ванадинита*

По данным исследования методом сканирующей электронной микроскопии в отраженных электронах (BSE), в изученных кристаллах ванадинита из всех местонахождений нами не наблюдалось сколь-либо выраженной концентрической химической зональности, однако состав в различных точках в пределах одного кристалла может быть достаточно контрастным. Этим ванадинит отличается от пироморфита, кристаллы которого нередко имеют четкое концентрически-зональное строение. В некоторых образцах кристаллы ванадинита демонстрируют другие ростовые особенности. Их можно разделить на три группы: 1) кристаллы с признаками скелетного роста; 2) кристаллы с признаками роста с захватом пузырьков газа или жидкости по зонам роста; 3) кристаллы, образованные ванадинитом нескольких генераций. Иногда в одном кристалле чередуются зоны скелетного и «нормального роста» (образцы из Pure Potential mine, Аризона, США, и из Los Lamentos, штат Чиуауа, Мексика) или кавернозные зоны, насыщенные газово-жидкими включениями и «массивные» зоны без включений (некоторые образцы из месторождений Touissit и Mibladen в Марокко и из проявления Сиджак в Узбекистане).

### *2. Химический состав ванадинита (по данным электронно-зондового анализа)*

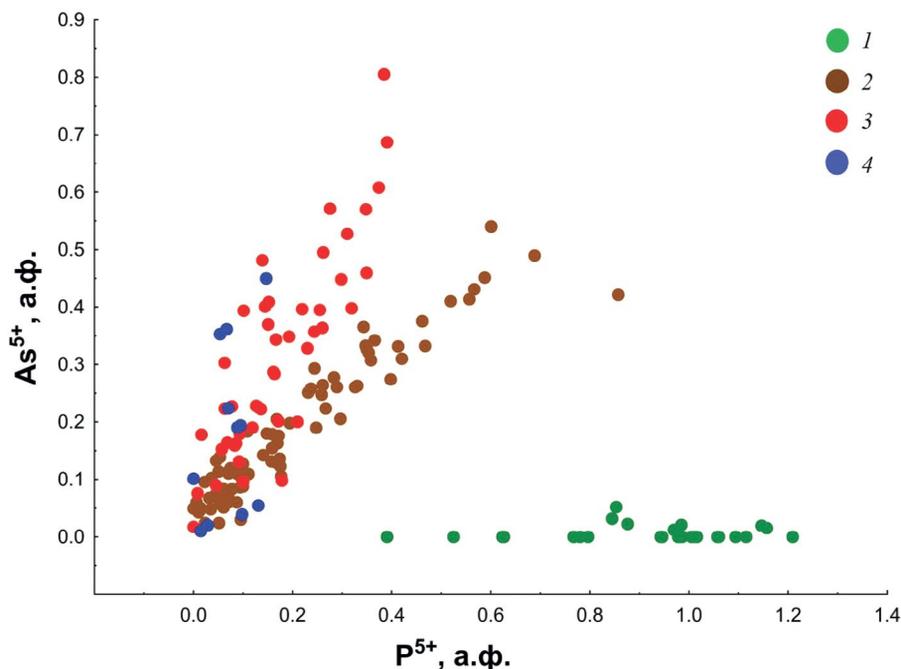
Как отмечалось выше, несмотря на широкое распространение и длительную историю изучения, для ванадинита опубликовано не так много анализов химического состава: их число непропорционально мало в сравнении с числом находок этого минерала. Так, в литературе нами найдено около трехсот анализов состава ванадинита, из которых

95 электронно-зондовых анализов приходится на кандидатскую работу Д. А. Ханина (2017), а из оставшихся приблизительно 1/3 — это мокрые химические анализы (полученные в основном в «домикронную» эпоху) и 2/3 — электронно-зондовые анализы. В настоящей работе удалось получить 380 представительных электронно-зондовых анализов ванадинита из 17 местонахождений. Это позволило существенно расширить представления о составе и кристаллохимических особенностях ванадинита.

В целом, ванадинит — достаточно простой по составу минерал. В изученных нами образцах он, помимо видообразующих Pb, V, O и Cl, иногда содержит в определяемых рутинным электронно-зондовым анализом количества только примеси P, As и изредка Ca, а концентрации остальных элементов с атомными номерами выше 8 оказались ниже порога обнаружения этим методом.

Основное внимание нами уделено вариациям содержаний P, As и V. При построении диаграмм, отражающих концентрации и соотношение примесей P и As, мы, чтобы избежать «перегрузки» рисунка точками анализов, разделили объекты на две группы. Наиболее простым показалось разделение по географическому признаку: на те объекты, что расположены на территории СНГ, и те, что находятся в странах дальнего зарубежья.

Данные для ванадинита из объектов, расположенных на территории СНГ, показаны на рис. 2. Хорошо видно, что ванадинит из Березовского месторождения наиболее обогащен фосфором и при этом почти не содержит мышьяка, а ванадинит из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе заметно обогащается как фосфором, так и мышьяком; при этом ванадинит из Сулейман-Сая чуть богаче P, а из Кызыл-Эспе — As.



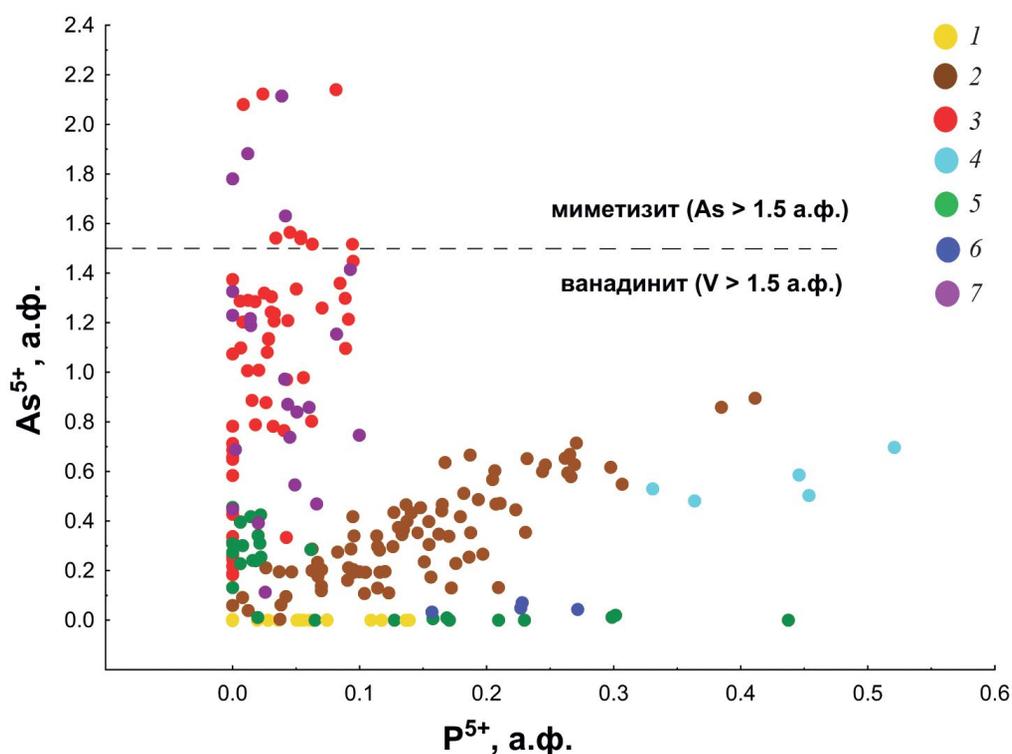
**Рис. 2.** Вариации содержаний P и As в образцах ванадинита из объектов на территории СНГ (по нашим данным).

1 — Березовское месторождение, Средний Урал; 2 — месторождение Сулейман-Сай, Казахстан; 3 — месторождение Кызыл-Эспе, Казахстан; 4 — рудопроявление Сиджак, Узбекистан.

**Fig. 2.** Variations in P and As contents in vanadinite specimens from localities in the CIS (our data).

1 — Berezovskoe deposit, Middle Urals; 2 — Suleiman-Sai deposit, Kazakhstan; 3 — Kyzyl-Espe deposit, Kazakhstan; 4 — Sidzhak ore occurrence, Uzbekistan.

Вариации содержаний P и As в ванадините из объектов, расположенных в дальнем зарубежье, показаны на рис. 3. Знаменитый музейно-коллекционным качеством образцов ванадинит из Mibladen (Марокко) в целом близок к идеальному составу и содержит только небольшую примесь фосфора. Фосфором обогащен не содержащий мышьяка ванадинит из месторождений Нью-Мексико (США) и Каринтии (Австрия). Среди изученных нами образцов мышьяком наиболее богат ванадинит из Pure Potential mine (Аризона, США) и M'Fouati (Республика Конго) (часть точек анализа попадает уже в поле V-содержащего миметизита), и при этом он почти не содержит фосфора. Ванадинит из Touissit и Djebel Mahseur (Марокко), Los Lamentos (штат Чиуауа, Мексика) и Puzzler mine (Аризона, США) обогащен как мышьяком, так и фосфором, причем ванадинит из Puzzler mine чуть богаче P, а из Touissit, Djebel Mahseur и Los Lamentos — чуть богаче As.



**Рис. 3.** Вариации содержаний P и As в образцах ванадинита и высокованадиевого миметизита из местонахождений дальнего зарубежья (по нашим данным).

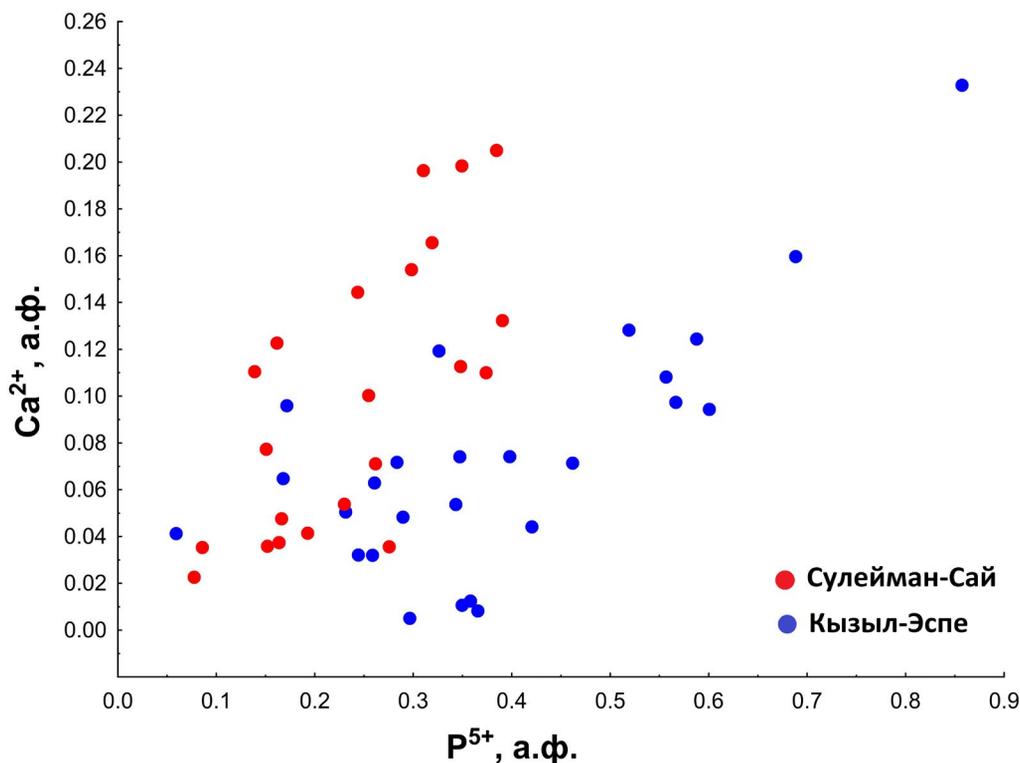
1 — Mibladen, Марокко; 2 — Touissit, Марокко; Djebel Mahseur, Марокко; Los Lamentos, Чиуауа, Мексика; Venus mine, Аргентина; 3 — Pure Potential mine, Аризона, США; 4 — Puzzler mine, Аризона, США; 5 — прочие проявления в США (штаты Аризона и Нью-Мексико); Abenab mine, Намибия; 6 — M'Fouati, Республика Конго; 7 — Bad Bleiberg, Каринтия, Австрия. Пунктирной линией разделены поля ванадинита ( $> 1.5$  а. ф.  $V^{5+}$ ) и миметизита ( $> 1.5$  а. ф.  $As^{5+}$ ).

**Fig. 2.** Variations in P and As contents in vanadinite and V-rich mimetite specimens from localities in foreign countries (our data).

1 — Mibladen, Morocco; 2 — Touissit, Morocco; Djebel Mahseur, Morocco; Los Lamentos, Chihuahua, Mexico; Venus mine, Argentina; 3 — Pure Potential mine, Arizona, USA; 4 — Puzzler mine, Arizona, USA; 5 — other localities in the USA (Arizona and New Mexico); Abenab mine, Namibia; 6 — M'Fouati, Republic of Congo; 7 — Bad Bleiberg, Carinthia, Austria. The dotted line separates compositional fields of vanadinite ( $> 1.5$  apfu  $V^{5+}$ ) and mimetite ( $> 1.5$  apfu  $As^{5+}$ ).

*Кальций в ванадините*

В изученных нами образцах кальций отмечен только в ванадините из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе в Казахстане. Тонкоигольчатый ванадинит из Сулейман-Сая содержит до 0.25 а. ф. Са (до 1 мас.% СаО), причем содержание кальция выше порога обнаружения при электронно-зондовом анализе отмечено в 25 из 40 анализов ванадинита этого типа. Ванадинит из Кызыл-Эспе содержит до 0.20 а. ф. Са (до 0.8 мас.% СаО), а содержание кальция выше порога обнаружения отмечено в 22 из 45 анализов. Для ванадинита из обоих месторождений наблюдается прямая корреляция между содержаниями кальция и фосфора (рис. 4).



**Рис. 4.** Соотношение содержаний Са и Р в ванадините из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе, Казахстан (по нашим данным).

**Fig. 4.** Ca and P contents ratio in vanadinite from Suleiman-Sai and Kyzyl-Espe deposits, both in Kazakhstan (our data).

Представительные анализы ванадинита из упомянутых выше объектов приведены в таблице 2, а в целом подборка наших анализов дана в Приложении 1.

**Таблица 2.** Химический состав ванадинита (представительные электронно-зондовые анализы образцов из различных местонахождений, по нашим данным, мас. %)

**Table 2.** Chemical composition of vanadinite (representative electron microprobe analyses of specimens from different localities, our data, wt %)

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
обр.	52362	24244	M9542	34464	58306	57618	ST_7232	Mib-01	R-01	52375	60986—2
м-ние	Берёз	Берёз	С—Сай	С—Сай	К—Эспе	К—Эспе	Сиджак	Mibladen	Touissit	Abenab	M'Fouati
	мас. %										
CaO	—	—	0.97	—	0.80	0.14	—	—	—	—	—
PbO	79.86	78.57	78.81	77.22	76.04	78.03	78.24	79.89	78.45	79.59	77.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.16	3.97	4.52	0.55	1.90	0.43	0.72	0.26	1.93	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.68	14.00	11.64	17.80	11.19	17.67	15.09	19.43	11.33	17.70	14.55
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	3.60	0.88	6.44	1.32	3.60	—	6.98	2.49	5.5
Cl	2.64	2.59	2.74	2.51	2.50	2.55	2.57	2.51	2.56	2.58	2.53
-O = Cl <sub>2</sub>	0.60	0.58	0.62	0.57	0.56	0.58	0.58	0.57	0.58	0.58	0.57
Сумма	99.74	98.55	101.67	98.39	98.31	99.56	99.65	101.52	100.67	101.76	99.2
	Коэффициенты в формулах, рассчитанные на 12 O + Cl										
Ca	—	—	0.23	—	0.20	0.04	—	—	—	—	—
Pb	4.98	5.01	4.75	4.97	4.86	4.95	5.03	4.99	4.97	4.98	5.01
P	1.21	0.8	0.86	0.11	0.38	0.09	0.15	0.05	0.38	—	—
V	1.79	2.19	1.72	2.8	1.77	2.75	2.38	2.97	1.76	2.69	2.30
As	—	—	0.42	0.11	0.81	0.16	0.45	—	0.86	0.31	0.69
(V+P+As)	3.00	2.99	3.00	3.02	2.96	3.00	2.98	3.02	3.00	3.00	2.99
Cl	1.04	1.03	1.04	1.01	1.01	1.02	1.03	0.98	1.02	1.02	1.03

Таблица 2. Продолжение  
Table 2. Continued

№	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
обр.	60986—1	60986—1	3067	52373	92318	93660—1	93660—1	93660—2	81560	52374	52371
м-ние	M' Fouati	M' Fouati	Hillsboro	Silver	Puzzler	PurePot	PurePot	PurePot	LosLam	Venus	Bleiberg
					мас. %						
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	76.34	76.66	78.54	79.17	78.84	76.77	77.77	77.78	77.43	78.81	79.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.45	0.19	—	2.22	2.60	0.40	0.47	—	2.04	0.86	1.39
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.31	5.49	16.52	16.73	11.25	5.07	9.25	14.90	10.82	16.20	17.75
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.13	16.86	3.71	—	5.62	17.03	11.63	5.57	7.19	2.77	0.36
Cl	2.40	2.42	2.56	2.59	2.59	2.45	2.57	2.60	2.54	2.58	2.48
-O = Cl <sub>2</sub>	0.54	0.55	0.58	0.58	0.58	0.55	0.58	0.59	0.57	0.58	0.56
Сумма	99.09	101.07	100.75	100.13	100.31	101.17	101.11	100.25	99.45	100.64	101.19
	Коэффициенты в формулах, рассчитанные на 12 O + Cl										
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	5.00	4.96	4.96	4.96	5.03	4.97	4.99	4.97	4.96	4.96	4.96
P	0.09	0.04	—	0.44	0.52	0.08	0.09	—	0.41	0.17	0.27
V	1.50	0.87	2.56	2.57	1.76	0.80	1.46	2.33	1.70	2.50	2.71
As	1.41	2.11	0.45	—	0.70	2.14	1.45	0.69	0.90	0.34	0.04
(V+P+As)	3.00	3.02	3.01	3.01	2.98	3.02	3.00	3.02	3.01	3.01	3.02
Cl	0.99	0.98	1.02	1.02	1.04	1.00	1.02	1.03	1.03	1.02	0.97

Примечание. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

Местонахождения: Берёз — Берёзовское месторождение, Средний Урал; С—Сай — месторождение Сулейман-Сай, хребет Каратау, Казахстан, К-Эле — месторождение Кызыл-Эле, Прибалхашье, Казахстан; Сиджак — проявление Сиджак, Угамский хребет, Узбекистан; Mibladen — Mibladen, провинция Мидельг, область Драа-Тафилалет, Марокко; Touissit — Touissit, провинция Джерала, Восточная область, Марокко; M' Fouati — M' Fouati, департамент Буэнза, Республика Конго; Abenab — Abenab mine, Хрутфонтейн, Намибия; Bleiberg — Bad Bleiberg, Каринтия, Австрия; Hillsboro — Hillsboro — Hillsboro, Нью-Мексико, США; Silver — Silver district, Аризона, США; Puzzler — Puzzler mine, Аризона, США; PurePot — Pure Potential mine, Аризона, США; LosLam — Los Lamentos, штат Чиауа, Мексика; Venus — Venus mine, провинция Кордова, Аргентина. Обр. Mib-01 из коллекции одного из авторов (АОК), все остальные образцы из коллекции ММФ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начать этот раздел хотелось бы с замечания, что все достоверные литературные данные, как и наши наблюдения, касающиеся минеральных ассоциаций в исследованных образцах, говорят о том, что ванадинит — это сугубо гипергенный минерал, т. е. он возникает в природе при относительно низких температурах: даже в самых жарких пустынях температура его образования вряд ли превышает  $100^{\circ}\text{C}$ . Это косвенно подтверждается тем фактом, что в fumarолах окислительного типа вулкана Толбачик на Камчатке, где минералообразующая среда очень богата V, Cl и Pb (о чем говорит широкое распространение в их возгонах разнообразных ванадатов, хлоридов, оксихлоридов и оксосолей свинца: Пеков и др., 2020), ванадинит встречен не был, а толбачинский ванадинит, найденный на Западном палеофумарольном поле горы 1004 (Kasatkin et al., 2023), имеет определенно гипергенное происхождение. Указания на находки ванадинита, предположительно имеющего гипогенное происхождение, в литературе очень немногочисленны (Буканов и др., 2012; Силаев и др., 2019; Magna et al., 2020) и, по нашему мнению, приведенных в этих работах данных недостаточно, чтобы уверенно судить о его генезисе (во всех этих случаях гипергенная природа ванадинита представляется нам более вероятной).

*Химический состав ванадинита*

Этот раздел базируется на совокупности трех сотен литературных и 380 наших анализов химического состава ванадинита из объектов всего мира.

*Фосфор и мышьяк*

Большая часть опубликованных в литературе анализов ванадинита показывает составы, близкие к идеализированной формуле —  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , а из примесей наиболее часто встречаются фосфор и/или мышьяк. Обычно ванадинит содержит не более 1 (редко до 2) мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и не более 0.5 (редко до 1) мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Вариации в содержаниях примесей фосфора и мышьяка показаны в табл. 3, в которую вошли в обобщенном виде все полученные нами и литературные данные для ванадинита из тех объектов, где содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{As}_2\text{O}_5$  в этом минерале хотя бы в одном анализе достигает 1 мас.%.

В изученных нами образцах наибольшее количество фосфора установлено в ванадините из Березовского месторождения (до 1.2 а. ф. P, т. е. до 6.1 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), что хорошо согласуется с литературными данными. Существенно обогащен фосфором ванадинит из месторождений Сулейман-Сай (до 0.9 а. ф. P, до 4.5 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в тонкоигольчатой разновидности) и Кызыл-Эспе (до 0.4 а. ф. P, до 2 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в Казахстане, а также из Puzzler mine (до 0.5 а. ф. P, до 2.6 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в Аризоне, США и из Los Lamentos (до 0.4 а. ф. P, до 2 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в Мексике.

Мышьяком в изученных нами образцах наиболее богат ванадинит из Pure Potential mine, Аризона, США (до 2.15 а. ф. As = 17.0 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; при содержании As > 1.5 а. ф. это уже V-содержащий миметизит) и из M'Fouati, Республика Конго, (до 2.1 а. ф. As = 16.9 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ ). Менее богат мышьяком ванадинит из Los Lamentos в Мексике (до 0.9 а. ф. = 7.2 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) и из месторождения Touissit в Марокко (до 0.9 а. ф. = 7.0 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ ). Из объектов на территории СНГ наиболее богат мышьяком ванадинит из месторождения Кызыл-Эспе в Казахстане, содержащий до 0.8 а. ф. As (до 6.5 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ ). Тонкоигольчатый рыжий ванадинит из Сулейман-Сая содержит до 0.6 а. ф. As (до 4.3 мас.%  $\text{As}_2\text{O}_5$ ).

Таким образом, эндлихит в его первоначальном понимании, т. е. разновидность как ванадинита, так и миметизита с составами, демонстрирующими отношение  $V: As \sim 1:1$ , встречен нами только в двух месторождениях — Pure Potential mine (США) и M' Fouati (Республика Конго).

Интересно отметить, что в результате этой работы удалось выделить в образцах из месторождения Сулейман-Сай в Казахстане два типа ванадинита («призматический» и «тонкоигольчатый»), заметно различающихся не только морфологией и цветом, но и химическим составом. «Призматический» ванадинит образует темные серо-коричневые футляровидные столбчатые или бочонковидные кристаллы длиной до 0.5 см, изредка до 2.5 см, содержащие до 0.3 а. ф. Р и 0.3 а. ф. As [в среднем — по 0.1 а. ф. каждого (по 40 точечным анализам)]. «Тонкоигольчатый» ванадинит образует корки рыжих (различных оттенков) игольчатых кристаллов длиной редко более 1 мм, содержащих до 0.9 а. ф. Р, 0.6 а. ф. As и 0.25 а. ф. Са [в среднем — 0.3 а. ф. Р, 0.3 а. ф. As и 0.05 а. ф. Са (также по 40 точечным анализам)].

Добавим, что среди коллекционеров и музейных работников широко распространено мнение, что темные разновидности ванадинита обогащены мышьяком, и поэтому коричневатым до темно-коричневых разностям минерала нередко «автоматически» дается на этикетках название эндлихит. Наши данные показывают, что это не так. Наиболее богатый As ванадинит, переходный к миметизиту (т. е. «имеющий полное право» называться эндлихитом в его исторически первоначальном смысле), из Pure Potential mine в Аризоне (США) образует кристаллы от оранжевого до ярко-красного цвета, а практически аналогичный ему по составу высокомышьяковый ванадинит из M' Fouati в Республике Конго — белые мелкокристаллические корочки. Первоначально описанный из Lake Valley в Нью-Мексико (США) как эндлихит минерал имеет цвет от белого до яркого соломенно-желтого (Genth, vom Rath, 1885a, b).

Результаты сопоставления литературных и наших данных о содержаниях Р и As в ванадините показаны на рис. 5. В ходе настоящей работы удалось ощутимо расширить представления о вариативности состава ванадинита: помимо уже известного поля составов Р-содержащего (до 1.5 а. ф. Р) и бедного мышьяком ванадинита появилось новое — протяженное — поле бедного фосфором As-содержащего ванадинита, переходящего в V-содержащий почти бесфосфорный миметизит (до 2.15 а. ф. As = 17 мас. %  $As_2O_5$ ). Ранее в этом поле были известны только три старых анализа т. н. эндлихита. Также расширено поле составов ванадинита, содержащего одновременно Р и As.

На основе литературных и новых данных можно, пусть и достаточно условно, выделить четыре химических разновидности ванадинита:

- 1 — «чистый» ванадинит, близкий по составу к конечному члену  $Pb_3(VO_4)_3Cl$  (наиболее распространенный в природе);
- 2 — бедный фосфором As-содержащий ванадинит, в т. ч. переходный по составу к богатому V миметизиту «эндлихит»;
- 3 — Р-содержащий ванадинит, бедный мышьяком;
- 4 — обогащенный одновременно, причем как правило в сопоставимых количествах, Р и As ванадинит.

Ряд ванадинит–миметизит (разновидность 2) более протяженный: от  $V_{3.00}As_{0.00}$  до  $As_{2.15}V_{0.85}$ , тогда как ряд ванадинит–пироморфит (разновидность 3) представлен, по сути, только ванадинитовой частью: от  $V_{3.00}P_{0.00}$  до  $P_{1.50}V_{1.50}$ . Отметим, что ванадинит из одного объекта как правило представлен какой-либо одной химической разновидностью.

Таблица 3. Вариации содержания фосфора и мышьяка в ванадините (по совокупности литературных и наших данных)  
 Table 3. Variations in phosphorus and arsenic contents in vanadinite (according to both literature and our data)

Источник	Тип	Местонахождение	Страна	примесь P		примесь As		Примечание
				мас.% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	а.ф. P	мас.% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	а.ф. As	
Буканов, Юшкин, 1971; Буканов, 1974	сп	м-ние Пеленгичей-3, Приполярный Урал	Россия	—	—	1.5	0.2	
наши данные	эз			2.0—6.2	0.4—1.2	0—0.4	0—0.05	
Струве, 1857; Struve, 1858; Малофеева, 1999; Markl et al., 2014; Ханин, 2017	мх, эз	Берёзовское м-ние, Средний Урал	Россия	0.8—6.9	0.2—1.35	0—0.7	0—0.1	
Ханин, 2017	эз	Свердловское м-ние, Средний Урал	Россия	3.8—5.6	0.7—1.1	0—0.1	< 0.05	
Ханин, 2017	эз	Требиатский р-к, Южный Урал	Россия	0.3—1.4	0.1—0.3	0—0.4	0—0.05	
наши данные	эз	м-ние Сулейман-Сай, хребет Каратау	Казахстан	ср. = 0.5 (0—1.8)	ср. = 0.1 (0—0.3)	ср. = 0.9 (0.2—2.6)	ср. = 0.1 (0—0.3)	1
наши данные	эз			ср. = 1.5 (0.2—4.5)	ср. = 0.3 (0.05—0.9)	ср. = 2.1 (0.2—4.3)	ср. = 0.25 (0.05—0.6)	2
наши данные	эз	м-ние Кызыл-Эсте, Прибалхашье	Казахстан	ср. = 0.9 (0—2.0)	ср. = 0.2 (0—0.4)	ср. = 2.6 (0.1—6.5)	ср. = 0.3 (0—0.8)	
наши данные	эз			0—0.7	0—0.15	0.1—3.6	0—0.45	
Минералы Узбекистана, 1976	мх	проявление Сиджак, Угамский хребет	Узбекистан	0.3—3.4	0.05—0.7	0.7—1.3	0.1—0.2	
наши данные	эз	Bad Bleiberg, Karrel, Каринтия	Австрия	0.8—1.4	0.2—0.3	0.3—0.6	0—0.1	
Markl et al., 2014	эз	Schwarzwald, Баден-Вюртемберг	Германия	0—2.3	0—0.5	0—2.7	0—0.4	
Longchambon, Longchambon, 1932	мх	d'Hévíval, Вогезы	Франция	1.8	0.35	3.0	0.35	3
Friedl, Ženiš, 1991	эз	Malužiná-Svidovo, Низкие Татры	Словакия	0—0.15	< 0.05	0.8—1.9	0.1—0.25	

Таблица 3 (продолжение). Table 3 (continued).

Источник	Тип	Местонахождение	Страна	примесь Р		примесь As		Примечание
				мас. % $P_2O_5$	а.ф. Р	мас. % $As_2O_5$	а.ф. As	
Frenzel, 1881; Livingston, 1994; Green, Tindle, 2022	мх, эз	Wanlockhead, Дамфрис- энд-Галловей, Шотландия	Великобритания	0.3–4.8	0.05–0.95	–	–	
Green et al., 2006	эз	Артн О'Сгаин, Камбрия, Англия	Великобритания	1.2–3.9	0.2–0.8	6.0–11.7	0.7–1.45	*
Briscoe et al., 2021	эз	Whitwell Quayu, Дербишир, Англия	Великобритания	1.6–8.0	0.3–1.5	0.2–1.2	0–0.15	
Balassone et al., 2019	эз	вулкан Везувий, Неаполь	Италия	–	–	0.8–1.4	0.1–0.2	
наши данные	эз			0–0.7	0–0.15	< 0.05	–	
Laufek et al., 2006; Okudera, 2014; Antao, Dhalwal, 2018; Dhalwal, 2018	эз	Milbladen, провинция Мидельт, область Драа-Гафилалет	Марокко	0–1.4	0–0.3	< 0.05	–	
наши данные	эз			ср. = 0.8 (0.2–1.9)	ср. = 0.15 (0.05–0.4)	ср. = 3.1 (0.5–7.0)	ср. = 0.4 (0.05–0.9)	
White, 1984	эз	Туйссит, провинция Джерара, Восточная область	Марокко	0.8–1.1	0.15–0.2	2.5–3.15	0.3–0.4	
наши данные	эз			0.6–1.1	0.1–0.2	0.9–2.1	0.1–0.3	
Barthoux, 1924; Lietz, 1931; Newby, 1981	мх	Djebel Mahseur (Jebel Mahser), провинция Джерада, Восточная область	Марокко	0–1.3	0–0.25	0–1.0	0–0.15	
Guillemin et al., 1951	мх	Djebel Agab	Тунис	0.2–1.4	0.05–0.3	–	–	4 *
наши данные	эз	M'Fouati, департамент Буэнза	Республика Конго	0–0.5	0–0.1	3.0–7.7	0.4–1.0	5 *
наши данные	эз			0–0.4	0–0.1	9.3–16.9	1.1–2.1	
наши данные	эз	Абелав mine, Хрутфонтейн	Намибия	0–0.3	0–0.05	1.1–2.5	0.1–0.3	
наши данные	эз			0–0.1	< 0.05	1.8–3.7	0.2–0.5	
Goldschmidt, 1900; Lietz, 1931	мх	Hillsboro, Sierra Co., Нью-Мексико	США	0–0.4	0–0.1	0.6–2.6	0.1–0.3	
Genth, vom Rath, 1885a, b	мх	Lake Valley, Sierra Co., Нью-Мексико	США	–	–	10.7–13.5	1.45–1.6	6 *

Таблица 3 (продолжение). Table 3 (continued)

Источник	Тип	Местонахождение	Страна	примесь Р		примесь As		Примечание
				мас.% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	а.ф. Р	мас.% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	а.ф. As	
наши данные	эз	штат Нью-Мексико	США	0—0.1	< 0.05	2.3—2.5	0.3	
наши данные	эз	Pure Potential mine, La Paz Co., Аризона	США	0—0.5	0—0.1	1.5—17.0	0.2—2.15	*
наши данные	эз	Silver mining district, Аризона	США	0.1—2.2	0—0.4	0—0.2	< 0.05	
наши данные	эз	Puzzler mine, Yuma Co., Аризона	США	1.7—2.6	0.3—0.5	3.9—5.6	0.5—0.7	
Lietz, 1931; Hendricks et al., 1932	мх	Yuma Co., Аризона	США	—	—	0.6—5.7	0.1—0.7	
Genth, 1887	мх	Mammoth mine, Pinal Co., Аризона	США	0—0.3	0—0.05	3.1—4.3	0.4—0.5	
Rammelsberg, 1880	мх	штат Аризона	США	1.4	0.3	—	—	
McAllister, 1955	мх	Ubehebe mine, Inyo Co., Калифорния	США	н.о.	н.о.	2.91	0.35	
наши данные	эз	Los Lamentos, штат Чиуауа	Мексика	0.3—2.0	0.1—0.4	0.9—7.2	0.1—0.9	
наши данные	эз	Venus mine, провинция Кордова	Аргентина	0—0.9	0—0.2	0—3.0	0—0.4	

Примечание. прочерк в таблице означает, что содержание компонента ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. н. о. — компонент не определялся. мх — анализ получен методами мокрой химии, сп — данные спектрального анализа. эз — данные электронно-зондового микроанализа.

\* — точки с содержанием As > 1.5 а. ф. попадают в поле высокованадиевого миметизита. 1 — «призматический ванадинит» (более крупные кристаллы, Сулейман-Сай, Казахстан); 2 — «тонкоиглычатый ванадинит» (более мелкие кристаллы, Сулейман-Сай, Казахстан); 3 — после пересчёта с удалением SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub> и нормировки анализа на 100% (d'Héval, Франция); 4 — тёмно-рыжие кристаллы ванадинита-I длиной до 6 мм (M'Fouati, Республика Конго); 5 — мелкокристаллические корочки белого ванадинита-II толщиной до 1 мм, покрывающие кристаллы ванадинита-I (M'Fouati, Республика Конго); 6 — первое описание «эндлихита» (Lake Valley, Нью-Мексико, США).

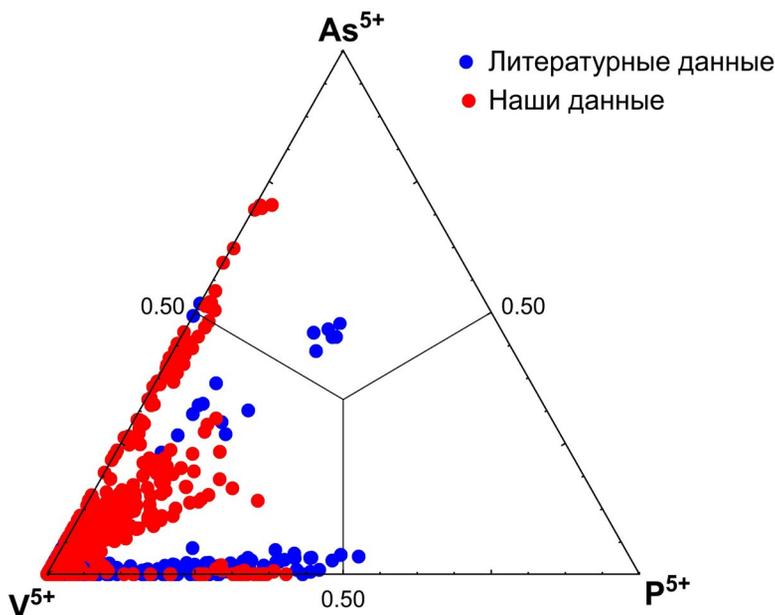


Рис. 5. Вариации содержаний V, P и As в ванадините, по литературным (синие точки) и нашим (красные точки) данным.

Fig. 5. Variations in V, P and As contents in vanadinite: literature data (blue dots) and our data (red dots).

### Кальций

Кальций — достаточно редкий примесный элемент в ванадините, обычно входящий в этот минерал в малом количестве и зафиксированный лишь в небольшом количестве образцов. В изученных нами образцах примесь кальция отмечена только в ванадините из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе в Казахстане. Данные о максимальных содержаниях кальция в ванадините как по литературным, так и по нашим данным, обобщены в табл. 1.

Повышенное содержание кальция в ванадините из Кызыл-Эспе и Сулейман-Сая отмечалось и ранее. Так, Е. М. Янишевский (1934) описывал корочки белого мелкокристаллического ванадинита, содержащего 0.15 а. ф. Са (0.5 мас. % СаО) на Центральном участке месторождения Кызыл-Эспе. Им же описан содержащий 0.2 а. ф. Са (0.85 мас. % СаО) ванадинит из небольшой пещерки в лежачем боку рудного тела в шахте № 7 на месторождении Сулейман-Сай: этот ванадинит образует темные с металловидным блеском бочонковидные гексагонально-призматические кристаллы, иногда полые внутри, длиной до 1 см (Янишевский, 1931). Однако это не вполне согласуется с нашими данными: как показано выше, «призматический» ванадинит, визуально аналогичный описанному Е. М. Янишевским, не содержит кальция, в отличие от тонкоигольчатого ванадинита. Также обращает на себя внимание отсутствие фосфора и мышьяка в анализах ванадинита у Е. М. Янишевского (1931, 1934). Нельзя исключить, что повышенное содержание Са в литературном анализе связано с примесью кальцита, с которым ванадинит тесно ассоциирует в этой «пещерке».

Важно отметить, что в трех работах, посвященных ванадиниту из Шотландии (Livingston, 1994; Briscoe et al., 2021; Green, Tindle, 2022), подчеркивается прямая корреляция между содержаниями в минерале Са и Р, причем все точки составов почти

строго ложатся на одну линию. Аналогичную (хоть и чуть менее строгую) зависимость мы наблюдаем для ванадинита из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе (рис. 4). Скорее всего, это явление может быть объяснено парным изоморфизмом  $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{V}^{5+}$ , хорошо согласующимся с эмпирическим правилом соразмерности ионов в кристалле: вхождение фосфора вместо более крупного ванадия сопряжено с вхождением кальция вместо более крупного свинца.

Изоморфизм между Pb и Ca в позиции M1 нередок для других минералов надгруппы апатита: так, известны пары миметизит  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  — гедифан  $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  и пироморфит  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  — фосфогедифан  $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , в которых реализуются непрерывные ряды твердых растворов (Rouse et al., 1984; Kampf et al., 2006). Для ванадинита природный Ca-аналог неизвестен, а отмечавшийся в литературе высококальциевый ванадинит требует дополнительного изучения — не исключено, что повышенное содержание кальция связано с загрязнением анализирувавшихся проб.

Отметим, что серия изоструктурных апатиту соединений состава  $(\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x)(\text{VO}_4)_6(\text{F}_{1-2y}\text{O}_{y\Box_y})$  ( $1 < x < 10$ ,  $0 < y < 0.5$ ) была синтезирована при 800 °C (Dong et al., 2002; Dong, White, 2004a, b). Позднее серия соединений  $(\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x)(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $0 < x < 10$ ) и  $(\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x)(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$  ( $0 < x < 10$ ) была получена из водных растворов при температуре ~30 °C (Pizzala et al., 2009; Cao et al., 2017). Упоминаний о синтезе Cl-аналогов этих ванадатов, т. е. промежуточных членов гипотетического ряда  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl} - \text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , в литературе нам обнаружить не удалось.

### *Хром*

Во всех изученных нами образцах ванадинита содержание хрома оказалось ниже порога обнаружения. По литературным данным, самое высокое содержание хрома — до 0.8 мас. %  $\text{CrO}_3$  (= 0.1 а. ф.  $\text{Cr}^{6+}$ ) — отмечено в ванадините из Березовского месторождения на Урале. Скорее всего,  $\text{Cr}^{6+}$  замещает  $\text{V}^{5+}$  в позиции T (Малофеева, 1999; Ханин, 2017). В целом же можно заключить, что хром — малохарактерный примесный элемент для ванадинита: встречается редко и входит в незначительном количестве.

### *Прочие элементы-примеси*

В ряде опубликованных, особенно старых, мокрых химических анализов ванадинита можно видеть примеси CuO и ZnO — обычно до 0.5 мас. % каждого, изредка до 2.5 мас. % (Rammelsberg, 1880; Brackebusch et al., 1883; Аносов, Чухров, 1948; Минералы..., 1976; White, 1984; Frost et al., 2003; Balassone et al., 2019; Garnit et al., 2022 и др.). Е. М. Янишевский описывает зеленые призматические кристаллы ванадинита длиной до 0.5 см, содержащие 1.55 мас. % CuO (что эквивалентно при расчете ~0.3 а. ф. Cu), из небольшой пещерки в лежачем боку рудного тела в шахте № 7 на месторождении Сулейман-Сай в Казахстане. По его мнению, необычный для ванадинита зеленый цвет связан именно с примесью меди, и для этой медьсодержащей разновидности минерала было предложено название «купрованадинит» (Янишевский, 1931).

По нашему мнению, изоморфное вхождение сколь-либо значительных количеств меди и цинка в ванадинит маловероятно, а их появление в его анализах с большой вероятностью может быть связано с механической примесью минералов ряда деклуазит  $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$  — моттрамит  $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ , нередко тесно ассоциирующих с ванадинитом. «Купрованадинит» Е. М. Янишевского требует более детального изучения с использованием современных аналитических методов. К сожалению, образцов, подобных описанным Е. М. Янишевским (1931) под этим названием, не нашлось в коллекциях ММФ. Образцы ванадинита, в которых повышенные содержания Cu или Zn были установлены электронно-зондовым анализом, также требуют более детальной проверки на фазовую однородность.

Содержания элементов с атомными номерами выше 8 (кроме Pb, Ca, V, P, As и Cl), в т. ч. меди и цинка, оказались во всех изученных нами образцах ниже порога обнаружения.

Практически во всех опубликованных анализах ванадинита с измеренным содержанием хлора, которые нам удалось найти, и во всех полученных нами анализах из дополнительных X-анионов установлен только хлор, причем в таком количестве, что можно заключить, что позиция X целиком заселена им, и на F<sup>-</sup>, (OH)<sup>-</sup> или O<sup>2-</sup> просто не остается места. В полученных нами инфракрасных спектрах изученных образцов ванадинита полосы колебаний (OH)-групп также отсутствуют. Более детально этот вопрос будет освещен нами во второй статье настоящей серии.

### *Об изоморфизме в синтетическом аналоге ванадинита*

Анализ всей имеющейся совокупности эмпирических данных по ванадиниту и его синтетическому аналогу показывает два серьезных различия между ними. Первое заключается в том, что ванадинит в природе образуется только в гипергенных условиях, т. е. при низких температурах (нам не удалось обнаружить ни одной работы, где приводились бы достоверные сведения, противоречащие такому заключению, и наши собственные данные говорят о том же), тогда как в лабораторных условиях аналог ванадинита легко синтезируется в широком диапазоне температур, вплоть до 1000 °С. Второе различие состоит в том, что, в отличие от природных, в искусственных системах наблюдается полная изоморфная смешимость между аналогами ванадинита, пироморфита и миметизита: синтетические соединения, промежуточные по составу Т-компонентов, полностью покрывают поле составов Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl — Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl — Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Они были синтезированы разнообразными методами в диапазоне температур от 25 до 1000 °С (основные работы: Hautefeuille, 1873; Weinschenk, 1890; Amadori, 1919; Baker, 1966; Черноуков и др., 2008; 2010; детали см. в: Lietz, 1931; Durand, 1957; Франке, Сухаржевский, 1994; Masaoka, Kyono, 2006; Klasa et al., 2008; Knyazev et al., 2011; Буланов, 2012; Князев и др., 2012; Stenett et al., 2012; Kwaśniak-Komenek, Manecki, 2013; Janicka et al., 2014; Song et al., 2018; Solecka et al., 2018; Nakamura et al., 2020; Topolska et al., 2021). Отметим, что во всех случаях, когда синтез осуществлялся из водных растворов, среда была кислой (pH < 7).

Таким образом, и при низких температурах, близких к условиям зоны гипергенеза, в этой синтетической системе наблюдается полная смешимость между V, As и P.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам выполненных работ и анализа литературы можно сделать ряд выводов, имеющих эмпирический характер.

Большинство образцов ванадинита, как изученных нами, так и описанных в литературе, имеет состав, близкий к идеализированной формуле Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Богатый фосфором или/и мышьяком (содержащий более 0.5 а. ф. P или/и As) ванадинит редок, однако он все-таки встречается в природе, образуя достаточно протяженную изоморфную систему с пироморфитом и миметизитом. По имеющимся на сегодня эмпирическим данным, изоморфизм между V, As и P в этой природной системе неполный, что отличает ее от синтетической системы, в которой наблюдается полная смешимость между соединениями Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl и Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl при температурах от 25 до 1000 °С.

Можно выделить четыре химических разновидности ванадинита: 1) почти не содержащий примесей «чистый» ванадинит, очень близкий к Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (именно он наиболее распространен в природе); 2) обогащенный мышьяком ванадинит, в т. ч. переходный по составу к богатому V миметизиту — «эндлихит» (он содержит

до 2.15 а. ф. As и почти не содержит P); 3) обогащенный фосфором ванадинит (он содержит до 1.5 а. ф. P и почти не содержит As); 4) ванадинит, содержащий одновременно примеси P и As, причем как правило в сопоставимых количествах. Таким образом, ванадинит образует протяженные, хотя и неполные (по сегодняшним данным) ряды твердых растворов с миметизитом и пироморфитом. Ряд ванадинит–миметизит более протяженный: от  $V_{3.00}As_{0.00}$  до  $As_{2.15}V_{0.85}$ , тогда как ряд ванадинит–пироморфит пока представлен практически только ванадинитовой частью: от  $V_{3.00}P_{0.00}$  до  $P_{1.50}V_{1.50}$ . Возможно, эти различия связаны с относительно более высокой степенью родства ванадия (металла) с мышьяком (полуметаллом) по сравнению с фосфором (неметаллом), а также с соотношением ионных радиусов  $V^{5+}$ ,  $As^{5+}$  и  $P^{5+}$ .

Содержащий более 1 а. ф. P или As ванадинит известен из очень малого числа объектов — это Березовское и Свердловское месторождения на Урале, Whitwell Quarry в Англии (P-содержащий ванадинит), Pure Potential mine и Lake Valley (оба в США) и M' Fouati в Республике Конго (богатые As образцы, промежуточные по составу между ванадинитом и миметизитом, т. е. «эндлихит»). Наши данные показали, что «эндлихит», представления о существовании которого базировались лишь на трех химических анализах XIX века — это реально существующая, но очень редкая в природе химическая разновидность, по составу отвечающая средней части изоморфного ряда ванадинит–миметизит. Высокофосфорный ванадинит широко распространен только на Березовском месторождении (Средний Урал), где как правило эпитаксически обрастает кристаллы пироморфита, нередко корродированные или частично выщелоченные. Весьма вероятно, что образование столь богатого фосфором ванадинита индуцировано пироморфитом: эпитаксически нарастая на него, хлорофосфованадат свинца наследует апатитовую структуру, а непосредственным источником фосфора может являться сам субстрат, т. е. кристаллы пироморфита.

Примесь кальция в ванадините обычно пренебрежимо мала. В изученных нами образцах она не превышает 0.2 а. ф. Ca. Описанный в литературе высококальциевый ванадинит (до 0.8 а. ф. Ca) определенно требует более детального изучения, в первую очередь потому, что неясной остается фазовая однородность образцов, анализировавшихся авторами этих описаний. Сколь-либо высококальциевый, в т. ч. Ca-Pb-упорядоченный аналог ванадинита неизвестен и среди синтетических соединений, однако были получены его гидроксильные, фторидные и иодидные аналоги.

Во всех изученных нами образцах содержание F в ванадините ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. Более детально проблема изоморфизма в позиции дополнительного аниона X в ванадините будет обсуждаться в следующей статье этой серии.

Какой-либо закономерной связи окраски ванадинита с соотношением в нем V, As и P, равно как и с содержанием в минерале иных элементов-примесей в концентрациях, определяемых при электронно-зондовом анализе, не наблюдается.

В заключение отметим, что во всех известных нам случаях (литературные и наши данные) ванадинит имеет гипергенное происхождение. Таким образом, весь сегодняшний эмпирический материал говорит за то, что в природе этот хлорованадат возникает только при низких температурах (определенно  $< 100$  °C), хотя его синтетический аналог легко получается в широком диапазоне температур — от 25 до 1000 °C.

Работа выполнена по госбюджетной теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» (№ госрегистрации 121061600049-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аносов Ф. Я., Чухров Ф. В.* О ванадатах в зоне окисления месторождений Центрального Казахстана // ЗВМО. **1948**. Т. 77. № 1. С. 43—54.
- Буканов В. В.* Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, **1974**. 212 с.
- Буканов В. В., Бурлаков Е. В., Козлов А. В., Пожидаев Н. А.* Приполярный Урал: минералы хрусталеносных жил // *Минералогический альманах*. **2012**. Т. 17. № 2. 136 с.
- Буканов В. В., Юшкин Н. П.* Физическое и химическое разрушение кристаллов шеелита // В сб.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, **1971**. С. 181—190.
- Буланов Е. Н.* Синтез, строение, физико-химическое исследование и применение некоторых соединений со структурой апатита. Дисс. ... к. х. н. Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, **2012**. 162 с.
- Витовская И. В.* Минеральный состав и поведение микроэлементов в зоне гипергенеза Ак-Чагыла и Кызыл-Эспе // Труды ИГЕМ РАН. **1962**. Вып. 75. 132 с.
- Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов: справочник. В 6 книгах. Книга 3: редкие р-элементы М.: Недра, **1996**. 352 с.
- Князев А. В., Буланов Е. Н., Лапшин А. Н.* Синтез, спектроскопическое исследование и фактор-групповой анализ хлорид трисванадатов двухвалентных катионов  $M_5^{II}(VO_4)_3Cl$  ( $M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. **2012**. № 3. С. 87—91.
- Малофеева Л. П.* Новые данные о ванадините из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения (Средний Урал) // Металлогения древних и современных океанов-99. Рудоносность гидротермальных систем. Мат. Пятой научной студ. школы. **1999**. С. 215—218.
- Минералы Узбекистана. Т. III. Арсенаты. Ванадаты. Силикаты (островной, кольцевой, почечной, слоистой структуры). Ташкент: издательство «Фан», **1976**. 372 с.
- Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Сандалов Ф. Д., Япаскурт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 5—6. С. 826—843.
- Силаев В. И., Проскурин В. Ф., Голубева И. И., Ремизов Д. Н., Филиппов В. Н., Лютоев В. П., Си-макова Ю. С.* Пенолиты — новый тип эндогенных горных пород (о. Бельковский, Россия) // Вестник Пермского университета. Геология. **2019**. Т. 18. № 2. С. 125—147.
- Силаев В. И., Чайковский И. И., Ракин В. И., Филиппов В. Н.* Ванадинит в зоне окисления Сарановского хромитового месторождения. К проблеме минерально-геохимических превращений при гипергенезе // Уральский геологический журнал. **2002**. Т. 5. № 29. С. 129—141.
- Струве Г.* Разложение ванадинита, пироморфита и миметезита // Горный журнал. **1856**. № 12. С. 305—330.
- Франке В. А., Сухаржевский В. М.* Рост кристаллов ванадинита в горячих рассолах // ЗВМО. **1994**. Т. 123. № 6. С. 80—81.
- Ханин Д. А.* Хроматная минерализация в зоне гипергенеза месторождений Урала. Дисс. ... к. г.-м. н. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, **2017**. Том 1. 223 с.
- Черноруков Н. Г., Князев А. В., Буланов Е. Н., Дашкина З. С.* Физико-химическое исследование ванадинита // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. **2008**. № 3. С. 65—68.
- Черноруков Н. Г., Князев А. В., Буланов Е. Н.* Изучение изоморфизма и фазовой диаграммы системы  $Pb_5(PO_4)_3Cl-Pb_5(VO_4)_3Cl$  // Журнал неорганической химии. **2010**. Т. 55. № 9. С. 1549—1556.
- Чирва Е. Ф.* Ванадинит. Минералогия Союза, серия А, вып. 7. М.—Л.: АН СССР, **1936**. 36 с.
- Чухров Ф. В.* Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана (особенности и закономерности парагенезиса минералов). М.: Изд-во АН СССР, **1950**. 244 с.
- Янишевский Е. М.* Свинцово-ванадиевое месторождение Сулейман-Сай в Казахстане // Труды Главного геолого-разведочного управления ВСНХ СССР. **1931**. Т. 109. 34 с.

Янишевский Е. М. К вопросу о совместном нахождении молибдена и ванадия в окисленной зоне рудных месторождений (месторождение Кзыл-Эспе) // Проблемы советской геологии. 1934. Т. 1. № 2. С. 135—146.

## Isomorphism in Vanadinite. 1. Chemical Variation and Solid Solutions

A. O. Karpov<sup>1,2\*</sup>, A. A. Agakhanov<sup>2</sup>, I. V. Pekov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

\*e-mail: karpovao@my.msu.ru

The chemical composition of hundred vanadinite specimens from 17 occurrences worldwide was studied by electron microprobe and the new and literature data on its chemical composition were summarized. Vanadinite is a supergene mineral: no reliable data indicating that vanadinite may be hypogene have been found, although its analogue is synthesized in a wide temperature range: from 25 to 1000 °C. The overwhelming majority of vanadinite specimens have a composition close to the ideal formula,  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ . Phosphorus and/or arsenic-rich vanadinite ( $> 0.5$  apfu P and/or As) is rare, as well as a Cr-bearing variety of this mineral. According to the data available today, isomorphism between V, As and P in natural vanadinite–pyromorphite–mimetite system is incomplete unlike synthetic system  $Pb_5(T^{5+}O_4)_3Cl$  ( $T = V, P, As$ ) in which full miscibility occurs, even at low temperatures. For the vanadinite–mimetite series, the compositional range from  $V_{3.00}As_{0.00}$  to  $As_{2.15}V_{0.85}$  has been recorded while the vanadinite–pyromorphite series is so far represented almost only by the vanadinite part: from  $V_{3.00}P_{0.00}$  to  $P_{1.50}V_{1.50}$ . Two new finds of the so-called endlichite (an intermediate member of the vanadinite–mimetite series with a V: As ratio of ~1:1, data on which were previously based only on wet chemical analyses published in 1885) were made. The calcium content in all vanadinite samples studied in this work does not exceed 0.2 apfu, and the contents of other elements with atomic numbers  $>8$ , excepting Pb, Ca, V, P, As and Cl, are below their detection limits by electron microprobe.

**Keywords:** vanadinite, pyromorphite, mimetite, endlichite, apatite group, vanadate, isomorphism, oxidation zone of ore deposits

## REFERENCES

- Amadori M. Ricerche sul gruppo della piromorfite. *La Gazzetta Chimica Italiana*. 1919. Vol. 49(1). N 1—2. P. 38—102.
- Anosov F. Ya., Chukhrov F. V. About vanadates from ore deposits supergene zone in Central Kazakhstan. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1948. Vol. 77. N 1. P. 43—54 (in Russian).
- Antao S. M., Dhaliwal I. Lead apatites: structural variations among  $Pb_5(BO_4)_3Cl$  with  $B = P$  (pyromorphite), As (mimetite) and V (vanadinite). *J. Synchrotron Radiation*. 2018. Vol. 25. P. 214—221.
- Baker W. E. An X-ray diffraction study of synthetic members of the pyromorphite series. 1966. *Amer. Miner.* Vol. 51. N 11—12. P. 1712—1721.
- Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T. L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D’Orazio L. Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review. *Minerals*. 2019. Vol. 9. N 12. Paper 730.
- Barthoux M. J. Description de quelques minéraux marocains. *Bulletin de la Société française de Minéralogie*. 1924. Vol. 47. N 3—4. P. 36—45.

Baghurst D. R., Barrett J., Coleyshaw E. E., Griffith W. P., Mingos D. M. P. Microwave techniques for the synthesis and deuteration of minerals, with particular reference to scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. N 402. P. 821—828.

Berzelius J. Ueber das Vanadin und seine Eigenschaften. *Annalen der Physik und Chemie*. **1831**. Vol. 22. N 1. P. 1—67.

Brackebusch L., Rammelsberg C., Doering A., Websky M. Sobre los vanadatos naturales de las provincias de Cordoba y de San Luis. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias en Córdoba (República Argentina)*. **1883**. Vol. 5. P. 441—524.

Briscoe P. J., Chapman J., Green D. I., McCallum D., Tindle A. G. The mineralogy of Whitwell quarry, Derbyshire. *J. Russell Soc.* **2021**. Vol. 24. P. 60—120.

Bukanov V. V. Rock Crystal from Subpolar Urals, Leningrad: Nauka, **1974**. 212 p. (in Russian).

Bukanov V. V., Burlakov E. V., Kozlov A. V., Pozhidaev N. A. Subpolar Urals: Minerals of the rock crystal veins. *Miner. Alm.* **2012**. Vol. 17. N 2. 136 p.

Bukanov V. V., Yushkin N. P. Physical and chemical destruction of scheelite crystals. In: *Mineralogy and Geochemistry of Tungsten Deposits*. Leningrad: Leningrad University Publ., **1971**. P. 181—190 (in Russian).

Bulanov E. N. Synthesis, Structure, Physico-Chemical Study and Application of Some Compounds with the Apatite Structure. *PhD thesis* (chemistry). Nizhniy Novgorod: Lobachevsky Nizhniy Novgorod University, **2012**. 162 p. (in Russian).

Caswell L. R. Andrés del Río, Alexander von Humboldt, and the twice-discovered element. *Bulletin for the History of Chemistry*. **2003**. Vol. 28. N 1. P. 35—41.

Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Bulanov E. N. Study on isomorphism and phase diagram in system  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ — $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ . *Russian J. Inorganic Chem.* **2010**. Vol. 55. N 9. P. 1549—1556 (in Russian).

Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Bulanov E. N., Dashkina Z. S. Physico-chemical study of vanadinite. *Proc. Nizhny Novgorod Lobachevsky University*. **2008**. N 3. P. 65—68 (in Russian).

Chirva E. F. Vanadinite. Mineralogy of USSR, series A, vol. 7. Moscow — Leningrad: USSR Acad. Sci. Publ., **1936**. 36 p. (in Russian).

Chukhrov F. V. Oxidation Zone of Sulfide Deposits in the Steppe Part of Kazakhstan (Features and Patterns of Mineral Paragenesis). Moscow: USSR Acad. Sci. Publ., **1950**. 244 p. (in Russian).

Dai Y., Hughes J. M. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. N 2. P. 189—192.

Dhaliwal I. Structure and chemistry of pyromorphite,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , mimetite,  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ , vanadinite,  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , and erythrite,  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Master thesis*, Calgary: University of Calgary, **2018**. 106 p.

Del Río A. M. Tablas mineralógicas dadas según los brimientos más recientes é ilustradas con notas por D. L. G. Karsten. Mexico: Don M. J. Zúñiga y Ontiveros Publishing, **1804**. 102 p.

Dong Z., White T. J., Wei B., Laursen K. Model apatite systems for the stabilization of toxic metals: I, calcium lead vanadate. *J. Amer. Ceram. Soc.* **2002**. Vol. 85. N 10. P. 2515—2522.

Dong Z.-L., White T. J. Calcium—lead fluoro-vanadinite apatites. I. Disequilibrium structures. *Acta Cryst. Section B*. **2004a**. Vol. 60. N 2. P. 138—145.

Dong Z.-L., White T. J. Calcium—lead fluoro-vanadinite apatites. II. Equilibrium structures. *Acta Cryst. Section B*. **2004b**. Vol. 60. N 2. P. 146—164.

Durand G. Sur la synthèse de la vanadinite. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. **1957**. Vol. 244. N 2. P. 2621—2622.

Eißner W. Die Änderung der Winkel des Apatits, Vanadinites, Pyromorphits und Mimetesits, sowie der optischen Verhältnisse des Apatits im Temperaturbereich von  $-160^\circ$  bis  $+650^\circ$  und der Dimorphismus der Apatitgruppe. Inaugural Dissertation. Leipzig: Universität Leipzig, **1913**. 54 p.

Fan D., Ma M., Wei S., Chen Z., Xie H. In-situ synchrotron powder X-ray diffraction study of vanadinite at room temperature and high pressure. *High Temperatures — High Pressures*. **2013**. Vol. 42. N 5. P. 441—449.

- Franke W. A., Suchardjevskiy S. M.* Crystal growth of vanadinite in hot brines. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1994**. Vol. 123. N 6. P. 80–81.
- Frenzel A.* XIX. Mineralogisches. *Mineralogische und petrographische Mitteilungen (herausgeben von G. Tschermak)*. **1881**. Vol. 3. N 6. P. 504–516.
- Friedl I., Ženiš P.* Vanadinit z permských bazaltov z Malužinej. *Mineralia Slovaca*. **1991**. Vol. 23. N 4. P. 361–364.
- Frost R. L., Crane M., Williams P. A., Kloprogge J. T.* Isomorphic substitution in vanadinite [Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] — a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectr.* **2003**. Vol. 34. N 3. P. 214–220.
- Garnit H., Bouhlel S., Kraemer D., Ben Halima K., Beaudoin G.* Characterization and genesis of supergene karstic vanadium ores in the Djebba Pb–Zn district (Triassic Diapirs zone, North Eastern Tunisia). *J. African Earth Sci.* **2022**. Vol. 46. Paper 104688.
- Genth F. A.* Contributions from the Chemical Laboratory of the University of Pennsylvania. No. XXIX. Contributions to Mineralogy. *Proc. Amer. Philosophical Soc.* **1887**. Vol. 24. N 125. P. 23–44.
- Genth F. A., vom Rath G.* Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania. No. XXIII. On the Vanadates and Iodyrite, from Lake Valley, Sierra Co., New Mexico. *Proc. Amer. Philosophical Soc.* **1885a**. Vol. 22. N 120. P. 363–375.
- Genth F. A., vom Rath G.* Ueber Vanadate und Jodsilber von Lake Valley, Donna Anna County, New Mexico. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1885b**. Vol. 10. N 1–6. P. 458–474.
- Goldschmidt V.* Ueber Vanadinit (Endlicht) von Hillsboro', New Mexico. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1900**. Vol. 32. N 1–6. P. 561–578.
- Green D. I., Rumsey M. S., Bridges T. F., Thomson N.* A review of the mineralisation at Ingray Gill, Caldbeck Fells, Cumbria. *J. Russell Soc.* **2009**. Vol. 12. P. 33–45.
- Green D. I., Tindle A. G.* Lead-bearing apatite-supergroup minerals from Leadhills-Wanlockhead, Southern Scotland. *J. Russell Soc.* **2022**. Vol. 25. P. 80–88.
- Green D. I., Tindle A. G., Bridges T. F., Neall T.* A review of the mineralisation at Arm O'Grain, Caldbeck Fells, Cumbria. *J. Russell Soc.* **2006**. Vol. 9. P. 44–53.
- Guillemin C., Prouvost J., Wintenberger M.* Sur les variétés fibreuses de mimétite (prixite) et de vanadinite. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1955**. Vol. 78. N 4–6. P. 301–306.
- Hairapetian V., Pelckmans H., Welting T., Sarami A., Hosseini P.* New finds of mimetite and vanadinite from Central Iran. *Rocks & Minerals*. **2016**. Vol. 91. N 5. P. 402–413.
- Hautefeuille P.* Sur les chlorovanadates. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. **1873**. Vol. 77. P. 896–897.
- Hendricks S., Jefferson M., Mosley V.* The crystal structures of some natural and synthetic apatite-like substances. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1932**. Vol. 81. N 1. P. 352–369.
- Ivanov V. V.* Ecological geochemistry of chemical elements: handbook. In 6 books. Book 3: rare *p*-elements. Moscow: Nedra, **1996**. 352 p. (in Russian).
- Janicka U., Bajda T., Topolska J., Manecki M.* Spectroscopic study of mimetite-vanadinite solid solution series — preliminary results. *Geoph. Research Abs.* **2014**. Vol. 16. Paper EGU2014-5193-2.
- Kampf A. R., Steele I. M., Jenkins R. A.* Phosphohedyphane, Ca<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, the phosphate analog of hedyphane: Description and crystal structure. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. N 11–12. P. 1909–1917.
- Kasatkin A. V., Pekov I. V., Škoda R., Chukanov N. V., Nestola F., Agakhanov A. A., Kuznetsov A. M., Koshlyakova N. N., Plášil J., Britvin S. N.* Fluorpyromorphite, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, a new apatite-group mineral from Sukhovyaz Mountain, Southern Urals, and Tolbachik volcano, Kamchatka. *J. Geosci.* **2023**. Vol. 68. P. 81–93.
- Khanin D. A.* Chromate Mineralization in the Supergene Zone of Ural Deposits. *PhD thesis (mineralogy)*. Moscow: Lomonosov Moscow State University, **2017**. Vol. 1. 223 p. (in Russian).
- Klasa J., Flis J., Manecki M., Kaltenberg E.* Synthesis of mimetite — vanadinite, and pyromorphite — vanadinite solid solution series. *Mineralogia — Special Papers*. **2008**. Vol. 32. P. 90.

Knyazev A. V., Bulanov E. N., Lapshin A. N. Synthesis, spectroscopic study and factor group analysis of divalent cation chloride-trisvanadates  $M_5^{II}(VO_4)_3Cl$  ( $M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ). *Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta im. N. I. Lobachevskogo*. **2012**. N 3. P. 87—91 (in Russian).

Knyazev A. V., Bulanov E. N., Smirnova N. N., Kuznetsova N. Yu., Letyanina I. A., Pryamova E. D. Thermodynamic properties of pentalead tris(vanadate) chloride. *Thermochimica Acta*. **2011**. Vol. 515. N 1—2. P. 79—83.

Kwaśniak-Komenek M., Manecki M. Mechanisms of replacement reactions of single cerussite  $PbCO_3$  crystals by pyromorphite, mimetite and vanadinite. *Goldschmidt2013 Conf. Abs. Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. N 5. P. 1532.

Kwaśniak-Kominek M., Matusik J., Bajda T., Manecki M., Rakovan J., Marchlewski T., Szala B. Fourier transform infrared spectroscopic study of hydroxylpyromorphite  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  — hydroxylmimetite  $Pb_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$  solid solution series. *Polyhedron*. **2015**. Vol. 99. P. 103—111.

Lacroix A. Sur quelques vanadates des environs de Saïda (Oran). *Bulletin de la Société française de Minéralogie*. **1908**. Vol. 31. N 1. P. 44—46.

Lasky S. G. Geology and ore deposits of the Bayard area, Central Mining District, New Mexico. USGS Bulletin N 870. **1936**. 144 p.

Laufek F., Skála R., Haloda J., Císařová I. Crystal structure of vanadinite: Refinement of anisotropic displacement parameters. *J. Czech Geol. Soc.* **2006**. Vol. 51. N 3—4. P. 271—275.

Lietz J. Beiträge zur Kenntnis der Pyromorphit — Mimetesit — Vanadinit — Gruppe. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1931**. Vol. 77. N 1—6. P. 437—498.

Livingstone A. Analyses of calcian phosphatian vanadinite, and apatite high in lead, from Wanlockhead, Scotland. *J. Russell Soc.* **1994**. Vol. 5. N 2. P. 124—126.

Longchambon L., Longchambon H. Sur la vanadinite d'Hérival (Vosges). *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. **1932**. Vol. 195. N 2 (juillet—décembre). P. 1397—1398.

Magna T., Viladkar S., Rapprich V., Pour O., Hopp J., Čejková B. Nb—V-enriched sövites of the north-eastern and eastern part of the Amba Dongar carbonatite ring dike, India — A reflection of post-emplacment hydrothermal overprint? *Geochemistry*. **2020**. Vol. 80. N 1. Paper 125534.

Malofeeva L. P. New data on vanadinite from oxidation zone of Berezovskoe gold deposit (Middle Urals). In: *Metallogeny of ancient and modern oceans-99. Ore-content of hydrothermal systems: materials of the Fifth students' scientific school*. **1999**. P. 215—218.

Markl G., Marks M. A. W., Holzäpfel J., Wenzel T. Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW Germany. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. N 4. P. 1133—1146.

Masaoka M., Kyono A. Single crystal growth of lead vanado-chlorapatite  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  using CsCl flux method. *Materials Letters*. **2006**. Vol. 60. P. 3922—3926.

McAllister J. F. Geology of mineral deposits in the Ubehebe Peak quadrangle, Inyo County, California. California Division of Mines and Geology. Special Report no. 42. **1955**. 63 p.

Minerals of Uzbekistan. Vol. III. Arsenates. Vanadates. Silicates (nesosilicates, cyclosilicates, inosilicates, phyllosilicates). Tashkent: Fan Publishing, **1976**. 372 p. (in Russian).

Nakamura M., Oqmhula K., Utimula K., Eguchi M., Oka K., Hongo K., Maezono R., Maeda K. Light absorption properties and electronic band structures of lead-vanadium oxyhalide apatites  $Pb_5(VO_4)_3X$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). *Chemistry — An Asian Journal*. **2020**. Vol. 15. N 4. P. 540—545.

Newby H. P. Rare-earth elements in pyromorphite-group minerals. *PhD thesis*. London: University of London, **1981**. 108 p.

Okudera H. Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of  $Pb_5(BO_4)_3Cl$  with  $B = P$  (pyromorphite),  $V$  (vanadinite), and  $As$  (mimetite). *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. N 8—9. P. 1573—1579.

Pasero M., Kampf A. R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J., White T. J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Miner.* **2010**. Vol. 22. N 2. P. 163—179.

Pekov I. V., Agakhanov A. A., Zubkova N. V., Koshlyakova N. N., Shchepalkina N. V., Sandalov F. D., Yapaskurt V. O., Turchkova A. G., Sidorov E. G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5—6. P. 675—688.

- Penfield S. L. Crystallized vanadinite from Arizona and New Mexico. *Amer. J. Sci.* **1886**. Vol. s3—32. N 192. P. 441—443.
- Pizzala H., Caldarelli S., Eon J.-G., Rossi A. M., Laurencin D., Smith M. E. A solid-state NMR study of lead and vanadium substitution into hydroxyapatite. *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**. Vol. 131. N 14. P. 5145—5152.
- Rammelsberg C. Ueber die Vanadinerze aus dem Staat Córdoba in Argentinien. *Z. Deutschen Geologischen Gesellschaft.* **1880**. Vol. 32. N 4. P. 708—713.
- Rookwell G. J. XIII. Index to the Literature of Vanadium, 1801—1877. *Annals of the New York Acad. Sci.* **1879**. Vol. 1. N 1. P. 133—145.
- Rose G. Ueber das Vanadinbleierz von Beresow im Ural. *Annalen der Physik und Chemie.* **1833**. Vol. 105. N 11. P. 455—458.
- Rouse R. C., Dunn P. J., Peacor D. R. Hedyphane from Franklin, New Jersey and Långban, Sweden: cation ordering in an arsenate apatite. *Amer. Miner.* **1984**. Vol. 69. N 9—10. P. 920—927.
- Scaini G. Endlichite del Sasso di San Defendente. *Notizie Gruppo Mineralogico Lombardo.* **1976**. Vol. 7. N 1. P. 22—23.
- Silayev V. I., Chaykovskiy I. I., Rakin V. I., Philippov V. N. Vanadinite in supergene zone of Saranovskoe chromite deposit. On the problem of mineral-geochemical transformations during hypergenesis. *Uralian Geol. J.* **2002**. Vol. 5. N 29. P. 129—141 (in Russian).
- Silayev V. I., Proskurin V. F., Golubeva I. I., Remizov D. N., Philippov V. N., Lyutovoy V. P., Simakova Yu. S. Penolites — a new type of endogenous rocks (Belkovsky Island, Russia). *Bull. Perm University. Geology.* **2019**. Vol. 18. N 2. P. 125—147 (in Russian).
- Solecka U., Bajda T., Topolska J., Zelek-Pogudz S., Manecki M. Raman and Fourier transform infrared spectroscopic study of pyromorphite-vanadinite solid solutions. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* **2018**. Vol. 190. P. 96—103.
- Song H., Liu J., Cheng H. Structural and spectroscopic study of arsenate and vanadate incorporation into apatite group: Implications for semi-quantitative estimation of As and V contents in apatite. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* **2018**. Vol. 188. P. 488—494.
- Stennett M. C., Pinnock I. J., Hyatt N. C. Rapid microwave synthesis of  $Pb_5(VO_4)_3X$  ( $X = F, Cl, Br$  and  $I$ ) vanadinite apatites for the immobilisation of halide radioisotopes. *MRS Online Proceedings Library.* **2012**. Vol. 1475. P. 221—226.
- Struve H. Chemical decomposition of vanadinite, pyromorphite and mimetite. *Gornyj Zhurnal.* **1856**. N 12. P. 305—330 (in Russian).
- Struve H. Ueber die Zusammensetzung des Vanadinites, Pyromorphits und Mimetites. *Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg* (jahrgang 1857—1858). **1858**. P. 1—20.
- Stugard F. Jr., Klinger F. K. Tiger Eye No. 1 uranium prospect, Sevier County, Utah. Trace Elements Memorandum Report N 164. **1950**. 6 p.
- Szełęg E., Janeczek J., Juroszek R., Danila M. Mimetite and polymineralic mimetite-pyromorphite-vanadinite single crystals from the Sowie Mts, Poland. *Mineralogia.* **2024**. Vol. 55. N 1. P. 48—59.
- Topolska J., Puzio B., Borkiewicz O., Sordyl J., Manecki M. Solubility product of vanadinite  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  at 25 °C — a comprehensive approach to incongruent dissolution modeling. *Minerals.* **2011**. Vol. 11. N 135. P. 1—13.
- Trotter J., Barnes W. H. The structure of vanadinite. *Canad. Miner.* **1958**. Vol. 6. N 2. P. 161—173.
- Turner R. A mechanism for the formation of the mineralized Mn deposits at Merehead Quarry, Cranmore, Somerset, England. *Miner. Mag.* **2006**. Vol. 70. N 6. P. 629—653.
- Turner R., Rumsey M. S. The minerals of the Mendip Hills and their relationships. *J. Russell Soc.* **2010**. Vol. 13. P. 3—46.
- Vitovskaya I. V. Mineral composition and behavior of trace elements in the supergene zone of Akchagyl and Kyzyl-Espe deposits. *Trudy IZEM RAN.* **1962**. Vol. 75. 132 p. (in Russian).
- von Humboldt A. Vermischte geologisch, mineralogische und chemische Notizen. Neues allgemeines. *J. Chemie.* **1803**. Vol. 2. N 1. P. 691—696.

*Weeks M. E.* The scientific contributions of Don Andres Manuel del Rio. *J. Chem. Education*. **1935**. Vol. 12. N 4. P. 161—166.

*Weinschenk E.* Beiträge zur Mineralsynthese. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1890**. Vol. 17. N 1—6. P. 486—504.

*White G. S.* Vanadinite from Touissit, Morocco, and comments on Endlichite. *Miner. Record*. **1984**. Vol. 16. N 6. P. 347—350.

*Yanishevskij E. M.* About co-occurrence of molybdenum and vanadium in the oxidized zone of ore deposits (Kzyl-Espe deposit). *Problems of the Soviet Geology*. **1934**. Vol. 1. N 2. P. 135—146 (in Russian).

*Yanishevskij E. M.* Lead-vanadium deposit Suleiman-Sai in Kazakhstan. *Proc. Main Geological Exploration Office of VSNKh USSR*. **1931**. Vol. 109. 34 p. (in Russian).