

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ИЗОМОРФИЗМ В ВАНАДИНИТЕ.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. А. О. Карпов<sup>1, 2, \*</sup>, А. А. Агаханов<sup>2</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>1</sup>, поч. чл. 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, Ленинский пр., 18, к. 2, Москва, 119071, Россия  
\*e-mail: karpovao@ty.msu.ru

Поступила в редакцию: 10.06.2024

После доработки: 05.07.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

Методом ИК-спектроскопии изучена коллекция из 120 образцов ванадинита, пироморфита и миметизита. Детально охарактеризованы особенности ИК-спектров фосфор- и мышьяксодержащих разновидностей ванадинита. Показано, что чувствительность ИК-спектроскопии к вхождению в ванадинит малой примеси Р (начиная с 0.1 мас. %  $P_2O_5$ ) сопоставима с чувствительностью электронно-зондового анализа, и что по положению полос, соответствующих валентным колебаниям связей Р—О, в ИК-спектре можно надежно отличить фосфорсодержащий ванадинит от сростков (механической смеси) ванадинита и пироморфита. Обсуждается причина смещения полос, отвечающих валентным колебаниям V—О и Р—О, в т.ч. сближения отдельных компонент в них, в спектрах фосфорсодержащего ванадинита. Ни один из изученных образцов ванадинита не содержит групп  $(OH)^-$ ,  $(CO_3)^{2-}$  или  $H_2O$ .

*Ключевые слова:* ванадинит, пироморфит, миметизит, группа апатита, ванадат, инфракрасная спектроскопия, изоморфизм

DOI: 10.31857/S0869605524060066, EDN: NWATLT

ВВЕДЕНИЕ

Эта статья, как и предыдущая (Карпов и др., 2024), посвящена особенностям изоморфизма в ванадините. В настоящей работе приведены результаты систематического изучения фосфор- и мышьяксодержащих разновидностей этого минерала методом абсорбционной инфракрасной спектроскопии (ИКС). Для сравнения нами исследованы в аналогичных условиях образцы двух минералов, изоструктурных ванадиниту  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  и образующих с ним изоморфную систему – пироморфита  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  и миметизита  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ .

Инфракрасная спектроскопия – очень информативный, структурно-чувствительный метод исследования минералов, хорошо зарекомендовавший себя для изучения членов надгруппы апатита, объединяющей структурно близкие минералы с общей формулой  $M_1M_2M_3(TO_4)_3X$  (см., например: Пеков и др., 1995). Метод ИКС позволяет исследовать вхождение в состав минерала атомных группировок с легкими элементами, не определяемыми при электронно-зондовом анализе ( $OH^-$ ,  $H_2O^0$ ,  $CO_3^{2-}$  и др.),

изучать изоморфизм и упорядочение катионов и анионов, и влияние этих явлений на симметрию.

В применении к ванадиниту важно отметить, что чувствительность метода порошковой рентгенографии к изоморфизму ванадия, фосфора и мышьяка существенно ниже, чем чувствительность метода ИКС. Структура ванадинита детально изучена (Trotter, Barnes, 1958; Dai, Hughes, 1989), и при температурах ниже 700 °С другие полиморфные модификации  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ , кроме гексагонального ванадинита, неизвестны (Eivner, 1913; Черноруков и др., 2008). В минералах и многочисленных синтетических соединениях со структурным типом апатита не отмечалось случаев упорядочения тетраэдрически координированных компонентов  $T$  (White et al., 2005), что делает применение рентгенографии не очень информативным даже для богатых Р и As разновидностей ванадинита. Таким образом, рентгенографические методы исследования не применялись в этой работе. Изоморфные замещения в ванадините изучены нами по данным электронно-зондового анализа и ИКС.

Как показано нами на основании почти семисот литературных и оригинальных химических и электронно-зондовых анализов ванадинита, изоморфизм в заселенных атомами свинца позициях  $M1$  и  $M2$  в этом минерале редок и ограничивается, по сути, вхождением небольшой примеси кальция (редко более 0.5 мас. % CaO: Карпов и др., 2024), так что при ИК-спектроскопическом исследовании мы сосредоточились на изучении изоморфизма в позициях тетраэдрически координированных компонентов ( $T$ ) и дополнительных анионов ( $X$ ) в структуре ванадинита.

Инфракрасный (ИК) спектр ванадинита, вероятно, впервые был опубликован Г.Г. Адлером (1964). В дальнейшем исследованию ванадинита и других членов системы ванадинит–пироморфит–миметизит – как природных, так и синтетических – с использованием ИК-спектроскопии была посвящена целая серия статей (von Rahden, Dicks, 1967; Bhatnagar, 1968; Levitt, Condrate, 1970; Поваренных, Геворкьян, 1970; Платонов и др., 1971; Bartholomäi, Klee, 1978; Masaoka, Kyono, 2006; Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Князев и др., 2012; Janicka et al., 2014; Solecka et al., 2015, 2018; Song et al., 2018 и др.). Большая часть этих работ затрагивает вопросы изоморфизма между  $(VO_4)^{3-}$ ,  $(PO_4)^{3-}$  и  $(AsO_4)^{3-}$  в этих апатитоподобных соединениях. Описанные в литературе особенности ИК-спектров ванадинита и его аналогов будут более детально освещены нами ниже, при обсуждении результатов.

Однако, несмотря на значительное число работ, где приводятся те или иные результаты ИК-спектроскопического изучения минералов обсуждаемой системы и их синтетических аналогов, обобщения этих данных не проводилось. Мы попытались сделать это в рамках настоящей статьи. Еще одна задача нашей работы – методическая (в практическом аспекте): мы постарались на примере изученных образцов продемонстрировать не только возможности ИК-спектроскопии, но и ее преимущества перед другими методами в решении ряда вопросов минералогии и кристаллохимии этих широко распространенных в природе членов группы апатита.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках настоящей работы изучены 93 образца ванадинита из коллекций Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (далее – ММФ) и семь образцов ванадинита из личных коллекций авторов (6 – А.О.К. и 1 – И.В.П.). Химический состав и некоторые другие характеристики этих образцов приведены в нашей предыдущей статье (Карпов и др., 2024). Для сравнения нами изучены 12 образцов пироморфита и 10 образцов миметизита из коллекции ММФ.

ИК-спектры получены в лаборатории ММФ на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия). Спектры снимались в суспензии

с вазелиновым маслом на пластинках-подложках из КВг (методика приготовления препаратов в суспензии детально описана в работах: Кросс, 1961; Прикладная..., 1970; Болдырев, 1976; Плюснина, 1976; Смит, 1982 и др.). Параметры съемки: диапазон волновых чисел  $370\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  (диапазон длин волн  $27\text{--}2.5\text{ мкм}$ ), разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , 50 сканов.

Полосы валентных колебаний С–О в треугольнике  $(\text{CO}_3)^{2-}$  (наиболее интенсивные полосы С–О в ИК-спектрах) перекрываются дублетом деформационных колебаний Н–С–Н предельных углеводородов вазелинового масла в диапазоне  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , однако о содержании в минерале примеси  $\text{CO}_3$ -групп можно судить по искажению формы этого дублета. В наших спектрах таких искажений не видно. В спорных случаях дополнительно снимался спектр минерала не в вазелиновом масле, а в перфторкеросине (fluolube), не дающем полос поглощения в указанной области: в спектрах ванадинита, полученных таким способом, полос, отвечающих колебаниям карбонатных групп, также не наблюдается.

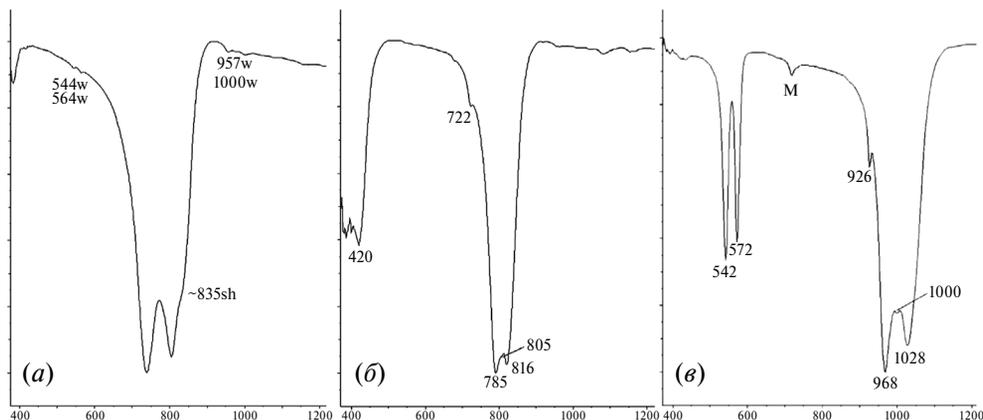
Методика, по которой выполнены электронно-зондовые анализы минералов, описана в нашей предыдущей статье (Карпов и др., 2024). Изученные в этой статье образцы пироморфита и миметизита, по данным полуколичественного анализа, химически близки к конечным членам –  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  и  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В рамках настоящей работы получено 135 ИК-спектров ванадинита и 30 ИК-спектров пироморфита и миметизита. Поскольку ни в одном из полученных спектров не наблюдалось полос колебаний, относящихся к группам  $(\text{OH})^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , молекулам  $\text{H}_2\text{O}$  или иным атомным группировкам с частотами колебаний выше  $1100\text{ см}^{-1}$ , здесь мы приводим спектры в диапазоне  $370\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Интерпретация полос поглощения приводится по (Накамото, 1991).

Типичный ИК-спектр ванадинита, близкого по составу к конечному члену  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ , представлен на рис. 1, а. Он очень близок к спектрам «чистого» ванадинита, приведенным как в упомянутых выше статьях, так и в справочнике (Chukanov, 2014). Спектр ванадинита имеет простое строение: в области  $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$  находится сильный дублет валентных колебаний  $\text{V}^{5+}\text{--O}$  в тетраэдрах  $(\text{VO}_4)$  с максимумами при  $740$  и  $805\text{ см}^{-1}$  и плечом при  $\sim 835\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $740\text{ см}^{-1}$  обычно чуть более интенсивная, чем полоса при  $805\text{ см}^{-1}$ . На низкочастотной границе рабочего диапазона прибора виден малоинтенсивный фрагмент полосы поглощения (при детальном рассмотрении и масштабировании видно, что он имеет два максимума, при  $373$  и  $383\text{ см}^{-1}$ ), которая, предположительно, может быть отнесена к деформационным колебаниям  $\delta_4\text{O--V}^{5+}\text{--O}$ . Однако, поскольку технические характеристики спектрометра позволяют зарегистрировать только часть этой полосы, в дальнейшем полосы деформационных колебаний  $\text{O--V--O}$  в ванадините обсуждаться не будут, как неинформативные в условиях нашего эксперимента. В диапазоне  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах ванадинита полосы поглощения отсутствуют; это обстоятельство представляется важным для идентификации примесного  $\text{As}^{5+}$  в ванадините методом ИКС (см. ниже).

Для сравнения приведены ИК-спектры близких по составу к конечным членам миметизита  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  (рис. 1, б) и пироморфита  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  (рис. 1, в). Полосы как деформационных  $\text{O--P}^{5+}\text{--O}$  (в области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ), так и валентных  $\text{P}^{5+}\text{--O}$  (в области  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ) колебаний в тетраэдрах  $(\text{PO}_4)$  в спектре пироморфита не перекрываются с полосами колебаний  $\text{As}^{5+}\text{--O}$  и  $\text{V}^{5+}\text{--O}$  и хорошо видны в спектрах фосфорсодержащих разновидностей миметизита и ванадинита. Полосы валентных колебаний  $\text{As}^{5+}\text{--O}$  в тетраэдрах  $(\text{AsO}_4)$  в миметизите находятся в том же диапазоне



**Рис. 1.** Инфракрасные спектры почти беспримесных ванадинита (*a*), миметизита (*б*) и пироморфита (*в*). *a* – ванадинит из Kappel, Каринтия, Австрия (образец №52365 из коллекции ММФ); *б* – миметизит из Kappel, Каринтия, Австрия (образец № 54919 из коллекции ММФ); *в* – пироморфит из Yangshuo mine, Гуанси, Китай (образец № ОП2847 из коллекции ММФ); Здесь и далее: sh – плечо, w – слабая полоса, м – полоса вазелинового масла.

**Fig. 1.** Infrared spectra of vanadinite (*a*), mimetite (*b*) and pyromorphite (*c*), chemically close to end-members. *a* – vanadinite from Kappel, Carinthia, Austria (FMM RAS specimen №52365); *b* – mimetite from Kappel, Carinthia, Austria (FMM RAS specimen № 54919); *c* – pyromorphite from Yangshuo mine, Guangxi, China (FMM RAS specimen № ОП2847); Here and further: sh – shoulder, w – weak band, м – nujol band.

волновых чисел, что и полосы валентных колебаний  $V^{5+}-O$  в тетраэдрах  $(VO_4)$  в ванадините (т.е. они практически полностью перекрываются), однако о содержании примеси  $As^{5+}$  в ванадините четко «сигнализирует» полоса при  $420\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям  $O-As^{5+}-O$  в тетраэдрах  $(AsO_4)$ : полосы, отвечающие колебаниям  $O-V-O$ , в этой области отсутствуют (см. выше).

При анализе ИК-спектров ванадинита разного состава наибольшее внимание нами уделялось тем изменениям, которые возникают при вхождении в минерал примесных фосфора и мышьяка.

В спектре ванадинита на рис. 1, *a* видны малоинтенсивные полосы в областях  $500-600$  и  $900-1050\text{ см}^{-1}$ , которые относятся соответственно к деформационным ( $O-P-O$ ) и валентным ( $P-O$ ) колебаниям в тетраэдрах  $(PO_4)^{3-}$ . Образцы ванадинита, ИК-спектры которых совсем лишены полос в этих областях, очень редки. Как показывают наши данные, чувствительность метода ИКС к изоморфному вхождению фосфора в ванадинит сопоставима с чувствительностью электронно-зондового анализа (ЭДС): малоинтенсивные полосы колебаний в обсуждаемых областях появляются уже при содержании P в ванадините около 0.1 мас. %  $P_2O_5$  (менее 0.05 а.ф. P: см. рис. 1, *a*; 2, *a*; 4, *a*). С ростом содержания фосфора интенсивность этих полос увеличивается, они становятся четче, яснее проявляются дублет деформационных колебаний  $O-P-O$  и триплет (дополнительно осложненный полосой при  $\sim 920\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний  $P-O$  в фосфатных тетраэдрах, близкие по положению и общему виду (форме) к таковым в ИК-спектре пироморфита.

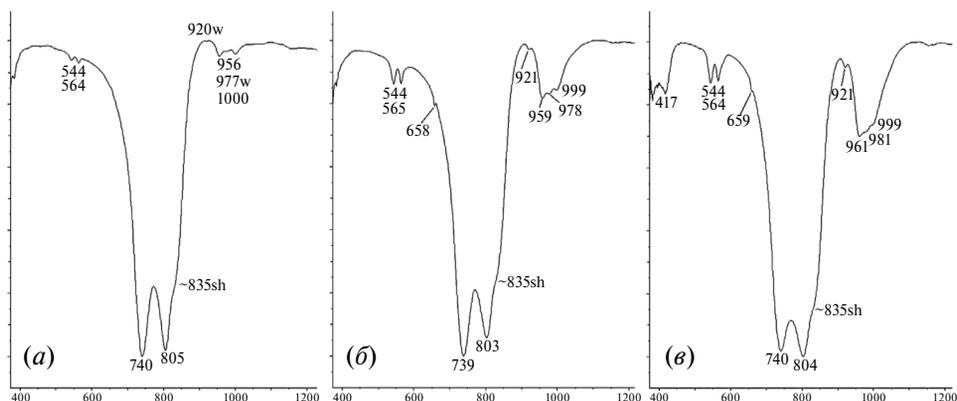
ИК-спектры ванадинита с различным содержанием P (от 0.05 до 1 а.ф.) представлены на рис. 2, *a-v* и 3, *a*. Важно отметить, что (1) полосы колебаний  $O-P-O$  и  $P-O$  в спектрах ванадинита смещены в более низкочастотную область относительно соответствующих полос в спектрах пироморфита, и (2) их частоты в целом закономерно повышаются с ростом величины отношения P:V в минерале (см. табл. 1). Так, если в бедном фосфором (содержащем в среднем 0.05 а.ф. P, по

**Таблица 1.** Частоты колебаний в ИК-спектрах ванадинита с различным содержанием фосфора (1–6), близкого по составу к конечному члену пироморфита (7), тонкозональной пироморфит-ванадинитовой корки (8) и искусственно полученной механической смеси близких по составу к конечным членам ванадинита и пироморфита (9)

**Table 1.** Frequencies of bands in IR spectra of vanadinite with different phosphorus content (1–6), close to end-member pyromorphite (7), fine-zoned pyromorphite-vanadinite crust (8) and artificially made mechanical mixture of vanadinite and pyromorphite, chemically close to end-members (9)

№	Образец	Местонахождение	δ O–P–O		ν V–O			ν P–O			P, а.ф.	As, а.ф.	V, а.ф.	
			δ <sub>4</sub> (1)	δ <sub>4</sub> (2)	ν <sub>3</sub> (1)	ν <sub>3</sub> (2)	ν <sub>3</sub> (3)	ν <sub>1</sub>	ν <sub>3</sub> (1)	ν <sub>3</sub> (2)				ν <sub>3</sub> (3)
1	Mib-01	Mibladen, Марокко	544	564	740	805	835sh	920	956	977	1000	0.05	0	2.95
2	52373	Silver district, Аризона, США	544	564	739	803	835sh	921	959	978	999	0.2	0	2.8
3	92318	Puzzler mine, Аризона, США	544	565	740	803	835sh	922	961	980	1000	0.4	0.6	2.0
4	M9512	м-ние Сулейман-Сай, Казахстан	544	564	740	804	835sh	921	961	981	999	0.45	0.45	2.1
5	24244	Берёзовское м-ние, Ср. Урал	544	566	743	797	835sh	922	962	983 sh	В интервале 1000–1005, sh	0.7	0	2.3
6	52362	Берёзовское м-ние, Ср. Урал	543	567	743	796	836sh	922	965	984 sh	В интервале 1000–1005, sh	1.0	0	2.0
7	ОП2847	Yangshuo mine, Гуанси, Китай	542	572	–	–	–	926	968	1000	1028	3.0	0	0
8	60986	M'Fouati, Республика Конго	542	572	739	805	835sh	927	969	1000	1028			
9	Искусственно полученная механическая смесь ванадинита и пироморфита		542	572	740	805	835sh	926	968	1000	1028			

Примечание. ν<sub>1</sub> – симметричные валентные колебания P–O, ν<sub>3</sub> – асимметричные валентные колебания P(V)–O, δ<sub>4</sub> – асимметричные деформационные колебания O–P–O (по Накамото, 1991). Образец № 1 из коллекции одного из авторов (А.О.К.), образцы № 2–8 из коллекции ММФ.



**Рис. 2.** Инфракрасные спектры ванадинита с различным содержанием фосфора.

*a* – ванадинит из Mibladen, область Драа-Тафилалет, Марокко. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.05 а.ф. Р (образец Mib-01 из коллекции одного из авторов, А.О.К.); *b* – ванадинит из Silver district, Аризона, США. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.2 а.ф. Р (образец № 52373 из коллекции ММФ); *c* – ванадинит из месторождения Сулейман-Сай, хребет Каратау, Казахстан. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.45 а.ф. Р и 0.45 а.ф. As (образец № M9512 из коллекции ММФ).

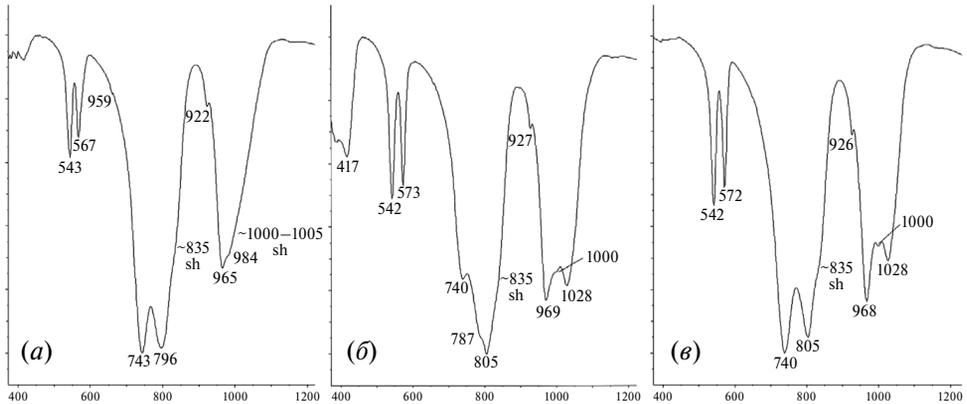
**Fig. 2.** Infrared spectra of vanadinite with different phosphorous content.

*a* – vanadinite from Mibladen, Drâa-Tafilalet region, Morocco. According to EMPA data, it contains on average 0.05 apfu P (specimen Mib-01 from one of the authors collections, A.O.K.); *b* – vanadinite from Silver district, Arizona, USA. According to EMPA data, it contains on average 0.2 apfu P (FMM RAS specimen № 52373); *c* – vanadinite from Suleiman-Sai deposit, Karatau ridge, Kazakhstan. According to EMPA data, it contains on average 0.45 apfu P and 0.45 apfu As (FMM RAS specimen № M9512).

данным электронно-зондового анализа) ванадините из Mibladen, Марокко (рис. 2, *a*, образец Mib-01), дублет деформационных колебаний O–P–O имеет максимумы при 544 и 564 см<sup>-1</sup>, а триплет валентных колебаний P–O – при 956, 977 и 1000 см<sup>-1</sup>, то в богатом фосфором (содержащем в среднем 1 а.ф. Р, по данным электронно-зондового анализа) ванадините из Берёзовского месторождения на Среднем Урале (рис. 3а, образец № 52362 из коллекции ММФ) дублет деформационных колебаний O–P–O имеет максимумы при 543 и 567 см<sup>-1</sup>, а триплет валентных колебаний P–O превратился в одну широкую полосу с максимумами при 965 и 984 см<sup>-1</sup>, осложненную плечом в диапазоне 1000–1005 см<sup>-1</sup>.

С ростом величины отношения P:V в ряду ванадинит–пироморфит также меняются форма и положение полос, отвечающих колебаниям V–O. Так, в низкофосфорном ванадините дублет валентных колебаний V–O имеет максимумы поглощения при 740 и 805 см<sup>-1</sup>, а в высокофосфорном ванадините из Берёзовского месторождения – при 743 и 796 см<sup>-1</sup>, причем полоса при 796 см<sup>-1</sup> уширена относительно полосы при 805 см<sup>-1</sup> в «чистом» ванадините.

Поскольку метод ИКС не является локальным (для анализа используется весь объем изучаемого зерна), то закономерно возникает вопрос, можно ли надежно без учета данных о гомогенности образца, полученных, например, методами сканирующей электронной микроскопии или рентгенографии, различить по ИК-спектрам фосфорсодержащий ванадинит, где P<sup>5+</sup> изоморфно замещает V<sup>5+</sup>, и сростки, т.е., по сути, механическую смесь, ванадинита и пироморфита (типичные, в частности, для Берёзовского месторождения на Урале – см. Карпов и др., 2024 и ссылки в этой работе)? Для решения этого вопроса нами были получены ИК-спектры специальной приготовленной механической смеси ванадинита с пироморфитом и природных



**Рис. 3.** Инфракрасные спектры высокофосфорного ванадинита (*а*), сростков ванадинита и пироморфита (*б*) и искусственно полученной механической смеси ванадинита и пироморфита (*в*).

*а* – ванадинит из Берёзовского месторождения, Средний Урал. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 1 а.ф. Р (образец № 52362 из коллекции ММФ); *б* – белая мелкокристаллическая корочка, образованная сростками высокомышьякового ванадинита и почти чистого пироморфита из M' Fouati, департамент Буэнза, Республика Конго. По данным электронно-зондового анализа, ванадинит содержит в среднем 1.5 а.ф. As (т.е. является т.н. эндлихитом – промежуточным членом ряда ванадинит – миметизит) и менее 0.03 а.ф. Р. Видно, что полоса при  $805\text{ см}^{-1}$  заметно интенсивнее полосы при  $740\text{ см}^{-1}$ , также появляется полоса при  $787\text{ см}^{-1}$  (образец № 60986 из коллекции ММФ); *в* – искусственно полученная механическая смесь сопоставимых объемов практически чистых ванадинита из Mibladen (Марокко) и пироморфита из Yangshuo mine (Китай).

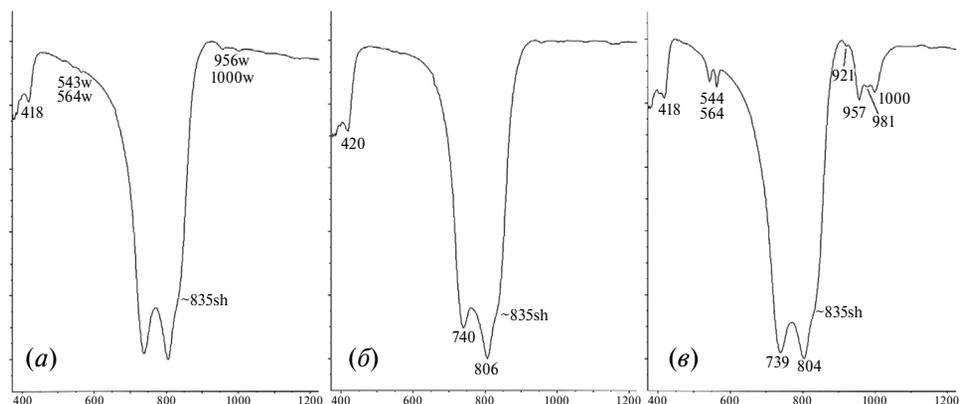
**Fig. 3.** Infrared spectra of P-rich vanadinite (*a*), vanadinite-pyromorphite intergrowths (*b*) and artificially made mechanical mixture of vanadinite and pyromorphite (*c*).

*a* – vanadinite from Berzovskoe deposit, Middle Urals, Russia. According to EMPA data, it contains on average 1 apfu P (FMM RAS specimen № 52362); *b* – white fine-crystalline crust formed by intergrowths of As-rich vanadinite and almost admixture-free pyromorphite from M' Fouati, Bouenza department, Republic of the Congo. According to EMPA data, vanadinite contains on average 1.5 apfu P (that is so-called endlicheite – an intermediate member of vanadinite– mimitite series) and less than 0.03 apfu P. Note, band at  $805\text{ cm}^{-1}$  is noticeably more intense than band at  $740\text{ cm}^{-1}$ ; also appears band at  $787\text{ cm}^{-1}$  (FMM RAS specimen № 60986); *c* – artificially made mechanical mixture of comparable quantities of vanadinite from Mibladen (Morocco) and pyromorphite from Yangshuo mine (China).

срастаний этих минералов (образец №60986 ММФ из M' Fouati, Республика Конго). Эти сростки – тонкозональные корочки, сложенные зонами высокомышьякового ванадинита (содержащего от 1.1 до 2.1 а.ф. As, т.е. переходного к миметизиту) и почти чистого по химическому составу пироморфита. Механическая смесь была приготовлена нами из близких по составу к конечным членам ванадинита из Mibladen (Марокко) и пироморфита из Yangshuo mine (Китай) приблизительно в равных объемах.

Как и ожидалось, в ИК-спектрах как сростков ванадинита с пироморфитом (рис. 3, *б*), так и искусственно полученной механической смеси этих минералов (рис. 3, *в*) частоты деформационных (O–P–O) и валентных (P–O) колебаний в тетраэдрах (PO<sub>4</sub>) соответствуют таковым в беспримесном пироморфите и не смещены в более низкочастотную область, в отличие от ванадинита, содержащего Р в качестве изоморфной примеси (табл. 1).

ИК-спектры образцов ванадинита с различным содержанием мышьяка (от 0.25 а.ф. до 1.25 а.ф. As) представлены на рис. 4, *а–в*. Как отмечалось выше, полосы валентных колебаний V–O и As–O в тетраэдрах (VO<sub>4</sub>) и (AsO<sub>4</sub>) почти полностью перекрываются, из-за чего главной индикаторной полосой (особенно важной при низком содержании примеси As), маркирующей присутствие мышьяка в ванадините, является полоса деформационных колебаний O–As–O при  $417\text{--}420\text{ см}^{-1}$ . При высоком



**Рис. 4.** Инфракрасные спектры ванадинита с различным содержанием мышьяка.

*a* – ванадинит из Abenab mine, Хрутфонтейн, Намибия. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.25 а.ф. As и менее 0.05 а.ф. P (0.1 мас. %  $P_2O_5$ ) (образец № 52375 из коллекции ММФ); *б* – ванадинит из Pure Potential mine, Аризона, США. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 1.25 а.ф. As. Видно, что полоса при  $806\text{ см}^{-1}$  заметно интенсивнее полосы при  $740\text{ см}^{-1}$  (образец № 93660 из коллекции ММФ); *в* – ванадинит из Touissit, Восточная область, Марокко. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.65 а.ф. As, 0.25 а.ф. P (образец R-01 из рабочих материалов ММФ).

**Fig. 4.** Infrared spectra of vanadinite with different arsenic content.

*a* – vanadinite from Abenab mine, Grootfontein, Namibia. According to EMPA data, it contains on average 0.25 apfu As and less than 0.05 apfu P (0.1 weight %  $P_2O_5$ ) (FMM RAS specimen № 52375); *б* – vanadinite from Pure Potential mine, Arizona, USA. According to EMPA data, it contains on average 1.25 apfu As. Note, band at  $806\text{ cm}^{-1}$  is noticeably more intense than band at  $740\text{ cm}^{-1}$  (FMM RAS specimen № 93660); *в* – vanadinite from Touissit, Oriental region, Morocco. According to EMPA data, it contains on average 0.65 apfu As and 0.25 apfu P (FMM RAS working materials specimen R-01).

содержании мышьяка в ванадините также наблюдается изменение относительных интенсивностей компонент дублета валентных колебаний V–O: так, если в «чистом» ванадините полоса при  $740\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_31$ ) обычно чуть интенсивнее полосы при  $805\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_32$ ), то при росте содержания в минерале мышьяка полоса при  $805\text{ см}^{-1}$  становится сначала немного (рис. 2, *б*; 4, *а*, *б*), а затем заметно (рис. 3, *б*; 4, *б*) более интенсивной за счет наложения на нее достаточно узких полос валентных колебаний As–O. Максимальной интенсивности она достигает в спектрах высокомышьяковых разновидностей ванадинита, переходных к миметизиту (образцы «эндлихита» из Pure Potential mine, Аризона, США, и M'Fouati, Республика Конго). В спектрах наиболее богатого мышьяком ванадинита также проявляется плечо при  $787\text{ см}^{-1}$ , отвечающее частоте  $\nu_31$  в триплете валентных колебаний As–O в арсенатных тетраэдрах.

В спектрах ванадинита, содержащего одновременно примеси P и As, наблюдаются описанные выше полосы, относящиеся к колебаниям как фосфатных, так и арсенатных тетраэдров (рис. 2, *в*; 4, *в*).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Изоморфизм в позиции T*

В ИК-спектрах фосфорсодержащего ванадинита наблюдаются полосы как деформационных, так и валентных колебаний в тетраэдрах ( $PO_4$ ), частоты которых близки к таковым в спектре пироморфита. Близки, но не идентичны: полосы поглощения,

соответствующие деформационным O—P—O и валентным P—O колебаниям, в ванадините смещены в более низкочастотную область относительно тех же колебаний в пироморфите, причем их частоты закономерно повышаются с ростом содержания примеси фосфора в минерале. Наши наблюдения хорошо согласуются с литературными данными как по природным соединениям ряда ванадинит—пироморфит (Adler, 1964; Levitt, Condrate, 1970), так и по их синтетическим аналогам (Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Solecka et al., 2018). Сходное смещение полос наблюдается в спектрах соединений ряда миметизит—пироморфит при замещении As на P (Adler, 1964, 1968; Nakamoto et al., 1969; Levitt, Condrate, 1970; Bajda et al., 2011; Kwaśniak-Komenek et al., 2015). Это смещение наиболее удобно отслеживать по самой низкочастотной компоненте ( $\nu_3$ 1) триплета валентных колебаний P—O, сохраняющей максимальную интенсивность и явно выраженную форму при изоморфных замещениях.

Наиболее вероятное объяснение такого смещения полос в различных минералах группы апатита связано с изменением средней длины связи T—O. Тетраэдрически координированный  $P^{5+}$  имеет ионный радиус 0.17 Å,  $As^{5+}$  — 0.335 Å,  $V^{5+}$  — 0.355 Å (Shannon, Prewitt, 1969). Соответственно, в окружении более крупных тетраэдров, центрированных As или V, увеличивается и усредненная (в целом по кристаллу) длина связи T—O, вследствие чего понижается частота колебаний этих связей в минерале относительно «чистого» пироморфита. Нетрудно заключить, что с ростом в минерале содержания фосфора (табл. 1) волновые числа максимумов поглощения полос, соответствующих деформационным O—P—O и валентным P—O колебаниям, будут приближаться к таковым в спектре пироморфита.

Этого смещения не наблюдается в ИК-спектрах природных сростков или искусственно полученных механических смесей ванадинита с пироморфитом. Таким образом, положение полос колебаний O—P—O и, особенно, P—O позволяет уверенно отличать механические смеси (тонкие сростания) пироморфита и ванадинита от фосфорсодержащего ванадинита, где  $P^{5+}$  изоморфно замещает  $V^{5+}$ , что находится в полном согласии с выводами работы (Adler, 1964).

При вхождении в ванадинит изоморфной примеси фосфора наблюдается смещение полос и в дублете валентных колебаний V—O: так, в фосфорсодержащем ванадините из Берёзовского месторождения (Средний Урал) частота колебания  $\nu_3$ 2 понижается (относительно «чистого» ванадинита) с 805 до 796  $см^{-1}$ , а частота колебания  $\nu_3$ 1 несколько повышается — с 840 до 843  $см^{-1}$ , т.е. две компоненты дублета сдвигаются навстречу друг другу (и при этом более высокочастотная компонента несколько уширяется). Аналогичная закономерность показана для синтетических аналогов членов ряда ванадинит-пироморфит, причем, чем выше отношение P:V, тем сильнее сближаются компоненты дублета (Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Solecka et al., 2018). Таким образом, с ростом содержания P в ванадините уменьшается расщепление полосы трижды вырожденного колебания  $\nu_3$  в ИК-спектрах: разница в волновых числах компонент  $\nu_3$ 1 и  $\nu_3$ 2 этой полосы в «чистом» ванадините 805 — 740 = 65  $см^{-1}$ , а в высокофосфорном ванадините, состав которого близок к формуле  $Pb_5[(VO_4)_2(PO_4)]Cl$ , 796 — 743 = 53  $см^{-1}$ . Иными словами, при росте содержания фосфора в ванадините форма полосы валентных колебаний V—O постепенно приближается к синглету. Мы предполагаем, что это связано с повышением симметрии тетраэдров ( $VO_4$ ) при вхождении в минерал изоморфной примеси фосфора. Уширение компоненты этого дублета с максимумом при 796  $см^{-1}$  может быть объяснено статистическим распределением  $P^{5+}$ , замещающего  $V^{5+}$  в тетраэдрах, т.е. уширение происходит вследствие сложения чуть более высокочастотных полос колебаний V—O в тетраэдрах ( $VO_4$ ), не имеющих в окружении атомов P (как в «чистом» ванадините), и чуть более низкочастотных полос колебаний V—O в тех тетраэдрах ( $VO_4$ ), которые имеют в окружении

атомы Р. Заметный вклад резонансных явлений (резонанс Ферми) в смещение полос в спектрах Р-содержащего ванадинита нам кажется маловероятным.

По литературным данным, симметрия тетраэдров ( $\text{PO}_4$ ) и ( $\text{VO}_4$ ) в структуре обсуждаемых апатитоподобных минералов понижена относительно точечной группы  $T_d$ , описывающей «идеальный» эквидистантный тетраэдр, и отвечает подгруппе  $C_s$  (Черноруков и др., 2010). Авторы процитированной работы также считают, что сближение компонент дублета валентных колебаний V—O связано с повышением симметрии тетраэдра ( $\text{VO}_4$ ) при вхождении в структуру ванадинита (или его синтетического аналога) фосфора, однако конкретный механизм этого явления, предложенный Н.Г. Черноруковым с соавторами, нам представляется неверным: так, указанные в статье длины связей Р—О, достигающие 1.705 Å, практически невероятны для достаточно «жесткого» и компактного тетраэдра [ $\text{PO}_4$ ] (средняя длина связи Р—О в тетраэдре в пироморфите равна 1.54 Å — см. Dai, Hughes, 1989), поэтому тяжело представить, чтобы искажение ( $\Delta l$ ) для фосфатного тетраэдра было меньше, чем для ванадатного. Кроме того, вызывает вопросы точность, с которой приведены расстояния (Р,V)—О в пироморфите и ванадините: точность определения длин связей в богатых свинцом кислородных соединениях очень редко достигает третьего знака после запятой ввиду сильного поглощения рентгеновского излучения тяжелыми ионами Pb.

Сходное сближение компонент триплета валентных колебаний Р—О наблюдается при уменьшении отношения Р:V в ряду пироморфит—ванадинит: в спектре высокофосфорного ванадинита (рис. 3а) эти колебания дают, по сути, синглет с высокочастотным плечом. Разница в волновых числах полос колебаний  $\nu_3 1$  и  $\nu_3 3$  в «чистом» пироморфите (не содержащем V)  $1027 - 968 = 59 \text{ см}^{-1}$ , в высокофосфорном ванадините (1 а.ф. Р)  $1005 - 965 = 40 \text{ см}^{-1}$ , в почти не содержащем фосфора ванадините (0.05 а.ф. Р)  $1000 - 956 = 44 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1), т.е. относительное смещение крайних компонент триплета достигает  $15 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее вероятное объяснение этого смещения такое же, как и для компонент полосы колебаний V—O: повышение симметрии тетраэдра ( $\text{PO}_4$ ) при замещении фосфором ванадия. Следует отметить, что полоса колебаний Р—О в спектре высокофосфорного ванадинита асимметрична: ее более высокочастотная половина заметно шире более низкочастотной, что также может быть объяснено статистическим распределением  $\text{P}^{5+}$ , замещающего  $\text{V}^{5+}$  в тетраэдрах, и сложением полос колебаний Р—О тетраэдрах ( $\text{PO}_4$ ) как имеющих, так и не имеющих в ближайшем окружении атомы V.

Аналогичное охарактеризованному выше сближение компонент дублета V—O и триплета Р—O при изоморфном замещении ванадия фосфором неоднократно описывалось для синтетических соединений системы  $(\text{Ca}, \text{Sr})_5[(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ , изоструктурных апатиту (и ванадиниту) (Galera-Gomez *et al.*, 1982; Higes-Rolando *et al.*, 1982; Voechat *et al.*, 2000; Karbivskyy *et al.*, 2010, 2023). Авторы процитированных работ объясняют смещение компонент полос повышением локальной симметрии тетраэдров ( $\text{PO}_4$ ) и ( $\text{VO}_4$ ) с  $C_s$  или  $C_{2v}$  до  $C_{3v}$  в промежуточных фосфор-ванадиевых членах системы, что подтверждает высказанное нами предположение о природе этого явления в фосфорсодержащем ванадините. Прояснить более детально, как именно влияет замещение ванадия фосфором на длины связей V—O и Р—O в тетраэдрах в структуре ванадинита, могут помочь исследования с использованием рентгеноструктурного анализа.

В отличие от Р-содержащего миметизита, в изученных нами образцах Р-содержащего ванадинита не происходит расщепления дублета деформационных колебаний O—P—O в тетраэдрах ( $\text{PO}_4$ ) в триплет (см.: Adler, 1964, 1968; Levitt, Condrate, 1970; Bajda *et al.*, 2011; Kwaśniak-Komenek *et al.*, 2015; наши данные).

*Отсутствие карбонат-иона*

Ни в одном из полученных нами ИК-спектров ванадинита, в отличие от многих других членов надгруппы апатита, не наблюдалось полос, отвечающих колебаниям карбонатных групп. Надо сказать, что проблема содержания карбонатного аниона в ванадините или его синтетических аналогах в литературе не обсуждалась — вероятно, как раз потому, что у наших предшественников, как и у нас, не было предмета для обсуждения. Присутствие групп  $(\text{CO}_3)^{2-}$  для минералов надгруппы апатита с видообразующим свинцом, в отличие от кальциевых, в целом нехарактерно: обогащенные Pb карбонатсодержащие минералы надгруппы апатита достоверно описаны лишь в очень небольшом числе работ (Livingstone, 1994; Botto et al., 1997; Ondrejka et al., 2020; Briscoe et al., 2021; Green, Tindle, 2022), а для ванадинита карбонатсодержащие разности не описывались вовсе. Надо заметить, что в подавляющем большинстве случаев присутствие  $\text{CO}_2$  в химических анализах Pb-членов этой надгруппы связано с механической примесью кальцита, церуссита или иного карбоната.

*Изоморфизм в позиции дополнительного аниона X*

Полосы колебаний гидроксильных групп  $(\text{OH})^-$  или молекул  $\text{H}_2\text{O}$  также не наблюдались ни в одном из полученных нами ИК-спектров. В справочнике (Chukanov, 2014) приводится ИК-спектр OH-содержащего ванадинита из рудника Домино (Domino mine) в горах Патагония, Аризона, США. Малоинтенсивные полосы при  $3410\text{ см}^{-1}$  и  $3450\text{ см}^{-1}$  в спектре минерала интерпретированы Н.В. Чукановым как отвечающие колебаниям гидроксильных групп, содержание которых в ванадините оценено по дефициту Cl в электронно-зондовом анализе (отметим, что этот анализ характеризуется плохой стехиометрией) как достигающее 0.24 а.ф. для суммы  $(\text{OH} + \text{O} + \text{F} + \text{H}_2\text{O})$ . По нашему мнению, этот ванадинит нуждается в более детальном исследовании: не исключено, что образец был фазово неоднородным. Прочие указания на находки потенциально OH-содержащего ванадинита в литературе (например, Силаев и др., 2002, 2019; Liu, 2021) тоже неоднозначны: они базируются в основном на электронно-зондовых анализах, показывающих дефицит хлора (нередко эти анализы низкого качества, дающие при расчете формулы с плохой стехиометрией), и не подтверждаются данными спектроскопических исследований, что не позволяет считать эти данные убедительными.

В нескольких старых химических анализах, выполненных методами мокрой химии, содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в ванадините отлично от нуля (разброс содержаний от 0.5 до 1.4 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ : Brackebusch et al., 1883; Collie, 1889; Guillemin et al., 1955). Однако во всех этих анализах хлор присутствует в таком количестве, что при расчете эмпирической формулы оказывается, что  $\text{Cl}^-$  полностью заселяет позицию дополнительного аниона X, и это не позволяет предположить вхождение OH-групп в структуру минерала. По нашему мнению, присутствие воды в этих анализах скорее всего связано с примесью в пробе гидроксил- или водосодержащих минералов (чаще всего ванадатов ряда моттрамит–деклаузит).

Как отмечалось ранее (Карпов и др., 2024), во всех изученных нами образцах содержание F в ванадините ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. При пересчете анализов в полученных эмпирических формулах Cl целиком занимает позицию дополнительного аниона (X), что также не дает оснований предположить вхождение туда анионов  $(\text{OH})^-$  или  $\text{O}^{2-}$ . В литературе нам удалось найти только один анализ ванадинита, содержащий фтор (0.5 мас. % F) (Longchambon, Longchambon, 1932). В этой работе изучался ванадинит из местечка д'Эриваль (d'Érival, Вогезы, Франция), однако анализирувавшаяся проба была сильно загрязненной. После пересчета с удалением  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaF}_2$  этот анализ хорошо рассчитывается на формулу  $\text{Pb}_5[(\text{V,As,P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$  со стехиометрией, близкой

к идеальной, что позволяет заключить, что присутствие фтора скорее всего связано с примесью в пробе флюорита.

Отметим единственный опубликованный в литературе анализ ванадинита из рудника Бена де Падру (Bena de Padru) на острове Сардиния в Италии, содержащего всего 0.95 мас. % Cl (Lovisato, 1904), что при пересчете на эмпирическую формулу эквивалентно 0.4 а.ф. Cl. Если химический анализ выполнен корректно, то можно было бы предположить, что оставшаяся часть позиции  $X$  заселена (ОН)-группой или  $F^-$ , однако содержание этих компонентов в минерале не определялось, из-за чего трудно судить о реальной причине дефицита Cl в этом анализе.

Таким образом, фтор- или гидроксилсодержащие аналоги ванадинита пока достоверно в природе не известны, в отличие от синтетических систем: соединения типа  $Pb_5(VO_4)_3X$  (где  $X = F, Cl, Br, I, OH, O$ ) синтезировались неоднократно в различных условиях. Отметим, что F- или (ОН)-доминантные минералы надгруппы апатита с видообразующим свинцом [фторфосфогедифан (Kampf, Housley, 2011), гидроксилгедифан (Biagioni et al., 2019), гидроксилпироморфит (Botto et al., 1997; Olds et al., 2021) и фторпироморфит (Kasatkin et al., 2023)] вообще очень редки в природе, в отличие от их Cl-аналогов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На обширном, статистически представительном материале нами получены и сопоставлены инфракрасные спектры как «чистых», практически отвечающих по составу конечным членам ванадинита, пироморфита и миметизита, так и P- и As-содержащих разновидностей ванадинита. Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектрах минералов, близких по составу к конечным членам ( $cm^{-1}$ ): 740, 805, 835 (плечо) для ванадинита; 420, 787, 805, 816 для миметизита; 542, 572, 926, 968, 1000, 1028 для пироморфита (волновые числа определены с точностью  $\pm 2 cm^{-1}$ ).

ИК-спектроскопия является весьма информативным методом для полуколичественного определения содержаний фосфора и мышьяка в ванадините: в частности, при низких содержаниях P в минерале по чувствительности этот метод сопоставим с электронно-зондовым анализом (ЭДС) и заметно превосходит возможности рутинного рентгенографического анализа. По положению полос валентных и деформационных колебаний P—O в тетраэдрах ( $PO_4$ ) в ИК-спектре можно надежно и экспрессно отличить фосфорсодержащий ванадинит (в котором  $P^{5+}$  изоморфно замещает  $V^{5+}$ ) от механической смеси (сростков) ванадинита с пироморфитом, не прибегая к их изучению под электронным микроскопом или к методам рентгенографии.

Поскольку полосы валентных колебаний V—O и As—O в тетраэдрах почти полностью перекрываются, то о присутствии примесного As в ванадините можно судить, по сути, только по полосе деформационных колебаний O—As—O при  $\sim 420 cm^{-1}$ . При высокой концентрации мышьяка в ванадините также меняется относительная интенсивность пиков в дублете валентных колебаний V—O в тетраэдрах ( $VO_4$ ): полоса при  $805 cm^{-1}$  становится заметно интенсивнее полосы при  $740 cm^{-1}$  (в результате наложения полос валентных колебаний As—O на полосы V—O). В спектрах богатого мышьяком ванадинита дополнительно появляется плечо при  $787 cm^{-1}$ , отвечающее частоте  $\nu_31$  в триplete валентных колебаний As—O.

С увеличением степени замещения ванадия фосфором постепенно сближаются компоненты  $\nu_31$  и  $\nu_32$  дублета валентных колебаний V—O и компоненты  $\nu_31$ ,  $\nu_32$  и  $\nu_33$  триплета валентных колебаний P—O. Предположительно, это связано с выравниванием длин связей V—O и P—O в тетраэдре  $[(V,P)O_4]$  и повышением его симметрии. Однако надо заметить, что вопрос влияния изоморфных замещений между

$T$ -компонентами на относительную длину разных связей  $T-O$  и симметрию соответствующих тетраэдров требует дальнейшего изучения.

Ни в одном из полученных спектров ванадинита не наблюдалось полос колебаний, относящихся к группам  $(OH)^-$ ,  $(CO_3)^{2-}$ ,  $H_2O$  или иным группировкам с частотами колебаний выше  $1100\text{ см}^{-1}$ . Вероятно, для определения низких (следовых) концентраций  $(OH)^-$  и  $H_2O$  в ванадините, необходимо использовать ИК-микроскопию и изучать тонкие пластинки из его кристаллов на просвет, как это делается для номинально безводных минералов.

Благодарности. Авторы благодарят С.В. Кривовичева и Н.В. Чуканова за ценные замечания и обсуждение материала статьи. Работа выполнена по госбюджетной теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» (№ госрегистрации 121061600049-4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Наука, 1976. 199 с.

*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.

*Карпов А.О., Агаханов А.А., Пеков И.В.* Изоморфизм в ванадините. 1. Вариации химического состава и твердые растворы // ЗРМО. 2024. Т. 153. № 5. С. 127–155.

*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.

*Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 111 с.

*Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

*Пеков И.В., Чуканов Н.В., Елецкая О.В., Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П.* Беловит-(Се): новые данные, уточненная формула и соотношения с другими минералами группы апатита // ЗВМО. 1995. Т. 124. № 2. С. 98–110.

*Платонов А.Н., Тарашан А.Н., Поваренных А.С., Захарова Г.М.* Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. I. Спектры оптического поглощения природных ортованадатов // Конституция и свойства минералов. 1971. Т. 5. С. 92–100.

*Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Издательство Московского университета, 1976. 175 с.

*Поваренных А.С., Геворкьян С.В.* Особенности инфракрасных спектров ванадатов // Минералогический сборник Львовского университета. 1970. Т. 24. № 3. С. 254–260.

Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Д. Кендалла. М.: Мир, 1970. 376 с.

*Силаев В.И., Проскурин В.Ф., Голубева И.И., Ремизов Д.Н., Филиппов В.Н., Лютоев В.П., Симакова 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.

*Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 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.

## Isomorphism in Vanadinite. 2. IR Spectroscopic Investigation

A. O. Karpov<sup>1,2,\*</sup>, A.A. Agakhanov<sup>2</sup>, M. F. Viganina<sup>1</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

A collection of 120 vanadinite, pyromorphite and mimetite specimens was studied using IR spectroscopy. The features of IR spectra of phosphorus- and arsenic-bearing varieties of vanadinite are characterized in detail. It is shown that (1) the sensitivity of IR spectroscopy to the incorporation of small amounts of P in vanadinite ( $\geq 0.1$  wt. %  $P_2O_5$ ) is comparable to the sensitivity of electron microprobe analysis, and (2) phosphorus-bearing vanadinite can be reliably distinguished from intergrowths (mechanical mixture) of vanadinite and pyromorphite by P–O vibration bands position in the IR spectrum. The cause of shift of the V–O and P–O bands, including the convergence of individual components in them, in IR spectra of phosphorus-bearing vanadinite is discussed. None of the studied vanadinite specimens contain  $(OH)^-$ ,  $(CO_3)^{2-}$ , or  $H_2O$  groups.

**Keywords:** vanadinite, pyromorphite, mimetite, apatite group, vanadate, infrared spectroscopy, isomorphism

## REFERENCES

- Adler H.H. Infrared spectra of phosphate minerals: splitting and frequency shifts associated with substitution of  $PO_4^{3-}$  for  $AsO_4^{3-}$  in mimetite ( $Pb_3(AsO_4)_3Cl$ ). *Amer. Miner.* **1968**. Vol. 53. N 9–10. P. 1740–1744.
- Adler H.H. Infrared spectra of phosphate minerals: symmetry and substitutional effects in the pyromorphite series. *Amer. Miner.* **1964**. Vol. 49. N 7–8. P. 1002–1015.
- Applied infrared spectroscopy. Edited by D.N. Kendall. New York Reinhold publishing corporation. London: Chapman and Hall, **1966**. 560 p.
- Bajda T., Mozgawa W., Manecki M., Flis J. Vibrational spectroscopic study of mimetite–pyromorphite solid solutions. *Polyhedron*. **2011**. Vol. 30. N 15. P. 2479–2485.
- Bartholomäi G., Klee W.E. The vibrational spectra of pyromorphite, vanadinite and mimetite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. **1978**. Vol. 34. N 7–8. P. 831–843.
- Bhatnagar V.M. The mineral lead apatites. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1968**. Vol. 91. N 5. P. 479–486.
- Biagioni C., Hälenius U., Pasero M., Karlsson A., Bosi F. Hydroxylhedyphane,  $Ca_2Pb_3(AsO_4)_3(OH)$ , a new member of the apatite supergroup from Långban, Sweden. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 1015–1024.
- Boechat C.B., Eon J.-G., Rossi A.M., de Castro Perezd C.A., da Silva San Gile R.A. Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**. Vol. 2. P. 4225–4230.
- Boldyrev A.I. Infrared spectra of minerals. Moscow: Nauka, **1976**. 199 p. (in Russian).
- Botto I.L., Barone V.L., Castiglioni J.L., Schalamuk I.B. Characterization of a natural substituted pyromorphite. *J. Mat. Sci.* **1997**. Vol. 32. P. 6549–6553.
- 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 (in Spanish).
- 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.
- 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).
- Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N. Study on isomorphism and phase diagram in system  $Pb_3(PO_4)_3Cl$ – $Pb_3(VO_4)_3Cl$ . *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. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. **2008**. N 3. P. 65–68 (in Russian).
- Chukanov N.V.* Infrared Spectra of Mineral Species. Extended Library. Volume 1. Dordrecht: Springer Verlag, **2014**. 1726 p.
- Collie N.* On some Leadhills minerals. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. **1889**. Vol. 55. P. 91–96.
- Cross A.D.* An introduction to practical infra-red spectroscopy. London: Butterworths scientific publications, **1960**. 80 p.
- Dai Y., Hughes J.M.* Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. N 2. P. 189–192.
- 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 Diss.* Leipzig: Universität Leipzig, **1913**. 54 p. (in German).
- Green D.I., Tindle A.G.* Lead-bearing apatite-super group minerals from Leadhills-Wanlockhead, Southern Scotland. *J. Russell Soc.* **2022**. Vol. 25. P. 80–88.
- Galera-Gómez P.A., Sanz-Pinilla S., Otero-Aenlle E., González-Díaz P.F.* Infrared spectra of arsenate and vanadate strontium apatites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. **1982**. Vol. 38. N 2. P. 253–259.
- Guillemin C., Prouvost J., Wintemberger M.* Sur les variétés fibreuses de miméte (prixite) et de vanadinite. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1955**. Vol. 78. N 4–6. P. 301–306.
- Higes-Rolando F.J., Andres-Verges M., González-Díaz P.F.* Infrared spectra of heterocationic and heteroanionic apatites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. **1982**. Vol. 38 N 2. P. 197–203.
- Janicka U., Bajda T., Topolska J., Manecki M.* Spectroscopic study of mimetite—vanadinite solid solution series – preliminary results. *Geophys. Res. Abs.* **2014**. Vol. 16. Paper EGU2014-5193-2.
- Kampf A.R., Housley R.M.* Fluorophosphohedyphane,  $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , the first apatite supergroup mineral with essential Pb and F. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. N 2–3. P. 423–429.
- Karbiivskyy V.L., Shpak A.P., Kurgan N.A., Vishnyak V.V., Dimitriev O.P., Kasiyanenko V.H.* Investigation of vibration anharmonicity in the crystal lattice of the mixed composition apatites. *Functional materials*. **2011**. Vol.18. N 2. P. 195–199.
- Karbiivskyy V., Kurgan N., Huntush M., Romansky A., Karbiivska L., Zaika V.* Spectral and quantum mechanical investigation of calcium apatites isomorphically substituted in the anionic sublattice. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **2023**. Vol. 264. Paper 147316.
- Karpov A.O., Agakhanov A.A., Pekov I.V.* Isomorphism in vanadinite. 1. Chemical variation and solid solutions. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2024**. Vol. 153. P. 127–155 (in Russian).
- 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.* Fluoropyromorphite,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , a new apatite-group mineral from Sukhovyaz Mountain, Southern Urals, and Tolbachik volcano, Kamchatka. *J. Geosci.* **2023**. Vol. 68. P. 81–93.
- Knyazev A.V., Bulanov E.N., Lapshin A.N.* Synthesis, spectroscopic study and factor group analysis of divalent cation chloride-trisvanadates  $\text{M}_5^{\text{II}}(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ). *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. **2012**. N 3. P. 87–91 (in Russian).
- Kwaśniak-Kominek M., Matusik J., Bajda T., Manecki M., Rakovan J., Marchlewski T., Szala B.* Fourier transform infrared spectroscopic study of hydroxylpyromorphite  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – hydroxylmimetite  $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$  solid solution series. *Polyhedron*. **2015**. Vol. 99. P. 103–111.
- Levitt S.R., Condrate R.A.* The vibrational spectra of lead apatites. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. N 9–10. P. 1562–1575.
- Liu Y., Dai L., Lai X., Zhu F., Zhang D., Hu Y., Tkachev S., Chen B.* Phase transitions in natural vanadinite at high pressures. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. N 11. Paper 1217.
- Livingstone A.* An apatite high in lead from Wanlockhead, Strathclyde Region, Scotland. *Miner. Mag.* **1994**. Vol. 58. N 390. P. 159–163.
- Masaoka M., Kyono A.* Single crystal growth of lead vanado-chlorapatite  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  using CsCl flux method. *Mat. Lett.* **2006**. Vol. 60. P. 3922–3926.
- Nakamoto A., Urasima Y., Sugiura S., Nakano H., Yachi T.* Pyromorphite—mimetite minerals from the Otaru-Matsukura barite mine in Hokkaido, Japan. *Miner. J.* **1969**. Vol. 6. N 1–2. P. 85–101.

*Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4<sup>th</sup> edition. A Wiley-interscience publication. New York: John Wiley and sons publishing, **1986**. 484 p.

*Olds T.A., Kampf A.R., Rakovan J.F., Burns P.C., Mills O.P., Laughlin-Yurs C.* Hydroxylpyromorphite, a mineral important to lead remediation: Modern description and characterization. *Amer. Miner.*: **2021**. Vol. 106. N 6. P. 922–929.

*Ondrejka M., Bačík P., Putiš M., Uher P., Mikuš T., Luptáková J., Ferenc Š., Smirnov A.* Carbonate-bearing phosphohedyphane – “Hydroxylphosphohedyphane” and cerussite: Supergene products of galena alteration in Permian aplite (Western Carpathians, Slovakia). *Canad. Miner.* **2020**. Vol. 58. N 3. P. 347–365.

*Pekov I.V., Chukanov N.V., Yeletskaia O.V., Khomyakov A.P., Men'shikov Yu.P.* Belovite-(Ce): new data, refined formula and relationship with other apatite-group minerals. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1995**. Vol. 124. N 2. P. 98–110 (in Russian).

*Platonov A.N., Tarashchan A.N., Povarennykh A.S., Zakharova G.M.* Optical spectroscopy of vanadium in natural minerals. I. Optical absorption spectra of natural orthovanadates. *Konstitutsiya i svoystv mineralov*. **1971**. Vol. 5. P. 92–100 (in Russian).

*Plyusnina I.I.* Infrared spectra of minerals. Moscow: Moscow University Publishing, **1976**. 199 p. (in Russian).

*Povarennykh A.S., Gevork'yan S.V.* The peculiarities of the infrared spectra of vanadates. *Miner. Misc. Lvov Univ.* **1970**. Vol. 24. N 3. P. 254–260 (in Russian).

*Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective ionic radii on oxides and fluorides. *Acta Cryst. Section B*. **1969**. Vol. 25. P. 925–946.

*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).

*Smith A.L.* Applied infrared spectroscopy. Fundamentals, techniques, and analytical problem-solving. A Wiley-interscience publication. New York: John Wiley and sons, **1979**. 322 p.

*Solecka U., Bajda T., Topolska J., Manecki M.* Structural and vibrational behaviour of pyromorphite–vanadinite solid solution series. *Geology, geophysics and environment*. **2015**. Vol. 41. N 1. P. 135–136.

*Solecka U., Bajda T., Topolska J., Zelek-Pogudz S., Manecki M.* Raman and Fourier transform infrared spectroscopic study of pyromorphite–vanadinite solid solutions. *Spectr. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **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. *Spectr. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2018**. Vol. 188. P. 488–494.

*Trotter J., Barnes W.H.* The structure of vanadinite. *Canad. Miner.* **1958**. Vol. 6. N 2. P. 161–173.

*von Rahden H.V.R., Dicks L.W.R.* Descloizite, motttramite, and vanadinite from South West Africa: an infrared and X-ray study. *Amer. Miner.* **1967**. Vol. 52. N 7–8. P. 1067–1076.

*White T., Ferraris C., Kim J., Madhavi S.* Apatite – an adaptive framework structure. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 307–401.