САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ

УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шевелева Резеда Марсовна

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МОЛИБДАТОВ, АРСЕНАТОВ И ФОСФАТОВ МЕДИ

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
А.А. Золотарев

Санкт-Петербург
2023

Оглавление

Введение **4**

Глава 1. Литературный обзор **12**

1.1. Кристаллохимия соединений меди с молибденом, мышьяком и фосфором 12

1.2. Применение соединений меди, молибдатов, арсенатов и фосфатов в промышленности 19

1.3. Описание изоморфного ряда кипушит-филипсбергит 20

1.4. Описание линдгренита, ссеничита и купромолибдита 22

1.5. Описание полиморфного ряда состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: люджибаита, псевдомалахита, рейхенбахита 25

1.6. Описание полиморфных модификаций состава $Cu_3(AsO_4)_2$: ламмерита, параламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III 27

1.7. Описание эвхроита и его кристаллической структуры 29

1.8. Описание изоморфного ряда оливенит-либетенит 31

1.9. Высокотемпературное поведение оливенита, либетенита и брадачекита 33

1.10. Кристаллохимия тримолибдатов 35

Глава 2. Экспериментальная часть **36**

2.1. Гидротермальный синтез 36

2.2. Методика исследования 38

Глава 3. Голдхиллит, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, новый арсенатный член изоморфного ряда голдхиллит-филипсбергит-кипушит **41**

3.1. Минералогическое описание и результаты исследования голдхиллита 41

3.2. Сравнение голдхиллита с филипсбергитом и кипушитом 54

Глава 4. Высокотемпературные фазовые переходы минералов и соединений меди с молибденом, мышьяком и фосфором **58**

4.1. Преобразование линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ и ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ в купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$ 59

4.2. Термическое поведение соединения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ 63

4.3. Преобразование по цепочке эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3H_2O \rightarrow$ оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH) \rightarrow$ козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2 \rightarrow$ эриклаксманит $Cu_4O(AsO_4)_2$ 66

4.4. Стабильность ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III в интервале температур от 25 до 900 °C 70

4.5. Преобразование либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$; а также смеси полиморфов $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита 73

4.6. Эксперименты с прокаливанием *ex situ*: корнубит и корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ и $Cu_5O_2(PO_4)_2$ 76
4.7. Сравнение кристаллических структур полученных в ходе высокотемпературных экспериментов фосфатов меди и природных арсенатов меди 79
4.8. Обобщение результатов исследования высокотемпературного фазового преобразования арсенатов, фосфатов и молибдатов меди 82
Глава 5. Анизотропия теплового расширения ряда молибдатов и арсенатов меди 85
5.1. Анизотропия теплового расширения линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ и купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$ 85
5.2. Анизотропия теплового расширения соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ 94
5.3. Анизотропия теплового расширения эвхроита $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ 102
5.4. Анизотропия теплового расширения ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III 112
5.5. Обобщение результатов исследования термического расширения молибдатов и арсенатов меди 120
Основные результаты 123
Список литературы 125
Приложение А 140
Приложение Б 156

Введение

Актуальность темы исследования

Данная работа посвящена кристаллохимическому исследованию синтетических и природных арсенатов, фосфатов и молибдатов меди, в том числе разработке методов получения аналогов минералов в лабораторных условиях, характеристике высокотемпературных фазовых преобразований, изучению кристаллических структур, анизотропии и динамики термического расширения/сжатия данных соединений.

Интерес исследователей к медным соединениям обусловлен как уникальными свойствами электронной оболочки катионов меди, так и широким распространением, видовым и структурным разнообразием медных минералов в природе. С точки зрения материаловедения медные минералы наиболее привлекательны своими магнитными свойствами. Кроме того, соединения с медью находят широкое применение в металлургии, электротехнике, химической промышленности, материаловедении и фармацевтике.

Так, разработка схем синтеза аналогов минералов меди, с одной стороны, важна для проведения дальнейших аналитических исследований данного вещества, а с другой, может быть полезна для использования в разных сферах промышленности. Кроме того, получение аналогов минералов в лабораторных условиях позволяет реконструировать условия минералообразования.

Установление новых минералов отражается на систематике, классификации и номенклатуре минералов. Изучение кристаллических структур и процессов изоморфизма позволяет определить принципы вхождения и фиксирования химических элементов в определенных структурных типах, что особенно важно для токсичных соединений, в частности, арсенатов меди.

Одним из важнейших факторов генезиса и устойчивости медных минералов в условиях давлений, близких к атмосферному, является температура: минералы меди, содержащие гидроксогруппы и/или молекулы воды, характерны для зон окисления медно-полиметаллических руд, а безводные арсенаты, фосфаты и молибдаты меди распространены в условиях повышенных температур – среди фумарольных эксгаляций (Angus and Davis, 1976; Ndoro and Witika, 2017; Pekov et al., 2018a,b; Balassone et al., 2019). Лабораторное исследование арсенатов, фосфатов и молибдатов меди в широком интервале температур позволяет проследить фазовую эволюцию минералов при нагревании и конкретизировать условия образования и стабильности отдельных минеральных видов. Кроме того, высокотемпературные исследования позволяют предсказать возможность обнаружения ряда минеральных видов, в данный момент известных только в качестве неорганических соединений, среди эксгаляций фумарол окислительного типа.

Наиболее устойчивые и распространенные двухвалентные катионы меди подвержены эффекту Яна-Теллера, вследствие воздействия которого происходит понижение симметрии

координационной геометрии иона (Burns and Hawthorne, 1995a; Burns and Hawthorne, 1996). Понижение симметрии координационной геометрии медных катионов влияет и на анизотропию теплового расширения кристаллических структур с медными катионами. Благодаря тесной взаимосвязи структурных и магнитных особенностей (Kugel' and Khomskiĭ, 1982; Nagaev, 1997), изучение характера тепловой анизотропии в дальнейшем может быть полезно и при исследовании магнитных свойств соединений с медью. Кроме того, полученные данные о тепловых деформациях могут быть полезны для исследований в области дизайна материалов ввиду эквивалентности термических и химических деформаций, связанных с изменением размера катиона.

Таким образом, актуальность данной работы обусловлена востребованностью в области геологии и материаловедения результатов исследования кристаллохимических особенностей, методов получения, термического преобразования и анизотропии теплового расширения арсенатов, фосфатов и молибдатов меди.

Цель работы

Целью данной работы являлось детальное кристаллохимическое исследование ряда синтетических и природных арсенатов, фосфатов и молибдатов меди в широком интервале температур. В том числе изучение структурных особенностей минералов группы кипушита; исследование высокотемпературных фазовых преобразований некоторых соединений, а также характера теплового расширения с последующим выявлением структурных фрагментов, наиболее и наименее подверженных деформациям под воздействием повышенных температур.

Задачи исследования

Для выполнения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследование кристаллической структры, химического состава, колебательного спектра арсенатных минералов группы кипушита;
2. Гидротермальный синтез арсенатов, фосфатов и молибдатов меди при температуре 180-220 °C, в том числе синтез аналогов минералов;
3. Идентификация фазового состава полученных соединений, их кристаллохимическая характеристика;
4. Исследование фазовых преобразований ряда арсенатов, фосфатов и молибдатов меди в условиях повышенных температур *in situ* и *ex situ*;
5. Уточнение параметров элементарной ячейки исследуемых фаз в широком интервале температур, расчет коэффициентов тензора теплового расширения (КТР), выявление связи анизотропии теплового расширения с кристаллическим строением соединений.

Объекты исследования

В качестве материалов для исследования были использованы как природные, так и синтетические образцы. Большинство минералов были предоставлены Минералогическим Музеем им. Ферсмана (место отбора; № в каталоге музея): образцы голдхиллита $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Голд Хилл, штат Юта, США; № 88338), эвхроита $Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3H_2O$ (Бутрахта, республика Хакасия, Россия; № st7164), ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (Инка-де-Оро; провинция Атакама, Чили; № 88100), корнубита $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Тарор, Зеравшанский хребет, Таджикистан; № 87396), корнваллита $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (графство Корнуолл, Великобритания; № st7168), клиноклаза $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ (графство Корнуолл, Великобритания; № st7162) и корнетита $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ (Бвана-М`Кубва, Замбия; № 52460). Кроме того, образцы голдхиллита и филипсбергита $Cu_5Zn[(As,P)O_4]_2(OH)_6 \cdot H_2O$, отобранные в рудных отвалах рядом с г. Медзянка (Купферберг, Судеты, Польша), были предоставлены проф. Ю. Цисельчук. Методом гидротермального синтеза были получены следующие объекты исследования: синтетические аналоги линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$, ламмерита $Cu_3(AsO_4)_2$, либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$, смесь синтетических аналогов люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита, являющихся полиморфами состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, а также соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III и $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$.

Методы исследования

Синтетические соединения, исследованные в работе, были получены методом гидротермального синтеза. Для определения химического состава использовался метод электронно-зондового микроанализа, для ряда образцов наличие гидроксильных групп, молекул воды и анионных группировок определялось с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Фазовый анализ выполнялся методом порошковой рентгеновской дифракции. Монокристальный рентгеноструктурный анализ (в том числе при разных температурах) использовался для уточнения кристаллических структур и анализа анизотропии теплового расширения и динамики кристаллической решетки с повышением температуры. Кроме того, высокотемпературные исследования для ряда образцов проводились методами порошковой терморентгенографии *in situ* и синхронного термического анализа, включающего термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Для исследования высокотемпературного преобразования образцов, количество которых не позволяло проведение порошковой терморентгенографии *in situ*, был использован метод прокаливания *ex situ*, идентификация фаз до и после прокаливания проводилась рентгеновской дифракцией методом Гандольфи. Гидротермальный синтез и прокаливание образцов проводилось с использованием сушильного шкафа и муфельной печи

лаборатории кафедры кристаллографии ИНоЗ СПбГУ, рентгено-дифракционные методы, в том числе в широком интервале температур, а также ИК-спектроскопические исследования и синхронный термический анализ были выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования», КРС-спектроскопия и электронный микроанализ были проведены в ресурсном центре СпбГУ «Геомодель».

Научная новизна

Полученные в ходе выполнения работы научные результаты являются новыми и вносят существенный вклад в развитие кристаллохимии соединений меди с тетраэдрическими анионами. Так, изучение упорядочения мышьяка и фосфора в кристаллической структуре минералов изоморфного ряда филипсбергит – кипушит с общей формулой $Cu_5Zn(TO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$ (T = As, P) привело к пересмотру классификации данных минералов: переутверждению филисбергита в качестве промежуточного члена ряда с соотношением P:As ~ 1:1 и идеальной формулой $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6\cdot H_2O$, и установлению нового арсенатного минерала, голдхиллита $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$. При этом в структуре филипсбергита, было отмечено упорядоченное распределение P и As по симметрично независимым тетраэдрическим позициям $T1$ и $T2$, а в случае голдхиллита – избирательное замещение P только одной арсенатной позиции, $T1$.

В ходе исследования получены данные о динамике кристаллической решетки с ростом температуры соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$, линдгренита, ссеничита, купромолибдита, эвхроита, ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III. По данным порошковой терморентгенографии для каждого соединения рассчитаны параметры элементарной ячейки при разных температурах, уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры, коэффициенты тензора термического расширения (КТР, α_a, α_b, α_c, α_v) и соотношение $\alpha_{max}/\alpha_{min}$, характеризующее анизотропию теплового расширения. Показано, что характер анизотропии теплового расширения кристаллической решетки линдгренита, ссеничита, купромолибдита, эвхроита и ламмерита определяется расположением в трехмерной структуре длинных (> 2 Å) и коротких (<2 Å) связей <Cu–O>, в то время как термическая анизотропия соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ и частично дегидратированной модификации эвхроита в большей степени определяется шарнирными и угловыми деформациями внутри медных полиэдров и между ними. Для кристаллической структуры частично дегидратированной модификации эвхроита зафиксировано преобразование координационного окружения атома меди в одной из позиций из октаэдрического в тетрагонально-пирамидальное в результате дегидратации.

По данным терморентгенографии были установлены температурные интервалы устойчивости ряда арсенатов, фосфатов и молибдатов меди и выявлена закономерность

высокотемпературного преобразования молибдатов и арсенатов меди с гидроксогруппами в аналоги фумарольных минералов с дополнительными анионами кислорода. В результате прогревания фосфатов меди с гидроксогруппами были получены безводные фосфаты меди, структурно аналогичные фумарольным арсенатам, один из которых – антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ – только недавно был установлен в природе среди вулканических эксгаляций (Siidra et al., 2022).

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты расширяют представления о границах температурной устойчивости, фазовых переходах и взаимосвязи различных арсенатов, фосфатов и молибдатов меди, что важно и для понимания процессов генезиса минералов, техногенного преобразования и синтеза соединений подобного состава в условиях повышенных температур и близкого к атмосферному давления. Так, изучение условий кристаллизации и особенностей кристаллической структуры безводных фосфатов меди, подобных фумарольным арсенатам и ранее не установленных в качестве минералов, позволяет предсказать возможность нахождения их аналогов в природе, в обстановках, обогащенных фосфором и близких к фумарольным. Высокотемпературные исследования позволяют прогнозировать возможность использования изученных соединений или структурно и химически подобных им в условиях повышенных температур в качестве антикоррозийного покрытия, в электротехнической аппаратуре или в иных промышленных целях. Исследование динамики теплового расширения кристаллических структур изучаемых соединений может быть эквивалентно изменениям структуры в результате изоморфного замещения элементов данных соединений. Изучение изоморфизма минералов и установление новых минеральных видов имеют значение в минералогии и геологии с точки зрения классификации минералов и связи геологических обстановок с условиями минералообразования.

Результаты проведённых исследований могут быть использованы в лекционных курсах «Высокотемпературная кристаллохимия», «Кристаллохимия». Результаты уточнения кристаллических структур филипсбергита, голдхиллита, ссеничита, эвхроита, ламмерита и соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ (сингония, пространственная группа, параметры элементарных ячеек, координаты атомов) включены или будут включены в базу данных кристаллических структур неорганических соединений Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Полученные материалы пополнили базы данных по минералогии.

Защищаемые положения

1. Новый минерал голдхиллит является крайним арсенатным членом изоморфной серии голдхиллит $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$ – филипсбергит $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6\cdot H_2O$ – кипушит $Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$. В структуре голдхиллита и филипсбергита фосфор и мышьяк

упорядочены по разным тетраэдрическим позициям: P предпочтительнее заселяет позицию *T*1 тетраэдрического слоя апофиллитовой топологии (слой Б-типа); в то время как As тяготеет к позиции *T*2, располагающейся в октаэдрической «пустоте» и связывающей два соседних медно-октаэдрических слоя А-типа.

2. Молибдаты, арсенаты и фосфаты меди с гидроксогруппами при нагревании преобразуются в аналоги минералов с дополнительными кислородными анионами, характерные для фумарольных высокотемпературных ассоциаций: (1) линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ и ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ в купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$; (2) оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ в козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$ с последующим переходом в эриклаксманит $Cu_4O(AsO_4)_2$; (3) корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, корнубит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ и клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ в поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$; (4) корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ в антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$; (5) либетенит $Cu_2(PO_4)(OH)$ и смесь полиморфных модификаций $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита) - в антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и фосфатный аналог эриклаксманита $Cu_4O(PO_4)_2$.

3. В кристаллических структурах линдгренита, ссеничита, купромолибдита, эвхроита и ламмерита анизотропия теплового расширения определяется взаимным расположением длинных (>2 Å) и коротких (<2Å) связей <Cu–O> вследствие эффекта Яна-Теллера. В кристаллических структурах соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ и частично дегидратированной модификации эвхроита анизотропия теплового расширения определяется, в основном, изменением межатомных углов O–Cu–O внутри полиэдра CuO_n, а также межполиэдрических углов *Me*–O–Cu (*Me* = As, Mo, Cu). При этом для всех перечисленных соединений арсенатные и молибдатные тетраэдры, а также тримолибдатные блоки являются относительно жесткими структурными единицами.

Аппробация работы

По теме диссертации опубликовано четыре статьи в реферируемых научных журналах из списка ВАК, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus и тезисы по 12 научным докладам. Результаты работы были представлены на следующих конференциях:

- Международная научная конференция «Федоровская сессия -2016», г. Санкт-Петербург, Россия, 2016;

- XXIII Всероссийская научная молодежная конференция «Уральская минералогическая школа - 2017», посвященная 120-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина, г. Екатеринбург, Россия, 2017;

- Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО», г. Санкт-Петербург, Россия, 2017;

- XVI Молодежная научная конференция студенческого научного общества «Современные исследования в геологии», г. Санкт-Петербург, Россия, 2018;

- IX Национальная кристаллохимическая конференция, г. Суздаль, Россия, 2018;

- 9th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy, г. Прага, Чешская Республика, 2019;

- IV Конференция и Школа для молодых ученых Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-4)», г. Санкт-Петербург, Россия, 2020;

- XII Международная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES-2020), г. Петропавловск-Камчатский, Россия, 2020 (тезисы);

- Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии – 2021», г. Иркутск, Россия, 2021 г;

- X Национальная кристаллохимическая конференция, Приэльбрусье, Россия, 2021;

- XII Международная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES-2022), г. Петропавловск-Камчатский, Россия, 2022.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения в виде основных результатов, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 159 страниц, в том числе 52 рисунка, 28 таблиц в основном тексте, 23 таблицы в приложениях и список литературы из 191 наименования. В главе 1 представлен общий минералогический литературный обзор природных молибдатов, арсенатов и фосфатов меди, кратко описано их применение в промышленности, а также дана характеристика основных объектов исследования и анализ ранее исследованных термических деформаций для арсенатов (оливенита и брадачекита) и фосфатов (либетенита) меди. Глава 2 посвящена подробному описанию гидротермального синтеза и методов исследования, использованных в работе. В Главе 3 приводятся описание и кристаллохимическая характеристика нового минерала голдхиллита, а также сравнительный анализ голдхиллита, филипсбергита и кипушита. В Главе 4 обсуждаются устойчивость и фазовые преобразования арсенатов, фосфатов и молибдатов меди, связанные с повышением температуры; а также приводятся основные результаты по идентификации данных образцов. Глава 5 посвящена результатам исследования анизотропии термического расширения арсенатов и молибдатов меди; в данной главе приводятся коэффициенты термического расширения и уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, анализируется связь термической анизотропии с особенностями кристаллического строения рассматриваемых соединений.

Благодарности

Диссертация выполнена на кафедре кристаллографии Института Наук о Земле СПбГУ под руководством доктора геол.-мин. наук, заведующего кафедрой кристаллографии профессора Андрея Анатольевича Золотарёва, которому автор выражает глубокую благодарность за плодотворное руководство, моральную поддержку, консультации по любым вопросам и всестороннюю помощь в исследованиях и обработке результатов. Искреннюю признательность автор выражает и зав. лабораторией минералогии ИВиС ДВО РАН, старшему научному сотруднику, кандидату геол.-мин. наук Елене Сергеевне Житовой за неоценимый вклад в развитие автора как специалиста, за многолетнее наставничество и помощь в интерпретации результатов. Автор благодарен профессору кафедры кристаллографии и генеральному директору ФИЦ КНЦ РАН, академику РАН Сергею Владимировичу Кривовичеву за привлечение к работе над минералами и синтетическими соединениями меди и ценные консультации на протяжении всего периода работы. Работа по утверждению голдхиллита и переутверждению филипсбергита была бы невозможной без участия иностранных коллег Антони Кампфа и Геральда Гайстера, а также соавторов соответствующей публикации. Автор благодарен проф. Ю. Цисельчук за сотрудничество и предоставление ряда образцов голдхиллита и филипсбергита. Особую благодарность автор выражает Марии Георгиевне Кржижановской, Наталье Владимировне Платоновой, Дарье Валерьевне Спиридоновой, Владимиру Владимировичу Шиловских, Наталье Сергеевне Власенко, Владимиру Николаевичу Бочарову и другим сотрудникам ресурсных центров «Рентгенодифракционные Методы Исследования» и «Геомодель», а также сотрудникам кафедры кристаллографии СПбГУ за постоянную помощь как в экспериментальной работе, так и при интерпретации результатов.Автор глубоко благодарна своему мужу, Шевелеву Виктору Олеговичу, маме, Исмагиловой Мадине Азатовне, сестре, Савиной Фаниде Марсовне, другу и коллеге Гинга Виктории Александровне, а также остальным родным и друзьям за безусловную поддержку и всестороннюю помощь. На разных этапах работы финансовая поддержка исследований осуществлялась в рамках проектов РНФ № 14-17-00071, РФФИ № 20-35-90007, а также гранта Президента РФ НШ-1462.2022.1.5. Образцы ссеничита, эвхроита, голдхиллита, корнубита, корнваллита, клиноклаза и корнетита были предоставлены минералогическим Музеем им. Ферсмана, сотрудников которого, в частности, Дмитрия Ильича Белаковского, мы благодарим за помощь.

Глава 1

Литературный обзор

1.1. Кристаллохимия соединений меди с молибденом, мышьяком и фосфором

Медь является одним из самых распространенных элементов в природе, содержание меди в континентальной коре колеблется от $26 \cdot 10^{-4}$ % (ppm) до $28 \cdot 10^{-4}$ % (Rudnick and Gao, 2003), в то время как содержание меди в океанической коре составляет до $44 \cdot 10^{-4}$ % (White and Klein, 2014). Медь – переходный металл, встречается как в самородном виде, так и в виде оксидов, гидроксидов, сульфидов, галогенидов, карбонатов, фосфатов, арсенатов, молибдатов, сульфатов и других соединений. Широкое разнообразие и обилие природных медных солей мышьяковой кислоты при примерно схожих средних содержаниях мышьяка и молибдена в земной коре ($1.7 \cdot 10^{-4}$ % и $1.1 \cdot 10^{-4}$ %, соответственно), и гораздо более высоком содержании фосфора ($930 \cdot 10^{-4}$ %) объясняется, вероятно, высокой концентрацией мышьяка в областях активного вулканизма (до 1 %), где происходит современное минералообразование (Виноградов, 1962).

Ю. Майзлан с соавторами (Majzlan et al., 2023a) предполагают, что в метастабильных структурах вторичных арсенатов энтальпии смешения имеют низкое значение, в результате чего такие минералы способны поглощать в свою структуру переменное количество фосфата, а разделение P-As носит существенно геохимический характер. При этом, мышьяк является компонентом первичных руд (например, в арсенопирите, энаргите или теннантите), тогда как фосфор встречается, в основном, только в виде акцессорного апатита или монацита во вмещающих породах. По этой причине зоны окисления рудных месторождений чаще содержат вторичные арсенаты, чем вторичные фосфаты (Majzlan et al., 2023a).

Таким образом, особенно широко в природе представлено разнообразие медных арсенатов. Согласно данным Международной Минералогической Ассоциации (ММА), на март 2023 года существует более 120 кислородных соединений с медью и мышьяком, среди которых встречаются арсениты (фридит, триппкеит) (Dunn and Rouse, 1985; Vom Rath, 1880), полиметаллические соединения (минералы группы обрадовичита и др.) (Kampf et al., 2012); но подавляющее большинство представлено арсенатами. Среди всех этих соединений установлено всего шесть минералов только с медью и мышьяком в качестве основных катионов: полиморфные модификации ламмерит и параламерит (ламмерит-β) $Cu_3(AsO_4)_2$ (Starova et al., 2011; Keller et al., 1981), поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ (Pekov et al., 2015), триппкеит $Cu^{2+}As^{3+}{}_2O_4$ (vom Rath, 1880, полиморфные модификации $Cu_4O(AsO_4)_2$ эриклаксманит и козыревскит (Pekov et al., 2014); и еще 17 арсенатов меди с OH-группами и молекулами H_2O без дополнительных катионов и анионов (Табл. 1). Стоит отметить, что проявления всех безводных арсенатов меди, кроме триппкеита, характерны для фумарол Второго шлакового конуса Северного Прорыва Большого Трещинного Толбачинского Извержения (СП БТТИ) (п-ов Камчатка, Россия). Среди

фумарольных минералов также был описан неназванный триклинный арсенат меди $Cu_3[(As,V)O_4]_2$), обогащенный ванадием (Pekov et al., 2020c). Триппкеит встречается в медных месторождениях (Zemann, 1951). Арсенаты меди с OH-группами и молекулами H_2O распространены в зонах окисления медных руд, обогащенных мышьяком.

Разнообразие в природе медных фосфатов, в отличии от арсенатов, не так обширно. На март 2023 года, согласно данным ММА, всего известно 46 минералов, содержащих медь и фосфор с кислородом. Большинство минералов при этом, помимо меди, содержит щелочные катионы и/или другие металлы (Zn, Al, Mn и др). Среди фосфатов меди без дополнительных анионов и катионов (кроме OH^- и O^{2-}) установлено всего 6 минералов (Табл. 1): корнетит, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ (Cesàro, 1912; Buttgenbach, 1916); либетенит, $Cu_2(PO_4)(OH)$ (Cordsen, 1978); а также полиморфные люджибаит, псевдомалахит и рейхенбахит $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (Piret and Deliens, 1988; Hausmann, 1813; Sieber et al., 1987) и антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Siidra et al., 2022). Среди них все содержащие OH-группы минералы характерны для зон окисления полиметаллических руд.

Интересно отметить, что безводные минералы меди с фосфатными группирами – антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Siidra et al., 2022), карлдитмарит $Cu_9O_4(PO_4)_2(SO_4)_2$ (Siidra et al., 2021a), мильковоит $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ (Siidra et al., 2021b) и паульгротит $Cu_9Fe^{3+}O_4(PO_4)_4Cl_3$ (Siidra et al., 2021c) – впервые были установлены только в 2021-2022 годах группой исследователей во главе с проф. О.Й. Сийдрой среди вулканических эксгаляций фумарол Второго шлакового конуса СП БТТИ, где также ранее проф. С.К. Филатовым с соавторами были описаны находки P-ламмерита $Cu_3[(P,As)O_4]_2$ (Филатов и др., 1984).

Структура мильковоита характеризуется упорядочением As и P по разным кристаллохимическим позициям (Siidra et al., 2021b), такая кристаллохимическая особенность среди природных арсенатов и фосфатов меди ранее была описана только для филипсбергита (Krivovichev et al., 2018) и епифановита (Yakovenchuk et al., 2017).

Согласно данным ММА, всего в настоящее время установлено всего 14 минералов с медью и молибденом. Из них три сложных сульфида, один молибдат-сульфат вергасовит $Cu_3O(MoO_4)(SO_4)$ (Bykova et al., 1998), один молибдат-арсенат молибдофорнасит, $CuPb_2(MoO_4)(AsO_4)(OH)$ (Medenbach et al., 1983), один молибдат с уранил-ионом делориит, $Cu_4(UO_2)Mo_2O_8(OH)_6$ (Sarp and Chiappero 1992) и три сложных комплексных минерала семейства гетерополимолибдатов с октаэдрической координацией молибдена и общей формулой $[M_2(H_2O)_nCu(H_2O)_6][Mo_8T_2Fe^{3+}{}_3O_{34}(OH)_3]$; где позицию *M* занимают Na (Na-Cu обрадовичит, Na-Cu мендоцавилит) и K (K-Cu и Na-Cu обрадовичит), *T* соответствует As в обрадовичитах и P в мендоцавилите, а *n* варьирует от 15 (Na-Cu мендоцавилит) до 17 (Na-Cu и K-Cu обрадовичиты) (Kampf et al., 2012). Молибдаты меди без дополнительных анионов и катионов (кроме OH^- и O^{2-}) представлены всего 5 минералами (Табл. 1): гуенит $Cu_4Mo_3O_{12}(OH)_2$ (Vignola et al., 2019),

полиморфные модификации $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ маркашерит и ссеничит (Yang et al., 2012; Francis et al., 1994), линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (Palache, 1935), купромолибдит $Cu_2O(MoO_4)_2$ (Zelenski et al., 2012). Минералы с OH- группами характерны для зон окисления медно-молибденовых руд, в то время как безводный купромолибдит с дополнительным кислородным анионом был впервые описан среди эксгаляций фумаролы Ядовитая Второго шлакового конуса СП БТТИ (Zelenski et al., 2012), как и изоморфный ему молибдат-сульфат вергасоваит (Bykova et al., 1998).

Подводя итог, можно резюмировать, что медные арсенаты, фосфаты и молибдаты с OH-группами и молекулами H_2O образуются в зонах окисления медно-полиметаллических руд и часто встречаются в ассоциации друг с другом, а также с такими минералами, как малахит, азурит, хризоколла, ярозит, халькопирит, сфалерит, кварц, мусковит, минералы группы миксита и др. (Jensen, 1993; Golley and Williams, 1995; Kokinos and Wise, 1993; Števko et al., 2011; Števko and Sejkora, 2016; Dunning and Cooper, 2005; Markl et al., 2019). В то же время большинство из перечисленных выше по тексту безводных минералов – купромолибдит, вергасоваит, антиповит, мильковоит, карлдитмарит, эриклаксманит, козыревскит, поповит, параламмерит – на данный момент являются минералами-эндемиками фумарол Второго шлакового конуса СП БТТИ. В ассоциации с этими минералами встречаются оксиды, оксид-хлориды, оксосульфаты, оксосульфат-хлориды, оксоарсенат-хлориды, оксованадаты и оксованадат-хлориды меди, железа, калия, натрия, магния: тенорит, ключевскит, камчатскит, копарсит, пономаревит, федотовит, староваит, ярошевскит, пунинит, минералы группы аллюодита, псевдолионсит и другие (Вергасова и Филатов, 2012; Pekov et al., 2020a).

Исследование минерального разнообразия фумарольной формации Второго шлакового конуса СП БТТИ оказалось чрезвычайно важным и продуктивным для систематики и кристаллохимии минералов меди. Второй шлаковый конус был сформирован в 1975-1976 году в результате Большого Трещинного Толбачинского Извержения, на его Северном Прорыве. В настоящее время на конусе действуют фумаролы окислительного типа, создающие уникальные условия минералогенезиса: высокие температуры (от 50 – 150 до 900 – 1000 °C) при низком давлении (~1 атм) в сочетании с богатой по элементному составу вулканической геохимией. Основным минералообразующим механизмом в таких обстановках являются газово-транспортные реакции, продуцирующие десублимацию и газовый метасоматоз (Pekov et al., 2020a; Набоко, Главатских, 1983; Меняйлов и др., 1980). Благодаря уникальным условиям минералообразования, фумаролы Второго конуса СП БТТИ характеризуются широким разнообразием минеральных видов (на момент написания настоящей работы описано 348 минеральных видов на всем Тобачинском вулканическом комплексе, из них 226 встречаются на Втором конусе СП БТТИ по данным Mindat.org), а по количеству новых минералов Толбачик является одним из мировых рекордсменов (на 2023 год на Толбачике открыто 142 новых

минерала, из них 108 открыто только на фумаролах Второго конуса СП БТТИ по данным Mindat.org). Неоценимый вклад в развитие представлений о фумарольной минерализации внесли научные группы под руководством профессоров С. И. Набоко, С.К. Филатова, И.В. Пекова и О.Й. Сийдры. Для обстановок окислительных фумарол характерны минералы с дополнительными кислородными анионами, или оксосоли (Вергасова и Филатов, 2012; Pekov et al., 2020a), исследование которых с точки зрения анионоцентрированного подхода кристаллохимии было предложено акад. С. В. Кривовичевым и проф. С. К. Филатовым (Кривовичев и Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013a). Так, большая часть безводных фумарольных арсенатов, фосфатов и молибдатов меди – купромолибдит, вергасоваит, антиповит, мильковоит, карлдитмарит, паульгротит, эриклаксманит, козыревскит, поповит, - также относятся к оксосолям благодаря дополнительным кислородным анионам в структуре.

Большинство минералов и синтетических соединений рассматриваемой группы имеют зеленую или синюю окраску, реже темно коричневую до черной. Блеск стеклянный до алмазного, кристаллы от полупрозрачных до просвечивающих в тонких пластинках. Медные молибдаты, арсенаты и фосфаты, как правило, хрупкие, твердость по шкале Мооса колеблется от 3 до 4,5; спайность преимущественно от средней до совершенной.

Медь является элементом I группы 4 периода, при этом катионы Cu^{2+} имеют электронную конфигурацию d^9s^1 с одним неспаренным электроном на d-орбитали предпоследнего энергетического уровня (M) элемента, вследствие чего являются ярким примером проявления эффекта Яна-Теллера второго рода (Jahn and Teller, 1937). Именно благодаря эффекту Яна-Теллера координационное окружение медного двухвалентного катиона является достаточно гибким и отличается от идеального октаэдра, что может быть причиной широкого структурного разнообразия медных минералов и синтетических соединений (Burns and Hawthorne, 1995a; Burns and Hawthorne, 1996). Так, «классический» искаженный медный октаэдр вытянут вдоль одного направления, имеет 4 короткие (< 2 Å) экваториальные и две длинные (> 2 Å) апикальные связи <Cu–O>. Кроме того, катионы меди могут располагаться в окружении приплюснутого (2 короткие апикальные и 4 длинные экваториальные связи <Cu–O>) или вытянутого ромбического (2 короткие, 2 средние и 2 длинные связи <Cu–O>) октаэдра (Burns and Hawthorne, 1995a). Помимо октаэдрической, соединения с медью также встречаются в квадратно-пирамидальной, квадратной или тригонально-бипирамидальной стехиометрической координации.

Молибден, мышьяк и фосфор занимают в кристаллической структуре тетраэдрические позиции. При этом, фосфор и мышьяк имеют схожее строение электронной оболочки и, соответственно, общие химические свойства, благодаря чему арсенаты и фосфаты относят к одному классу и часто представляют изоморфные арсенатно-фосфатные ряды. Пятивалентные мышьяк и фосфор образуют анионные группы $(AsO_4)^{3-}$ и $(PO_4)^{3-}$. Молибдаты относятся к классу

«молибдатов и вольфраматов», в их составе доминируют анионные комплексы $(MoO_4)^{2-}$. Тем не менее, все три рассматриваемых класса соединений – арсенаты, фосфаты и молибдаты меди – часто встречаются в сходных условиях: в зонах окисления полиметаллических месторождений и среди вулканических эксгаляций Толбачика; кроме того, для данных анионов характерна тетраэдрическая координация.

Молибдаты, арсенаты и фосфаты меди представляют широкое структурное разнообразие (Табл. 1). Структурный мотив в основном определяется расположением медных полиэдров друг относительно друга в кристаллической решетке, а связующим звеном служат молибдатные, фосфатные и арсенатные тетраэдры. В качестве примера минералов с ленточными или цепочечныеми мотивами структуры можно привести ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (Burns, 1998), линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, (Hawthorne and Eby, 1985), эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ (Finney, 1966), оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ (Tarantino et al., 2017), ламмерит $Cu_3(AsO_4)_2$ (Hawthorne, 1986), либетенит $Cu_2(PO_4)(OH)$ (Belik et al., 2011). Цепочки, сложенные анионоцентрированными тетраэдрами OCu_4 можно выделить в структурах купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$ (Zelenski et al, 2012) и поповита $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ (Pekov et al., 2015). Слоистые мотивы структуры встречаются в следующих минералах: клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ (Ghose et al., 1965), корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Arlt and Armbruster, 1999), весцелиит $(Cu,Zn)_2Zn(PO_4)(OH)_3\cdot 2H_2O$ (Ghose et al., 1974), кипушит $Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$) (Piret et al., 1985), полиморфы рейхенбахит, люджибаит и псевдомалахит $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (Shoemaker et al, 1977a; Piret and Deliens, 1988; Sieber et al., 1987), и др.

В целом архитектура кристаллической решетки арсенатов, фосфатов и молибдатов меди довольно сложная и разнообразная. Так, например, в структуре крупиткаита $Cu_6[AsO_3(OH)]_6\cdot 8H_2O$, линдакерита $CuCu_4(AsO_4)_2(HAsO_4)_2\cdot 9H_2O$ и геминита $Cu(AsO_3OH)\cdot H_2O$ цепочки медных полиэдров объединяются в слои с помощью мышьяковых тетраэдров, а слои между собой связаны в трехмерную решетку за счет сложной системы водородных связей (Steciuk et al., 2021; Cooper and Hawthorne, 1995, Hybler et al., 2003). Система водородных связей объединяет и медно-арсенатные слои бабанекита, состоящие из изолированных медных полиэдров и связывающих их в единый слой тетраэдров AsO_4. Медно-кислородные слои в структуре корнетита $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ гофрированные (Eby and Hawthorne, 1989), а в структуре маркашерита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ и ролландита $Cu_3(AsO_4)_2\cdot 4H_2O$ слои из медных октаэдров чередуются с цепочками медных октаэдров, связанных по ребрам (Yang et al, 2012; Sarp and Černý, 2000). В структуре гуенита $Cu_4Mo_3O_{12}(OH)_2$ молибден находится в октаэдрической координации, образуя кластеры $Mo_3O_{12}(OH)$, а медные полиэдры образуют кластеры подковообразной формы $Cu_4O_{16}(OH)$, в результате чего минерал описан как оксид-гидроксид меди и молибдена (Vignola et al., 2019).

Водные тримолибдаты переходных металлов образуют группу соединений, общая формула которых может быть записана как $Me Mo_3O_{10}\cdot n H_2O$, *Me* = Co, Ni, Zn и Cu, *n* может сильно варьировать и в известных соединениях составляет 1-9 (Tian et al., 2004; Surga and Hodorowicz, 1988). Основным строительным блоком кристаллических структур тримолибдатов и их особенностью являются цепочки $[\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]\infty$, состоящие из октаэдров MoO_6, соединённых по ребрам.

Таблица 1. Арсенаты, фосфаты и молибдаты меди без дополнительных анионов и катионов, кроме O^{2-} аниона, OH^--групп и молекул H_2O. Сокращения: *п*. – полиморфные, *д*. – диморфные, *из*. – изоструктурные минералы.

Минерал	Формула	Сингония, пр. группа	Мотив структуры; *д*., *п*., *из*.	Ссылка
Арсенаты				
Бабанекит	$Cu_3(AsO_4)_2\cdot 8H_2O$	Моноклинная, *B*2/*m*	Слоистый	Plášil et al., 2017
Геминит	$Cu(AsO_3OH)\cdot H_2O$	Триклинная, *C*-1	Слоистый	Cooper and Hawthorne, 1995
Гилмарит	$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	Триклинная, *P*-1	Слоистый, *д*. клиноклаз	Sarp and Černý, 1999
Домерокит	$Cu_4(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_3\cdot H_2O$	Триклинная, *P*-1	Цепочечный	Elliott et al., 2013
Ивонит	$Cu(AsO_3OH)\cdot 2H_2O$	Триклинная, *P*-1	Слоистый	Sarp and Černý, 1998
Клиноклаз	$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	Моноклинная, $P2_1/b$	Слоистый; *д*. гилмарит	Ghose et al., 1965; Palache and Berry, 1946
Козыревскит	$Cu_4O(AsO_4)_2$	Ромбическая, *Pnma*	Ленточный, *д*. эриклаксманит, *из*. мильковоит	Pekov et al., 2015
Корнубит	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	Триклинная, *P*-1	Слоистый; *д*. корнваллит	Tillmanns et al., 1985
Корнваллит	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	Моноклинная, $P2_1/c$	Слоистый; *д*. корнубит, *из*. псевдомалахит	Arlt and Armbruster, 1999
Крупикаит	$Cu_6[AsO_3(OH)]_6\cdot 8H_2O$	Моноклинная, $P2_1/m$	Слоистый	Steciuk et al., 2021
Ламмерит	$Cu_3(AsO_4)_2$	Моноклинная, $P2_1/a$	Цепочечный; *п*. параламмерит, неназванный $Cu_3[(As,V)O_4]_2$	Hawthorne, 1986
Лапейрит	$Cu_3O[AsO_3(OH)]_2\cdot 0.75H_2O$	Моноклинная, *C*2/*m*	Цепочечный	Sarp et al., 2010
Линдакерит	$CuCu_4(AsO_4)_2(HAsO_4)_2\cdot 9H_2O$	Триклинная, *P*-1	Слоистый	Hybler et al., 2003
Неназванный минерал $Cu_3[(As,V)O_4]_2$	$Cu_3[(As,V)O_4]_2$	Триклинная, *P*-1	Слоистый, *п*. ламмерит, параламмерит	Pekov et al., 2020c
Оливенит	$Cu_2(AsO_4)(OH)$	Моноклинная, *P*21/*n* (до 200 °C); ромбическая, *Pnnm* (выше 200 °C)	Ленточный; *из*. либетенит	Tarantino et al., 2017

Параламмерит	$Cu_3(AsO_4)_2$	Моноклинная, $P2_1/c$	Слоистый, *п.* ламмерит, неназванный $Cu_3[(As,V)O_4]_2$	Starova et al., 2011
Поповит	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$	Триклинная, P-1	Слоистый, *из.* антиповит (?)	Pekov et al., 2015
Ролландит	$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Ромбическая, *Pnma*	Слоистый	Sarp and Černý, 2000
Славковит	$Cu_{13}(AsO_4)_6(AsO_3OH)_4 \cdot 23H_2O$	Триклинная, P-1	Слоистый	Sejkora et al., 2010
Страшимирит	$Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 2.5H_2O$	Моноклинная, $P2_1/m$	-	Минчева-Стефанова, 1968
Теопарацельсит	$Cu_3(As_2O_7)(OH)_2$	Ромбическая, *Pnma*	Цепочечный	Sarp and Černý, 2001
Триппкеит	$CuAs^{3+}{}_2O_4$	Тетрагональная, $P4_2/mbc$	Цепочечный	Zemann, 1951
Эвхроит	$Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3H_2O$	Ромбическая, $P2_12_12_1$	Ленточный	Finney, 1966
Эриклаксманит	$Cu_4O(AsO_4)_2$	Триклинная, P-1	Слоистый, *д.* козыревскит	Pekov et al., 2014
Фосфаты				
Антиповит	$Cu_5O_2(PO_4)_2$	Триклинная, P-1	Предположительно слоистая, *из.* поповита (?)	Siidra et al., 2022
Корнетит	$Cu_3(PO_4)(OH)_3$	Ромбическая, *Pbca*	Слоистый	Eby and Hawthorne, 1989
Либетенит	$Cu_2(PO_4)(OH)$	Моноклинная, $P2_1/n$ (до -113 °C); ромбическая, *Pnnm* (выше -113 °C)	Ленточная; *из.* оливенит	Belik et al., 2011
Псевдомалахит	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Моноклинная, $P2_1/c$	Слоистый; *п.* рейхенбахит, люджибаит; *из.* корнваллит	Shoemaker et al, 1977a
Люджибаит	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Триклинная, P-1	Слоистый; *п.* псевдомалахит, рейхенбахит	Piret and Deliens, 1988
Рейхенбахит	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Моноклинная, $P2_1/a$,	Слоистый; *п.* псевдомалахит, люджибаит	Sieber et al., 1987
Арсенат-фосфат				
Мильковоит	$Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$	Ромбическая, *Pnma*	Ленточный, *из.* козыревскит	Siidra et al., 2021b
Молибдаты				
Линдгренит	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$	Моноклинная, $P2_1/n$	Цепочечный	Hawthorne and Eby, 1985
Ссеничит	$Cu_3(MoO_4)(OH)_4$	Ромбическая, *Pnnm*	Ленточный; *д.* маркашерит	Stolz and Armbruster, 1998
Маркашерит	$Cu_3(MoO_4)(OH)_4$	Моноклинная, $P2_1/m$	Слоистый; *д.* ссеничит	Yang et al, 2012
Купромолибдит	$Cu_3O(MoO_4)_2$	Ромбическая, *Pnma*	Ленточный; *из.* вергасоваит	Zelenski et al, 2012
Гуенит	$Cu_4Mo_3O_{12}(OH)_2$	Тригональная, $P3_1c$	Кластерный	Vignola et al, 2019

1.2. Применение соединений меди, молибдатов, арсенатов и фосфатов в промышленности

Соединения меди, в том числе арсенаты, фосфаты, и молибдаты находят широкий спектр применения в различных промышленных сферах: в металлургии, электротехнике, химическом производстве, материаловедении и фармацевтике.

В настоящее время особый интерес исследователей вызывают магнитные свойства медных минералов и соединений (Silver and Getz, 1974; Inosov, 2018; Siidra et al., 2020; Nekrasova et al., 2021). Среди арсенатов, фосфатов и молибдатов меди магнитные исследования были выполнены для эвхроита (Kikuchi et al. 2011), клиноклаза (Lebernegg et al. 2013), либетенита (Karmakar and Yakhmi 2012), линдгренита (Shores et al., 2005; Vilminot et al., 2006), синтетических молибдатов (Ehrenberg et al., 1997; Konieczny et al., 2014), арсенатов (Adams et al., 1995) и фосфатов меди (Etheredge and Hwu, 1995; Forsyth et al., 1990). Недавно также были изучены антиферромагнитные свойства синтетических аналогов эриклаксманита, козыревскита и их изоструктурных фосфатов; при этом для триклинных модификаций было предположено свойство квантовой спиновой жидкости (Volkova, 2023). Ряд исследований тримолибдатов также посвящен их магнитным и каталитическим свойствам (Tian et al., 2004; Senchyk et al., 2014; Lasocha et al., 1997).

Некоторые арсенаты и молибдаты меди служат ингибиторами коррозии, а также используются в качестве пигментов, катализаторов, акустических материалов (Wottitz and Moreno, 2011; Peter and Edwin 2008; Ehrenberg et al., 1997; Mil'kov et al., 2012). Молибдаты используют как кристаллические матрицы в лазерах и люминофорах (Spassky et al., 2005; Воронина, 2006), сцинциляторы (Minowa et al, 1992), сегнетоэлектрические материалы в микроэлектронике (Isupov, 2005). В качестве материалов для лазеров встречается и использование фосфатов (Брюннер и Юнге, 1991), кроме того, нелинейным оптическим свойствам арсенатов также посвящен ряд исследований (Mayo et al., 1994; Novikova et al., 2010).

С точки зрения фармацевтики и биохимии медь является важным микроэлементом благодаря активному участию в окислительно-восстановительных реакциях, переносе электронов и других критических метаболических процессах в живых организмах (Contreras, 2018; Fu et al., 2019; Festa and Thiele, 2011; Culicov et al., 2022). Так, линдгренит недавно был предложен в качестве перспективного материала для борьбы с некоторыми дрожжеподобными грибами, являющимися возбудителями оппортунистических болезней (Feitosa de Carvalho et al., 2021). Соединения с тройными молибдатными цепочками активно используются в инженерии материалов, например, при создании гибридных соединений меди и молибдена с органическими анионами (Senchyk et al., 2014; Lysenko et al., 2016).

1.3. Описание изоморфного ряда кипушит-филипсбергит

Кипушит $Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ и филипсбергит $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, образуют непрерывный изоморфный ряд (Peacor et al., 1985; Piret et al., 1985, Ismagilova et al., 2022a). Сингония данных минералов моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$. Структура слоистая, более подробное описание будет представлено для изоструктурного им голдхиллита в Главе 3. Цвет от яблочно-зеленого (филипсбергит) до изумрудно-зеленого (кипушит). Филипсбергит и кипушит встречаются в зонах окисления медных месторождений в качестве редких вторичных минералов в ассоциации с гематитом, малахитом, гемиморфитом, сфалеритом, вульфенитом и вавеллитом.

До недавнего времени филипсбергит считался арсенатным аналогом кипушита, и его идеальная формула записывалась как $(Cu,Zn)_6(AsO_4,PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Peacor et al., 1985). В 2018 году наше исследование преимущественно арсенатного «филипсбергита» из месторождения Голд Хилл, штат Юта, США, из коллекции Минералогического Музея им. Ферсмана (№ 88338), продемонстрировало, что в кристаллической структуре данного минерала мышьяк и фосфор упорядочены и занимают две неэквивалентные позиции (Krivovichev et al., 2018). В результате исследования было предположено существование промежуточного арсенатно-фосфатного члена ряда филипсбергит-кипушит с идеальной формулой $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, который может рассматриваться как отдельный вид в соответствии с правилами Международной Минералогической Ассоциации, что актуализировало уточнение кристаллической структуры и химического состава эталонного образца филипсбергита, хранящегося в коллекции Национального музея естественной истории в США под номером 161201. Дальнейшее исследование эталонного образца филипсбергита было проведено нашими коллегами во главе с А. Кампфом и Г. Гестером, а впоследствии объеденено с нашими данными и опубликовано в общей работе (Ismagilova et al., 2022a). По данным Д.Р. Пикора (Peacor et al., 1985) было известно соотношение As:P в эталонном образце, близкое к 1:1. В свою очередь, новое исследование эталонного образца филипсбергита подтвердило как упорядоченное рапределение As и P, так и соотношение P:As, равное примерно 1:1 (Ismagilova et al., 2022a). Таким образом, филипсбергит был переутвержден в номенклатуре ММА как промежуточный член ряда с идеальной формулой $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, а голдхиллит был утвержден как новый минерал - полностью арсенатный аналог кипушита и филипсбергита (Ismagilova et al., 2022a). При этом, эталонным образцом голдхиллита послужили зерна минерала, ранее идентифицированные как «филипсбергит» в нашей работе 2018 года (Krivovichev et al., 2018).

В данной работе (Глава 3) описываются результаты исследования нового минерала голдхиллита из медно-цинкового полиметаллического месторождения Голд Хилл, которое находится на северном подножии горного хребта Дип Крик в западной части округа Туэле штата

Юта в США. Геология региона представлена складчатой областью, особенно активно подверженную верхнеюрскому тектогенезу (163-145 Ma), что соответствует позднекиммерийской орогенической эпохе. Оруденение приурочено к зонам проявления постмагматических процессов: гидротермальным жилам и скарнам (Kokinos and Wise, 1993).

Ранее голдхиллит был также описан как преимущественно мышьяковистый филипсбергит, обнаруженный в скарновых полостях в ассоциации с малахитом, корнваллитом, кварцем и гетитом в месторождении Ямато, префектура Ямагути, Япония (Shirose and Uehara 2011).

1.4. Описание линдгренита, ссеничита и купромолибдита

Линдгренит. Линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (Palache, 1935) – гидратированный молибдат меди. Линдгренит кристализуется в моноклинной сингонии, пространственная группа - $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки a = 5.394, b = 14.023, c = 5.608 Å, β = 98.50 °, V = 419.530 Å^3, Z = 2 (Hawthorne and Eby, 1985). Мотив кристаллической структуры – цепочечный, цепочки сложены медноцентрированными кислородными октаэдрами, объединяющимися по ребрам вдоль оси c (Рис. 1 а). Медно-кислородные октаэдры вытянуты и подвержены «классическому» искажению вследствие эффекта Яна-Теллера: связи <Cu–O> октаэдра можно поделить на две длинные апикальные (> 2 Å) и четыре короткие экваториальные (< 2 Å). Между цепочками располагаются атомы молибдена в тетраэдрической координации, объединяясь с цепочками через общие кислородные вершины. Таким образом, тетраэдры MoO_4 являются связующим звеном для медно-кислородных цепочек (Рис. 1 б). Линдгренит кристаллизуется в виде удлиненных ромбовидных табличек до 1 мм размером, реже образует иголки. Кристаллы линдгренита просвечивающие, от травянистого до яблочно-зеленого цвета, блеск - от стеклянного до алмазного (Palache, 1935). Известны месторождения линдгренита в зонах окисления медных руд: Чукикамата (Чили), Каррок-Фелл (граф. Камберленд, Великобритания); Севен-Девилс (шт. Айдахо, США). Линдгренит встречается в ассоциации с повеллитом, молибденитом, хризоколой, кварцем, оксидами железа и брошантитом (Palache, 1935; Hawthorne and Eby, 1985).

Ссеничит. Ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (Francis et al., 1997) – минерал ромбической сингонии, пространственная группа *Pnnm*, параметры элеменатрной ячейки a = 12.559, b = 8.518, c = 6.072 Å, V = 649.568 Å^3, Z = 4 (Stolz and Armbruster, 1988). Диморфен с маркашеритом. В структуре ссеничита искаженные вытянутые медноцентрированные октаэдры связываются по ребрам в ленты, параллельные оси c (Рис. 1 г), а тетраэдры MoO_4 по вершинам объединяют медно-кислородные ленты в трехмерную структуру (Рис. 1 в). Кристаллы до 1 см, вытянутые, уплощенные, темно-зеленого цвета, полупрозрачные, блеск алмазный или перламутровый (Рис. 2). Спайность совершенная по {100} и {010}, минерал хрупкий. Найден в пустотах и трещинах в зоне окисления медно-молибденового месторождения в гранитах Инка-де-Оро в провинции Атакама в Чили, как редкий вторичный минерал в ассоциации с линдгренитом, повеллиитом, брошантитом, самородным золотом, халькопиритом, халькозином, гематитом, баритом (Burns, 1998; Francis et al., 1997).

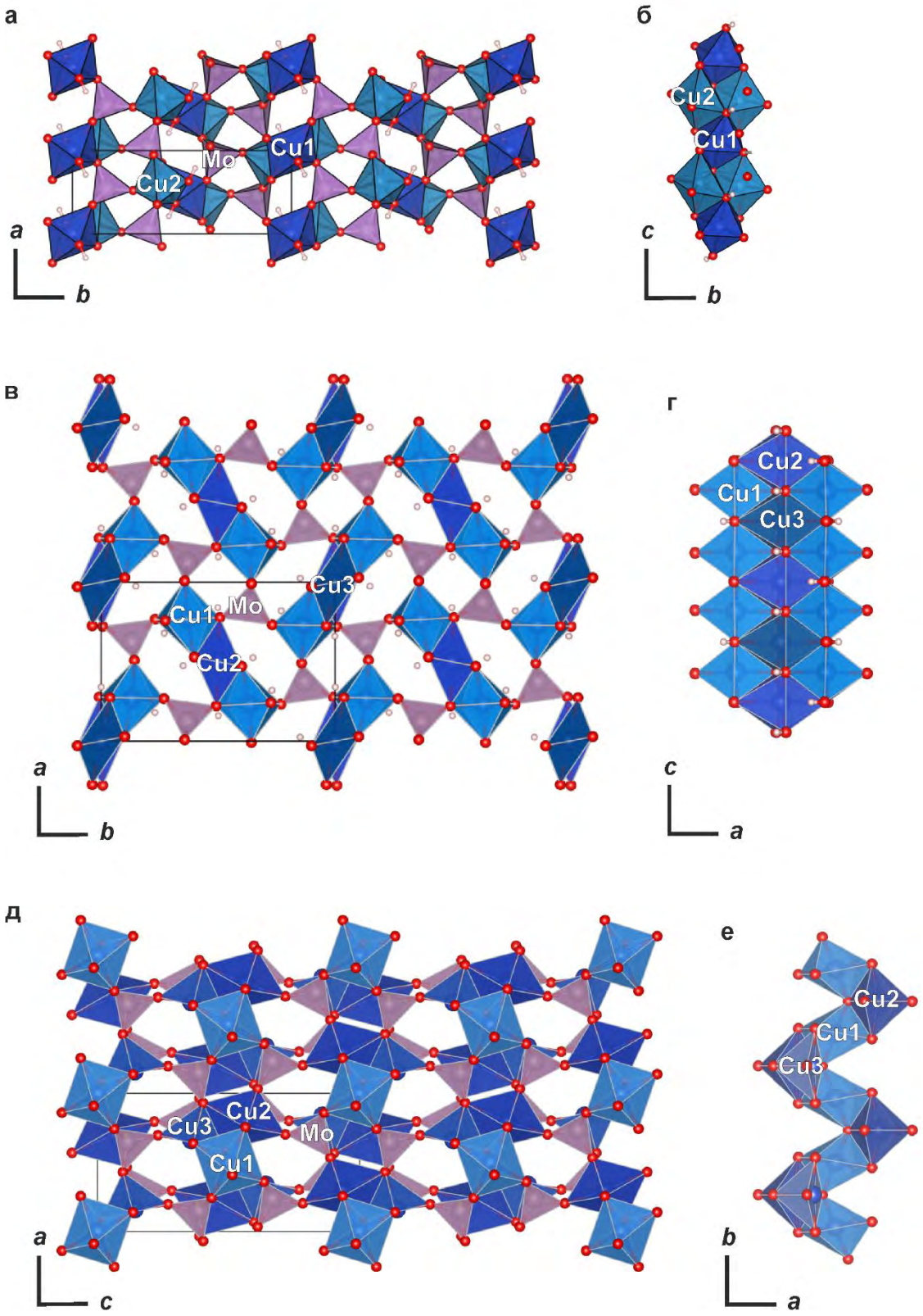

Рис. 1. Структура и медно-кислородные ленты линдгренита (**а**, **б**), ссеничита (**в**, **г**) и купромолибдита (**д**, **е**).

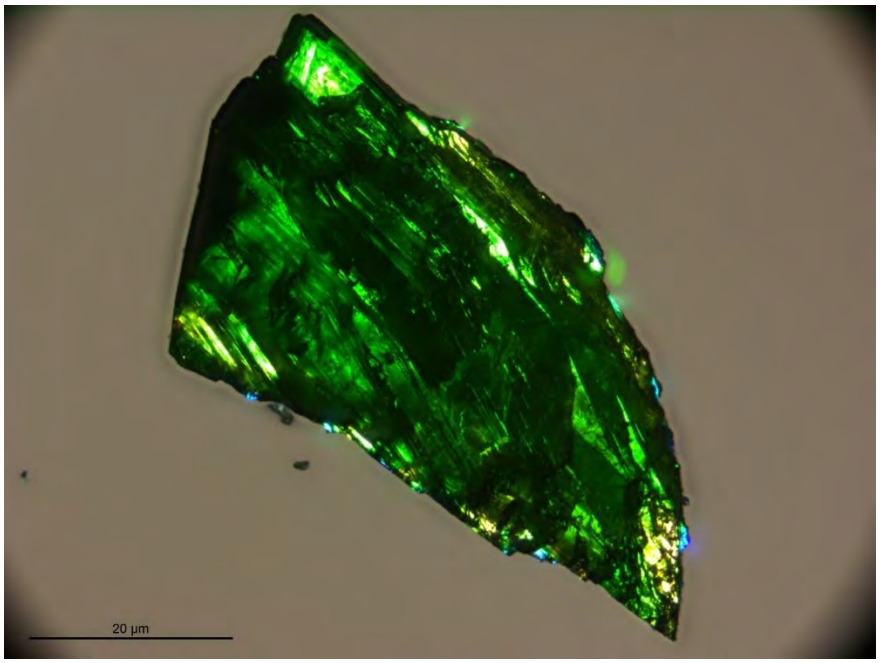

Рис. 2. Фото зерна ссеничита, Инка-де-Оро провинции Атакама, Чили.

Купромолибдит. Купромолибдит, $Cu_3O(MoO_4)_2$ (Zelenski et al., 2012) – безводный молибдат меди, минерал ромбической сингонии, пространственная группа *Pnma*, параметры элементарной ячейки $a = 7.6638$, $b = 6.8670$, $c = 14.5554$ Å, $V = 766.012$ Å^3, $Z = 4$. Кристаллическую структуру образуют удлиненные вдоль оси *b* ленты медноцентрированных полиэдров, соединенных друг с другом по ребрам (Рис. 1 е). Между собой цепочки соединяются через вершины молибденоцентрированных кислородных тетраэдров (Рис. 1 д). С точки зрения анионоцентрированного подхода кристаллохимии (Кривовичев и Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013a) в кристаллической структуре купромолибдита можно выделить цепочки соединенных по вершинам анионоцентрированных тетраэдров OCu_4, а между цепочками располагаются изолированные тетраэдры MoO_4 (Zelenski et al., 2012). Цвет купромолибдита от медово-желтого до коричневого, форма кристаллов обычно удлиненная, может образовывать радиально-лучистые агрегаты. Минерал хрупкий, кристаллы мелкие (до 150 мкм). Купромолибдит впервые был обнаружен в сублимационных корках толщиной 2-5 см среди эксгаляций фумаролы Ядовитая 2-го шлакового конуса СП БТТИ вулкана Толбачик (Камчатка, Россия), температура в фумароле составляла 100-110 °C (Zelenski et al., 2012). Соединение изоструктурно с другим природным молибдатом меди – вергасоваитом $Cu_3O[(Mo,S)O_4](SO_4)$, обнаруженным также среди эксгаляций вулкана Толбачик (Bykova et al., 1998). Наряду с вергасоваитом купромолибдит встречается в ассоциации с гематитом, магнетитом, афтиталитом, федотовоитом, пийпитом, ключевскитом, а также с As- ортоклазом.

Более подробное описание кристаллических структур линдгренита, ссеничита и купромолибдита приведено в Главе 5.

1.5. Описание полиморфного ряда состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: люджибаита, псевдомалахита, рейхенбахита

Три полиморфные модификации состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, известные в природе как люджибаит, псевдомалахит и рейхенбахит, представляют собой интересное явление полиморфизма медных минералов. Сингония псевдомалахита и рейхенбахита моноклинная, пространственная группа $P2_1/a$ (Shoemaker et al, 1977a, Sieber et al., 1987). Люджибаит кристаллизуется в пространственной группе P-1 триклинной сингонии (Piret and Deliens, 1988). Параметры элементарной ячейки для каждого из полиморфов приведены в Главе 4. Интересно отметить, что псевдомалахит в природе был описан более двух веков назад (Hausmann, 1813), а структура его была решена гораздо позднее, в 1977 году (Shoemaker et al., 1977a). Одновременно с этим, в 1977 году, Шоемакер с соавторами (Shoemaker et al., 1977a) методом гидротермального синтеза впервые получили моноклинный полиморф псевдомалахита (Anderson et al., 1977), природный аналог которого – рейхенбахит – был обнаружен только десять лет спустя в ассоциации с кварцем, малахитом и псевдомалахитом в окремненной баритовой жиле в Райхенбахе, недалеко от Бенсбаха, Оденвальд, Германия (Sieber et al., 1987). Триклинная фаза, являющаяся аналогом люджибаита, была получена методом гидротермального синтеза в 1981 году той же группой исследователей (Shoemaker et al., 1981), а в 1988 были впервые описаны находки люджибаита в ассоциации с псевдомалахитом и либетенитом среди красных слюдяных сланцев (Piret and Deliens, 1988). Все три полиморфных модификации имеют слоистую структуру, слои сложены медноцентрированными октаэдрами, которые объединяются посредством общих ребер перпендикулярно оси a (Krivovichev et al., 2016a). В слоях имеются квадратные пустоты, над которыми располагаются тетраэдры PO_4, образуя с медноцентрированными октаэдрами общую вершину и объединяя таким образом два соседних слоя в единую трехмерную структуру (Рис. 3). Псевдомалахит является структурным аналогом корнваллита $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Arlt and Armbruster, 1999), в то время как арсенатные структурные аналоги люджибаита и рейхенбахита в природе к настоящему моменту не были найдены. Все три минерала имеют зеленую окраску, но в сростках псевдомалахит обычно отличается наиболее темным оттенком. Интересно отметить, что изоструктурный псевдомалахиту арсенат корнваллит имеет яркую травянисто-зеленую окраску, а фосфаты – псевдомалахит, люджибаит и рейхенбахит, – ближе к сине-зеленому и, как правило, темнее. Все три минерала представлены таблитчатым или призматическим габитусом, а также часто образуют микрокристаллические агрегаты. Псевдомалахит нередко образует малахитоподобные корки, сложенные микрокристаллическими сферолитами. Псевдомалахит, люджибаит и рейхенбахит часто встречаются вместе в зонах окисления медных руд, при этом псевдомалахит обычно является первичным, а рейхенбахит и люджибаит – вторичные (Hyršl, 1991). Люджибаит является

метастабильным по отношению к псевдомалахиту (Majzlan et al., 2023b). В России известны местонахождения псевдомалахита на Меднорудянском месторождении на Урале (Hermann, 1846; Кобяшев и Никандров, 2007). Псевдомалахит, людживаит и рейхенбахит встречаются в ассоциации с малахитом, кварцем, хризоколлой и лимонитом.

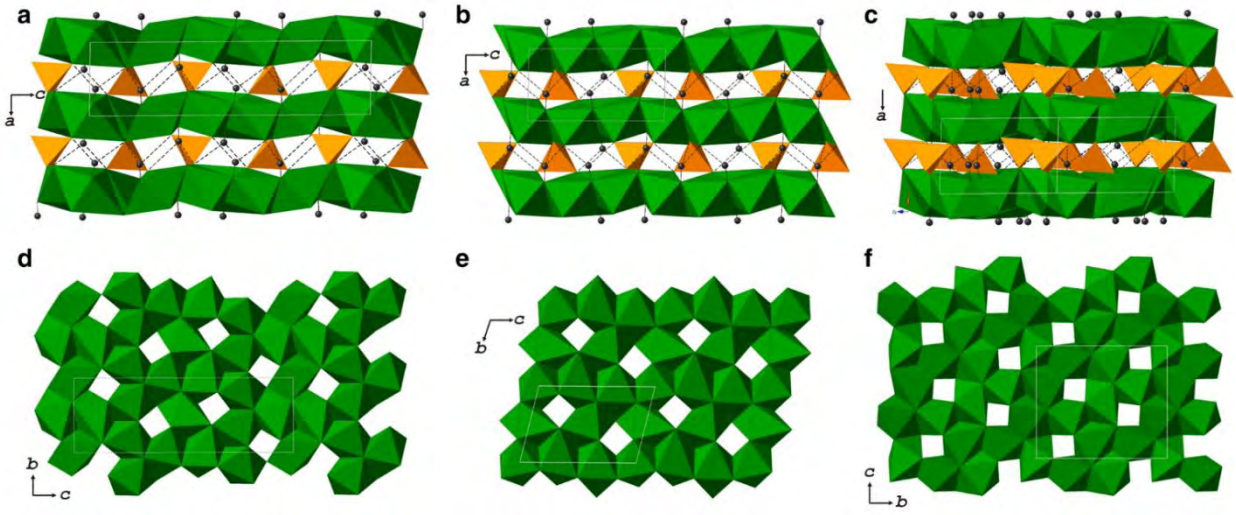

Рис. 3. Проекция кристаллической структуры псевдомалахита (**a**), людживаита (**b**) и рейхенбахита (**c**) на плоскость *ac* и медно-кислородного слоя на плоскость *bc* (**d**, **e**, **f**, соответственно) (Krivovichev et al., 2016a).

1.6. Описание полиморфных модификаций состава $Cu_3(AsO_4)_2$: ламмерита, параламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III

В настоящий момент установлено три полиморфные модификации соединения $Cu_3(AsO_4)_2$ – ламмерит (Keller et al., 1981), параламмерит (ламерит-β) (Starova et al., 2011) и триклинная неназванная модификация $Cu_3(AsO_4)_2$-III (Effenberger, 1988; Pekov et al., 2020c). Ламмерит и параламмерит моноклинные, кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/a$, а третья модификация триклинная, пространственная группа P-1. Параметры элементарной ячейки для каждой модификации приведены в Главе 4. Ламмерит образуется в зонах окисления полиметаллических руд (Цумеб, Намибия) (Keller et al., 1981; Hawthorne, 1986) и среди минералов вулканических эксгаляций (Камчатка, Россия) (Филатов и др., 1984; Popova, Popov, 1997; Pekov et al., 2020c). Ламмерит, найденный среди минералов 2-го шлакового конуса СП БТТИ на Камчатке, содержит значительную примесь фосфора (Филатов и др., 1984). При этом, в некоторых образцах фосфора оказалось более 50% в тетраэдрической позиции мышьяка, хотя в природе до сих пор не был установлен минерал – полностью фосфатный аналога ламмерита. Параламерит также был обнаружен среди продуктов деятельности фумарол 2-го шлакового конуса СП БТТИ в ассоциации с борисенкоитом, эвхлорином, алюмоключевскитом, пийпитом и ламмеритом (Starova et al., 2011; Pekov et al., 2020c). При этом параламмерит образует ограниченный изоморфный ряд с борисенкоитом $Cu_3[(V,As)O_4]_2$, состав ряда варьирует от чистого параламмерита $Cu_3(AsO_4)_2$ до обогащенного ванадием $Cu_3(As_{1.75}V_{0.25})O_8$, а также от сильно обогащенного ванадием параламмерита $Cu_3(As_{1.25}V_{0.75})O_8$ до борисенкоита состава $Cu_3(V_{1.5}As_{0.5})O_8$, в котором примесь As^{5+} может отвечать за стабилизацию кристаллической структуры (Pekov et al., 2020b). Кристаллы природного аналога $Cu_3(AsO_4)_2$-III с примесью ванадия также были описаны среди эксгаляций фумаролы Ядовитая И.В. Пековым с соавторами (Pekov et al., 2018a,b; Pekov et al., 2020c) как «неназванная триклинная модификация $Cu_3[(As,V)O_4]_2$», однако их количество оказалось недостаточно для проведения ряда исследований с последующим утверждением в качестве нового минерального вида. При этом, в последней работе (Pekov et al. 2020c) была отмечена изоструктурность $Cu_3[(As,V)O_4]_2$ макбернейиту $Cu_3(VO_4)_2$, описанному также среди фумарольных эксгаляций вулкана Изалько (Сальвадор) и второго конуса СП БТТИ (Hughes et al., 1987; Pekov et al., 2020c). Для всех модификаций $Cu_3(AsO_4)_2$, кроме ламмерита, описаны синтетические аналоги (Effenberg, 1988; Poulsen and Calvo, 1968).

Ламмерит темно-бирюзового цвета, блеск от стеклянного до алмазного, спайность весьма совершенная по плоскостям {010} и {100} (Keller et al., 1981). Встречается в виде хорошо ограненных кристаллов. Параламерит более светлый, от бутылочно-зеленого до оливково-желтого (в зависимоти от примеси ванадия), образует тонкие пластинки, таблитчатые или

призматические кристаллы, образуя веерообразные сростки, пучки или корочки. Примесь ванадия придает параламмериту желтоватый оттенок. Третья модификация, полученная синтетическим путем, имеет насыщенный травянисто-зеленый оттенок, образует пластинчатые кристаллы до 1 мм; а ее природный аналог был найден в одном экземпляре в виде пучков призматических желтовато-зеленых кристаллов до 0.1 мм в тесном срастании с визуально неотличимым параламмеритом (Pekov et al., 2020c).

Структурный мотив ламмерита цепочечный (Hawthorne F.C., 1986), триклинной модификации $Cu_3(AsO_4)_2$-III – слоистый (Efenberg, 1988). В Главе 5 приводится более подробное описание кристаллического строения данных соединений. Г.Л. Старовой с соавторами (Starova et al., 2011) структура параламмерита описана как состоящая из «рифленных» слоев, образованных из медно-полиэдрических шестичленных колец и тетраэдров AsO_4, а И.В. Пековым с соавторами (Pekov et al., 2020c) охарактеризована как псевдокаркасная.

1.7. Описание эвхроита и его кристаллической структуры

Эвхроит, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ является гипергенным минералом, впервые был описан на отвалах медного месторождения Светодушна в Словакии (Breithaupt, 1823). Минерал представлен изумрудно-зелеными прозрачными и полупрозрачными кристаллами до 2 см коротко-призматичного или таблитчатого габитуса (Рис. 4). Кристаллы были обнаружены в трещинах сланцев и кварцевых полостях. Эвхроит наиболее часто встречается в ассоциации с оливенитом $Cu_2(AsO_4)(OH)$ и страшимиритом $Cu_8(AsO_4)_4(OH)_4\cdot 5H_2O$; малахитом $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, азуритом $Cu_2(CO_3)_2(OH)_2$, брошантитом $Cu_4(SO_4)(OH)_6$, клиноклазом $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, корнваллитом $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, парнаитом $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10}\cdot 7H_2O$ и халькофиллитом $Cu_{18}Al_2(SO_4)_3(AsO_4)_3(OH)_{27}\cdot 33H_2O$ (Figuschová, 1977; Rídkošil and Medek, 1981; Majzlan et al., 2017). Эвхроит может образовываться в результате гидратации оливенита (Finney, 1966), в то время как оливенит может образовывать псевдоморфозы по эвхроиту (Števko et al., 2011; Majzlan et al., 2017). При этом эвхроит является метастабильным минералом, а оливенит наиболее устойчив в разнообразных условиях, благодаря чему оливенит широко распространен в природе, а эвхроит встречается довольно редко (Majzlan et al., 2023b).

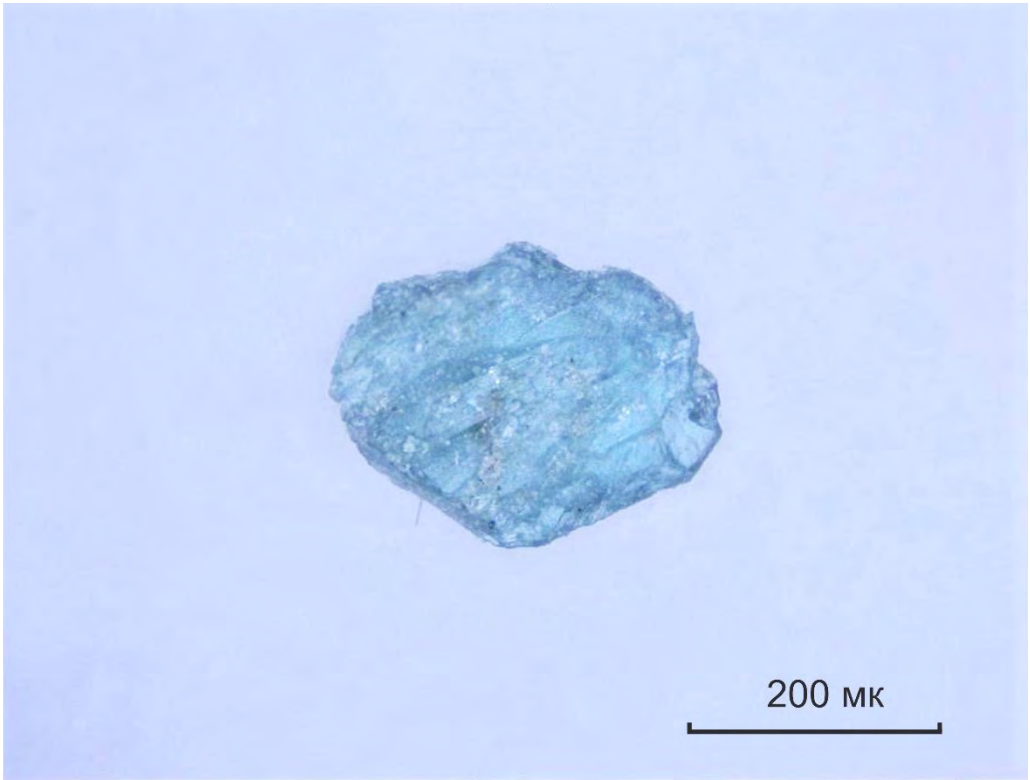

Рис. 4. Зерно эвхроита из месторождения Бутрахты, республика Хакасия, Россия.

Сингония минерала ромбическая, пространственная группа $P2_12_12_1$, параметры элементарной ячейки при 100 К (-177 °C) следующие: a = 10.0350(8), b = 10.4794(8), c = 6.1075(5) Å, V = 642.26 Å^3, Z = 4 (Krivovichev et al., 2016b). В кристаллической структуре эвхроита медь занимает две неэквивалентные октаэдрические позиции, с двумя длинными (> 2.3 Å)

апикальными и четырьмя короткими (<2.1 Å) экваториальными связями <Cu–O>, в результате чего октаэдры Cuφ_6 (φ = O, OH, H_2O) вытянуты, при этом октаэдр Cu2φ_6 проявляет наибольшее искажение. Средняя длина связи <Cu–O> октаэдра Cu2φ_6 составляет 2.176 Å, а октаэдра Cu1φ_6 – 2.122 Å. Медные октаэдры первого типа (Cu1φ_6) объединяются друг с другом через общее ребро в рутилоподобные цепочки, вытянутые вдоль оси *c*, а октаэдры Cu2φ_6 присоединяются к этим цепочкам через общие ребра с октаэдрами Cu1φ_6 в шахматном порядке (Рис. 5). Между собой цепочки объединяются в единый каркас через общие вершины медных октаэдров и арсенатных тетраэдров (Finney, 1966; Krivovichev et al., 2016b). При этом в вершинах, общих для арсенатных тетраэдров и медных октаэдров, располагаются атомы кислорода; в вершинах, общих для трех октаэдров Cuφ_6 располагаются OH-группы; а молекулы H_2O локализованы в вершинах, принадлежащих двум октаэдрам Cu1φ_6 или одному октаэдру Cu2φ_6 (Рис. 5).

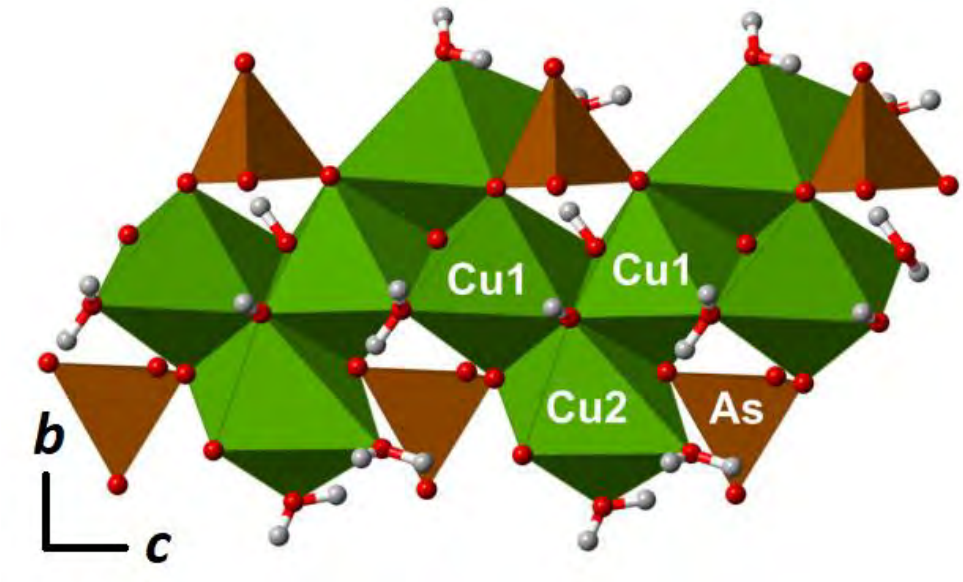

Рис. 5. Цепочка в структуре эвхроита. Зеленым цветом показаны октаэдры меди, а коричневым цветом – мышьяковые тетраэдры (Krivovichev et al., 2016b).

1.8. Описание изоморфного ряда оливенит-либетенит

Оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ и либетенит $Cu_2(PO_4)(OH)$ являются изоморфными гипергенными минералами группы оливенита. Оливенит и либетенит образуют термодинамически неидеальные твердые растворы. При этом твердые растворы являются непрерывными и стабилизируются благодаря конфигурационной энтропии и небольшим отрицательным избыточным энтропиям (Majzlan et al., 2023a). Оба минерала являются вторичными, образуются в зонах окисления медно-полиметаллических руд в ассоциации с азуритом, малахитом, кварцем, пироморфитом, лимонитом (Cordsen, 1978). Оливенит является единственным минералом данной группы, структура которого при комнатной температуре моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, а угол моноклинности близок к 90° (Tarantino et al., 2017; Toman, 1977; Burns and Hawthorne, 1995b; Li et al., 2008). Остальные минералы группы оливенита – либетенит, адамин, ауриакусит, эвеит, цинколивенит, цинколибетенит при комнатной температуре кристаллизуются в ромбической сингонии в пространственной группе *Pnnm* (Tarantino et al., 2017; Cordsen, 1978; Belik et al., 2011).

Параметры элементарной ячейки моноклинного оливенита при комнатной температуре: пр. группа $P2_1/n$, $a = 8.615(5)$, $b = 8.240(5)$, $c = 5.953(4)$ Å, $\beta = 90.0(1)°$, $V = 422.6$ Å^3, $Z = 4$ (Toman, 1977). При нагревании до температуры ~ 200 °C структура оливенита трансформируется из моноклинной в ромбическую, пространственная группа *Pnnm,* $a = 8.2448(8)$, $b = 8.6632(8)$, $c = 5.9553(8)$ Å, $V = 425.4$ Å^3, $Z = 4$ (Tarantino et al., 2017).

Структура либетенита, в свою очередь, трансформируется в моноклинную сингонию при температуре ниже -113 °C, пространственная группа при этом, как и в случае оливенита – $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки следующие: $a = 8.0545(8)$, $b = 8.3622(9)$, $c = 5.8755(6)$ Å, $\beta = 90.0012(15)°$, $V = 395.7$ Å^3, $Z = 4$ (Belik et al., 2011). Параметры либетенита при комнатной температуре: ромбическая сингония, пространственная группа *Pnnm,* $a = 8.062(5)$, $b = 8.384(4)$, $c = 5.881(2)$ Å, $V = 397.5$ Å^3, $Z = 4$ (Cordsen, 1978).

Медь в структуре изоморфной серии оливенит-либетенит занимает две позиции. Первая позиция октаэдрическая, октаэдры $Cu1O_6$ связываясь по ребрам образуют рутилоподобные цепочки, вытянутые вдоль оси *c*. Атомы меди во второй позиции находятся в треугольно-дипирамидальном окружении, образуя полиэдры $Cu2O_5$, объединяющиеся через общее ребро в димеры $Cu2_2O_8$ (Рис. 6). Димеры, цепочки и тетраэдры TO_4 (T = As, P) объединяются в единый каркас через общие вершины в полиэдрах (Tarantino et al., 2017, Zema et al., 2010).

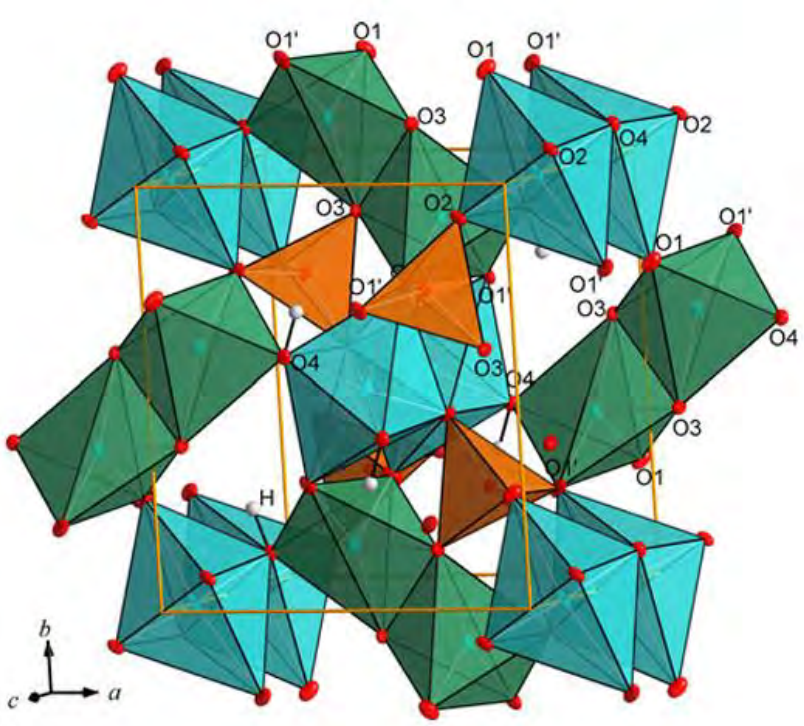

Рис. 6. Кристаллическая структура оливенита. Голубым цветом изображены октаэдры $Cu1O_6$, образующие прямые цепочки вдоль оси *c*; зеленым изображены тригональные бипирамиды $Cu2O_6$, образующие изолированные димеры ($Cu2_2O_8$); оранжевым цветом выделены тетраэдры AsO_4. Атомы водорода показаны серым цветом (Tarantino et al., 2017).

1.9. Высокотемпературное поведение оливенита, либетенита и брадачекита

Итальянскими исследователями М. Зема и С. Тарантино с соавторами ранее было изучено высокотемпературное поведение структуры либетенита (Zema et al., 2010) и оливенита (Tarantino et al., 2017).

По результатам монокристального рентгеноструктурного анализа либетенита при разных температурах было зафиксировано линейное расширение в диапазоне температур 25–475 ºC. Коэффициенты термического расширения (**КТР**) в этом температурном интервале составили (K^{-1}): $\alpha_{11} = 6.6(1)\times10^{-6}$ (вдоль оси *a*), $\alpha_{22} = 1.21(2)\times10^{-5}$ (вдоль оси *b*), $\alpha_{33} = 9.0(2)\times10^{-6}$ (вдоль оси *c*), $\alpha_V = 2.78(3)\times10^{-5}$ (объемное расширение). Осевое расширение анизотропно, $\alpha_{11}:\alpha_{22}:\alpha_{33}$ = 1:1.83:1.33. При нагревании до температуры ≥ 500 °C вследствие дегидратации наблюдается значительное отклонение термического расширения от линейного, сопровождаемое резким увеличением параметров *a* и *b* и сокращением параметра *c*. При дальнейшем повышении температуры происходит разрушение структуры либетенита (Zema et al., 2010), также зарегистрированное по результатам синхронного термического анализа при T = 650 °C (Xiao et al., 2001). По предположению М. Зема с соавторами (2010), либетенит преобразуется в соединение $Cu_4(PO_4)_2O$ триклинной (Brunel-Laugt et al., 1978) или ромбической модификации (Schwunck et al., 1998).

Тепловое расширение ромбического оливенита имеет схожий с оливенитом характер, КТР в диапазоне температур 200-500 °C составляют (K^{-1}): $\alpha_{11} = 9.5(4)\cdot10^{-6}$, $\alpha_{22} = 1.33(5)\cdot10^{-5}$, $\alpha_{33}= 10.4(3)\cdot10^{-6}$ и $\alpha_V = 3.36(7)\cdot10^{-5}$, соотношение коэффициентов термического расширения α_{11}: α_{22}: α_{33} = 1:1.40:1.09. Моноклиный оливенит в интервале температур 25-200 °C расширяется нелинейно, зависимость КТР от температуры описывается следующими уравнениями (Tarantino et al., 2017):

$$\alpha_{11}=0.99995(9)+0.9(2)\cdot10^{-5}(T-T_0)+0.2(1)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

$$\alpha_{22}=0.99992(8)+1.7(2)\cdot10^{-5}(T-T_0)+1.0(1)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

$$\alpha_{33}=0.99997(7)+1.5(2)\cdot10^{-5}(T-T_0)+0.2(1)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

$$\alpha_V=0.9998(2)+4.0(4)\cdot10^{-5}(T-T_0)+1.4(2)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

Повышение температуры в случае оливенита и либетенита вызывает расширение Cu-полиэдров, при этом тетраэдры TO_4 слабо изменяются, являясь жесткой структурной единицей. Анизотропия теплового расширения определяется взаимным расположением реберно-связанных димеров $Cu2_2O8$, простирающихся вдоль оси *a*, и цепочек октаэдров $Cu1O_6$ с общим ребром, протягивающихся вдоль оси *c*. Направление максимального расширения определяется направлением наименее прочных угловых связей между цепочками медных октаэдров вдоль оси *b* (Zema et al., 2010, Tarantino et al., 2017). Интересно отметить, что отношение КТР оливенита к

КТР либетенита составляет 1.43 (вдоль оси *a*), 1.09 (вдоль оси *b*), 1.15 (вдоль оси *c*) и 1.21 (объемное расширение), при этом анизотропия теплового расширения наиболее ярко проявлена у либетенита.

Гибкость медных полиэдров при тепловом расширении также была описана С. К. Филатовым с группой соавторов в 2009 на примере брадачекита, $NaCu_4(AsO_4)_3$ (Filatov et al., 2009). По результатам исследования показано, что анизотропия теплового расширения брадачекита определяется разнонаправленностью наиболее и наименее прочных <Cu–O> связей искаженного по эффекту Яна-Теллера октаэдра CuO_6 (Рис. 7) (Krivovichev et al., 2001, Filatov et al., 2009). Направление максимального теплового расширения соответствует направлению длинных апикальных <Cu–O> связей (α_{11} = 23 × 10^{-6} K^{-1}, $<Cu–O>_{ap}$ 2.49 Å), в то время как в перпендикулярной плоскости тепловое расширение происходит с меньшей интенсивностью (α_{22} = 8 × 10^{-6} K^{-1} , α_{33} = 6 × 10^{-6} K^{-1}, $<Cu–O>_{eq}$ = 1.98 Å).

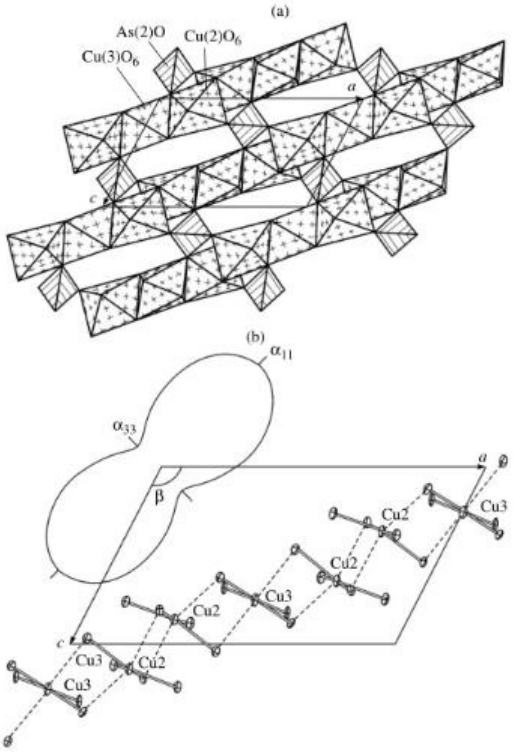

Рис. 7. Соотнесение фигуры коэффициентов термического расширения брадачекита с кристаллической структурой (Filatov et al., 2009).

1.10. Кристаллохимия тримолибдатов

Водные тримолибдаты переходных металлов образуют группу соединений, общая формула которых может быть записана как *Me*$Mo_3O_{10}\cdot n H_2O$, где *Me* = Co, Ni, Zn и Cu, а *n* = 1-9 (Tian et al., 2004; Surga and Hodorowicz, 1988). Основной структурной единицей тримолибдатов являются цепочки $^1_\infty[Mo_3O_{10}^{2-}]$, состоящие из октаэдров MoO_6, соединённых ребрами. Тримолибдаты отличаются от молибдатов тем, что Mo шестикоординирован (расположен в октаэдре, а не в тетраэдре), и в случае соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ Mo сильно превалирует над Cu. Подробнее структура тримолибдатов будет рассмотрена на примере $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ в Главе 5.

Дж. Сурга с соавторами (Surga an Hodorowicz, 1988) показали, что при нагревании тримолибдатов $CoMo_3O_{10}\cdot 5H_2O$, $NiMo_3O_{10}\cdot 5H_2O$, $ZnMo_3O_{10}\cdot 5H_2O$, $ZnMo_3O_{10}\cdot 3.75\ H_2O$ и $CuMo_3O_{10}\cdot 5H_2O$ до температуры >300 °C начинается их дегидратация, вызывающая аморфизацию с последующим разложением на *Me*MoO_4 (*Me* = Co, Ni, Zn, Cu) и MoO_3.

Глава 2

Экспериментальная часть

2.1. Гидротермальный синтез

Значительная часть объектов исследования была получена методом гидротермального синтеза. Эксперименты по гидротермальному синтезу молибдатов, арсенатов и фосфатов меди проводились с разным соотношением исходных реагентов и дистилированной воды в изобарических автоклавах с тефлоновым вкладышем с использованием сушильного шкафа лаборатории гидротермального синтеза кафедры кристаллографии СПбГУ. Всего было проведено 42 эксперимента по гидротермальному синтезу, в Табл. 2 представлены исходные реагенты, условия синтеза и полученные соединения для ряда наиболее удачных экспериментов. В результате экспериментов были получены аналог линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (Рис. 8, Табл. А1), соединение $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ (Рис. 9, Табл. А2), аналог ламмерита $Cu_3(AsO_4)_2$ (Табл. А3), третья модификация $Cu_3(AsO_4)_2$ (Табл. А4), аналог либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$ (Табл. А5) и смесь полиморфных соединений состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: аналоги люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита (Табл. А6). Часто ламмерит образовывался в смеси с триклинной (третьей) модификацией $Cu_3(AsO_4)_2$. Также в ряде экспериментов были получены аналоги оливенита $Cu_2AsO_4(OH)$ в чистом виде (Табл. А7) и в смеси с корнубитом $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ и теноритом CuO (Табл. А8). Примесь тенорита присутствовала и в ряде других экспериментов, в основном в смеси с оливенитом и либетенитом. Аналог минерала купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$ был получен в результате нагревания линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ и/или ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ до температуры >400 ° С.

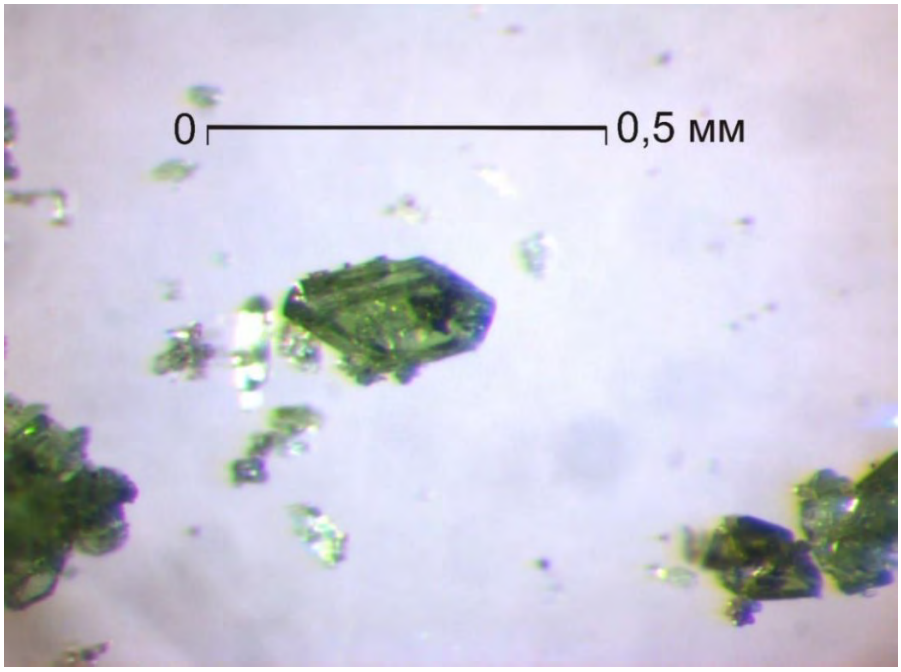

Рис. 8. Кристаллы синтезированного аналога линдгренита.

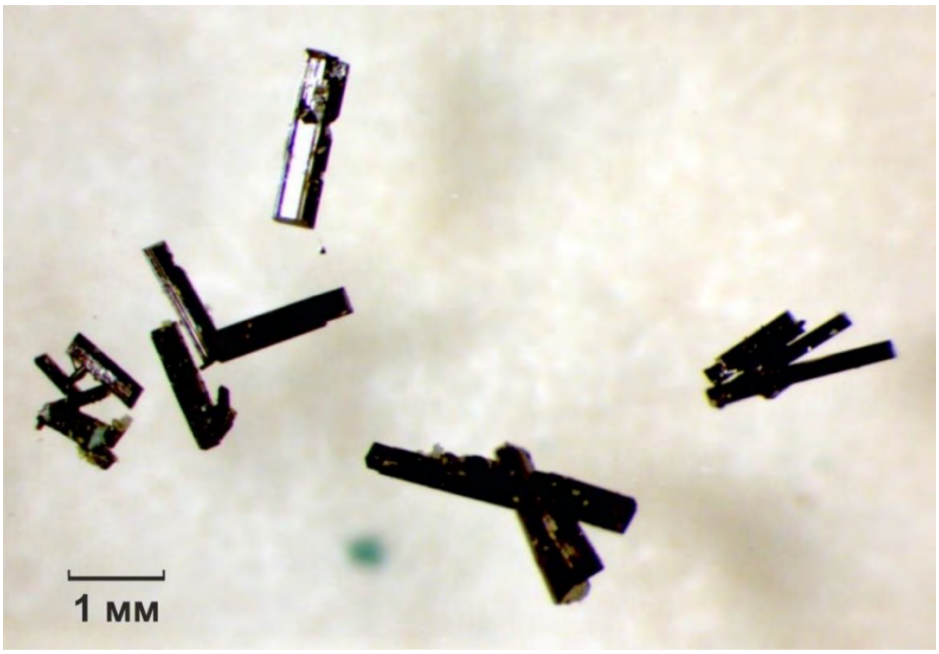

Рис. 9. Кристаллы синтетического $CuMo_3O_{10}·H_2O$.

Таблица 2. Соединения, полученные в ходе гидротермального синтеза, условия и исходные реагенты

Полученное соединение	Исходные реагенты	pH	Условия синтеза
Аналог линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)$	0.0005M $Mo_7O_{24}·6(NH)_4·4H_2O$, 0.001M CuO, 10 мл H_2O	-	220 °C, 10 дней
$CuMo_3O_{10}·H_2O$	0.0005M $Mo_7O_{24}·6(NH)_4·4H_2O$, 0.001M $Cu(CH_3·COO)_2$, 10 мл H_2O	-	220 °C, 7 дней
$Cu_3(AsO_4)_2$-III	0.002M CuSO4·5H2O, 0.003M CsH_2AsO_4, 5 мл H_2O	2.9	200 ˚C, 7 дней
Аналог ламмерита $Cu_3(AsO_4)_2$	0.002M CuSO4·5H2O, 0.001M CsH_2AsO_4, 5 мл H_2O	2-3	200 °C, 7 дней
Аналог оливенита $Cu_2AsO_4(OH)$	0.003M $Cu(OH)_2$, 0.002M CsH_2AsO_4, 10 мл H_2O	7.91	200 ˚C, 4 дня
Аналог оливенита $Cu_2AsO_4(OH)$	0.005$Cu(OH)_2$, 0.002 CsH_2AsO_4, 10 мл H_2O	7.96	200 ˚C, 4 дня
Аналог оливенита $Cu_2AsO_4(OH)$	0.005$Cu(OH)_2$, 0.002 $NaH_2AsO_4·H_2O$, 10 мл H_2O	7.86	200 ˚C, 4 дня
Аналоги корнубита $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, оливенита $Cu_2AsO_4(OH)$ и тенорита CuO	0.003M $Cu(OH)_2$, 0.002M CsH_2AsO_4, 5 мл H_2O	8	200 ˚C, 6 дней
Аналоги либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$, оливенита $Cu_2AsO_4(OH)$ и куприта Cu2O	0.0025 M $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$, 0.0005 M CsH_2AsO_4, 0.0005 M $K_2HPO_4·3H_2O$, 5 мл H2O	5	200 ˚C, 6 дней
Аналог либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$	0.003M $CuCl_2·2H_2O$, 0.001M KH_2PO_4, 5 мл H_2O	-	180 °C, 5 дней
Аналоги либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$	0.001 $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$:0.002C, 5 мл H2O	6	200 ˚C, 6 дней
Аналог либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$, люджибаита $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ и куприта Cu_2O	0.0025 $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$:0.001 $K_2HPO_4·3H_2O$, 5 мл H2O	5	200 ˚C, 6 дней
Аналоги люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	0.003M $Cu(OH)_2$, 0.001M $(NH_4)HPO_4$*$2H_2O$, 5 мл H_2O	12	200 ˚C, 10 дней

2.2. Методика исследования

Электронно-зондовый микроанализ. Химический состав исследуемых соединений определялся методом электронно-зондового микроанализа на электронном микроскопе Hitachi S3400N, оснащенном энерго-дисперсионным анализатором Oxford X-Max 20, при 20 кВ, 1.5 нА и размере пучка 5 мкм. Образцы голдхиллита, филипсбергита, ссеничита, эвхроита и $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ выкладывались на стекла, заливались эпоксидной смолой, полировались и напылялись тонким слоем углерода. В качестве стандартов использовались Mo для Mo, Cu для Cu, W для W, Pb для Pb, FeS_2 для S, Ni для Ni, Zn для Zn, V для V, SiO_2 для Si, InAs для As и InP для P. В ходе анализа определялось содержание элементов с атомным номером ≥ 6. Для каждого образца содержание химических элементов было усреднено по 3-29 измерениям, эмпирическая формула рассчитывалась по теоретической сумме катионов. Содержания OH-групп было рассчитано по балансу зарядов, содержание молекул H_2O рассчитывалось по данным рентгеноструктурного анализа. Кроме того, для синтетических аналогов линдгренита, ламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III был проведен качественный химический анализ без расчета эмпирической формулы, для чего кристаллы данных образцов выкладывались на углеродный скотч и напылялись тонким слоем углерода.

ИК-спектроскопия. Для образцов ссеничита и синтетического линдгренита была выполнена ИК-спектроскопия с целью подтверждения содержания гидроксильных групп и сравнения ИК-спектров исследуемых соединений. Исследование проводилось на ИК Фурье спектрометре Bruker Vertex 70. Спектры были получены с прессованных таблеток KBr (200 мг) с добавлением исследуемого образца (2-5 мг). Предварительно был записан спектр с эталонной таблетки KBr, который автоматически вычитался.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Эталонный образец голдхиллита был исследован методом КРС-спектроскопии на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, оснащенном аргоновым лазером (λ = 514 nm). Спектр был записан с кристалла голдхиллита при комнатной температуре в интервале от 70 до 4000 $см^{-1}$ при мощности пучка на образце 6 мВ. Данные обрабатывались в программных комплексах LabSpec (Horiba Jobin Vyon, 2008) и Origin (OriginLab Corporation, 2009).

Порошковая рентгеновская дифракция. Для идентификации образцов использовался рентгенофазовый порошковый анализ. Синтезированные образцы, а также природные эвхроит и ссеничит растирались в порошок, закреплялись спиртом на стеклянной подложке, выкладывались на платиновый держатель и снимались на порошковых рентгеновских дифрактометрах Rigaku «MiniFlex II» с вертикальным гониометром и геометрией Theta-2Theta, при излучении Cu*Kα*, углах 2θ от 5 до 55 °, с шагом 4°/мин и экспозицией 2 с. Данные были обработаны в программе PDXL2 (Rigaku, 2018). Образцы корнубита, корнваллита, клиноклаза,

корнетита и их прокаленных модификаций, а также голдхиллита ввиду малого количества были проанализированы методом Гандольфи на монокристальном дифрактометре Rigaku «R-Axis Rapid II» (геометрия Дебая-Шеррера, d = 127.4 мм) с изогнутым двухмерным детектором «imaging plate», оснащенном источником рентгеновского излучения с вращающимся анодом (Co*Kα*, λ = 1.79021 Å). Данные были интегрированы с использованием пакета программ Osc2Tab/SQRay (Бритвин и др., 2017). Параметры элементарной ячейки голдхиллита были уточнены с использованием метода Ле-Бейла (Le Bail, 2005) в программном комплексе Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009). Образцы корнубита, корнваллита, клиноклаза и корнетита анализировались до и после прокаливания в муфельной печи, которое проходило по следующей съеме: 2 часа нагрев с комнатной температуры до 650 °C, 4 часа прокаливание при температуре 650 °C, 2 часа остывание до комнатной температуры.

Монокристальный рентгеноструктурный анализ. Решение и уточнение кристаллической структуры голдхиллита и соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ было выполнено на монокристальном рентгеновском дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur Eos, а рентгеноструктурный анализ ссеничита проводился на дифрактометре Bruker Smart Apex II при следующих условиях: излучение Mo*Kα* (λ = 0.71073 Å), U = 50 кВ, I = 40 мА. Монокристальный рентгеноструктурный анализ эвхроита и ламмерита проводился на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S с излучением Cu*Kα* (λ = 1.54184 Å), U = 50 кВ, I = 1 мА. Все три дифрактометра были оснащены низкотемпературными приставками Oxford Cryosystems Cryostream. Съемка кристалла голдхиллита проводилась при комнатной температуре, а также при -73 °C (100 K) для уточнения позиций водорода. С целью изучения тонких структурных деформаций, возникающих при нагревании, структура ссеничита исследовалась в интервале температур от -173 до 27 °C, соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ от -73 до 2 °C, а эвхроита и ламмерита от -173 до 77 °C, температурный шаг во всех случаях составил 25 °C. Для обработки данных голдхиллита, эвхроита, ламмерита и $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ использовался программный комплекс CrysAlisPro Agilent Technologies (Agilent Technologies, 2012). Данные монокристальной съемки ссеничита были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Поправки на поглощение для каждой съемки вводились эмпирически посредством алгоритма SCALES ABSPACK. Решение и уточнение кристаллических структур проводилось с использованием программного комплекса ShelX (Sheldrick, 2015) в оболочке Olex2 (Dolomanov et al., 2009), а визуализация кристаллических структур и расчет межатомных углов производились в программе Vesta (Momma and Izumi, 2011).

Порошковая терморентгенография. Для изучения динамики поведения кристаллической решетки ссеничита, линдгренита, купромолибдита, ламмерита, $Cu_3(AsO_4)_2$-III, $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ и эвхроита в широком интервале температур, использовался также метод

порошковой терморентгенографии *in situ*. Кроме того, с помощью данного метода были зафиксированы и исследованы фазовые превращения данных соединений, а также либетенита и смеси люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита при нагревании. Исследование анизотропии термического расширения кристаллических структур смеси полиморфных люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита было затруднено из-за наложения отражений различных фаз, а подобное исследование либетенита было выполнено ранее М. Зема с соавторами (Zema et al., 2010), результаты которого частично приведены в Главе 1.

Порошковая терморентгенография проводилась на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенном высокотемпературной камерой Rigaku SHT 1500 или низкотемпературной камерой Rigaku R-300. С помощью высокотемпературной приставки в интервале температур 25-900 °C эвхроит, ламмерит, $Cu_3(AsO_4)_2$-III, либетенит и смеси люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита были исследованы при излучении Co$K\alpha$ (λ = 1.7890 Å), а линдгренит, ссеничит и $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ – при излучении Cu$K\alpha$ (λ = 1.5406 Å). Кроме того, $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ был исследован в температурном интервале от –100 до 180 °C с помощью низкотемпературной приставки при излучении Co$K\alpha$ (λ = 1.7890 Å). Температурный шаг съемки составил от 20 до 25 °C, скорость нагрева во всех экспериментах составила 5 °/мин, а диапазон углов 2Θ от 5 до 70-80°. Все образцы растирались в порошок с помощью корундовой ступки и выкладывались на подложку. В случае медного излучения использовалась платиновая подложка, а в случае кобальтового излучения – медная. Параметры элементарной ячейки были уточнены методом Ритвельда с использованием ранее предложенных структурных моделей (Burns, 1998; Hawthorne and Eby, 1985; Kihlborg et al., 1971; Hawthorne, 1986; Effenberger, 1988; Tian et al., 2004; Krivovichev et al, 2016b) в программе Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009). Коэффициенты тензора теплового расширения были рассчитаны и визуализированы в программах Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014) и Theta to Tensor-TTT (Bubnova et al., 2013). Программа Theta to Tensor-TTT (Bubnova et al., 2013) также использовалась для визуализации рентгенограмм в широком интервале температур. Структурная сложность полученных в ходе прогревания фаз приводилась согласно данным, опубликованным С.В. Кривовичевым с соавторами (Krivovichev et al., 2022), либо рассчитывалась с помощью программного комлпекса ToposPro (Blatov et al., 2014)

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). В рамках изучения теплового поведения соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ и линдгренита методами ТГА и ДСК были исследованы этапы потери массы, а также экзо- и эндотермических эффекты, происходящие при нагревании. Анализы ТГА и ДСК проводились с использованием прибора для синхронного термического анализа ДСК/ТГА Netzsch STA 449 F3 в интервале температур от 30 до 900 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в Ar атмосфере.

Глава 3

Голдхиллит, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, новый арсенатный член изоморфного ряда голдхиллит-филипсбергит-кипушит

3.1. Минералогическое описание и результаты исследования голдхиллита

Минералогическое описание. Новый минерал голдхиллит был найден в подверженных гипергенезу зонах медно-цинкового полиметаллического месторождения Голд Хилл (округ Туэле, штат Юта, США). Голдхиллит кристаллизуется на поверхности трещин пород, сложенных глинистым кремнеземистым материалом с гидроксидами железа и кварцем, в ассоциации с минералами группы миксита и другими арсенатами меди (Рис. 10 а, б). Кроме того, голдхиллит нарастает на почковидные агрегаты конихальцита и корнваллита на гранатово-скарновой породе (Рис. 10 в, г). Голдхиллит образует хорошо ограненные таблитчатые кристаллы до 1 мм, уплощенные перпендикулярно оси {100}, образующие субпараллельные веерообразные и розетковидные срастания до 1.5 мм в диаметре (Рис. 10 в, г). Кристаллы голдхиллита просвечивающие, ярко-зеленые, со стеклянным блеском, черта бледно-зеленая (Рис. 10), внешне голдхиллит похож на филипсбергит и кипушит. Спайность совершенная по {100}, твердость по шкале Мооса 3.5.

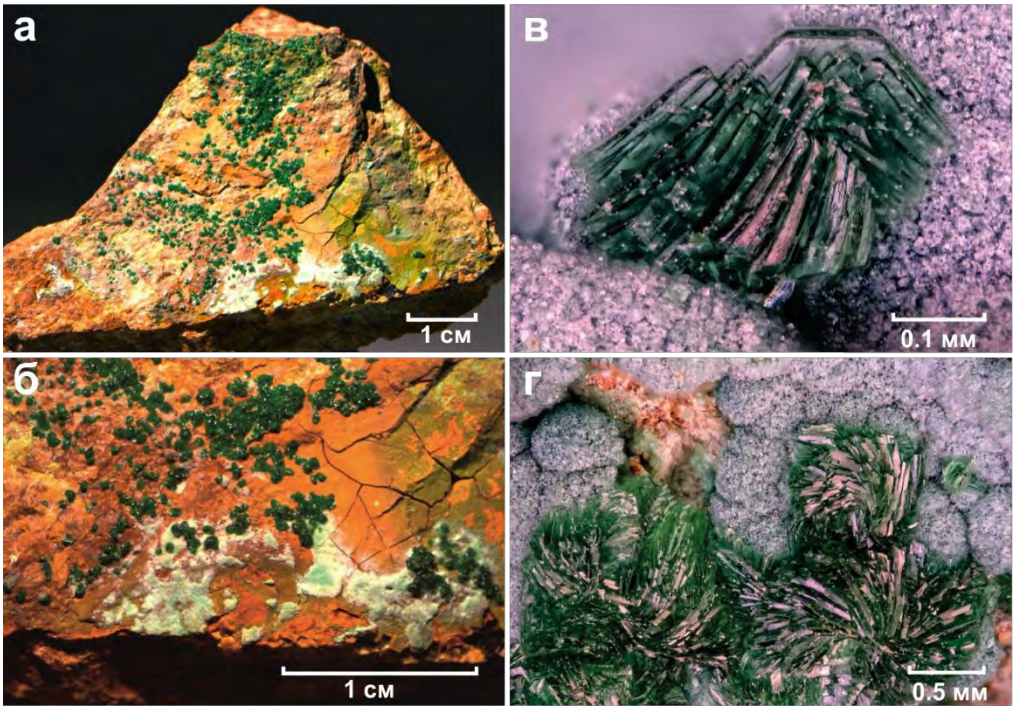

Рис. 10. Изумрудно-зеленые кристаллы голдхиллита из месторождения Голд Хилл, штат Юта, США, на бледно-зеленоватой мелкозернистой массе минералов группы миксита (**а**; **б**) и на ботриоидальном корнваллите, покрытом крошечными кристаллами конихальцита (**в**; **г**). Масштаб указан на фото.

В кристаллах голдхиллита наблюдается основная форма в виде пинакоида по {100}, а также узкие боковые грани в виде пинакоидов по {110} и {001} и ромбической призмы по {111} (узкие боковые грани) (Рис. 11). Кристаллы голдхиллита нередко бывают изогнуты.

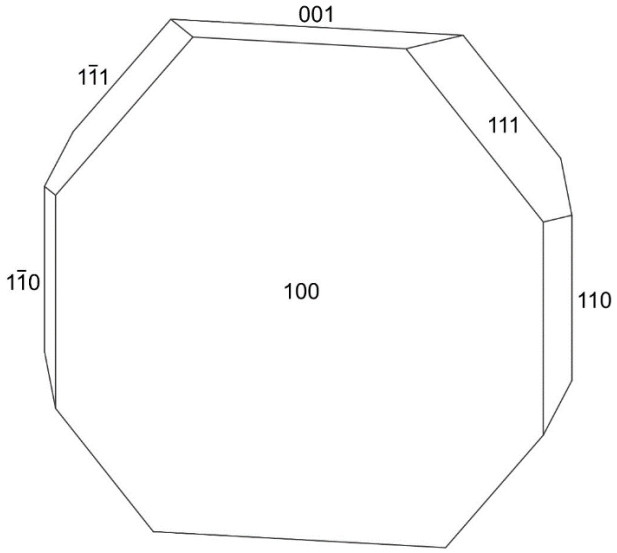

Рис. 11. Рисунок кристалла голдхиллита с простыми формами: {100}, {110} и {001} – пинакоиды, {111} – ромбическая призма.

Оптически голдхиллит двухосный отрицательный, показатели преломления n_α = 1.747(3), n_β = 1.794(3), n_γ = 1.796(3), угол $2V$, измеренный непосредственно на одноосном столике микроскопа, составляет 17(3)°. Оптически ориентация n_β совпадает с осью Z, а угол между n_α и осью X равен примерно 7 °. При этом в зернах голдхиллита наблюдается плеохроизм: минерал светло-зеленый вдоль оси X, и зеленый вдоль осей Y и Z.

Плотность голдхиллита, равная 4.199 г/см^3, была рассчитана на основе эмпирической формулы и параметров элементарной ячейки по данным электронно-зондового микроанализа и рентгеноструктурного анализа, соответственно. Минерал растворим в разбавленной 10% соляной кислоте при комнатной температуре.

Электронно-зондовый микроанализ. Химический состав эталонного зерна голдхиллита из месторождения Голд Хилл (штат Юта, США), был рассчитан и усреднен по 10-ти анализам. Кроме того, электронно-зондовый микроанализ был выполнен для ряда образцов из рудных отвалов рядом с г. Медзянка (Купферберг, Судеты, Польша), предоставленных Ю. Цисельчук: голдхиллита (№ 4719) и филипсбергита (№ 4705, 4712 и 4723), химический состав каждого образца был рассчитан и усреднен по 3-7 анализам. Исследование голдхиллита и филипсбергита показало равномерное распределение химических элементов с изоморфным замещением между Cu и Zn, и между As и P, зональности не наблюдалось. Эмпирическая формула рассчитывалась по сумме катионов Cu + Zn + As + P, равной 8 атомов на формулу (*atoms per formula unit*, или *apfu*). Для эталонного образца голдхиллита содержание гидроксильных групп рассчитывалось по

балансу зарядов, а содержание молекул воды определялось согласно структурным данным. Для образцов из коллекции Ю. Цисельчук воды и гидроксильных групп определялись по дефициту массы. Результаты электронно-зондового микроанализа приведены в Табл. 3. Идеальная формула голдхиллита $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, эмпирическая формула эталонного образца $(Cu_{4.69}Zn_{1.23})_{\Sigma 5.92}[(As_{0.86}P_{0.18})_{\Sigma 1.04}O_4]_2(OH)_{5.60} \cdot H_2O$. На Рис. 12 показано зерно голдхиллита в обратно-рассеянных электронах.

Таблица 3. Идеальный химический состав минералов группы кипушита; данные электронно-зондового микроанализа для эталонного образца голдхиллита (GH), а также образцов голдхиллита (4719) и филипсбергита (4705, 4712 и 4723) из коллекции Ю. Цисельчук

	Теоретический состав			Результаты анализа				
	кипушит	филипсбергит	голдхиллит	GH	4705	4712	4719	4723
Оксиды	масс. %							
ZnO	11.74	11.04	10.42	13.18	9.08	8.54	9.23	9.00
CuO	57.39	53.96	50.92	48.91	55.56	54.91	54.49	52.15
P_2O_5	20.48	9.63	0	3.25	6.04	6.85	3.21	4.13
As_2O_5	0	15.59	29.43	26.06	18.54	17.71	22.81	20.4
SiO_2	0	0	0	0	0.3	0	0	0.16
H_2O^*	10.39	9.78	9.23	8.97	10.48	11.99	10.26	14.16
Всего	**100**	**100**	**100**	**100.37**	**100**	**100**	**100**	**100**

* для эталонного образца голдхиллита (GH) содержание OH-групп рассчитано по балансу зарядов, количество H_2O – согласно данным рентгеноструктурного анализа. Для остальных образцов содержание H_2O рассчитано по дефициту массы (масс.%).

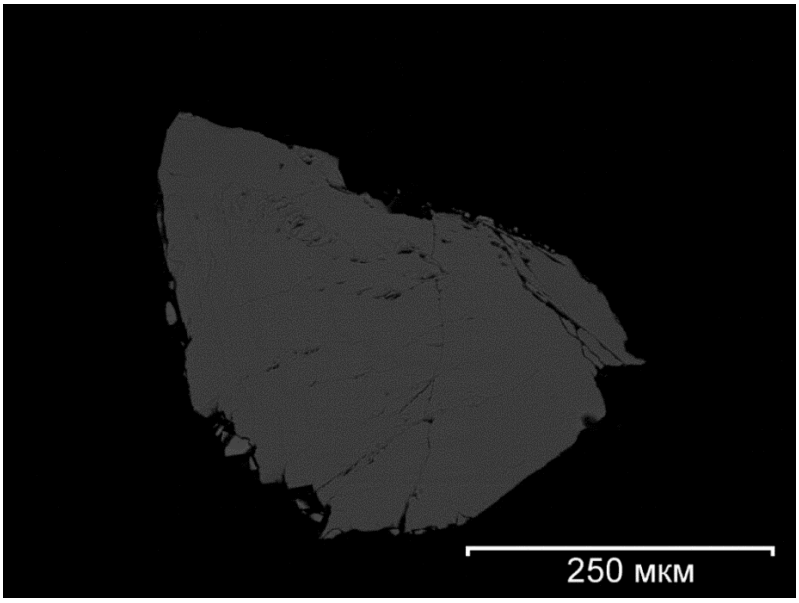

Рис. 12. Изображение зерна голдхиллита в обратно-рассеянных электронах.

Ранее в работе Ю. Цисельчук с соавторами (Ciesielczuk et al, 2016) приводилась двойная диаграмма, показывающая распределение соединений изоморфной серии голдхиллит – филипсбергит – кипушит по содержанию As и P (*apfu*). С учетом появления новых данных при установлении нового минерала голдхиллита и переутверждении филипсбергита (Ismagilova et al.,

2022a), а также наших результатов расчета химического состава образцов из коллекции Ю. Цисельчук, данная диаграмма была модифицирована и дополнена (Рис. 13). Кроме того, для составления диаграммы использовались данные, опубликованные ранее для минералов группы кипушита (Walenta et al., 1985; Peacor et al., 1985; Piret et al., 1985; Braithwaite and Ryback, 1988; Shirose and Uehara, 2011; Ciesielczuk et al., 2016).

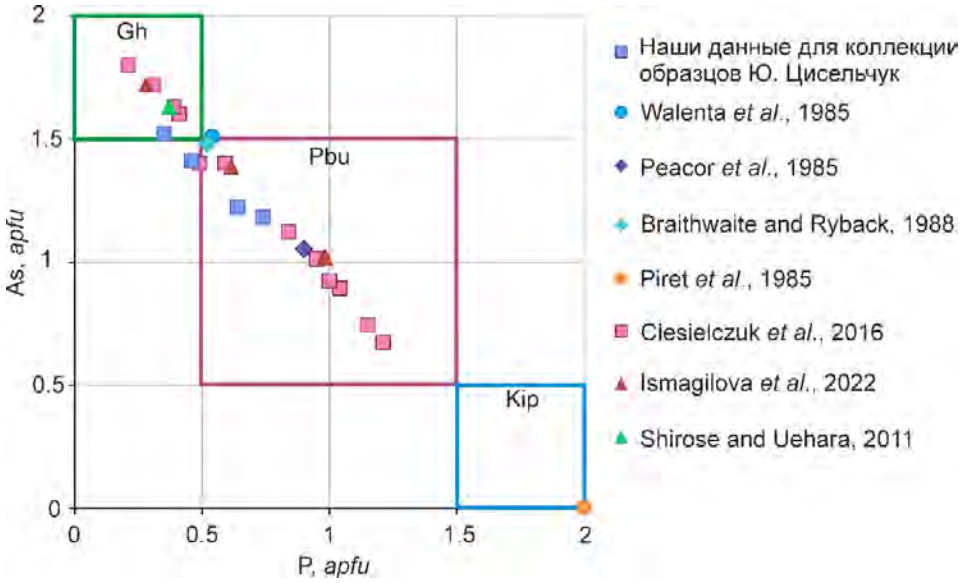

Рис. 13. Двойная диаграмма образцов изоморфной серии голдхиллит (Gh) – филипсбергит (Pbu) – кипушит (Kip).

На Рис. 13 видно, что изоморфный ряд голдхиллит-филипсбергит-кипушит является ограниченным, химический состав варьирует от обогащенного фосфором голдхиллита состава $Cu_5Zn(AsO_4)(As_{0.8}P_{0.21}O_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ до обогащенного фосфором филипсбергита состава $Cu_5Zn(As_{0.67}P_{0.21}O_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, а кипушит представлен единственным образцом с «чистым» фосфатным составом $Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Piret et al., 1985). При этом большое количество образцов приходится на «переходную» область между голдхиллитом и филипсбергитом с составом близким к $Cu_5Zn(AsO_4)(As_{0.5}P_{0.5}O_4)(OH)_6 \cdot H_2O$. Отдельно отметим, что в работе детально исследовались арсенатные члены: филипсбергит и голдхиллит. Современное исследование кипушита не проводилось, за исключением работы по его описанию в качестве нового минерала (Piret et al., 1985).

Порошковый рентгенодифракционный анализ. В Табл. 4 приведены интенсивности (*I*, %), межплоскостное расстояние *d* (Å), и значения *h*, *k*, *l* для каждого рефлекса эталонного образца голдхиллита, а также их сравнение с карточками филипсбергита (ICDD 00-038-0384) и кипушита (ICDD 01-084-0926). В целом, дифракционные картины голдхиллита, филипсбергита и кипушита сходны, большинство отражений данных минералов совпадают. Наиболее интенсивные линии порошковой рентгенограммы голдхиллита [*d*, Å (*I*, %)(*hkl*)]: 4,09 (28)(300), 3,41 (23)(12-2, 221, 311), 2,57 (100)(132, 11-4, 20-4), 2,17 (18)(42-3, 332), 1,95 (22)(432), 1,54 (20)(13-6, 060).

Голдхиллит моноклинный, пространственная группа $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки, рассчитанные по данным порошковой рентгенографии: a = 12.3808(4), b = 9.2397(5), c = 10.7862(5) Å, β = 97.536(2)°, V = 1223.24(9) Å^3, Z = 4.

Таблица 4. Порошковые рентгенодифракционные данные голдхиллита, филипсбергита и кипушита

Голдхиллит						Филипсбергит**		Кипушит***	
I (%)	d (Å)	d_p (Å)*	H	k	l	Dc	I (%)	d (Å)	I (%)
8	12.26	12.26	1	0	0	12.20	80	12.11	38
4	6.96	6.97	0	1	1	6.96	5	6.92	1
10	6.29	6.29	1	1	-1	6.21	40	6.22	14
4	6.13	6.12	2	0	0	-	-	6.05	21
4	5.85	5.85	1	1	1	5.84	2	5.82	3
7	5.11	5.12	1	0	-2	5.09	20	5.05	12
3	4.61	4.66	1	0	2	4.67	2	4.66	1
		4.61	0	1	2			4.58	1
17	**4.32**	**4.32**	**1**	**2**	**0**	**4.29**	**40**	**4.28**	**4**
		4.30	**2**	**0**	**-2**			**4.24**	**10**
10	4.24	4.23	0	2	1	-	-	4.20	2
28	**4.09**	**4.09**	**3**	**0**	**0**	**4.05**	**90**	**4.04**	**100**
8	3.79	3.78	2	0	2	3.76	10	3.77	6
5	3.57	3.57	2	2	-1	3.56	40	3.53	12
5	3.50	3.50	2	1	2	-	-	3.49	2
		3.48	0	2	2			3.46	1
23	**3.41**	**3.42**	**1**	**2**	**-2**	**3.40**	**50**	**3.40**	**7**
		3.40	**2**	**2**	**1**			**3.38**	**20**
		3.40	**3**	**1**	**1**				
4	3.11	3.14	2	2	-2	-	-	3.11	1
		3.10	1	1	3			3.09	1
2	3.06	3.05	3	0	2	3.05	2	3.04	2
3	2.93	2.96	0	3	1	-	-	2.93	<1
		2.93	2	2	2			2.91	2
9	2.86	2.90	4	1	-1	2.87	30	2.86	6
		2.87	3	2	1			2.85	6
		2.85	1	3	1			2.83	1
4	2.67	2.67	1	0	-4	2.67	60	2.65	25
		2.66	0	3	2			2.64	6
		2.66	2	2	-3			2.63	3
100	**2.57**	**2.57**	**1**	**3**	**2**	**2.56**	**100**	**2.55**	**73**
		2.56	**1**	**1**	**-4**				
		2.56	**2**	**0**	**-4**			**2.54**	**11**
4	2.46	2.47	2	1	-4	-	-	2.45	1
		2.46	3	3	0			2.43	6
7	2.44	2.44	1	1	4	2.44	20	2.42	6
		2.43	3	1	3				
		2.43	3	2	-3			2.40	<1
3	2.34	2.34	5	0	-2	2.33	10	2.33	9
		2.33	2	0	4				
1	2.26	2.26	0	4	1	-	-	2.26	1
1	2.22	2.21	3	2	3	-	-	2.20	2
18	**2.17**	**2.18**	**4**	**2**	**-3**	**2.17**	**40**	**2.15**	**17**
		2.17	**3**	**3**	**2**				

3	2.14	2.15 2.14	4	0	-4	2.14	20	2.12	11
			2	4	-1			2.12	3
4	2.10	2.10	1	4	2	-	-	2.06	4
3	2.09	2.08	5	2	1	2.07	20		
3	1.98	1.97	4	2	3	-	-	1.96	1
22	**1.95**	**1.95**	**4**	**3**	**2**	**1.95**	**30**	**1.94**	**20**
<1	1.90	1.89	5	1	-4	-	-	1.90	2
4	1.86	1.85 1.85	5	3	1	1.85	2	1.84	4
			4	1	4			1.85	2
1	1.80	1.80	6	2	1	-	-	1.79	1
1	1.78	1.78 1.78	4	4	-2	1.78	2	1.77	3
			4	3	3			1.77	1
8	1.75	1.75 1.75 1.74	5	3	2	1.75	10	1.74	2
			7	0	0			1.73	2
			3	3	4				
5	1.70	1.70	6	1	-4	1.69	10	1.68	4
1	1.68	1.68	3	3	5	-	-	1.66	1
5	1.66	1.66	2	5	2	1.67	2	1.66	<1
5	1.58	1.58 1.57	6	2	3	1.57	5	-	-
			6	3	2			-	-
3	1.56	1.56	7	2	-3	-	-	-	-
20	**1.54**	**1.54** **1.54**	**1**	**3**	**-6**	**1.53**	**60**	-	-
			0	**6**	**0**			-	-
12	1.53	1.53 1.53	0	3	6			-	-
			6	0	4			-	-
1	1.51	1.51	7	3	-2	1.50	10	-	-
2	1.49	1.49	3	3	-6	1.49	5	-	-
1	1.48	1.48	5	5	-1	1.47	2	-	-
5	1.44	1.44	3	6	0	1.44	5	-	-
4	1.42	1.43	6	4	2	1.41	2	-	-
3	1.39	1.39 1.38	3	3	6	1.38	5	-	-
			7	4	-2			-	-

[*] Межплоскостное расстояние, рассчитанное в программе Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009);

[*] JCPDS-ICDD, #00-038-0384 (Peacor et al., 1985);

[**]JCPDS-ICDD, #01-084-0926 (Piret et al., 1985).

Монокристальный рентгеноструктурный анализ. Структура голдхиллита была решена и уточнена до R_1 = 0.054 по 2365 независимым рефлексам с $F>2\sigma(I)$ методом монокристального рентгеноструктурного анализа в пространственной группе $P2_1/c$ со следующими параметрами: a = 12.3573(5), b = 9.2325(3), c = 10.7163(4) Å, β = 97.346(4)°, V = 1212.59(8) Å^3, Z = 4. Для уточнения кристаллической структуры использовался эталонный образец голдхиллита. Голдхиллит изоструктурен с филипсбергитом и кипушитом. Структурные данные голдхиллита приведены в базе данных Кембриджского центра кристаллографических данных CCDC/FIZ под номером CSD № 2111718. Условия съемки и уточнения структуры, а также кристаллографические данные приведены в Табл. 5. Координаты, заселенности и изотропные тепловые параметры для каждого атома даны в Табл. 6, анизотропные тепловые параметры приведены в Табл. 7, длины связей даны в Табл. 8. Кристаллическая структура голдхиллита показана на Рис. 14.

Таблица 5. Кристаллографические параметры, условия съемки и параметры уточнения структуры голдхиллита по данным рентгеноструктурного анализа

Кристаллографические данные	
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
a, Å	12.3573(5)
b, Å	9.2325(3)
c, Å	10.7163(4)
β (°)	97.346(4)
V, Å^3	1212.59(8)
Z	4
Плотность, г/см$^{-3}$	4.188
Коэф. поглощения, мм$^{-1}$	15.10
Условия съемки и уточнения	
Излучение	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073 Å)
Угол 2θ, °	5 .5- 62.152
Диапазоны *h*, *k*, *l*	-16 → 16, -11 → 13, -14 → 14
Всего рефлексов	6266
Всего независимых рефлексов (R_{int})	3358 (0.0589)
Независимые рефлексы с $F > 4\sigma(F)$	2365
Размер кристалла, мм	0.12×0.11×0.03
Весовые коэффициенты *a*, *b*	0.0212, 0.0000
Данные/фикс.параметры/уточн. параметры	3358/22/228
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0540, 0.0923
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0855, 0.1077
GooF	0.999
Макс. и мин. пики электронной плотности, $\bar{e}$Å^{-3}	-1.3 / 1.7

Таблица 6. Позиции Вайкоффа (W.P.), атомные координаты, заселенности и изотропные тепловые параметры (Å^2) для голдхиллита

Атом	W. P.	*x*	*y*	*Z*	U_{eq}	Заселенность
Cu1	4e	0.31916(8)	0.41696(10)	0.19179(8)	0.0123(2)	1
Cu2	4e	0.27985(9)	0.26495(11)	0.45252(8)	0.0140(2)	1
Cu3	4e	0.32305(8)	0.5857(1)	0.44691(8)	0.0102(2)	1
Cu4	4e	0.32329(8)	0.76275(10)	0.19492(8)	0.0103(2)	1
Cu5	4e	0.30857(8)	0.9317(1)	0.43606(8)	0.0104(2)	1
Zn1	4e	0.03377(8)	0.09381(12)	0.33286(9)	0.0216(3)	1
*T*1	4e	0.04315(9)	0.27434(14)	0.09864(10)	0.0195(4)	As0.630(5) P0.370(5)
*T*2	4e	0.43052(7)	0.09175(8)	0.20385(6)	0.00848(18)	As1.000
O_h1	4e	0.2424(4)	0.4361(6)	0.3413(4)	0.0110(11)	1
H_h1	4e	0.1683(11)	0.4530(30)	0.3250(20)	0.013	1
O2	4e	0.4349(4)	0.5834(6)	0.2904(4)	0.0098(11)	1
O_h3	4e	0.2492(5)	0.5893(6)	0.1012(4)	0.0124(12)	1
H_h3	4e	0.1742(12)	0.5930(20)	0.1130(40)	0.015	1
O_h4	4e	0.3757(4)	0.3969(6)	0.0292(4)	0.0100(11)	1
H_h4	4e	0.4330(40)	0.3300(70)	0.0280(60)	0.012	1
O5	4e	0.1636(5)	0.2123(7)	0.949(5)	0.0273(16)	1
O6	4e	0.3908(4)	0.2437(5)	0.2704(4)	0.0120(11)	1
O7	4e	0.3755(5)	0.4121(6)	0.5501(4)	0.0137(12)	1
O_h8	4e	0.1901(4)	0.1144(6)	0.3561(4)	0.0138(12)	1

H_h8	4e	0.2210(20)	0.0900(50)	0.2820(30)	0.017	1
O_h9	4e	0.2513(4)	0.7520(6)	0.3493(4)	0.0099(11)	1
H_h9	4e	0.1767(11)	0.7450(20)	0.3370(20)	0.012	1
O_h10	4e	0.4058(4)	0.7262(6)	0.5537(4)	0.0115(11)	1
H_h10	4e	0.4780(20)	0.7020(50)	0.5840(60)	0.014	1
O_W11	4e	0.1822(5)	0.5927(7)	0.5888(6)	0.0218(14)	1
H_W1A	4e	0.1140(40)	0.6410(90)	0.5720(70)	0.026	1
H_W1B	4e	0.1510(50)	0.5000(40)	0.5900(60)	0.026	1
O12	4e	0.3874(4)	-0.0535(6)	0.2828(4)	0.0108(11)	1
O13	4e	0.0545(6)	0.4275(9)	0.1723(8)	0.058(2)	1
O14	4e	-0.0232(5)	0.2956(8)	-0.0390(5)	0.0372(19)	1
O15	4e	-0.0302(6)	0.1696(9)	0.1707(5)	0.043(2)	1

Таблица 7. Анизотропные тепловые параметры (A^2) для атомных позиций в структуре голдхиллита*

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0213(6)	0.0090(5)	0.0069(4)	0.0008(3)	0.0033(4)	26(4)
Cu2	0.0212(6)	0.0085(5)	0.0113(4)	0.0013(4)	-0.0021(4)	-0.0006(4)
Cu3	0.0166(5)	0.0068(5)	0.0070(4)	0.0005(3)	0.0004(4)	-0.0009(4)
Cu4	0.0151(5)	0.0090(5)	0.0076(4)	-0.0011(3)	0.0044(4)	-0.0012(4)
Cu5	0.0164(5)	0.0082(5)	0.0072(4)	-0.0019(3)	0.0036(4)	-0.0021(4)
Zn1	0.0142(6)	0.0325(7)	0.0182(5)	0.0025(4)	0.0026(4)	-0.0019(5)
As1	0.0124(6)	0.0287(8)	0.0170(6)	0.0009(5)	0.0004(5)	0.0004(5)
P1	0.0124(6)	0.0287(8)	0.0170(6)	0.0009(5)	0.0004(5)	0.0004(5)
As2	0.0103(4)	0.0083(4)	0.0069(3)	0.0002(3)	0.0013(3)	-0.0006(3)
O_h1	0.012(3)	0.015(3)	0.007(2)	-0.001(2)	0.003(2)	0.000(2)
O2	0.009(3)	0.012(3)	0.008(2)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
O_h3	0.013(3)	0.013(3)	0.011(3)	0.001(2)	0.003(2)	0.000(2)
O_h4	0.018(3)	0.007(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.004(2)	0.006(2)
O5	0.015(3)	0.048(5)	0.018(3)	0.001(3)	0.000(3)	0.003(3)
O6	0.016(3)	0.009(3)	0.012(2)	-0.001(2)	0.004(2)	0.005(2)
O7	0.022(3)	0.010(3)	0.008(2)	0.001(2)	-0.002(2)	0.000(2)
O_h8	0.012(3)	0.019(3)	0.011(3)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.004(2)
O_h9	0.011(3)	0.013(3)	0.007(2)	-0.001(2)	0.004(2)	-0.003(2)
O_h10	0.011(3)	0.014(3)	0.009(2)	0.001(2)	0.001(2)	-0.002(2)
O_W11	0.012(3)	0.023(4)	0.030(3)	0.001(3)	0.002(3)	0.004(3)
O13	0.031(5)	0.051(6)	0.086(6)	-0.023(5)	-0.013(4)	0.022(4)
O14	0.021(4)	0.066(6)	0.023(3)	0.015(3)	-0.003(3)	-0.013(4)
O15	0.031(4)	0.072(6)	0.023(3)	0.011(4)	-0.001(3)	-0.012(4)

* O12 имеет только изотропный параметр смещения

Таблица 8. Длины межатомных связей <Cu–O>, <*T*–O> (*T* = As, P), <Zn–O>, <O–H> в кристаллической структуре голдхиллита (Å)

Cu1–O_h1	1.972(5)	Cu4–O2	2.309(5)	Zn–O_h8	1.925(5)
Cu1–O2	2.266(5)	Cu4–O_h3	2.044(5)	Zn–O13	1.880(7)
Cu1–O_h3	2.002(5)	Cu4–O_h9	1.978(4)	Zn–O14	1.916(6)
Cu1–O_h4	1.967(5)	Cu4–O_h10	1.933(5)	Zn–O15	1.946(6)
Cu1–O5	2.799(7)	Cu4–O_W11	2.367(6)	**<Zn–O>**	**1.917**

Cu1–O6	1.965(5)	Cu4–O12	2.050(5)		
<Cu1–O>	**2.162**	**<Cu4–O>**	**2.114**	*T*1–O5	1.600(6)
				*T*1–O13	1.617(8)
Cu2–O_h1	1.997(5)	Cu5–O_h3	2.009(5)	*T*1–O14	1.605(6)
Cu2–O_h4	2.016(6)	Cu5–O_h4	1.994(5)	*T*1–O15	1.591(7)
Cu2–O5	2.236(6)	Cu5–O_h8	2.325(6)	**<*T*1–O>**	**1.603**
Cu2–O6	2.532(5)	Cu5–O_h9	1.987(5)		
Cu2–O7	2.005(5)	Cu5–O_h10	2.499(5)	*T*2–O2	1.658(5)
Cu2–O_h8	1.984(5)	Cu5–O12	2.019(5)	*T*2–O6	1.675(5)
<Cu2–O>	**2.128**	**<Cu5–O>**	**2.139**	*T*2–O7	1.701(5)
				*T*2–O12	1.707 (5)
Cu3–O_h1	1.973(5)	O_h1-H_h1	0.923(13)	**<*T*2–O>**	**1.685**
Cu3–O2	2.305(5)	O_h3-H_h3	0.953(19)		
Cu3–O7	2.007(5)	O_h4-H_h4	0.94(2)		
Cu3–O_h9	2.000(5)	O_h9-H_h9	0.917(13)		
Cu3–O_h10	1.934(5)	O_h10-Hh10	0.93(2)		
Cu3–O_W11	2.454(6)	O_h8-H_h8	0.951(13)		
<Cu3–O>	**2.112**	O_W11-H_W1A	0.95(2)		
		O_W11-H_W1B	0.94(2)		

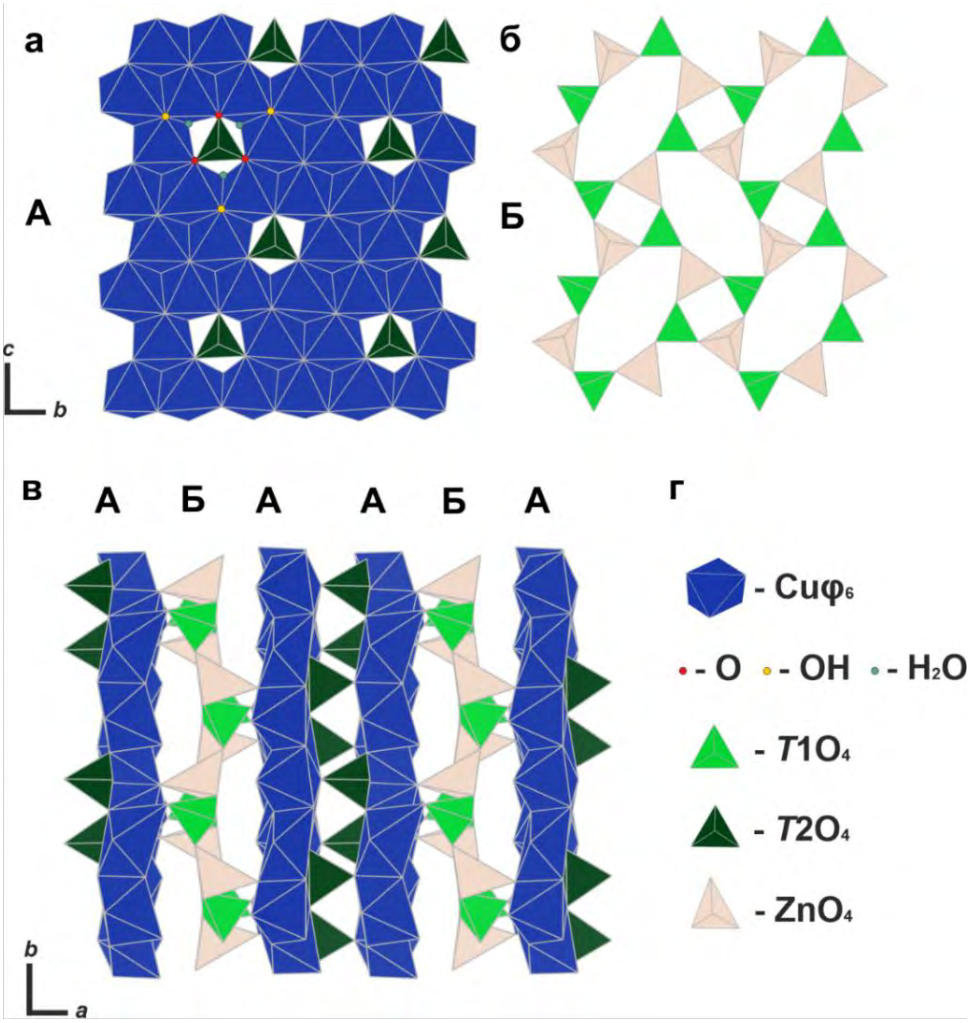

Рис. 14. Кристаллическая структура голдхиллита: (**а**) слои **А**-типа; (**б**) слои **Б**-типа; (**в**) проекция кристаллической структуры перпендикулярно оси *c*; (**г**) легенда, $\varphi = O^{2-}$, $(OH)^{-}$, H_2O; *T*1 и *T*2 преимущественно заселены атомами As.

В кристаллической структуре голдхиллита атомы Cu заселяют пять симметрийно-независимых позиции, каждая из которых формирует искаженные октаэдры Cuφ_6, где $\varphi = O^{2-}$, $(OH)^-$, H_2O. Атомы As занимают две неэквивалентные позиции и образуют тетраэдры $T1O_4$ и $T1O_4$, соответственно; а атомы Zn занимают одну позицию, образуя тетраэдры ZnO_4. Кроме того, небольшое избыточное количество Zn равномерно распределено в виде примеси по позициям Cu. Октаэдры Cuφ_6 объединяются друг с другом по ребрам, образуя октаэдрический слой **А**-типа с вакантными октаэдрами (Рис. 14 а). Над каждым таким вакантным октаэдром располагаются тетраэдры $T2O_4$, связывая два соседних октаэдрических слоя **А**-типа, при этом три вершины тетраэдра $T2O_4$ являются общими с одним октаэдрическим слоем, а четвертая вершина – общая с другим октаэдрическим слоем (Рис. 14 а). Тетраэдры $T1O_4$ чередуются с тетраэдрами ZnO_4 по общим вершинам (Рис. 14 б), образуя восьми- и четырехчленные кольца тетраэдрического слоя апофиллитовой топологии (слой **Б**-типа). При этом, если рассматривать четырехчленные кольца, тетраэдры $T1O_4$ и ZnO_4 ориентированы вверх (**u**) и вниз (**d**) относительно плоскости слоя по следующей схеме: (**duud**)(**duud**). Структурные слои подобной топологии с чередованием фосфатных и цинковых тетраэдров наблюдались в весцелиите $(Cu,Zn)_2Zn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Ghose et al. 1974; Danisi et al. 2013), а силикатные восьми- и четырехчленные слои топологии (**duud**)(**duud**) были описаны для кавансита $Ca(VO)(Si_4O_{10}) \cdot 4H_2O$ (Evans 1973; Danisi et al. 2012), и для некоторых синтетических соединений (Krivovichev, 2005). Так, атомы кислорода в трех вершинах тетраэдра $T1O_4$, лежащие в плоскости слоя, связаны с тремя соседними тетраэдрами ZnO_4, а атом кислорода в четвертой вершине тетраэдра $T1O_4$ является общим также для двух октаэдров Cuφ_6, и, таким образом, связывает слои **А**- и **Б**- типа. Аналогично три вершины тетраэдра ZnO_4 связаны с тремя тетраэдрами $T1O_4$, а четвертая вершина служит связующим звеном с двумя октаэдрами Cuφ_6. Слои **А**- и **Б**-типа располагаются перпендикулярно оси *a*, при этом сдвоенные слои **А**-типа чередуется с одинарным слоем **Б**-типа, обеспечивая тем самым соотношение **А**:**Б** как 2:1 (Рис. 14 в). В кристаллической структуре голдхиллита небольшая примесь фосфора замещает избирательно тетраэдры $T1O_4$ слоя **Б**, в то время как в случае филипсбергита тетраэдры $T1O_4$ почти полностью заселены фосфором, а тетраэдры $T2O_4$ заселены, в основном, мышьяком (Ismagilova et al., 2022a). В случае кипушита, обе тетраэдраэдрические позиции *T*1 и *T*2 преимущественно заселены фосфором (Piret et al., 1985).

Расположение атомов кислорода, OH-групп и молекул H_2O в октаэдрическом слое определялось из анализа сумм валентностей связей, приходящихся на кислородные позиции. Кислородные позиции первого типа (отмеченные красным цветом на Рис. 14 а) находятся между двумя или тремя октаэдрами Cuφ_6 и тетраэдром $T2O_4$, а также между двумя октаэдрами Cuφ_6 и тетраэдрами $T1O_4$ либо ZnO_4. Сумма валентных усилий всех кислородных позиций первого типа примерно равна 2, следовательно, данные позиции заняты атомами кислорода. Кислородные

позиции второго типа (желтые на Рис. 14 а) являются общими для трех Cuφ_6 октаэдров, их валентные усилия примерно равны 1, что соответствует кислороду ОН-группы. Сумма валентных усилий кислородной позиции третьего типа равна 0.67, данные позиции (зеленые на Рис. 14 а) являются общими для двух октаэдров Cuφ_6, и приняты за позиции атомов кислорода молекул H_2O. При этом все атомы водорода расположены в межслоевом пространстве, между кислородом «донором» (**Д**) и одним или двумя атомами кислорода–акцептора (**А**). В Табл. 9 представлена схема водородных связей голдхиллита при комнатной температуре, а в нашей работе (Krivovichev et al., 2018) приводятся данные уточнения водородных позиций голдхиллита при температуре 100 К. Расстояния **Д**-Н в гидроксогруппах и молекулах H_2O находятся в диапазоне 0.917-0.953 Å. Расстояния Н···**А** для групп с одним акцептором (H_h1, H_h9, H_h10, H_W1A, H_W1B) варьируются от 1.82 до 2.16 Å, их углы **Д**-Н···**А** составляют от 134 до 162 °; в то время как расстояния Н···**А** для групп с двумя акцепторами (H_h3, H_h4, H_h8) находятся в диапазоне от 2.19 до 2.47 Å, а углы **Д**-Н···**А** – от 112 до 154 °. Данные результаты согласуются с выводами, описанными в монографии Дж.А. Джеффри (Jeffrey, 1997): углы **Д**-Н···**А** наиболее сильных двухцентровых водородных связей (с 1 акцептором и донором) стремятся к 180°, а геометрия трехцентровых водородных связей соответствует конфигурациям, описанным для гидратированных солей.

Таблица 9. Схема водородных связей в структуре голдхиллита

Д-Н···**А**	d(**Д**-Н), Å	d(Н···**А**), Å	d(**Д**···**А**), Å	**Д**-Н···**А**, °
O_h1-H_h1···O13	0.923(13)	2.03(2)	2.757(9)	134(2)
O_h3-H_h3···O13	0.953(19)	2.27(3)	3.012(11)	134(2)
O_h3-H_h3···O14		2.19(2)	2.983(9)	140(3)
O_h4-H_h4···O7	0.94(2)	2.37(7)	2.862(8)	112(5)
O_h4-H_h4···O_h10		2.47(6)	3.343(8)	154(6)
O_h8-H_h8···O5	0.951(13)	2.33(4)	2.920(7)	120(3)
O_h8-H_h8···O12		2.45(4)	3.075(8)	124(3)
O_h9-H_h9···O15	0.917(13)	1.932(16)	2.818(9)	162(2)
O_h10-H_h10	0.93(2)	2.16(5)	2.956(7)	142(5)
O_W11-H_W1A···O14	0.95(2)	1.82(8)	2.718(9)	156(8)
O_W11-H_W1B···O5	0.94(2)	1.97(4)	2.827(9)	151(5)

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС-спектроскопия). Спектр комбинационного рассеяния голдхиллита изображен на Рис. 15, полосы спектра и соответствующие им колебания приведены в Табл. 10. В области 3546 и 3489 см$^{-1}$ обнаружены полосы поглощения, вызванные колебаниями ОН-групп, а в области 3450-3100 см$^{-1}$ наблюдается широкая полоса, соответствующая колебаниям молекул H_2O. Несколько наиболее интенсивных полос поглощения в интервале 900-340 см$^{-1}$, вероятно, обусловлены колебаниями тетраэдров $[AsO_4]^{-3}$, а слабые полосы в регионе 1100-990 см$^{-1}$ вызваны колебаниями примесных группировок $[PO_4]^{-3}$. Полосы, зарегистрированные в интервале 330-90 см$^{-1}$, соответствуют колебаниям

кристаллической решетки. Полученные для голдхиллита результаты согласуются с данными КРС-спектроскопии, описанными ранее Ю. Цисельчук (Ciesielczuk et al. 2016) для коллекции образцов изоморфной группы кипушита-филипсбергита (Табл. 10). Стоит отметить, что по данным Ю. Цисельчук (Ciesielczuk et al. 2016) спектры образцов с различным соотношением P/As (кипушита, филипсбергита с соотношением P/As близким к 1:1, и преимущественно арсенатного члена – предположительно, голдхиллита) значительно отличаются по интенсивности фосфатных (в частности, в области 975-970 $см^{-1}$) и арсенатных (в области 813-809, 847-837 $см^{-1}$) полос. Спектр эталонного образца голдхиллита, полученный в рамках данной работы, в целом совпадает со спектром, записанным для преимущественно арсенатного минерала в работе Ю. Цисельчук (Ciesielczuk et al. 2016).

Таблица 10. Волновые числа максимумов на спектрах КРС голдхиллита, филипсбергита и кипушита (Ciesielczuk et al. 2016)

Волновое число, $см^{-1}$ ↓	Данное исследование	Ciesielczuk et al., 2016			Отнесение полосы
	Голдхиллит	Голдхиллит	Филипсбергит	Кипушит*	
apfu As и P →	As 1.63; P 0.37	As 1.63; P 0.39	As 0.92; P 1.00	As 0.70; P 1.21	
3600-3450	3546, 3489	3550, 3484	3549, 3484	3549, 3529 пл, 3482	O–H валентные колебания OH-групп
3450-3100	3450-3100	3429, 3215	3442, 3295	3444, 3251	O–H валентные колебания молекул H_2O
1100-990	1051 пл	1060 пл, 994 пл	1065 пл, 1027 пл, 1001 пл	1078 пл, 1045 пл, 1021 пл	Колебания $\upsilon_3(PO_4)^{3-}$ и $(HOPO_3)^{2-}$
990-900	969	970, 946 пл	972, 944 пл	975, 942 пл	Валентные колебания υ_1 $(PO_4)^{3-}$ и $(HOPO_3)^{2-}$
900-850	860	878 пл, 865	867	875 пл, 869	Валентные колебания $\upsilon_1(AsO_4)^{3-}$ и $(HOAsO_3)^{2-}$
850-750	833, 805, 784	847 пл, 809, 791 пл	837 пл, 813, 794 пл	843 пл, 814, 796 пл	Валентные колебания $\upsilon_3(AsO_4)^{3-}$ и $(HOAsO_3)^{2-}$
750-600	-	667	671 пл	639 пл, 617 пл	Деформационные колебания внутри группы As···OH из-за делокализации гидроксильного протона
600-420	560 пл, 525 пл, 497, 482 пл, 464 пл, 429 пл	564 sh, 491 sh, 474, 462 sh	564 sh, 483, 462 sh	552 sh, 493, 464 sh, 438	Колебания υ_4(O-As-O)
420-340	392, 370 пл, 359 пл	396, 368, 347 пл	401, 368, 347 пл	396, 369	Колебания υ_2(O-As-O)

330-90	325 пл, 308, 288, 241, 218 пл, 176, 157, 121, 96	317, 307, 249, 218 пл	314, 292, 249, 210 пл	317, 297, 256, 221 пл	Колебания решетки

* Данный образец с соотношением As:P как 0.75:1.21 в работе (Ciesielczuk et al., 2016) обозначен как кипушит, однако, после переутверждения филипсбергита в качестве промежуточного члена ряда, данный образец формально можно описать как филипсбергит, обогащенный фосфором.

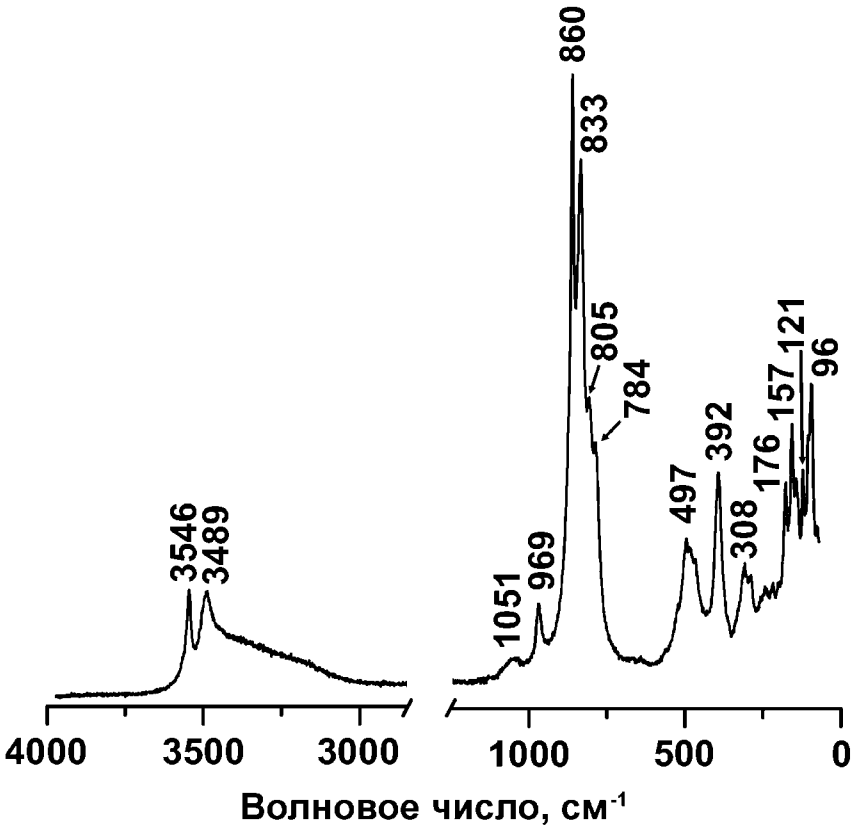

Рис. 15. Спектр комбинационного рассеяния голдхиллита.

3.2. Сравнение голдхиллита с филипсбергитом и кипушитом

Голдхиллит является крайним арсенатным членом изоморфной серии голдхиллит $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ – филипсбергит $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ – кипушит $(Cu,Zn)_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$. Отличительной особенностью голдхиллита и филипсбергита служит упорядочение As и P по разным тетраэдрическим позициям, P предпочтительнее заселяет позицию *T*1, а As тяготеет к позиции *T*2. Однако, стоит отметить, что детальные исследования упорядочения As и P в кристаллической структуре преимущественно фосфатного кипушита не проводились. Все три минерала изотипны и кристаллизуются в моноклинной сингонии, в пространственной группе $P2_1/c$, имеют схожие дифракционные порошковые картины.

Данные минералы можно отличить друг от друга по соотношению As и P по результатам количественного химического анализа: при P:As > 3:1 легко идентифицировать кипушит, при P:As ~ 1:1 – филипсбергит, а в случае голдхиллита As:P > 3:1.

Кроме того, замещение P на As сказывается на увеличении параметров элементарной ячейки вследствие наибольшего ионного радиуса As по сравнению с P. Такая зависимость ранее была замечена и продемонстрирована в работе Й. Сиросе и С. Йехара (Shirose and Uehara, 2011). В рамках данной работы мы провели расширенную корреляцию между параметрами As/(As+P), Cu/(Cu+Zn) (примесь цинка в октаэдрических позициях Cu) и параметрами элементарной ячейки (Рис. 16). В результате мы получили линейную корреляцию между As/(As+P) и параметрами элементарной ячейки с фактором сходимости R^2 от 0.63 до 0.95. Зависимость же между Cu/(Cu+Zn) и параметрами элементарной ячейки оказалась слабая, но линейная относительно параметров *a*, *b* и угла β (с R^2 от 0.48 до 0.71); и неочевидная относительно параметра c (с R^2 от 0.18). Вероятно, параметр Cu/(Cu+Zn) влияет на параметры элементарной ячейки, однако, не так значительно, как параметр As/(As+P).

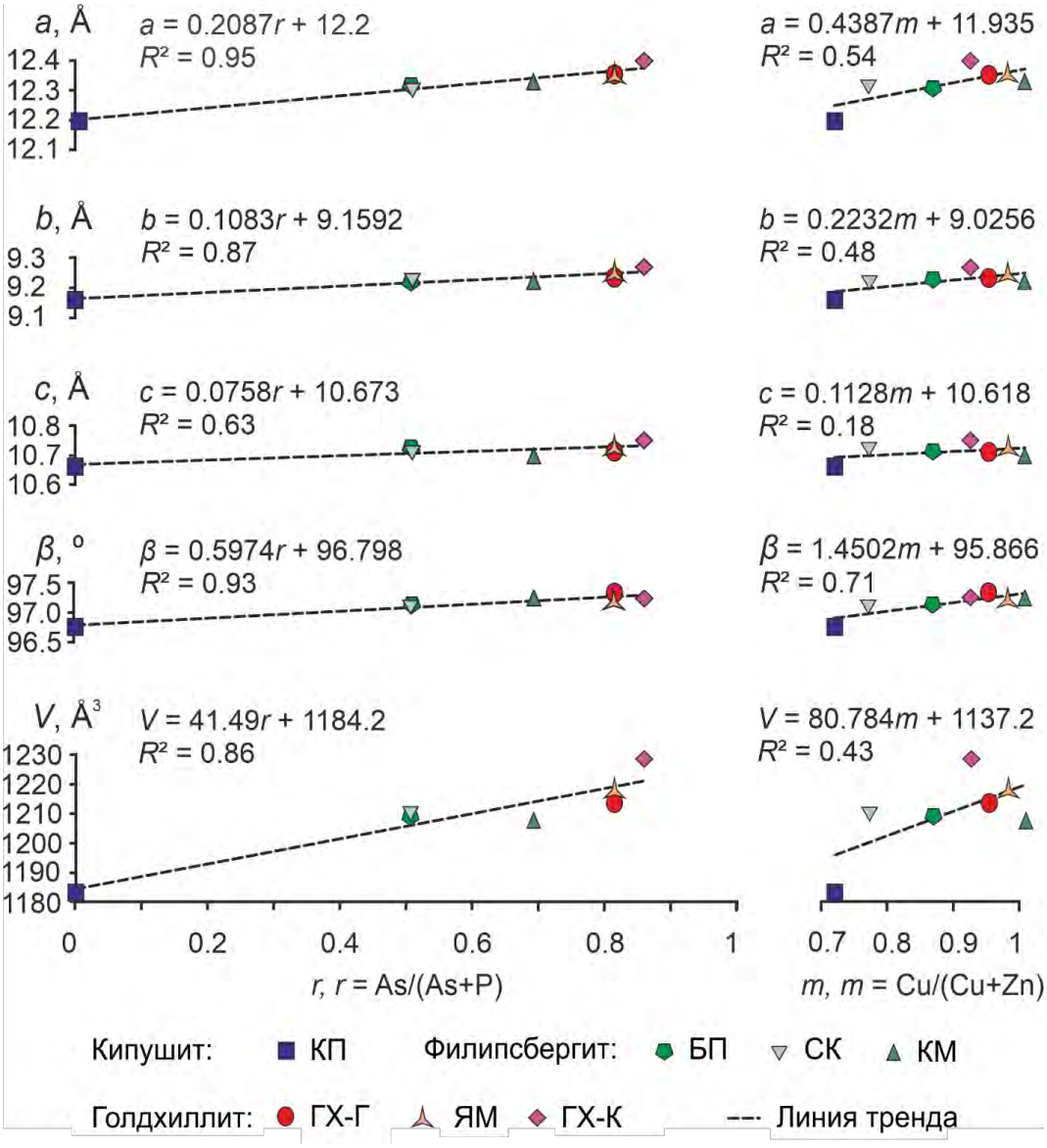

Рис. 16. Зависимость параметров элементарной ячейки минералов серии голдхиллит-филипсбергит-кипушит от параметров As/(As+P) и Cu/(Cu+Zn): кипушит из месторождения Кипуши, Заир (**КП**) (Piret et al., 1985); голдхиллит из месторождения Ямато, префектура Ямагучи, Япония (**ЯМ**) (Shirose and Uehara, 2011); эталонный образец голдхиллита из месторождения Голд Хилл, штат Юта, США (**ГХ-Г**); котип (не эталонный образец) голдхиллита из месторождения Голд Хилл, штат Юта, США (**ГХ-К**); образцы филипсбергита из месторождений Блэк Пайн, Филипсбург, Монтана, США (**БП**); Сильвер Койн, Валми, Округ Гумбольдта, Невада, США (**СК**) и Камариза Майн, Агиос Константинос, Лавреотики, Аттика, Греция (**КМ**) (Ismagilova et al., 2022a).

Соотношение As:P можно также вывести по заселенности позиций *T*1 и *T*2, или предположить по межатомным расстояниям *T*1-O и *T*2-O: в случае кипушита они составляют от 1.52 до 1.56 Å (Piret et al., 1985), в случае филипсбергита от 1.54 до 1.70 Å (Ismagilova et al., 2022a),

а в случае голдхиллита от 1.59 до 1.71 Å (Рис. 17). Плотность минералов, как и параметры элементарной ячейки, возрастает по схеме кипушит → филипсбергит → голдхиллит (Табл. 11).

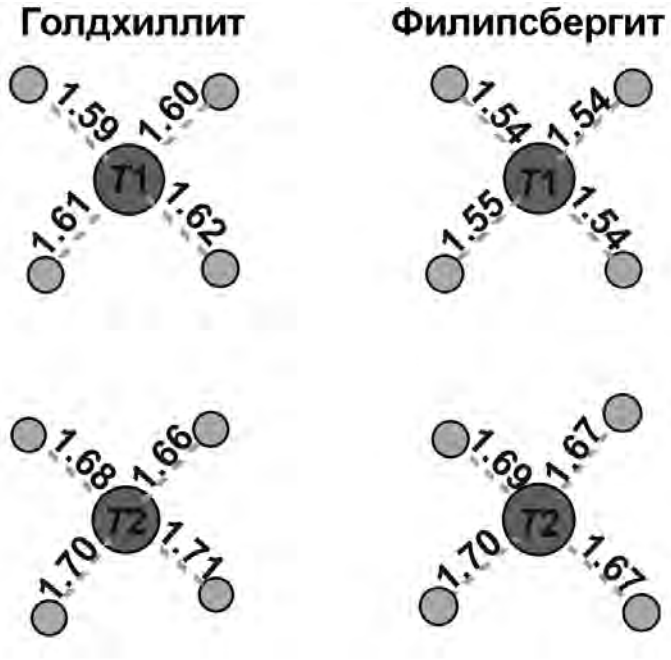

Рис. 17. Длины связей *T*-O в тетраэдрах TO_4 голдхиллита и филипсбергита.

Таблица 11. Сравнение голдхиллита с филипсбергитом и кипушитом

Минерал	Голдхиллит	Филипсбергит	Кипушит
Формула	$Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$	$Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$	$Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	12.3573(5)	12.3291(6)	12.197(2)
b, Å	9.2325(3)	9.2189(4)	9.156(2)
c, Å	10.7163(4)	10.7011(5)	10.667(2)
β, º	97.346(4)	97.249(35)	96.77(2)
V, Å^3	1212.59(8)	1206.57	1182.939
$\rho_{расч.}$ (г/см$^{-3}$)	4.188	4.040	3.904
Самые интенсивные линии порошковой дифракто-граммы: d, Å (I, %)	4.09 (28) 3.41 (23) 2.57 (100) 2.17 (18) 1.95 (22) 1.54 (20)	12.2 (80) 4.05 (90) 3.405 (50) 2.666 (60) 2.559 (100) 1.534 (60)	12.2 (50) 4.03 (100) 3.386 (50) 2.970 (60) 2.554 (90) 1.531 (60)
Оптические параметры	Двухосный (–). Плеохроизм: X светло-зеленый, Y и Z зеленые. n_α = 1.747(3) n_β = 1.794(3) n_γ = 1.796(3) $2V_{meas}$ = 17(3)°	Двухосный (–). Плеохроизм: X бледно-зеленый, Y и Z зеленые. n_α = 1.729(2) n_β = 1.774(2) n_γ = 1.775(2) $2V_{meas}$ = 16(2)°	Двухосный (–). Плеохроизм: X бесцветный, Y голубой, Z ярко голубой. n_α = 1.693(2) n_β = 1.738(2) n_γ = 1.740(2) $2V_{calc}$ = 23°
Ссылка	Данное исследование	Peacor *et al.*, 1985	Piret *et al.*, 1985

Кипушит, филипсбергит и голдхиллит проявляют сходную морфологию, кристаллизуются в виде просвечивающих изумрудно-зеленых таблитчатых кристаллов со

стеклянным блеском. Оптически все три минерала двуосны, отрицательны, проявляют отчетливый плеохроизм. Голдхиллит светло зеленый вдоль оси *X*, зеленый вдоль осей *Y* и *Z*. Филипсбергит бледно зеленый вдоль оси *X*, и также средне зеленый вдоль осей *Y* и *Z* (Peacor et al., 1985). В кипушите плеохроизм проявлен наиболее ярко: зерна бесцветные вдоль оси *X*, голубые вдоль оси *Y* и ярко-голубые вдоль оси *Z* (Piret et al., 1985). Значения показателя преломления возрастают в следующей последовательности: кипушит → филипсбергит → голдхиллит (Табл. 11). Таким образом, минералы изоморфной серии кипушит, филипсбергит и голдхиллит можно также отличить по оптическим характеристикам.

Спектры комбинационного рассеяния голдхиллита также значительно отличаются от спектров кипушита и филипсбергита по интенсивным полосам поглощения арсенатных ионов (в частности, в интервалах 813-809 и 847-837 $см^{-1}$) и слабым полосам поглощения фосфатных группировок (в особенности в интервале 975-970 $см^{-1}$) (Табл. 10, Рис. 15).

Так, в рамках данной работы был описан новый минерал голдхиллит, крайний арсенатный член изоморфной серии кипушит – филипсбергит – голдхиллит, разобраны основные отличия и способы их идентификации данных минералов. Уточнение кристалической структуры эталонного образца голдхиллита («филипсбергита») и детальный разбор схемы водородных связей опубликованы в работе (Krivovichev et al., 2018); описание голдхиллита в качестве нового минерала, а также результаты нового исследования филипсбергита (в т.ч. эталонного) для его переутверждения опубликованы в (Ismagilova et al., 2022a).

Глава 4

Высокотемпературные фазовые переходы минералов и соединений меди с молибденом, мышьяком и фосфором

4.1. Преобразование линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ и ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ в купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$

Электронно-зондовый микроанализ. Химический состав синтетического аналога линдгренита был определен качественно, в результате чего было обнаружено содержание CuO и MoO_3 без примесей, полученный состав соответствовал стехиометрии линдгренита.

Химический состав ссеничита из месторождения Инка-де-Оро провинции Атакама, Чили, был определен количественно на полированном образце. Распределение химических элементов равномерно, в качестве примесей были зафиксированы S и незначительное количество W и Pb. Формульные коэффициенты рассчитывались по сумме катионов Cu+Pb+Mo+S+W=4, содержание гидроксильных групп определялось по балансу зарядов. Эмпирическая формула $Cu_3(Mo_{0.95}S_{0.05}O_4)(OH)_4$. Содержание химических элементов, усредненное по результатам 3 анализов, приведено в Табл. 12.

Таблица 12. Химический состав ссеничита из месторождения Инка-де-Оро, Атакама, Чили

Оксид	Содержание, масс.%	Теоретический состав, масс. %
CuO	57.38	57.01
PbO	0.23	0
MoO_3	32.90	34.38
SO_3	0.92	0
WO_3	0.08	0
H_2O^*	8.66	8.61
Всего	**99.86**	**100.00**

* Согласно балансу зарядов

Порошковая рентгеновская дифракция. В ходе порошкового рентгенодифракционного анализа образец молибдата меди, полученный в результате синтеза, был идентифицирован как линдгренит по карточке ICDD #01-078-3588 (Табл. А1), а образец из месторождения Инка-де-Оро в провинции Атакама, Чили (№ 88100 в каталоге Ферсмановского Минералогияеского музея) был определен как ссеничит по карточке ICDD #01-089-5644 (Табл. А9). Параметры элементарной ячейки линдгренита и ссеничита приведены в конце данного подраздела (№ 4.1) в Табл. 13.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры, записанные с образцов ссеничита и линдгренита, показаны на Рис. 18. Основные полосы поглощения ссеничита и линдгренита совпадают, что объясняется аналогичным составом соединений. Полосы поглощения в области от 3600 до 2800 $см^{-1}$ и от 1650 до 1500 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям ОН-групп, при этом для ссеничита полоса

поглощения в области от 3600 до 3200 см$^{-1}$ сильно расщеплена по сравнению с линдгренитом. Это отличие наблюдается благодаря наличию большего количества симметрийно независимых ОН-групп в кристаллической структуре ссеничита относительно линдгренита (одна независимая позиция протонированного кислорода в линдгрените и три независимых протонированных позиции кислорода в ссеничите). Полосы поглощения в области от 1100 до 300 см$^{-1}$, соответствуют валентным колебаниям решетки Mo-O и Cu-O (Jiang et al., 2011; Frost et al., 2008; Vilminot et al., 2006). Спектры линдгренита и ссеничита имеют некоторые отличия в низковолновой области, отвечающей колебаниям решетки. В целом, оба ИК-спектра хорошо соотносятся с ранее опубликованными данными для линдгренита (Vilminot et al., 2006).

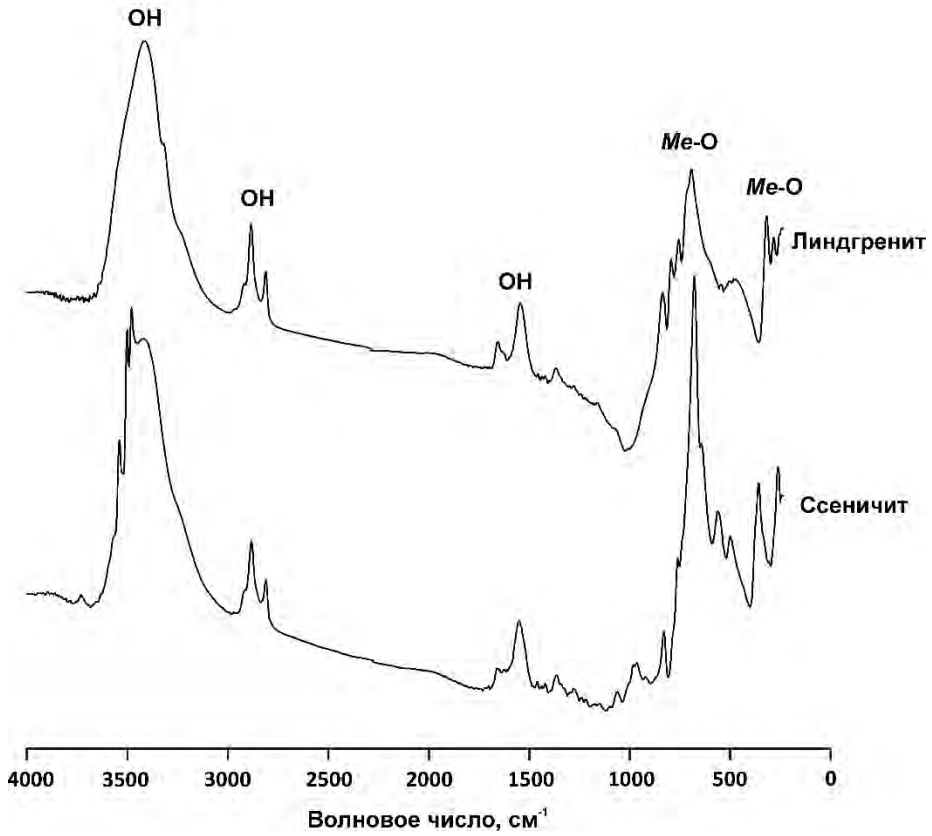

Рис. 18. ИК-спектры линдгренита (верхний) и ссеничита (нижний).

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия (ДСК и ТГА). ДСК и ТГА были выполнены для синтетического линдгренита (Рис. 19). По результатам анализа были зафиксированы два тепловых эффекта, сопровождающихся потерей массы. Первый эффект, зафиксированный при температуре 200 °C, происходит вследствие дегидратации, потеря массы при этом составляет 3.94 масс. %, что приблизительно соответствует содержанию воды в кристаллической структуре линдгренита (3.30 масс.%). При дальнейшем нагревании до температуры 800-850 °C происходит эндотермический эффект и потеря массы на 4.15%, что, скорее всего, объясняется распадом соединения на оксиды меди и молибдена. Полученные в

работе результаты анализа кривых ДСК и ТГА совпадают с более ранними исследованиями линдгренита (Bao et al., 2006).

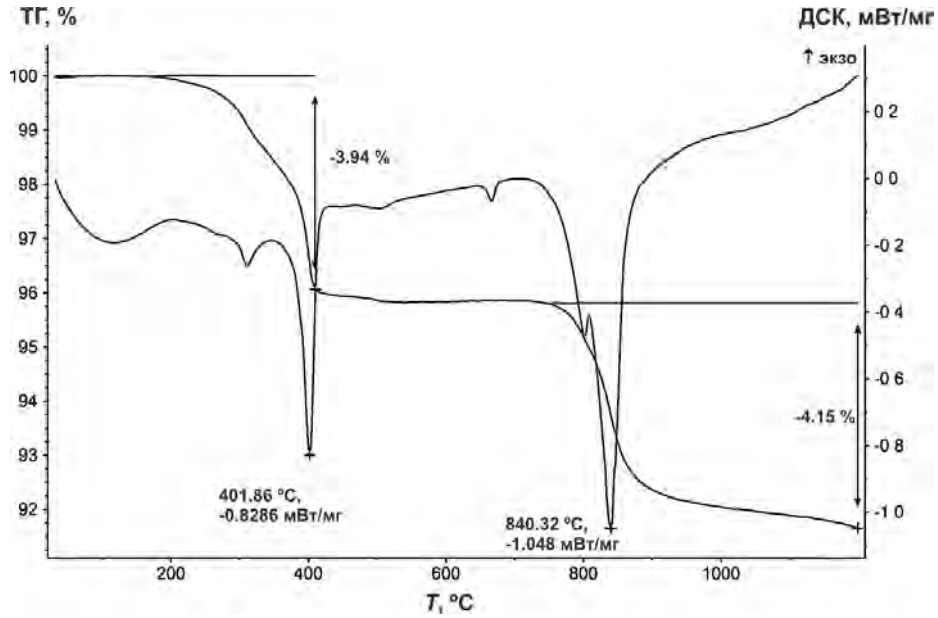

Рис. 19. Кривые ТГА и ДСК, записанные для линдгренита.

Порошковая терморентгенография. Образцы синтетического линдгренита (Рис. 20 а) и природного ссеничита (Рис. 20 б) нагревались и исследовались методом терморентгенографии *in situ* в интервалах температур от 25 до 800 и от 25 до 950 °C, соответственно. В обоих случаях температурный шаг съемки составил 25 °C.

Терморентгенографическое исследование показало, что дифракционные картины линдгренита и ссеничита резко изменяются в температурном интервале 325-375 °C: рефлексы исходных фаз ослабевают, и появляются новые отражения, соответствующие купромолибдиту в обоих случаях, а также тенориту в случае ссеничита. Так, соотношение Cu:Mo как для линдгренита, так и для купромолибдита равно 3:2, а в случае ссеничита 3:1, в результате чего разложение данных минералов происходит по следующим схемам:

1) Линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2 \xrightarrow{325-350°C} Купромолибдит\ Cu_3O(MoO_4)_2 + \uparrow H_2O;$

2) Ссеничит $2Cu_3(MoO_4)(OH)_4 \xrightarrow{350-375\ °C} Купромолибдит\ Cu_3O(MoO_4)_2 + Тенорит\ 3CuO + \uparrow 4H_2O.$

Как видно по данным исследования ссеничита, купромолибдит устойчив до температуры 825 °C, после чего происходит его разложение на оксиды меди и молибдена.

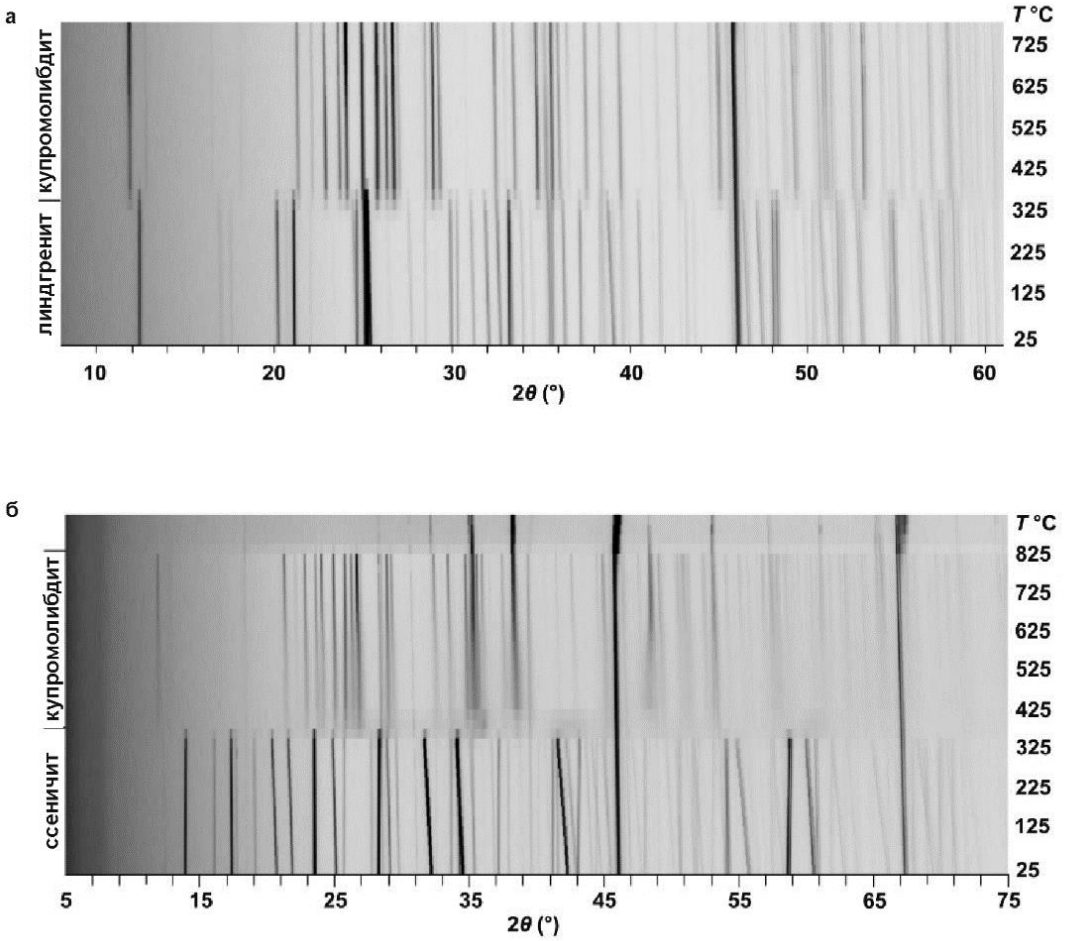

Рис. 20. Дифракционные картины, записанные (**а**) для образца линдгренита: 25-325 °С - линдгренит, 350-800 °С - купромолибдит; и (**б**) для образца ссеничита: 25-375 °С - ссеничит, 350-825 °С – купромолибдит с теноритом, выше 825 °С – оксиды меди и молибдена.

Превращение линдгренита при нагревании до температуры 300-400 °С в ромбическую фазу $Cu_3O(MoO_4)_2$ было описано ранее (Bao et al., 2006; Jiang et al. 2011), а дегидратация ссеничита с образованием купромолибдита и тенорита описана впервые в нашей работе (Ismagilova et al., 2019). Данные терморентгенографии хорошо согласуются с результатами ТГА и ДСК: температура дегидратации линдгренита с образованием купромолибдита, полученная с помощью терморентгенографии составляет 325-350 ºС, а по данным ТГА и ДСК ~400 С°, а небольшая разница объясняется разной кинетикой нагрева.

Кристаллографические параметры линдгренита, ссеничита и купромолибдита приведены в Табл. 13. В первом случае с ростом температуры повышается симметрия от моноклинной (линдгренит) до ромбической (купромолибдит), что согласуется принципом возрастающей с температурой симметрии, изложенным проф. С.К. Филатовым (Filatov, 2011). Во втором случае сингония при нагревании не изменяется (ссеничит ромбический). Плотность фаз с гидроксогруппами, т.е. линдгренита и ссеничита (4.311 и 4.280 г/см^3, соответственно),

закономерно ниже плотности безводной модификации – купромолибдита (4.532 г/см^3). Структурная сложность купромолибдита ($I_{G,total}$ = 197 бит/ячейка, Z = 4) ниже сложности ссеничита ($I_{G,total}$ = 228 бит/ячейка, Z = 4), что согласуется с тенденцией образования структурно более простых высокотемпературных фаз по сравнению с их низкотемпературными аналогами (Krivovichev, 2013b). Однако, структурная сложность низкотемпературного линдгренита ($I_{G,total}$ = 107 бит/ячейка, Z = 2) гораздо ниже, что объясняется в два раза меньшим числом формульных единиц Z (Табл. 13).

Таблица 13. Кристаллографические параметры линдгренита, ссеничита и купромолибдита

Минерал	Линдгренит	Ссеничит	Купромолибдит
Формула	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$	$Cu_3(MoO_4)(OH)_4$	$Cu_3O(MoO_4)_2$
T, °C	25-325	25-375	350-825
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая
Пр. группа	$P2_1/n$	$Pnnm$	$Pnma$
a, Å	5.934	12.559	7.6638(1)
b Å	14.023	8.518	6.8670(1)
c, Å	5.608	6.072	14.5554(2)
β, °	98.5	90	90
V, Å^3	419.53	649.57	776.01
Z	2	4	4
$p_{расч.}$, г/см^3	4.311	4.280	4.532
I_G, бит/атом	3.146	3.563	3.522
$I_{G,total}$, бит/ячейка	107	228	197
Ссылка	Hawthorne and Eby 1985	Stolz and Armbruster 1998; Burns 1998	Zelenski et al. 2012

4.2. Термическое поведение соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$

Электронно-зондовый микроанализ. Химический состав полученного в ходе синтеза соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ был определен методом электронно-зондового микроанализа. Расчет формульных коэффициентов проводился по сумме катионов (Cu + Mo = 4). Содержания элементов в оксидной форме были усреднены по 29 измерениям и приведены в Табл. 14. Содержание воды определялось согласно рентгеноструктурному анализу. Кристаллы однородны, примеси и химическая зональность не выявлены. Эмпирическая формула соединения, рассчитанная по данным электронно-зондового микроанализа, представлена как $Cu_{1.01}Mo_{2.99}O_{10}\cdot H_2O$.

Таблица 14. Химический состав синтетического соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$

Оксид	Содержание, масс.%	Теоретический состав, масс. %
CuO	15.16	15.03
MoO_3	81.11	81.57
H_2O^*	3.40	3.40
Сумма	**99.67**	**100.00**

* Согласно результатам рентгеноструктурного анализа

Порошковая рентгеновская дифракция. Полученное в ходе синтеза вещество было идентифицировано методом порошковой рентгенографии по карточке ICDD #01-073-4569 как $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ (Табл. А2), ромбическая сингония, пространственная группа *Pnma*, параметры элементарной ячейки a = 8.608(2), b = 7.582(2), c = 13.690(3) Å, V = 893.57 Å^3, Z = 4 (Tian et al., 2004).

Порошковая терморентгенография. Рентгенограммы соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ в широком интервале температур представлены на Рис. 21 (а, б). При низких температурах (от –100 до 300 °C) зафиксированы только рефлексы соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$, и дифракционная картина не претерпевает существенных изменений (Рис. 21 б). При более высоких температурах (от 300 до 325 °C) интенсивность дифракционных максимумов существенно снижается (Рис. 21 а), после чего происходит разложение исследуемого соединения с образованием MoO_3 [ромбическая сингония, *Pbnm*, a = 3.92(4) Å, b = 13.94(10) Å, c = 3.66(2) Å, ICDD # 00-035-0609] и α-$CuMoO_4$ [триклинная сингония, *P*-1, a = 6.7880(3), b = 8.3717(4), c = 9.9036(3) Å, α = 96.889(3), β = 107.012(2), γ = 101.128(2)°, ICDD # 01-085-1530]. При нагревании до температуры > 700 °C соединение α-$CuMoO_4$ разлагается на оксиды меди и молибдена.

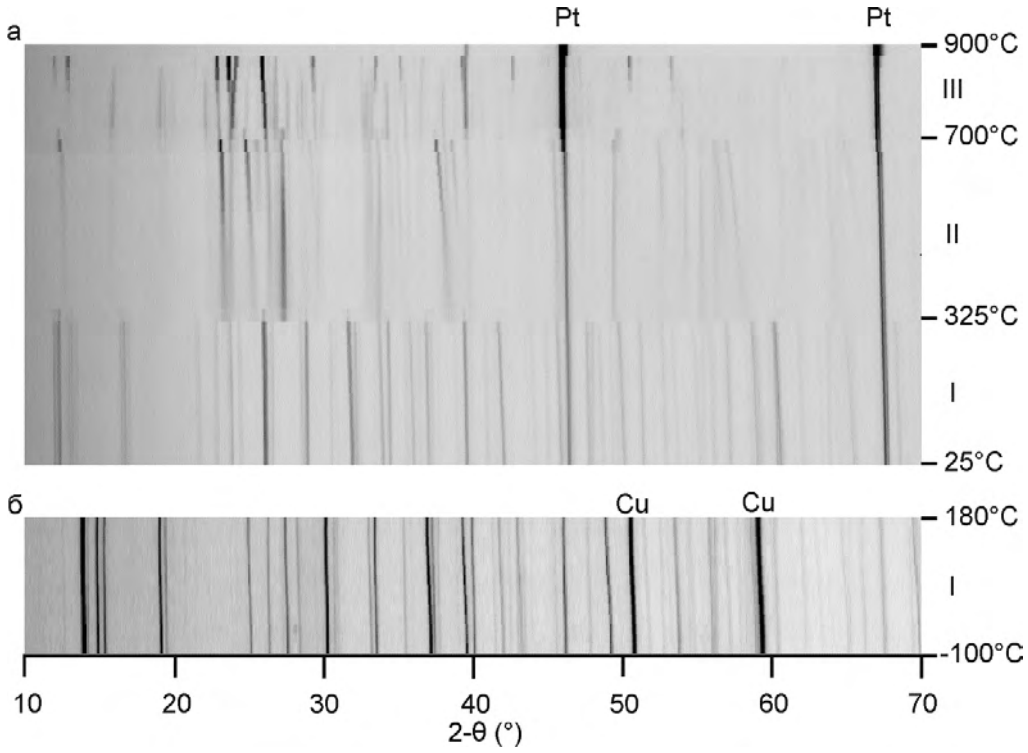

Рис. 21. Дифракционные картины соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ (**а**) записанные в интервале температур от 25 до 900 °C, Pt – обозначение пиков платиновой подложки; (**б**) записанные в интервале температур от -100 до 180 °C, Cu – обозначение пиков медной подложки. Наблюдаемые фазы: I – $CuMo_3O_{10}·H_2O$, II - MoO_3 и α-$CuMoO_4$, III – оксиды меди и молибдена.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Кривые ТГА и ДСК представлены на Рис. 22. По данным анализа были обнаружены два значительных тепловых эффекта в температурных интервалах (I) от 340 до 420 °C, сопровождаемый потерей массы на ~3.20 мас. % и (II) более 600 °C, с потерей массы ~22.67 мас. %. Первая потеря массы в ~3.20 мас. % соответствует содержанию H_2O в исследуемом соединении (3.40 мас. %), соответственно, первый тепловой эффект вызван дегидратацией и разложением соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$. Второй эффект, вероятно, вызван разложением высокотемпературной фазы α-$CuMoO_4$.

Данные ТГА и ДСК, в целом, совпадают с результатами высокотемпературной порошковой рентгенографии. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в интервале от –100 °C до ~300 °C соединение $CuMo_3O_{10}·H_2O$ стабильно, а при дальнейшем нагревании происходит разложение соединения вследствие дегидратации.

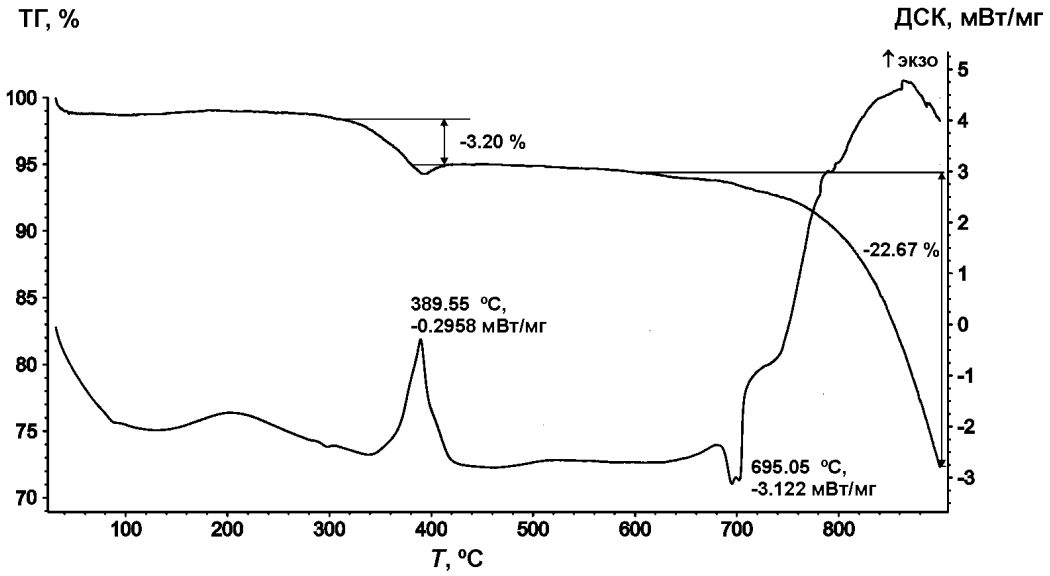

Рис. 22. Кривые ТГА и ДСК, записанные для соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$.

4.3. Преобразование по цепочке эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ → оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ → козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$ → эриклаксманит $Cu_4O(AsO_4)_2$

Электронно-зондовый микроанализ. Расчет химической формулы эвхроита проводился по сумме катионов (Cu+As+P+Si+Sb=3). Содержания элементов, усредненные по 6 анализам, представлены в Табл. 15. Распределение элементов однородное, зональности не обнаружено, содержание примесных элементов P, Si и Sb незначительно. Как видно по Рис. 23, по краям кристалла эвхроита, а также по трещинам наблюдаются дегидратированные зерна, предположительно, представленные оливенитом. Содержание воды, рассчитанное по данным электронно-зондового микроанализа по дефициту массы (15.63 масс. %) занижено, вероятно, вследствие дегидратации образца в результате воздействия электронного пучка. Для определения эмпирической формулы содержание OH-группы было рассчитано по балансу зарядов, а количество молекул воды – согласно структурному уточнению. Расчетная по данным электронно-зондового микроанализа химическая формула эвхроита $Cu_{1.95}[(As_{1.03}P_{0.01}Si_{0.01})_{\Sigma 1.05}O_4](OH)_{0.75}\cdot 3H_2O$.

Таблица 15. Химический состав эвхроита

Оксид	Содержание, масс. %	Литературные данные, масс. %**	Теоретический состав, масс. %
CuO	47.67	47.45	47.20
As_2O_5	36.27	32.80	34.09
P_2O_5	0.16	0.30	-
Sb_2O_5	0.10	-	-
SiO_2	0.17	-	-
H_2O	18.00*	19.02	18.71
Всего	102.37	99.57	100.00

* Содержание OH-группы рассчитано по балансу зарядов, а молекул воды согласно результатам рентгеноструктурного анализа

** Эвхроит из месторождения Либетен, Венгрия (Berry, 1951)

Порошковая рентгеновская дифракция. В ходе порошкового рентгенодифракционного анализа был идентифицирован эвхроит (ICDD #01-089-2694), кроме того, наблюдались слабые рефлексы ромбического оливенита ($I/I_0 < 2$ %) по данным карточки ICDD #01-072-0581 (Рис. 24, Табл. А10). Параметры эвхроита и оливенита приведены в конце данного подраздела (№ 4.3) в Табл. 16. Незначительная примесь оливенита подтверждает процесс частичной дегидратации образца, установленный в ходе электронного микроанализа.

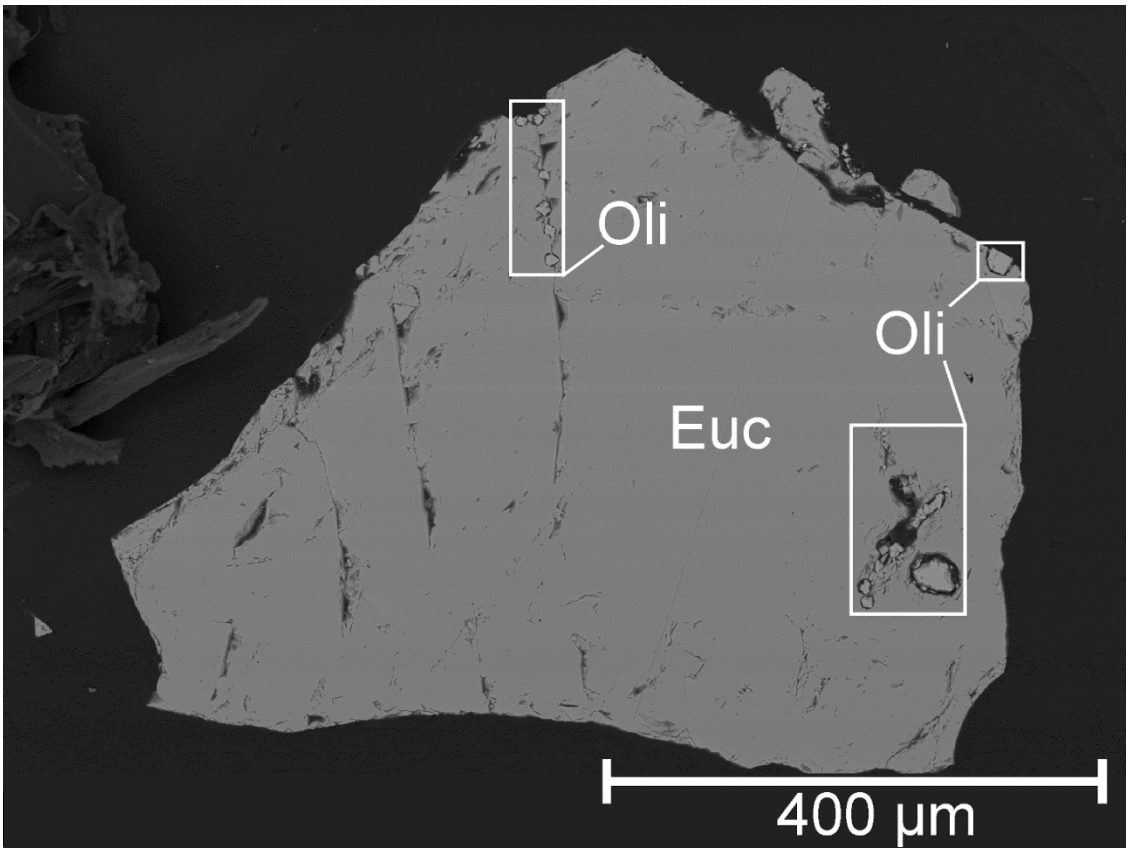

Рис. 23. Изображение зерна эвхроита (Euc) в обратно-рассеянных электронах. По краям и трещинам эвхроита видны более светлые дегидратированные зерна, предположительно, оливенита (Oli), выделенные в белые прямоугольники.

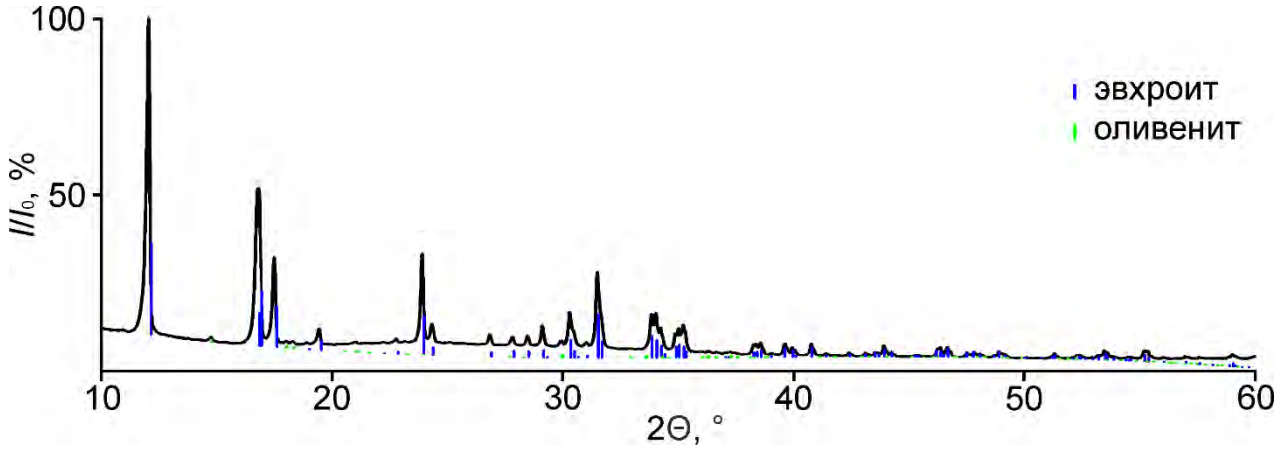

Рис. 24. Рентгенодифракционная картина эвхроита с незначительной примесью оливенита.

Порошковая терморентгенография. Дифракционная картина эвхроита и продуктов его дегидратации в широком температурном интервале изображена на Рис. 25. Согласно результатам порошковой терморентгенографии, эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$, устойчив до температуры ~120 °C. При дальнейшем нагревании эвхроит преобразуется в рентгеноаморфную фазу (в

температурном интервале от 120 до 200 °C), из которой с повышением температуры выше 200 °C кристаллизуется ромбический оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$. Отражения оливенита прослеживаются в интервале температур от 200 до 580 °C, однако при температуре выше 500 °C их интенсивность заметно снижается. При нагревании выше 540 °C появляются сначала слабые, а после 580 °C более интенсивные рефлексы козыревскита $Cu_4O(AsO_4)_2$, наблюдаемые до 780 °C. При нагревании до температуры выше 680 °C появляются слабые отражения эриклаксманита $Cu_4O(AsO_4)_2$, их интенсивность при дальнейшем повышении температуры увеличивается. В интервале температур от 780 до 900 °C зафиксированы только рефлексы эриклаксманита. Эриклаксманит при этом является триклинным полиморфом ромбического козыревскита (Pekov et al., 2014). Кристаллографические параметры и температурные интервалы для каждой из фаз представлены в Табл. 16.

Таким образом, методом порошковой терморентгенографии в результате прогревания эвхроита установлены этапы дегидратации (1), дегидроксилации (2) и полиморфного перехода из ромбической модификации оксоарсената меди в триклинную (3):

1) Эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O \xrightarrow{120-200°C} \text{Оливенит } Cu_2(AsO_4)(OH) + \uparrow 3H_2O$;

2) Оливенит $2Cu_2(AsO_4)(OH) \xrightarrow{540-580°C} \text{Козыревскит } Cu_4O(AsO_4)_2 + \uparrow H_2O$;

3) Козыревскит (ромб.) $Cu_4O(AsO_4)_2 \xrightarrow{680-780°C} \text{Эриклаксманит (трикл.) } Cu_4O(AsO_4)_2$

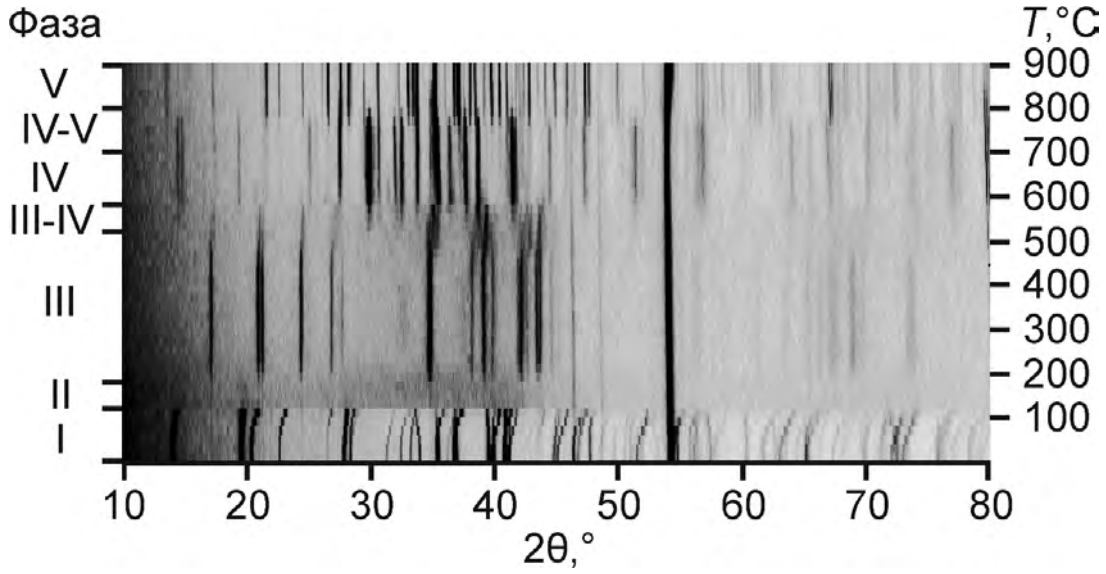

Рис. 25. Дифракционная картина эвхроита и его высокотемпературных модификаций в широком интервале температур: I – эвхроит (20-120 °C) , II – рентгеноаморфная фаза (120-200 °C), III – оливенит (200-580 °C), IV – козыревскит (540-780 °C), V – эриклаксманит (680-900 °C).

Таблица 16. Кристаллографические параметры фаз, наблюдавшихся в ходе нагревания эвхроита

Фаза	Эвхроит	Оливенит	Козыревскит	Эриклаксманит
Формула	$Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$	$Cu_2(AsO_4)(OH)$	$Cu_4O(AsO_4)_2$	$Cu_4O(AsO_4)_2$
T, °C	25-120	200-580*	540-780	680-900
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная
Пр. группа	$P2_12_12_1$	*Pnnm*	*Pnma*	*P*-1
a, Å	10.0350(8)	8.64	8.2581(4)	6.4271(4)
b, Å	10.4794(8)	8.22	6.4026(4)	7.6585(4)
c, Å	6.1075(5)	5.95	13.8047(12)	8.2249(3)
α, °	90	90	90	98.396(4)
β, °	90	90	90	112.420(5)
γ, °	90	90	90	98.397(5)
V, Å^3	642.26	422.57	729.9	361.11
Z	4	4	4	2
$p_{расч.}$, г/см^3	3.49	4.45	4.988	5.040
I_G, бит/атом	4.170	2.948	3.507	3.907
$I_{G,total}$, бит/ячейка	300	106	210	117
Ссылка	Krivovichev et al., 2016b	Heritsch, 1938	Pekov et al., 2014	

* В интервале температур 120-200 °C наблюдалась рентгеноаморфная фаза

Эвхроит, оливенит, козыревскит и эриклаксманит стехиометричны, соотношение Cu:As в данных соединениях составляет 2:1.

Как видно из Табл. 16, плотность соединений возрастает в порядке появляющихся с нагреванием фаз: эвхроит (3.49 г/см^3) → оливенит (4.45 г/см^3) → козыревскит (4.988 г/см^3) → эриклаксманит (5.040 г/см^3). Симметрия соединений понижается при перекристаллизации с ростом температуры козыревскита (ромбическая сингония) в эриклаксманит (триклинная сингония), что противоречит принципу возрастающей с температурой симметрии (Filatov, 2011), и, вероятно, является исключением из общего правила. При этом, если сравнивать структурную сложность козыревскита и эриклаксманита, с ростом температуры значение структурной сложности на атом (I_G, бит/атом) возрастает (3.507 для козыревскита и 3.907 для эриклаксманита), а структурная сложность на ячейку ($I_{G,total}$, бит/ячейка) – понижается (210 для козыревскита против 117 для эриклаксманита), что согласуется с тенденцией образования структурно более простых высокотемпературных фаз по сравнению с их низкотемпературными аналогами (Krivovichev, 2013b).

4.4. Стабильность ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III в интервале температур от 25 до 900 °C

Электронно-зондовый микроанализ. Химический состав синтезированного аналога ламмерита и соединеня $Cu_3(AsO_4)_2$-III определялся качественно на неполированных зернах, выложенных на углеродный скотч (Рис. 26). Так, по результатам электронно-зондового микроанализа в кристаллах синтетического ламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III было зафиксировано содержание только Cu, As и O, примесные элементы не были обнаружены.

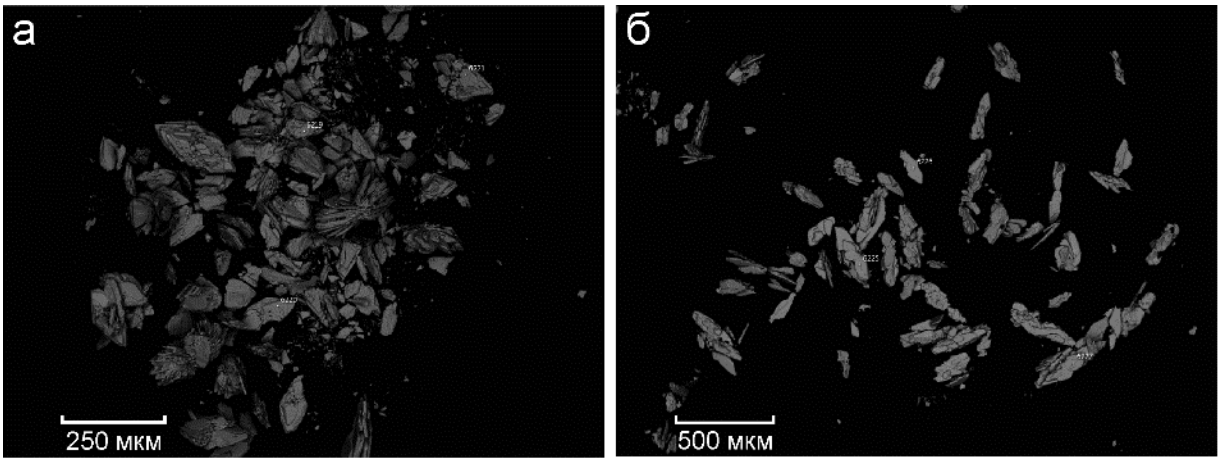

Рис. 26. Изображения зерен синтетических соединеня $Cu_3(AsO_4)_2$-III (а) и аналога ламмерита (б) в обратно-рассеянных электронах.

Порошковая рентгеновская дифракция. В ходе порошкового рентгенодифракционного анализа данные синтетические образцы были идентифицированы как ламмерит (ICDD # 01-084-0824, Табл. А3) и триклинная модификация $Cu_3(AsO_4)_2$-III (ICDD # 00-078-1866, Табл. А4). Параметры элементарной ячейки ламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III представлены в Табл. 17 в конце данного подраздела (№ 4.4).

Порошковая терморентгенография. Высокотемпературная съемка $Cu_3(AsO_4)_2$-III и ламмерита проводилась в интервале температур от 25 до 900 °C. Как видно на дифракционных картинах (Рис. 27), рефлексы, принадлежащие исходным фазам, прослеживаются на протяжении всей съемки. Таким образом, обе модификации состава $Cu_3(AsO_4)_2$ стабильны в интервале температур от 25 до 900 °C.

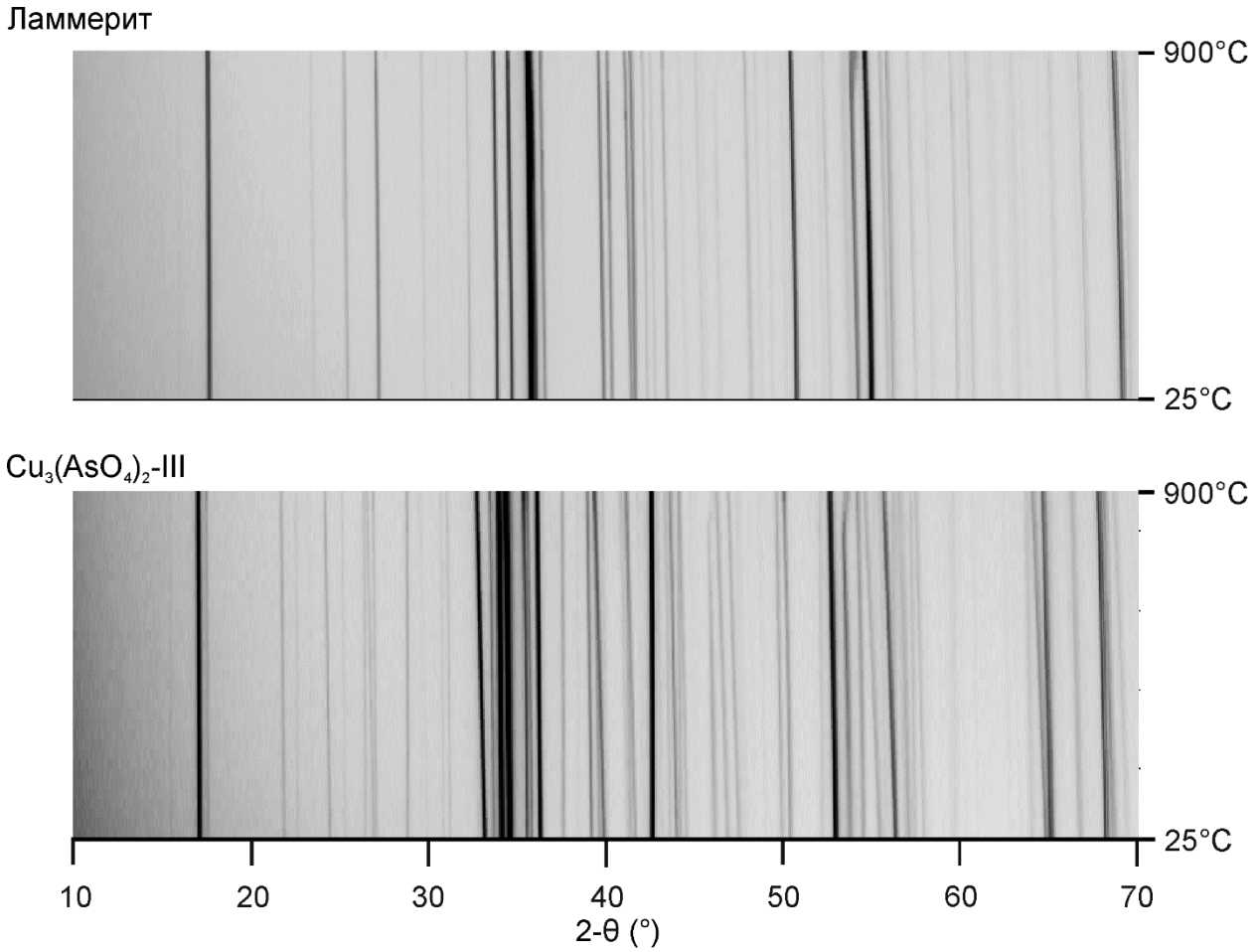

Рис. 27. Дифракционные картины ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III в интервале температур от 25 до 900 °C.

Обсуждение условий синтеза и устойчивости модификаций $Cu_3(AsO_4)_2$. Интересно, что оба соединения были получены в результате гидротермального синтеза, причем в некоторых случаях при повторе эксперимента по одной и той же схеме синтеза кристаллизовалась то моноклинная, то триклинная модификация, а также в ряде случаев была получена смесь полиморфов состава $Cu_3(AsO_4)_2$. Ламмерит при этом образовывался наиболее часто (6 из 12 экспериментов – чистый ламмерит; 4 эксперимента – ламмерит и $Cu_3(AsO_4)_2$-III в различных соотношениях, 2 эксперимента – только триклинная модификация $Cu_3(AsO_4)_2$-III). Схема получения синтетического ламмерита впервые приведена в рамках данной диссертационной работы, ранее кристаллизация ламмерита вне природы была описана только в результате разложения изумрудно-зеленой краски состава $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ на персидской настенной живописи XIX-XX века (Holakooei et al., 2018).

В Табл. 17 приведены кристаллографические параметры для всех трех модификаций состава $Cu_3(AsO_4)_2$: ламмерита, параламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III.

Таблица 17. Кристаллографические параметры полиморфов состава $Cu_3(AsO_4)_2$: ламмерита, параламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III

Фаза	Ламмерит	$Cu_3(AsO_4)_2$-III	Параламмерит
Формула	$Cu_3(AsO_4)_2$		
T, °C	25-900	25-900	≤ 500*
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/a$	P-1	$P2_1/c$
a, Å	5.079(1)	5.046(2)	6.306(1)
b, Å	11.611(2)	5.417(2)	8.643(1)
c, Å	5.394(1)	6.354(2)	11.310(1)
α, °	90	70.61(2)	90
β, °	111.72(2)	86.52(2)	92.26(1)
γ, °	90	68.43(2)	90
V, Å^3	295.513	151.98	615.95
Z	2	1	4
$p_{расч.}$, г/см^3	5.265	5.12	5.06
I_G, бит/атом	2.777	2.777	3.700
$I_{G,total}$, бит/ячейка	72	36	192
Ссылка	Hawthorne, 1986	Effenberger, 1988	Starova et al., 2011

* Нами были проведены рентгеноструктурные исследования для кристалла параламмерита (Толбачик, Камчатка) из личной коллекции автора в интервале температур от -173 до 500 °C, показавшие его стабильность, а также, согласно данным Г.Л. Старовой с соавторами (Starova et al., 2011), параламмерит устойчив в температурном интервале от 400 до 650 °C.

Структурная сложность на атом (I_G) в случае ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III составляет 2.777 бит/атом, а в случае параламмерита – 3.700 бит/атом. В то же время, структурная сложность на ячейку ($I_{G,total}$) в случае параламмерита наиболее высокая и составляет 192 бит/ячейка, в случае ламмерита – 72 бит/ячейка, а в случае соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III – в два раза ниже, чем для ламмерита – 36 бит/ячейка, что прямо пропорционально количеству атомов на ячейку *Z* (Табл. 17).

Таким образом, в природе описана лишь единичная находка структурно наиболее простой триклинной модификации $Cu_3[(As,V)O_4]_2$ (природного аналога соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III) среди фумарольных обстановок (Pekov et al., 2020c), в то время как средний по структурной сложности моноклинный ламмерит образуется как в качестве эксгаляционного (Филатов и др., 1984), так и в качестве гипергенного минерала (Keller et al., 1981). Самая структурно сложная модификация $Cu_3(AsO_4)_2$ – параламмерит – является минералом-эндемиком фумарол СП БТТИ, где его кристаллы встречаются достаточно часто, однако, по сравнению с ламмеритом, проявлены менее обширно (Starova et al., 2011; Pekov et al., 2020c). В результате же гидротермального синтеза нами были получены только структурно менее сложные ламмерит и $Cu_3(AsO_4)_2$-III, при этом обе модификации оказались устойчивы в интервале температур 25-900 °C.

4.5. Преобразование либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$; а также смеси полиморфов $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита

Порошковая рентгеновская дифракция. В ходе порошкового рентгенодифракционного анализа среди синтезированных образцов фосфатов меди были идентифицированы аналог либетенита (ICDD # 01-084-0824, Табл. А5) и смесь аналогов люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита (ICDD # 01-083-1823, 00-036-0408, 01-083-1207, соответственно; Табл. А6). Параметры элементарной ячейки перечисленных фосфатов меди и их высокотемпературных безводных модификаций приведены в Табл. 18 в конце данного подраздела (№ 4.5).

Порошковая терморентгенография. Фазовые превращения при нагревании синтезированных фосфатов меди – либетенита и люджибаита с примесью полиморфных ему псевдомалахита и рейхенбахита были изучены методом терморентгенографии *in situ*.

В смеси полиморфов $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, полученных в результате гидротермального синтеза, количественное процентное соотношение люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита в интервале температур от 25 до 525 °C определялось методом Ритвельда с помощью программного комплекса Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009). Как видно по Рис. 28, в данном образце превалирует люджибаит, а при нагревании его количество плавно уменьшается с ~81 % (при 25 °C) до ~68 % (при 525 °C). Одновременно с этим количество псевдомалахита возрастает с ~17 % (при 25 °C) до ~24 % (при 425 °C), а затем снова плавно понижается до ~19 % (при 525 °C). Незначительное количество рейхенбахита (~2 %) наблюдается в интервале температур от 25 °C до 350 °C, а при дальнейшем нагревании увеличивается до ~13 % (при 525 °C). В дальнейшем по тексту для упрощения смесь синтетических аналогов люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита называется по преобладающей фазе – «люджибаит».

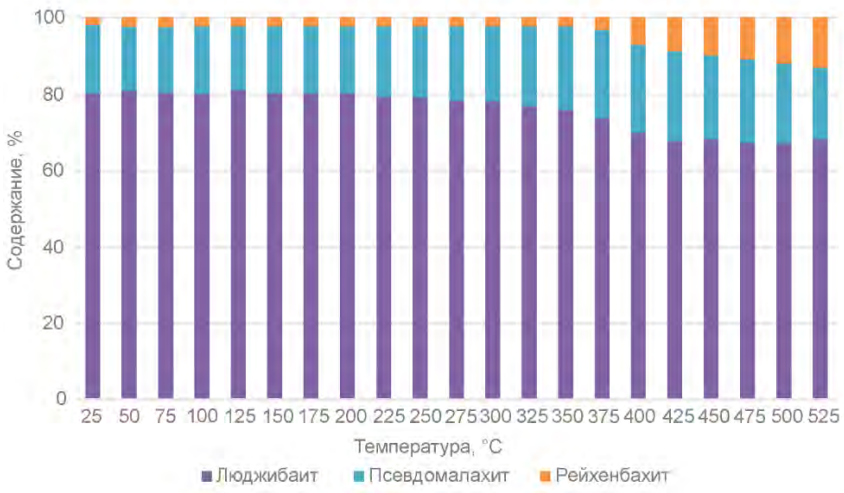

Рис. 28. Соотношение фаз синтезированных полиморфных модификаций состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита в интервале температур от 25 до 525 °C.

При нагревании до температуры выше 525 – 550 °C начинается процесс дегидратации (дегидроксилации) люджибаита и либетенита, протекающий в два этапа (Рис. 29) по следующей схеме:

1) Либетенит $Cu_2(PO_4)(OH) \xrightarrow{550-575\ °C} Cu_3(PO_4)_2 + Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2 + Cu_4O(PO_4)_2 + \uparrow H_2O \xrightarrow{725-750\ °C} Cu_4O(PO_4)_2 + Cu_5O_2(PO_4)_2 + Cu_3(PO_4)_2 + \uparrow H_2O$

2) Люджибаит $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4 \xrightarrow{550-575\ °C} Cu_3(PO_4)_2 + Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2 + Cu_5O_2(PO_4) + Cu(PO_3)_2 + $ Тенорит $CuO + \uparrow H_2O \xrightarrow{725-750\ °C} Cu_3(PO_4)_2 + Cu_5O_2(PO_4)_2 + Cu_4O(PO_4)_2 + $ Тенорит $CuO + \uparrow H_2O$

Таким образом, в случае либетенита (Рис. 29 а) первый этап дегидроксилации представляет собой разложение на ряд фосфатов меди [$Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$]. На втором этапе происходит разложение соединения $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ на $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и $Cu_4O(PO_4)_2$, при этом рефлексы фазы $Cu_3(PO_4)_2$ не исчезают, а стехиометричное либетениту соединение $Cu_4O(PO_4)_2$ с соотношением Cu:P = 2:1 превалирует. В случае люджибаита (Рис. 29 б) наблюдается аналогичная ситуация с преобладанием после дегидратации стехиометричного люджибаиту соединения $Cu_5O_2(PO_4)_2$ с соотношением Cu:P = 5:2, а также появляется незначительная примесь тенорита CuO. Синтетическое соединение $Cu_5O_2(PO_4)_2$ является аналогом минерала антиповита (Siidra et al., 2022). Кристаллографические параметры полученных фосфатов меди приведены в Табл. 18, а параметры антиповита для сравнения приведены в следующем подразделе (№4.6).

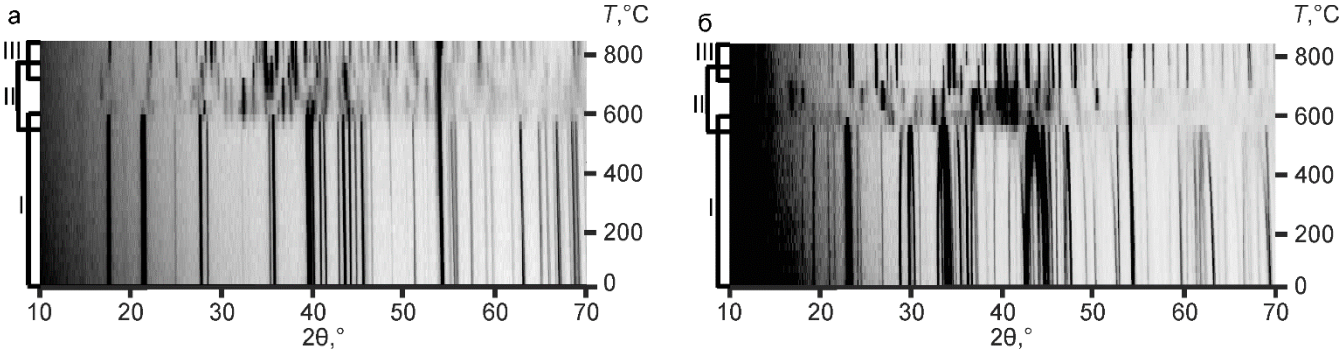

Рис. 29. Дифракционные картины в широком интервале температур медных фосфатов и продуктов их высокотемпературного преобразования, (**а**): I (25-575 °C) – либетенит; II (550-750 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$; III (725-850 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$; (**б**): I (25-575 °C) - люджибаит, псевдомалахит, рейхенбахит; II (550-750 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и тенорит CuO; III (725-850 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и тенорит CuO.

Таблица 18. Фосфаты меди, идентифицированные в ходе нагревания люджибаита и/или либетенита

	Исходные фазы			
Фаза	Люджибаит	Псевдомалахит	Рейхенбахит	Либетенит
Формула	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$			$Cu_2(PO_4)(OH)$
T, °C	25-575			
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа	P-1	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$Pnnm$
a, Å	4.445	4.4728	9.186	8.062
b, Å	5.873	5.7469	10.684	8.384
c, Å	8.668	17.032	4.461	5.881
α, °	103.62	90	90	90
β, °	90.35	91.043	92.31	90
γ, °	93.02	90	90	90
V, Å^3	219.574	437.730	437.461	397.507
Z	1	2	2	4
p_{calc}, г/см^3	4.354	4.368	4.340	3.995
I_G, бит/атом	3.654	3.567	3.567	2.948
$I_{G,total}$, бит/ячейка	84	164	164	106
Ссылка	Shoemaker et al., 1981	Shoemaker et al., 1977a	Anderson et al., 1977	Cordsen, 1978
	Высокотемпературные фазы			
Формула	$Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$	$Cu_3(PO_4)_2$	$Cu_5O_2(PO_4)_2$	$Cu_4O(PO_4)_2$
T, °C	550-750	550-850	550-850	550-850
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	P-1	P-1	P-1	P-1
a, Å	8.166(2)	4.8537(7)	7.603(6)	7.5393(8)
b, Å	8.845(2)	5.2855(6)	5.304(4)	8.1021(9)
c, Å	5.934(1)	6.1821(8)	5.200(4)	6.2764(8)
α, °	102.54(2)	72.35(1)	111.66(4)	113.65(1)
β, °	94.37(2)	86.99(1)	90.19(4)	98.42(1)
γ, °	113.57(2)	68.54(1)	82.56(4)	74.19(1)
V, Å^3	377.05	140.35	193.02	337.6
Z	1	1	1	2
p_{calc}, г/см^3	2.699	2.712	2.796	2.726
I_G, бит/атом	4.158	2.777	3.146	3.907
$I_{G,total}$, бит/ячейка	145	36	53	117
Ссылка	Yamashita et al., 1995	Shoemaker et al., 1977b	Brunel-Lauegt and Guitel, 1977	Anderson et al., 1978

4.6. Эксперименты с прокаливанием *ex situ*: корнубит и корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ и $Cu_5O_2(PO_4)_2$

Электронно-зондовый микроанализ. Для образцов корнубита, корнваллита, клиноклаза и корнетита был выполнен качественный химический анализ на неполированных зернах, выложенных на углеродный скотч. По результатам анализов была зафиксирована незначительная примесь FeO в корнубите (до 2 %), P_2O_5 в корнваллите (до 4%), а клиноклаз и корнетит, согласно большинству записанных спектров, не содержали примесей, однако в единичных спектах были обнаружены в незначительном количестве SiO_2 (до 2%) и/или Al_2O_5 (до 3%).

Порошковая рентгенография с прокаливанием ex situ. Для образцов полиморфных корнубита и корнваллита $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, а также клиноклаза $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ и корнетита $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ были проведены эксперименты с прокаливанием. Зерна перечисленных минералов исследовались *ex situ* рентгенодифракционным методом Гандольфи при комнатной температуре перед прокаливанием и после прокаливания.

Эксперименты с прокаливанием образцов проводились по следующей схеме: нагрев в течении 2 часов с комнатной температуры до 650 °C, прокаливание при температуре 650 °C в течении 2 часов, остывание до комнатной температуры в течении 2 часов.

По результатам исследования все образцы арсенатов (корнубит, корнваллит, клиноклаз) в результате дегидратации преобразовывались в синтетический аналог поповита $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, в котором соотношение Cu:As составляет 5:2, как в корнваллите и корнубите. При этом, в случае клиноклаза с соотношением Cu:As ~ 3:1 после прокаливания дополнительно были зафиксированы отражения тенорита. Интересно, что корнетит с Cu:P ~ 3:1 также преобразовывался в структурно подобный поповиту $Cu_5O_2(PO_4)_2$ с примесью тенорита CuO. Данное соединение $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Brunel-Lauegt and Guitel, 1977) является синтетическим аналогом минерала антиповита $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Siidra et al., 2022), однако, данные о кристаллической структуре антиповита пока не опубликованы. В Табл. 19 приводится сравнение параметров элементарной ячейки синтетического $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и антиповита, а также кристаллографические параметры поповита и исседованных гидратированных минералов – корнубита, корнваллита, клиноклаза и корнетита. Схема преобразования по результатам экспериментов *ex situ* показана на Рис. 30.

Данные порошкового рентгенодифракционного анализа корнубита (ICDD # 00-041-1460), корнваллита (ICDD # 00-039-1357), клиноклаза (ICDD # 01-072-1659), корнетита (ICDD # 01-079-1836), синтезированного в ходе прокаливания корнубита аналога поповита (ICDD # 01-084-8666) и $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (ICDD # 01-070-0569) приведены в Табл. A11, A12, A13, A14, A15 и A16, соответственно. В Табл. A16 представлено также сравнение рентгенограммы синтезированного

соединения $Cu_5O_2(PO_4)_2$ с основными рефлексами антиповита (Siidra et al., 2022): почти все наиболее интенсивные рефлексы совпадают.

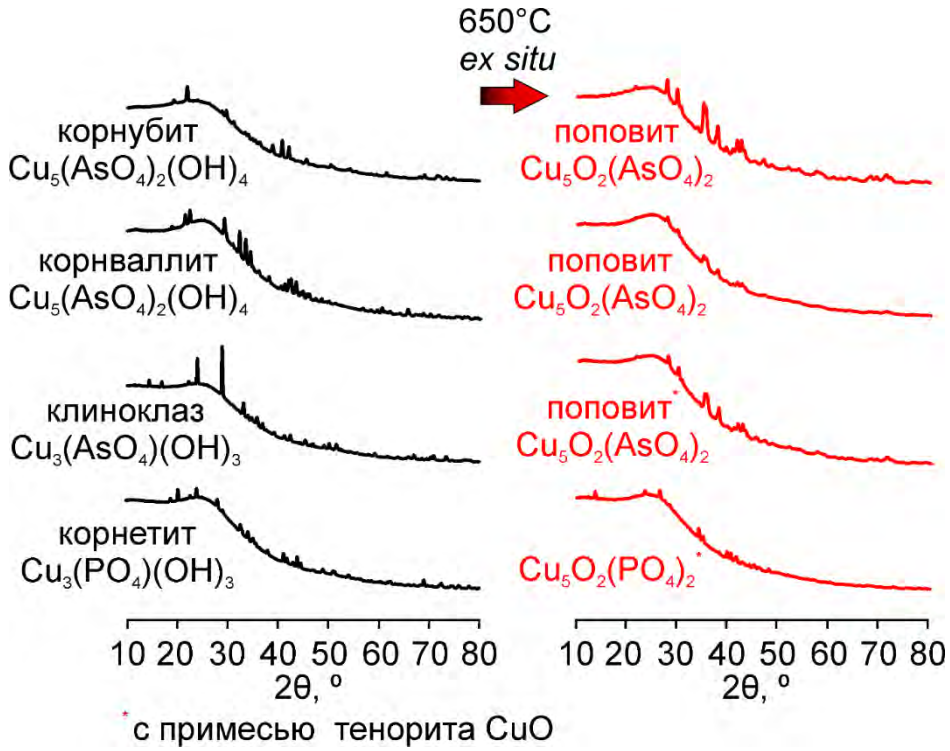

Рис. 30. Рентгенограммы образцов корнубита, корнваллита, клиноклаза и корнетита перед прокаливанием (слева, черного цвета) и после прокаливания при 650 °C (справа, красного цвета). Все арсенаты при прокаливании переходят в аналог поповита, а корнетит в $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (аналог антиповита); в случае клиноклаза и корнетита также образуется небольшая примесь тенорита CuO.

Таблица 19. Кристаллографические характеристики прокаленных *ex situ* соединений

	Перед прокаливанием			
Фаза	Корнубит	Корнваллит	Клиноклаз	Корнетит
Формула	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$		$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	$Cu_3(PO_4)(OH)_3$
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа	*P*-1	$P2_1/c$	$P2_1/c$	*Pbca*
a, Å	6.121	4.600	7.257	10.854
b, Å	6.251	5.757	6.457	14.053
c, Å	6.790	17.380	12.378	7.086
α, °	92.93	90	90	90
β, °	111.30	91.87	99.51	90
γ, °	107.47	90	90	90
V, Å^3	227.109	460.015	572.043	1080.837
Z	1	2	4	8
ρ_{calc}, г/см^3	4.852	4.727	4.419	4.137
I_G, бит/атом	3.567	3.567	3.807	3.807
$I_{G,total}$, бит/ячейка	82.042	164.084	213.212	426.424
Ссылка	Sieber et al., 1984	Arlt and Armbruster, 1999	Eby and Hawthorne, 1990	Eby and Hawthorne, 1989

	После прокаливания			
Фаза	Поповит		Антиповит	
Формула	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$	$Cu_5O_2(PO_4)_2$*	$Cu_5O_2(PO_4)_2$	
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	
Пр. группа	*P*-1	*P*-1	*P*-1	
a, Å	5.1450	7.603(6)	5.2703(2)	
b, Å	6.2557	5.304(4)	5.3020(3)	
c, Å	6.2766	5.200(4)	7.6883(4)	
α, °	100.064	111.66(4)	97.342(4)	
β, °	96.351	90.19(4)	90.441(4)	
γ, °	95.100	82.56(4)	111.361(4)	
V, Å^3	196.474	193.02	198.09	
Z	1	1	1	
p_{calc}, г/см^3	5.299	2.796	-	
I_G, бит/атом	3.146	3.146	-	
$I_{G,total}$, бит/ячейка	53	53	-	
Ссылка	Pekov et al., 2015	Brunel-Lauegt and Guitel, 1977	Siidra et al., 2022	

* Данные для синтетического соединения $Cu_5O_2(PO_4)_2$ приведены и в Табл. 18, т.к. оно было также получено в результате нагревания люджибаита и либетенита (Подраздел 4.5).

4.7. Сравнение кристаллических структур полученных в ходе высокотемпературных экспериментов фосфатов меди и природных арсенатов меди

Полученные при прогревании либетенита, корнетита и смеси люджибаита с рейхенбахитом и псевдомалахитом безводные фосфаты меди $Cu_5O_2(PO_4)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$, и $Cu_3(PO_4)_2$ оказались структурно подобны безводным фумарольным арсенатам меди – поповиту $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, эриклаксманиту $Cu_4O(AsO_4)_2$, и неназванной триклинной модификации $Cu_3[(As,V)O_4]_2$, соответственно (Рис. 31 а, б, в). Соединение $Cu_5O_2(PO_4)_2$ при этом является синтетическим аналогом антиповита – единственного безводного оксофосфата меди без дополнительных катионов и анионов, нахождение которого установлено в природе (Siidra et al., 2022).

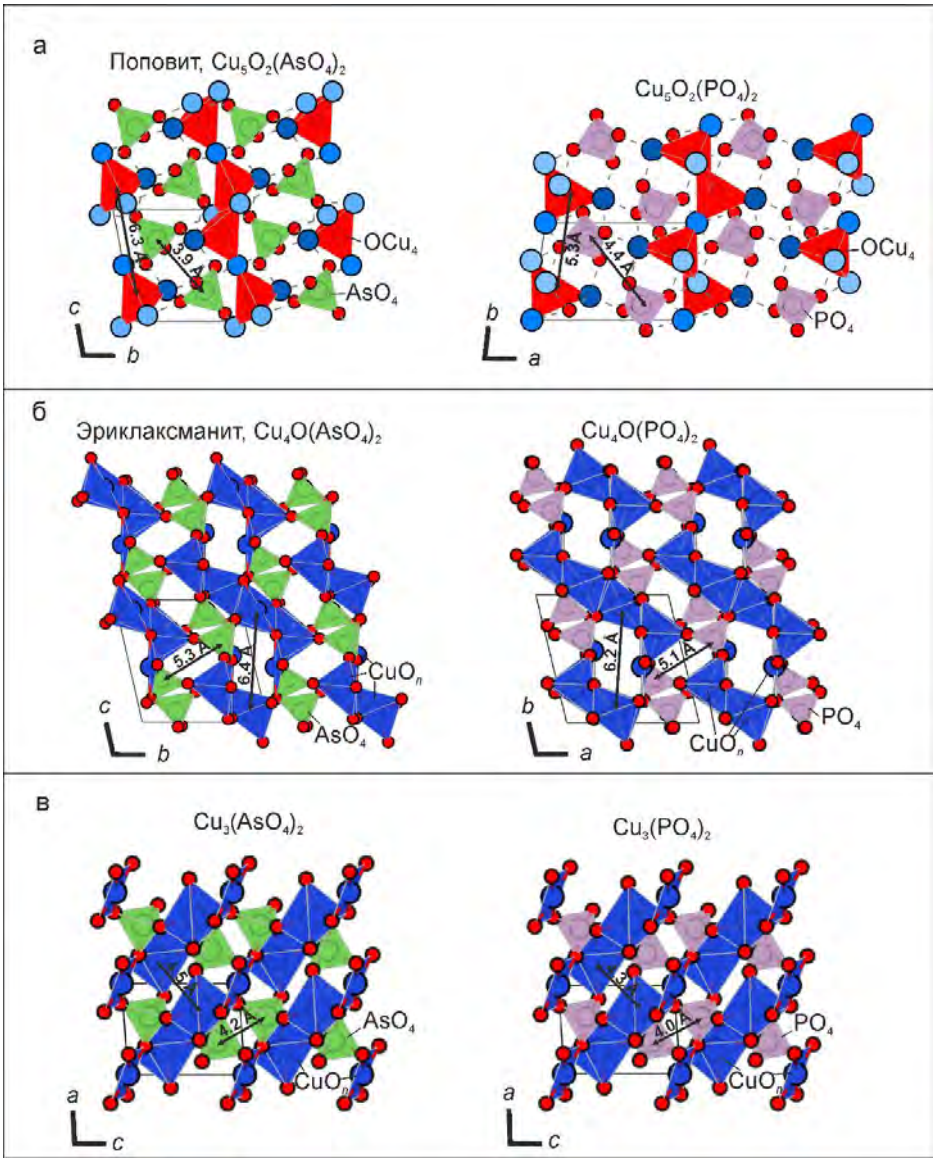

Рис. 31. Соотнесение кристаллических структур арсенатов меди и подобных им фосфатов: (**а**) поповита $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ и $Cu_5O_2(PO_4)_2$, (**б**) эриклаксманита $Cu_4O(AsO_4)_2$ и $Cu_4O(PO_4)_2$; (**в**) триклинной модификации $Cu_3(AsO_4)_2$-III (синтетический аналог неназванного минерала $Cu_3[(As,V)O_4]_2$) и $Cu_3(PO_4)_2$.

С точки зрения катионоцентрированного подхода классической кристаллохимии кристаллические структуры соединений состава $Cu_5O_2(TO_4)_2$ (T = As, P) – $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (аналога антиповита) и поповита $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ – имеют значительные отличия. Так, структура поповита сложена из гофрированных слоев медных полиэдров, в основе которых полиэдры $Cu1O_5$ объединяются по ребрам в бесконечные цепочки, а цепочки между собой объединяются в слои с помощью квадратных пирамид $Cu2O_5$ и квадратов $Cu3O_4$. Гофрированные слои объединяются в трехмерную структуру с помощью арсенатных тетраэдров (Pekov et al., 2015). В случае же соединения $Cu_5O_2(PO_4)_2$ слои двухмерные, не гофрированные, и, хотя в основе слоя располагаются такие же цепочки из полиэдров $Cu1O_5$, объединенных по ребрам, сами цепочки объединяются в единый слой с помощью квадратов $Cu2O_4$, а уже слои объединяются в трехмерную решетку и с помощью фосфатных тетраэдров, и с помощью квадратов $Cu3O_4$, сдвоенных в димер $Cu3_2O_6$ (Brunel-Lauegt and Guitel, 1977). Значительно различаются и параметры элементарной ячейки этих двух соединений (Табл. 19). Однако, при рассмотрении тех же кристаллических структур с точки зрения анионоцентрированного подхода кристаллохимии (Krivovichev et al., 1999; Krivovichev et al., 2013a) видно, что и в случае поповита, и в случае $Cu_5O_2(PO_4)_2$, в качестве основных структурных единиц можно выделить цепочки объединенных по вершинам сдвоенных тетраэдров O_2Cu_6, и тетраэдры TO_4 (T = As, P), расположенные изолированно между цепочками. При этом, геометрические характеристики кристаллической структуры, такие как расстояние между атомами кислорода внутри цепочек O1-O1, расстояние между цепочками Cu1-Cu1 или между тетраэдрами T-T, а также углы между полиэдрами для двух этих структурах отличаются (Рис. 31 а). Тем не менее, сходное расположение анионоцентриорванных цепочек и тетраэдров TO_4, а также одинаковая измеренная структурная сложность соединений (I_G = 3.146 бит/атом, $I_{G,total}$ = 53 бит/ячейку), могут говорить о структурном подобии поповита и синтетического $Cu_5O_2(PO_4)_2$.

Структурное подобие эриклаксманита и $Cu_4O(PO_4)_2$, а также неназванной триклинной модификации $Cu_3[(As,V)O_4]_2$ и $Cu_3(PO_4)_2$ более очевидно при рассмотрении с точки зрения катионоцентрированного подхода классической кристаллохимии.

В паре состава $Cu_4O(TO_4)_2$ (T = As, P) – эриклаксманите и $Cu_4O(PO_4)_2$ – в качестве основной структурной единицы можно выделить медно-кислородные ленты (Pekov et al., 2014; Anderson et al., 1978). Ленты, в свою очередь, состоят из цепочек, объединенных по ребрам и по вершинам тетрагональных пирамид $Cu2O_5$ и $Cu3O_5$, а две такие цепочки объединяются в ленту с помощью тетрагональных пирамид $Cu4O_5$, сдвоенных в димер $Cu4_2O_8$. Ленты образуют трехмерный каркас с помощью тетраэдров TO_4 и квадратов $Cu1O_4$ (Рис. 31 б). Структурная сложность триклинных соединений $Cu_4O(TO_4)_2$: I_G = 3.907 бит/атом, $I_{G,total}$ = 117 бит/ячейку.

Мотив кристаллических структур соединений $Cu_3(TO_4)_2$ (T = As, P) – триклинной модификации $Cu_3(AsO_4)_2$ (неназванного минерала $Cu_3[(As,V)O_4]_2$) и $Cu_3(PO_4)_2$ (Effenberger, 1988; Pekov et al., 2020c; Shoemaker et al., 1977b), – слоистый, слои состоят из связанных по вершинам чередующихся квадратов $Cu1O_4$ и сдвоенных тригональных дипирамид $Cu2_2O_8$. Слои объединяются в единую структуру с помощью тетраэдров TO_4 (Рис. 31 в). Структурная сложность рассматриваемых соединений $Cu_3(TO_4)_2$: I_G = 2.777 бит/атом, $I_{G,total}$ = 36 бит/ячейку.

Итак, безводные фосфаты меди, полученные в результате нагревания или прокаливания фосфатов меди с содержанием гидроксогрупп, оказались структурно-подобными арсенатам меди, описанным среди фумарольных эксгаляций второго конуса СП БТТИ (Pekov et al., 2014; Pekov et al., 2015; Pekov et al., 2020c); а одно из них – $Cu_5O_2(PO_4)_2$ – является синтетическим аналогом минерала антиповита $Cu_5O_2(PO_4)_2$. При этом повышенное содержание фосфора среди эксгаляционных медных минералов Толбачика ранее отмечалось в ламмерите $Cu_3(AsO_4)_2$ (Филатов и др., 1984); а в 2021-2022 там же было открыто четыре новых минерала – антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$, карлдитмарит $Cu_9O_4(PO4)_2(SO_4)_2$ (Siidra et al., 2021a), мильковоит $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ (Siidra et al., 2021b), и паульгротит $Cu_9Fe^{3+}O_4(PO_4)_4Cl_3$ (Siidra et al., 2021c) – единственные известные на сегодняшний день безводные фосфаты меди. Мильковоит является изоморфным фосфатно-арсенатным аналогом козыревскита $Cu_4O(AsO_4)_2$. Вместе с тем, аналоги козыревскита, эриклаксманита и поповита были также получены и в результате наших высокотемпературных экспериментов с гидратированными арсенатами меди (эвхроита/оливенита, корнубита, корнваллита, клиноклаза). Таким образом, в обстановках фумарол окислительного типа, подобных Толбачинским (Pekov et al., 2020a), при повышенном содержании фосфора и меди в материнских породах или в сублимационных горячих газах, существует некоторая вероятноть кристаллизации фосфатных аналогов эриклаксманита и триклинной модификации $Cu_3[(As,V)O_4]_2$, природных аналогов соединений, полученных в ходе прогревания гидратированных фосфатов – либетенита, корнетита, люджибаита и его полиморфов.

4.8. Обобщение результатов исследования высокотемпературного фазового преобразования арсенатов, фосфатов и молибдатов меди

Методом терморентгенографии *in situ* были установлены следующие фазовые высокотемпературные трансформации минералов с OH-группами:

1) Линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (25-325 °C) → купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$ (350-800°C)

2) Ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (25-375 °C) → купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$ + тенорит CuO (350-825°C)

3) Эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ (25-120 °C) → рентгеноаморфная фаза (120-200 °C) → оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ (200-580 °C) → козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$ (540-780 °C) → эриклаксманит $Cu_4O(AsO_4)_2$ (680-900 °C)

4) Люджибаит + псевдомалахит + рейхенбахит $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (25-575 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ + антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + тенорит CuO (550-750 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + $Cu_4O(PO_4)_2$ + тенорит CuO (750-850 °C)

5) Либетенит $Cu_2(PO_4)(OH)$ (25-575 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ + $Cu_4O(PO_4)_2$ + $\uparrow H_2O$ (550-750 °C) → $Cu_4O(PO_4)_2$ + антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + $Cu_3(PO_4)_2$ (750-850 °C)

Методом прокаливания вещества при 650 °C с последующим рентгенофазовым анализом *ex situ* были установлены следующие фазовые трансформации:

1) Корнубит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ → поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

2) Корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ → поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

3) Клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ → поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

4) Корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ → антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$

Кроме того, методом терморентгенографии *in situ* было зафиксировано разложение соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ при температуре 300-325 °C на MoO_3 и α-$CuMoO_4$; а также показано, что полиморфы ламмерит и $Cu_3(AsO_4)_2$-III стабильны в интервале температур от 25 до 900 °C.

Обобщая данные, можно отметить, что минералы или синтетические аналоги минералов с OH-группами, в природе характерные для зон окисления медно-полиметаллических руд, в результате дегидратации (дегидроксилирования) преобразовывались в соединения с дополнительным анионом кислорода. При этом, все полученные высокотемпературные фазы с дополнительным анионом кислорода (кроме фосфататного аналога эриклаксманита), – купромолибдит, козыревскит, эриклаксманит, поповит, антиповит – в природе были описаны только среди фумарол Толбачика и являются эндемиками (Zelenski et al. 2012; Pekov et al., 2014; Pekov et al., 2015; Siidra er at., 2022).

Купромолибдит, единственный безводный природный молибдат меди, был описан на фумароле Ядовитая в ассоциации с пийпитом, вергасоваитом, теноритом, эвхлорином и другими

минералами меди. Температура фумаролы на момент отбора составляла 338 °C (Zelenski et al. 2012).

Немного позднее И.В. Пековым с соавторами (2014; 2015) среди эксгаляций фумаролы Арсенатная были обнаружены эриклаксманит, козыревскит и поповит в одной ассоциации друг с другом, а также с ламмеритом, теноритом и другими фумарольными минералами (преимущественно арсенатами и сульфатами). При отборе образца температура фумаролы достигала 360 – 380 °C. Кристаллизация данной ассоциации, вероятно, происходила из фумрольных газов или в результате взаимодействия типа газ-порода при температуре не менее 380 °C (Pekov et al., 2014, Pekov et al., 2015). При этом, судя по нарастанию кристаллов или корочек козыревскита на эриклаксманит, козыревскит является более поздним минералом из двух полиморфов состава $Cu_4O(AsO_4)_2$ (Pekov et al., 2014).

При разложении полиморфов состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита) превалировала стехиометричная им фаза $Cu_5O_2(PO_4)_2$, а в случае разложения либетенита наиболее интенсивными оказались рефлексы триклинной фазы $Cu_4O(PO_4)_2$ с соотношением Cu:P = 2:1, как и для либетенита.

Интересно отметить, что либетенит, являясь фосфатным изоструктурным аналогом оливенита, при дегидратации преобразовывался по более сложной двухэтапной схеме. Первый этап дегидратации был связан непосредственно с разложением либетенита при температуре ~550-575 °C с образованием ряда медных фосфатов, а второй этап – с разложением $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ на $Cu_4O(PO_4)_2$ и $Cu_5O_2(PO_4)_2$ при температуре ~750 °C. В то же время арсенатный аналог либетенита, оливенит, в процессе дегидратации примерно при такой же температуре (~550 °C) перекристаллизовался в ромбическую безводную стехиометричную оливениту фазу, козыревскит. Дальнейшее нагревание образца приводило к перекристаллизации ромбического козыревскита в полиморфную ему триклинную фазу, эриклаксманит, при температуре ~680-780 °C. Соотношение Cu:As во всех соединениях ряда эвхроит – оливенит – козыревскит – эриклаксманит составляло 2:1, дополнительные фазы не были обнаружены. Любопытно, что при нагревании либетенита не было идентифицировано отражений ромбической модификации $Cu_4O(PO_4)_2$, аналогичной козыревскиту; как и не было зафиксировано двух этапов разложения оливенита с образованием ряда медных арсенатов. То есть, характер дегидратации двух изоструктурных соединений – арсената оливенита и фосфата либетенита – значительно отличался. Однако, в результате прогревания как либетенита, так и оливенита до температуры выше ~750 °C в качестве основной фазы были образованы структурно подобные $Cu_4O(PO_4)_2$ и эриклаксманит, соответственно. Тем более любопытно для автора отсутствие получения фосфатного аналога козыревскита в результате высокотемпературных экспериментов в связи с тем, что на фумароле Арсенатная недавно был открыт арсенат-фосфат, изоструктурный

козыревскиту, мильковоит $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ (Siidra et al., 2021b). Возможно, в случае мильковоита именно содержание мышьяка стабилизирует кристаллическую структуру в ромбической модификации.

Ранее нами были также проведены подобные исследования по высокотемпературным преобразованиям *in situ* и *ex situ* для ванадата меди с OH-группами и молекулами H_2O – синтетического аналога фольбортита $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Ismagilova et al., 2021). В результате экспериментов были получены аналоги всех известных в природе безводных модификаций ванадатов меди (кроме борисенкоита): цизита и блоссита $Cu_2(V_2O_7)$, псевдолионсита и макбернейита $Cu_3(VO_4)_2$, фингерита $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ и стойберита $Cu_5(VO_4)_2O_2$, что, в целом, совпало с данными по терморентгенографии природного образца фольбортита (Ginga et al., 2021). При этом, в отличие от исследованных в рамках диссертационной работы арсенатов, фосфатов и молибдатов меди синтетический фольбортит преобразовывался в соединения с дополнительными кислородными анионами только в результате длительного прогревания (фингерит) или длительного остывания (фингерит, стойберит) (Ismagilova et al., 2021).

Интересно также отметить, что фольбортит встречается в зонах окисления медно-ванадиевых руд (Попова и др., 2015; Ginga et al., 2021), и на поверхности вулканических пород (Zhitova et al., 2020). Вместе с тем, безводные ванадаты меди характерны для эксгаляций вулканов окислительного типа (Изалько и Толбачик) (Zhitova et al., 2020; Pekov et al., 2018a,b). Е.С. Житовой с соавторами (2020) был предположен механизм образования палеофумарольного фольбортита в результате гипергенного преобразования первичных эксгаляционных минералов, а результаты высокотемпературных экспериментов подтвердили наличие тесной взаимосвязи фольбортита и фумарольных ванадатов меди (Ismagilova et al., 2021). Результаты данной диссертационной работы также подтверждают связь образования аналогов фумарольных минералов в результате прогревания арсенатов, фосфатов и молибдатов меди, характерных для гипергенного минералообразования, в атмосферной среде при температурах от ~350 до ~800 °C.

Таким образом, по результатам текущей главы было сформировано второе защищаемое положение. Молибдаты, арсенаты и фосфаты меди с гидроксогруппами при нагревании преобразуются в аналоги минералов с дополнительными кислородными анионами, характерные для фумарольных высокотемпературных ассоциаций: (1) линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ и ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ в купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$; (2) оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ в козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$ с последующим переходом в эриклаксманит $Cu_4O(AsO_4)_2$; (3) корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, корнубит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ и клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ в поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$; (4) корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ в антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$; (5) либетенит $Cu_2(PO_4)(OH)$ и смесь полиморфных модификаций $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита) - в антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и фосфатный аналог эриклаксманита $Cu_4O(PO_4)_2$.

Глава 5

Анизотропия теплового расширения ряда молибдатов и арсенатов меди

5.1. Анизотропия теплового расширения линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ и купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$

По результатам порошковой терморентгенографии были уточнены параметры элементарной ячейки молибдатов меди по ранее опубликованным структурным моделям: для линдгренита в интервале температур от 25 до 325 °C (Hawthorne and Eby, 1985); для ссеничита в интервале температур от 25 до 350 °C (Stolz and Armbruster, 1998); для купромолибдита в интервале температур от 375 до 800 °C (Kihlborg et al., 1971). Зависимости параметров элементарной ячейки линдгренита, ссеничита и купромолибдита от температуры показаны на Рис. 32, уравнения аппроксимации приведены ниже. В приложении Б приведены значения уточненных в широком интервале температур параметров элементарной ячейки линдгренита (Таб. Б1), ссеничита (Табл. Б2) и купромолибдита (Табл Б3).

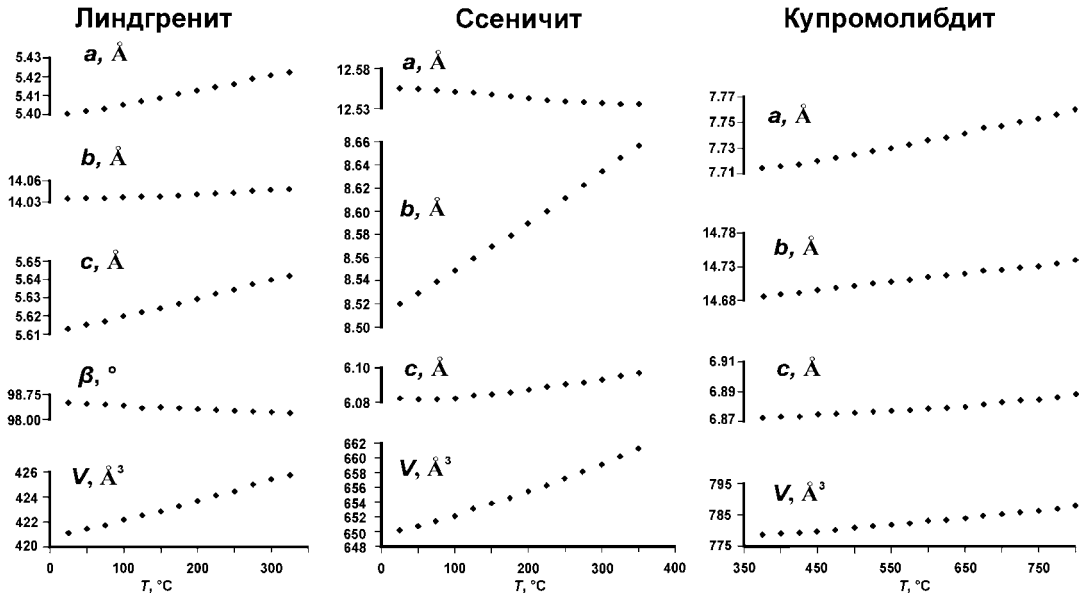

Рис. 32. Зависимости параметров элементарной ячейки линдгренита, ссеничита и купромолибдита от температуры.

***Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки линдгренита от температуры*:**

$a = 5.3979 + 0.7447 \times 10^{-6} \times T$,

$b = 4.0350 + 2.9714 \times 10^{-6} \times T + 12.3130 \times 10^{-6} \times T^2$,

$c = 5.6149 + 0.9837 \times 10^{-6} \times T$,

$\beta = 98.525 - 1.033 \times 10^{-3} \times T$,

$V = 420.593 + 0.016 \times 10^{-3} \times T$;

***Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки ссеничита от температуры*:**

$a = 12.5590 - 91.9080 \times 10^{-6} \times T + 0.0622 \times 10^{-6} \times T^2$,

$b = 8.5066 + 0.4240 \times 10^{-3} \times T$,

$c = 6.0775 + 3.4891 \times 10^{-6} \times T + 0.1205 \times 10^{-6} \times T^2$,

$V = 648.871 + 0.034 \times 10^{-3} \times T$;

Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки купромолибдита от температуры:

$a = 7.6709 + 0.1092 \times 10^{-3} \times T$,

$b = 14.6400 + 0.1235 \times 10^{-3} \times T$,

$c = 6.8731 - 16.5760 \times 10^{-6} \times T + 0.0435 \times 10^{-6} \times T^2$,

$V = 770.194 + 0.022 \times 10^{-3} \times T$.

Коэффициенты тензора теплового расширения для линдгренита, ссеничита и купромолибдита представлены в Табл. 20. Параметр α_V был рассчитан двумя способами: (I) с использованием уравнения аппроксимации $\alpha_V = f(T)$, и (II) сложением коэффициентов теплового расширения α_{11}, α_{22} и α_{33} вдоль трех кристаллографических направлений. При этом оба способа показали близкий результат в пределах погрешности <1% (Табл. 20).

Таблица 20. Коэффициенты теплового расширения молибдатов меди ($\times 10^{-6}$ ºC^{-1})

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}*	α_V	$\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$**
Линдгренит						
100	5.6	4.6	25.7	36.0	35.9	5.6
200	5.7	6.3	25.5	37.6	37.5	4.5
300	5.8	8.1	25.4	39.2	39.3	4.4
Ссеничит						
100	-6.3	49.6	4.5	47.9	47.8	7.9
200	-5.3	49.4	8.5	52.6	52.6	9.3
300	-4.4	49.1	12.4	57.2	57.1	11.2
Купромолибдит						
450	14.1	8.4	3.3	25.8	25.8	4.3
600	14.1	8.4	5.2	27.7	27.7	2.7
750	14.1	8.4	7.1	29.6	29.6	2.0

* В случае моноклинного линдгренита $\mu = 39.73^\circ$ (угол между α_{33} и c), а в случае ссеничита и купромолибдита α_{33} совпадает с осью c.

** В случае ссеничита $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ характеризует количественно, во сколько раз максимальное расширение (α_{max}) больше сжатия структуры (α_{min})

По Табл. 20 видно, что наиболее интенсивное объемное расширение испытывают минералы с гидроксогруппами, линдгренит и ссеничит. Одновременно с этим, полученные коэффициенты термического расширения свидетельствуют о том, что линдгренит, ссеничит и купромолибдит расширяются анизотропно с отношением $\alpha_{max}/\alpha_{min}$, равным 5.6, 9.3 и 4.3

соответственно. Кристаллические структуры трех минералов совершенно различны, хотя и обладают некоторыми общими чертами: (I) искаженная конфигурация медно-кислородных полиэдров вследствие эффекта Яна-Теллера (Burns and Hawthorne 1996); (II) соединение симметрично неэквивалентных медно-кислородных полиэдров друг с другом через общие ребра O…O в цепочки или ленты; (III) наличие относительно правильных тетраэдров MoO_4 и их связь с медно-кислородными полиэдрами посредством общих вершин. Поскольку медные полиэдры во всех трех минералах подвержены искажению, анизотропия термического расширения может быть связана с анизотропией распределения слабых (> 2 Å) и сильных (< 2 Å) связей <Cu–O> в структуре. Для исследования зависимости между распределением связей <Cu–O> и наблюдаемой анизотропией теплового расширения в случае линдгренита и ссеничита были рассчитаны средние длины связи <Cu–O> в направлении максимального теплового расширения α_{max} и в перпендикулярной плоскости $\alpha_{min+med}$. В случае купромолибдита, с учетом особенности и отличия его структурной архитектуры, средние длины связей <Cu–O> были рассчитаны по направлению наименьшего расширения α_{min} и в перпендикулярной плоскости $\alpha_{max+med}$. Все расчеты выполнены с учетом кратности независимых позиций Cu (Табл. 21).

Таблица 21. Средняя длина связи <Cu–O> вдоль направлений наибольшего и наименьшего теплового расширения линдгренита, ссеничита и купромолибдита

Направление	<Cu–O>, Å		Направление	<Cu–O>, Å
	Линдгренит	Ссеничит		Купромолибдит
вдоль α_{max}	2.25	2.22	вдоль α_{max} и α_{med}	2.21
вдоль α_{min} и α_{med}	2.03	2.05	вдоль α_{min}	1.91
Reference	Hawthorne and Eby 1985	Stolz and Armbruster 1998		Kihlborg et al. 1971

Линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$. В кристаллической структуре линдгренита медь занимает две неэквивалентные октаэдрические позиции Cu1 и Cu2 с кратностью 1 и 2, соответственно, а молибден занимает одну тетраэдрическую позицию (Hawthorne and Eby 1985). Как было отмечено в Главе 1, кристаллическая структура линдгренита состоит из медно-кислородных цепочек, вытянутых вдоль направления оси *c* (Рис. 1 а, б). Цепочки сложены чередованием одного октаэдра $Cu1O_6$ с двумя октаэдрами $Cu2O_6$, между собой октаэдры объединяются через ребра. Тетраэдры MoO_4 по кислородным вершинам связывают медно-кислородные цепочки в трехмерную структуру (Hawthorne and Eby 1985).

На Рис. 33 изображена корреляция фигуры тензора термического расширения и кристаллической структуры линдгренита. Средняя длина связи <Cu–O> в направлении максимального теплового расширения α_{max} линдгенита была рассчитана по следующей схеме: $<Cu–O>_{\alpha_{max}} = (2 \times (d_{<Cu2–O1>} + d_{<Cu2–O3>}) + 2 \times d_{<Cu1–O2>})/6$, а в плоскости $\alpha_{min+med}$ – аналогичным образом (Табл. 21, Рис. 33).

По результатам расчета длина связи <Cu–O> вдоль направления наибольшего расширения α_{max} составила 2.25 Å, а плоскости $\alpha_{min+med}$ средняя длина связи <Cu–O> составила 2.03 Å (Табл. 21). Таким образом, было показано, что тепловое расширение линдгренита зависит от распределения коротких и длинных связей <Cu–O>, вызванного эффектом Яна-Теллера. В главе 1 приводится пример характера теплового расширения брадачекита $NaCu_4(AsO_4)_3$, для которого был отмечен аналогичный эффект (Krivovichev et al., 2001, Filatov et al., 2009).

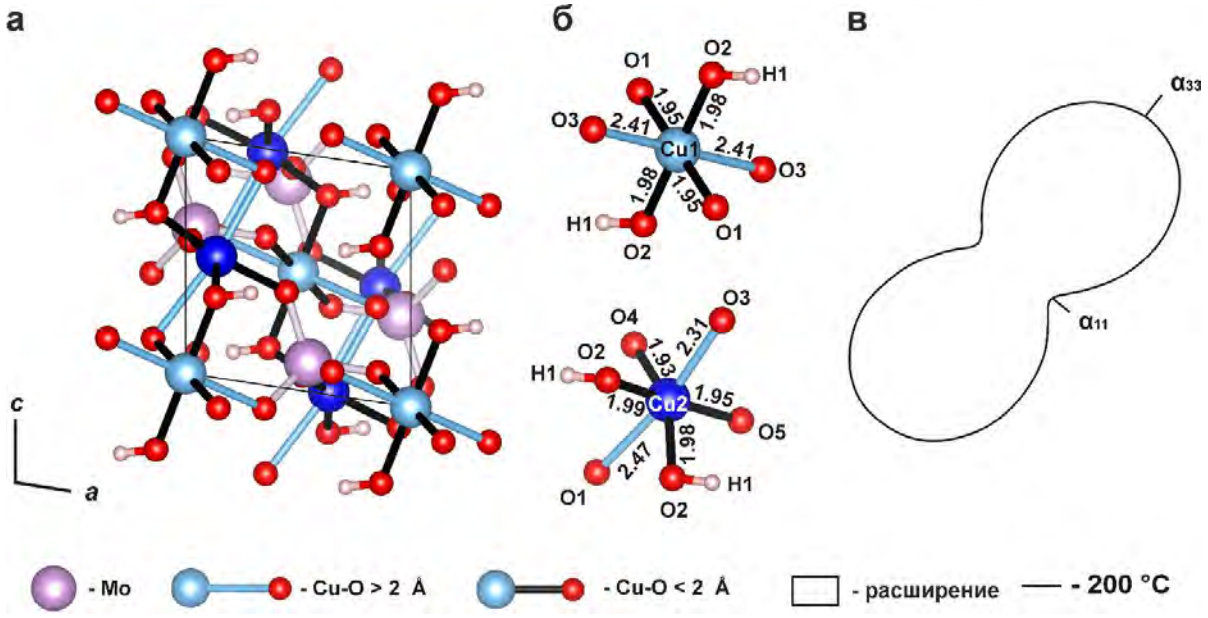

Рис. 33. Кристаллическая структуры линдгренита в плоскости *ac* (**а**), медные октаэдры (**б**) и фигура тензора термического расширения в плоскости *ac* (**в**).

Ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$. В кристаллической структуре ссеничита медь занимает три неэквивалентные октаэдрические позиции, молибден занимает одну позицию (Stolz and Armbruster 1998). Кратность позиций Cu1, Cu2 и Cu3 равна 8, 2 и 2 соответственно. Октаэдры $Cu2O_6$ и $Cu3O_6$, чередуясь, образуют цепочку вдоль оси *c*, а справа и слева (симмерично) к этим цепочкам присоединяются цепочки октаэдров $Cu1O_6$, формируя тройные медно-октаэдрические ленты (Рис 1 в, г). При этом все медно-кислородные октаэдры внутри ленты связаны друг с другом через общие ребра; а ленты объединяются в единую трехмерную структуру через общие вершины с тетраэдрами MoO_4.

Искажение октаэдров $Cu2O_6$ и $Cu3O_6$ проявлено наиболее сильно: каждый из них имеет четыре короткие экваториальные (~1.99 Å) и две длинные апикальные (~2.37 Å) связи <Cu–O>. Октаэдр $Cu1O_6$ содержит две промежуточные (~ 2.07 Å), две короткие (~ 1.99 Å) и две длинные (~ 2.30 Å) связи <Cu–O>. Тепловое расширение ссеничита привлекает особое внимание благодаря очень сильной анизотропии термического поведения ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ от 7.9 до 11.2), вызванной заметным расширением вдоль оси *b* (α_{22} от 46.1 до 46.6 $^oC^{-1}$) при одновременном сжатии вдоль оси *a* (α_{11} от -4.4 до -6.3 $^oC^{-1}$) (Табл. 20).

На Рис. 34 представлена корреляция фигуры тензора термического расширения ссеничита относительно кристаллической структуры. Чтобы проанализировать поведение минерала при повышении температуры, мы рассмотрели трехмерное распределение длинных (> 2 Å) и коротких (< 2 Å) связей <Cu–O>, используя тот же подход, что и для линдгренита. Средние длины связей <Cu–O> вдоль направления α_{max} и в плоскости $\alpha_{med+min}$ составляют 2.22 и 2.05 Å, соответственно (Табл. 21). Направление максимального теплового расширения α_{max} коррелирует с направлением более длинной средней связи <Cu–O>, как более склонной к растяжению, при этом в кристаллической структуре ссеничита, в отличии от линдгренита, длинные (>2 Å) связи <Cu–O> медно-кислородных октаэдров всех типов ($Cu1O_6$, $Cu2O_6$ и $Cu3O_6$) направлены примерно параллельно. Интересно отметить, что длины связей <Cu–O> в направлении α_{max} и в плоскости $\alpha_{med+min}$ имеют очень близкие значения для линдгренита (2.25 и 2.03 Å) и ссеничита (2.22 и 2.05 Å), тогда как коэффициент теплового расширения α_{max} ссеничита почти в два раза больше, чем в случае линдгренита (Табл. 21).

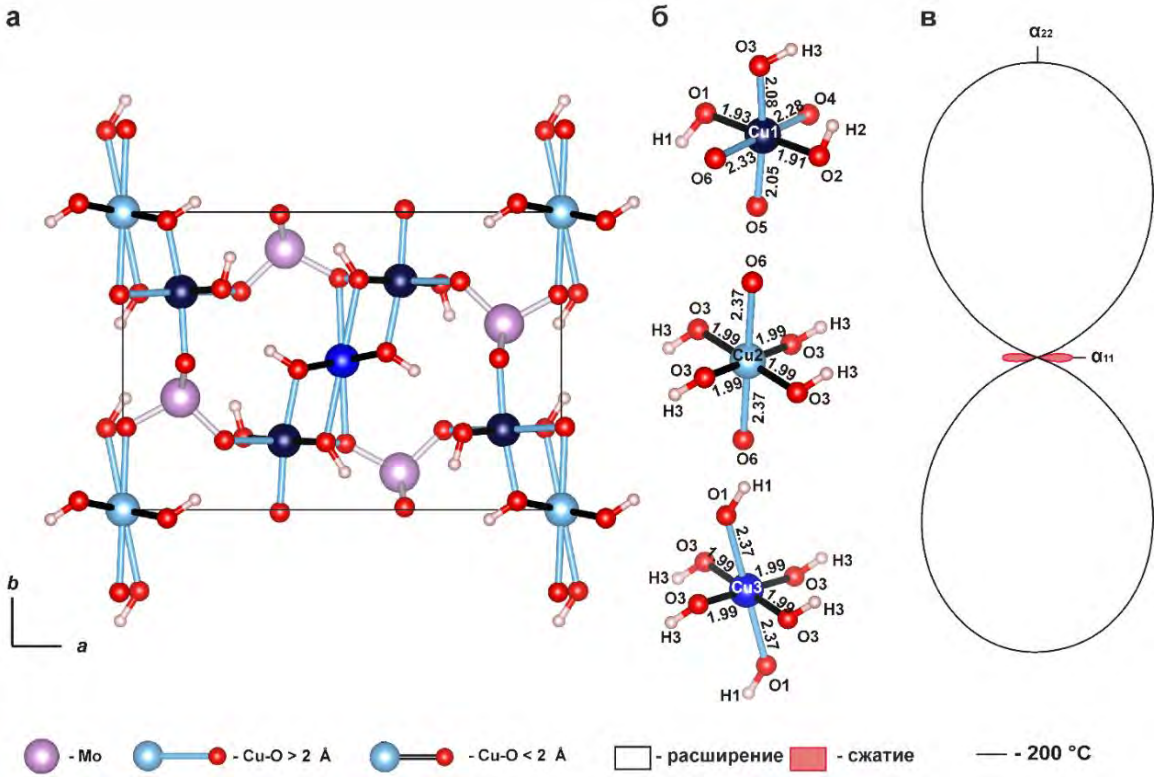

Рис. 34. Кристаллическая структура ссеничита в плоскости *ab* (**а**), медные октаэдры (**б**) и фигура тензора термического расширения в плоскости *ab* (**в**).

Таблица 22. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа для ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ в широком интервале температур

Температура съемки, °C	-173	-123	-73	-23	27
	Кристаллографические данные				
Сингония	Ромбическая				
Пр. группа	*Pnnm*				
a, Å	12.545(3)	12.538(4)	12.544(3)	12.529(5)	12.563(7)
b, Å	8.465(3)	8.478(3)	8.485(3)	8.500(4)	8.535(5)
c, Å	6.070(2)	6.068(8)	6.068(2)	6.075(3)	6.066(4)
V, Å^3	644.6(3)	645.0(4)	645.8(3)	647.0(5)	650.5(6)
Плотность, г/см$^{-3}$	4.313	4.310	4.305	4.297	4.274
Коэффициент погл., мм$^{-1}$	11.668	11.660	11.645	11.624	11.562
	Условия съемки и уточнения				
Излучение	Mo*Kα* (λ = 0.71073 Å)				
Угол 2θ, °	5.806-64.976	5.800-64.992	5.796-64.982	5.792-64.996	5.770-64.982
Диапазоны *h*, *k*, *l*	-18 →18, -12 →3, -9 →8	-18 →18, -3 →12, -8→9	-18 →18, -3 →12, -9→9	-21→21, -3 →14, -10→10	-18 →9, -11 →12, -8→9
Всего рефлексов	5185	5126	5061	6403	5021
Всего независимых рефлексов (R_{int})	1263 (0.0243)	1261 (0.0251)	1261 (0.0236)	1259 (0.0254)	1237 (0.0311)
Независимые рефлексы с $F>4\sigma(F)$	1168	1160	1145	1133	1086
Весовые коэффициенты *a*, *b*	0.0173, 0.3361	0.0170, 0.2832	0.0193, 0.3379	0.0187, 0.3132	0.0249, 0.0000
Данные/фикс.параметры/уточн. параметры	1263/374	1261/3/74	1261/3/74	1259/3/72	1237/3/74
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0160, 0.0395	0.0162, 0.0398	0.0170, 0.0423	0.0208, 0.0400	0.0194, 0.0447
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0181, 0.0401	0.0184, 0.0404	0.0194, 0.0431	0.0238, 0.0476	0.0253, 0.0467
GooF	1.132	1.146	1.099	1.241	1.063
Макс. и мин. пики электронной плотности, $\bar{e}$Å^{-3}	0.91/-0.59	0.70/-0.70	0.62/-0.68	0.71/-1.71	0.74/-0.91

Тонкие деформации в кристаллической структуре ссеничита были дополнительно изучены методом монокристального рентгеноструктурного анализа при разных температурах *in situ*. Полученные данным методом кристаллографические параметры, условия съемки и уточнения представлены в Табл. 22. Структурные данные для каждой температуры, включая координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов, загружены в базу данных CCDC/FIZ в виде cif-файлов под номерами 2248690 (–173 °C), 2248691 (–123 °C), 2250014 (–73 °C), 2248692 (–23 °C) и 2248693 (27 °C).

Изменения длин связей в кристаллической структуре ссеничита. Исследование изменений связей <Cu–O> и <Mo–O> для ссеничита при нагревании выявило их анизотропное поведение (Рис. 35). Максимальное удлинение наблюдается для связей <Cu–O>, расположенных вдоль оси *b*: <Cu1–O3>, <Cu1–O5>, <Cu2–O6> (x2), <Cu3–O1> (x2); величина приращения для каждой из них составляет примерно ~0.01 Å в интервале температур от -173 до 27 °C (Рис. 34 б; Рис. 35). Поведение экваториальных связей, расположенных в плоскости *ac*, менее примечательно: четыре короткие связи очень близкой длины (~1.99 Å) в октаэдрах $Cu2O_6$ и

$Cu3O_6$ остаются неизменными в пределах погрешности (~0.001 Å), а в октаэдре $Cu1O_6$ две короткие экваториальные связи (<Cu1–O1> и <Cu1–O2>) испытывают незначительное сокращение на ~0.002 Å (Рис. 34 б), одновременно с этим две длинные экваториальные связи (<Cu1–O6> и <Cu1–O4>), испытывают незначительное удлинение (0.001-0.003 Å) (Рис. 34 б; Рис. 35). Слабое (~0.002 Å) сокращение длин связей при нагревании наблюдается для всех тетраэдров MoO_4.

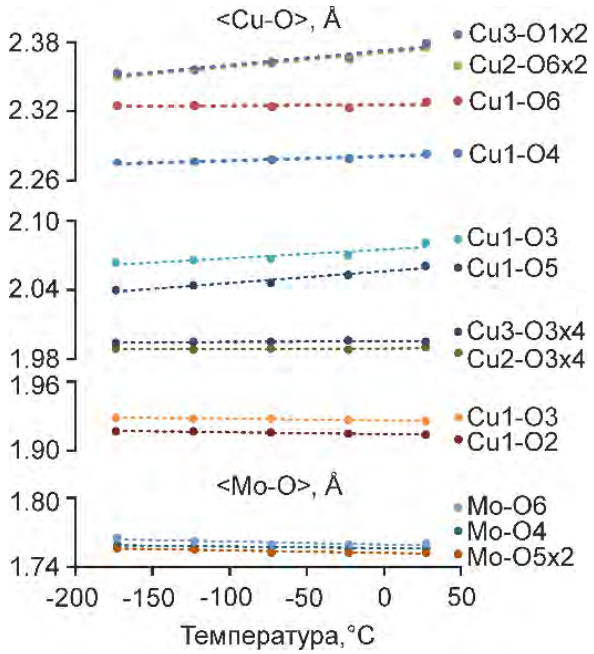

Рис. 35. Изменение длин связей <Cu–O> и <Mo–O> в кристаллической структуре ссеничита при повышении температуры.

Особенность кристаллической структуры ссеничита заключается в его однонаправленном (параллельном) распределении длинных связей <Cu–O> вдоль оси *b* (Рис. 34 а, б). Сильное расширение кристаллической структуры вдоль оси *b* вызывает сжатие в перпендикулярном направлении вдоль оси *a*, что объясняет наблюдаемую сильную анизотропию теплового расширения, при этом гораздо более слабое расширение (α_{med}) наблюдается вдоль оси *c* (Табл. 20). При этом максимальное расширение α_{max} ссеничита почти в 10 раз интенсивнее сжатия кристаллической структуры ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~9.3), в то время как среднее термическое расширение по модулям коэффициентов сопоставимо со сжатием ($\alpha_{med}/\alpha_{min}$ ~1.6) и заметно слабее наибольшего расширения ($\alpha_{max}/\alpha_{med}$ ~5.8).

Купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$. На Рис. 36 представлено соотнесение кристаллической структуры купромолибдита с фигурой тензора термического расширения. В кристаллической структуре купромолибдита медь занимает три независимые позиции Cu1, Cu2 и Cu3, молибден занимает две позиции Mo1 и Mo2, кратность каждой позиции равна 4 (Kihlborg et al. 1971; Zelenski et al., 2012). Как было отмечено в Главе 1, с точки зрения классической кристаллохимии

катионцентрированных полиэдров кристаллическая структура купромолибдита состоит из тетраэдров MoO_4 и сильно искаженных полиэдров CuO_n: октаэдров $Cu1O_6$ и квадратных пирамид $Cu2O_5$ (Рис. 36 в). Октаэдры $Cu1O_6$ образуют бесконечные цепочки вдоль оси *c*, а пирамиды $Cu2O_5$ и октаэдры $Cu3O_6$ присоединяются к цепочкам по ребрам, образуя зигзагообразные ленты. В трехмерную кристаллическую структуру ленты объединяются с помощью общих вершин медных полиэдров $Cu2O_5$ и $Cu3O_6$ с тетраэдрами MoO_4 (Рис. 1 д, е). Альтернативным подходом к кристаллической структуре купромолибдита является рассмотрение ее в терминах анионцентрированных полиэдров, образованных вокруг дополнительных (не связанных с Mo) атомов O (Кривовичев и Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013a). С этой точки зрения структуру купромолибдита можно рассматривать как состоящую из цепочек тетраэдров $O1Cu_4$ с общими вершинами, протянувшихся вдоль оси *c* (Рис. 36 б). При этом, внутри каждого тетраэдра $O1Cu_4$ выделяются две прочные связи <Cu1–O1> (1.73 Å) и две слабые связи <Cu2–O1> и <Cu3–O1> (2.20 и 2.48 Å, соответственно).

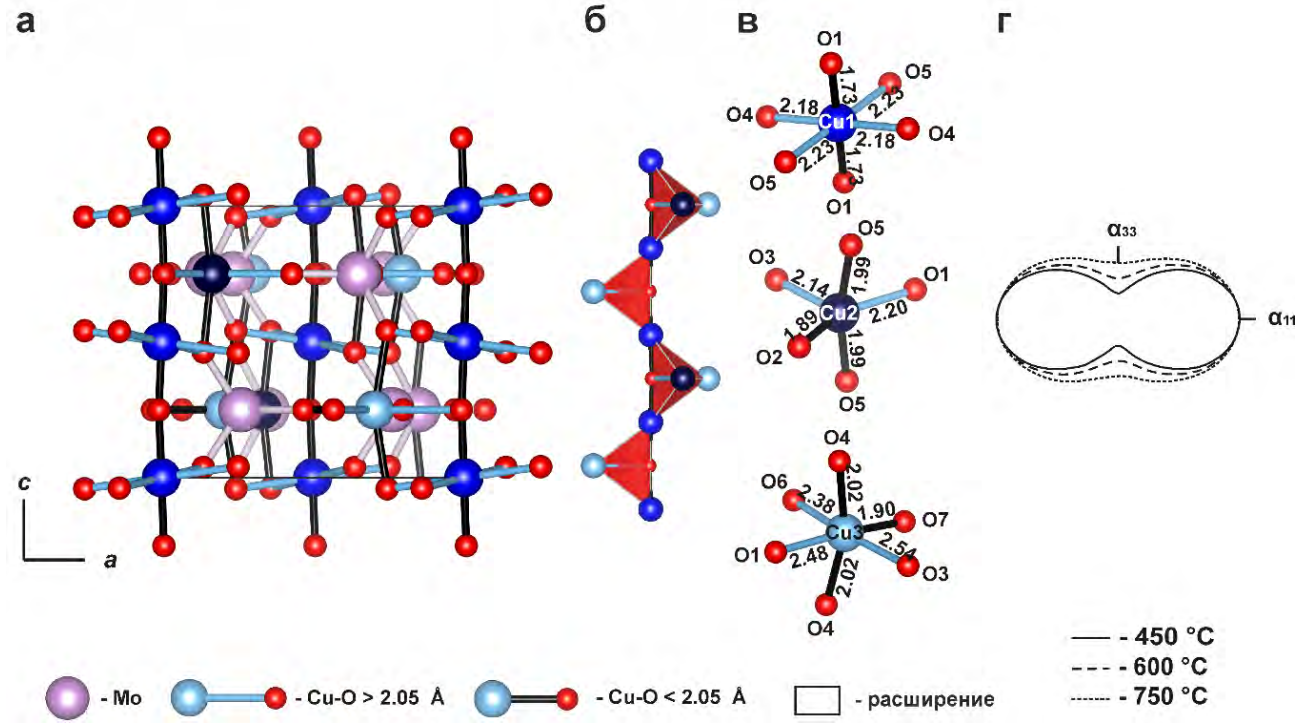

Рис. 36. Кристаллическая структура купромолибдита в плоскости *ac* (**а**), анионоцентрированная цепочка (**б**), медные полиэдры (**в**) и фигура тензора термического расширения в плоскости *ac* (**г**).

Анализ трехмерного распределения длинных и коротких связей <Cu–O> в купромолибдите показывает, что короткие связи <Cu–O> преимущественно ориентированы вдоль оси *c*, параллельно анионоцентрированным цепочкам, тогда как более длинные связи <Cu–O> концентрируются в плоскости *ab*. Таким образом, для купромолибдита средние длины связей <Cu–O> вдоль направления минимального расширения α_{min} и в перпендикулярной плоскости

$\alpha_{max+med}$ можно оценить как 1.91 и 2.21 Å, соответственно (Табл. 21). При этом, минимальное тепловое расширение купромолибдита происходит вдоль цепочек наиболее коротких связей <Cu–O>, часть из которых располагается в основе анионоцентрированных цепочек (Рис. 36), т.е. анионоцентрированные цепочки и, в частности, тетраэдры OCu_4 являются вторыми по прочности (после тетраэдров MoO_4) звеньями в структуре купромолибдита.

Обобщение результатов исследования анизотропии термического поведения для линдгренита, ссеничита и купромолибдита. В целом, особенности теплового расширения в молибдатах меди можно понять, рассмотрев распределение сильных (коротких) и слабых (длинных) связей <Cu–O> в трехмерной кристаллической структуре. Так, для всех трех молибдатов меди наблюдается параллельная или предпочтительно однонаправленная ориентация длинных связей <Cu–O> в кристаллической структуре, что позволяет рассчитать среднюю длину связей <Cu–O> вдоль конкретных кристаллографических направлений. Установлено, что наблюдаемые значения <Cu–O> хорошо коррелируют с наблюдаемой анизотропией теплового расширения: минимальное тепловое расширения происходит в направлении сильных (коротких) связей <Cu-O>, а максимальное расширение связано с наибольшим приращением слабых (длинных) связей <Cu-O>. Дополнительные анионы O^{2-} в купромолибдите действуют как координационные центры, образуя анионоцентрированные цепочки из тетраэдров OCu_4. Наиболее прочные связи внутри тетраэдров OCu_4 распространяются параллельно удлинению цепочек в направлении минимального теплового расширения, показывая тем самым, что анионцентрированные структурные мотивы в купромолибдите являются самыми прочными после тетраэдров MoO_4. Этот факт согласуется с предыдущими наблюдениями и дает дополнительную поддержку для описания кристаллических структур минералов с дополнительными анионами O^{2-} в терминах анионцентрированных тетраэдров (Krivovichev et al., 2013a). Результаты исследования высокотемпературного поведения линдгренита, ссеничита и купромолибдита опубликованы в журнале *Physics and Chemistry of Minerals* (Ismagilova et al., 2019).

5.2. Анизотропия теплового расширения соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$

Параметры кристаллической структуры соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ были уточнены по данным низкотемпературной и высокотемпературной порошковой рентгенографии *in situ* в интервале температур от -100 до 180 и от 25 до 300 °C, соответственно (Табл. Б4), а также по результатам монокристального рентгеноструктурного анализа в интервале температур от -73 до 2 °C. Температурный шаг в каждом случае составил 25 °C.

Значения параметров элементарной ячейки, уточненные при низкотемпературной и высокотемпературной порошковой рентгенографии, а также монокристальной рентгеновской дифракции при разных температурах лежат на одной линии тренда, отражая характер теплового расширения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ (Рис. 37). Ниже Рис. 37 приведены уравнения аппроксимации зависимости параметров элеменатрной ячейки $CuMo_3O_{10}·H_2O$ от температуры, а далее – коэффициенты тензора теплового расширения (Табл. 23). Приведенные аналогичные параметры в публикации (Ismagilova et al., 2022b) имеют незначительные отличия, т.к. расчет для публикации производился с использованием программы Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014). Однако, поскольку программа TEV не рассчитывает уравнение аппрокцимации для объема и коэффициент тезора объемного расширения α_V, в диссертационной работе приведены параметры, рассчитанные в программе Theta to Tensor-TTT (Bubnova et al., 2013). Параметр α_V, рассчитанный двумя методами: (I) по уравнению аппроксимации и (II) как сумма коэффициентов расширения по трем направлениям $\alpha_V=\alpha_a+\alpha_b+\alpha_c$, совпал на 100%. Результаты монокристального рентгенодифракционного анализа для каждой температуры представлены в Табл. 24.

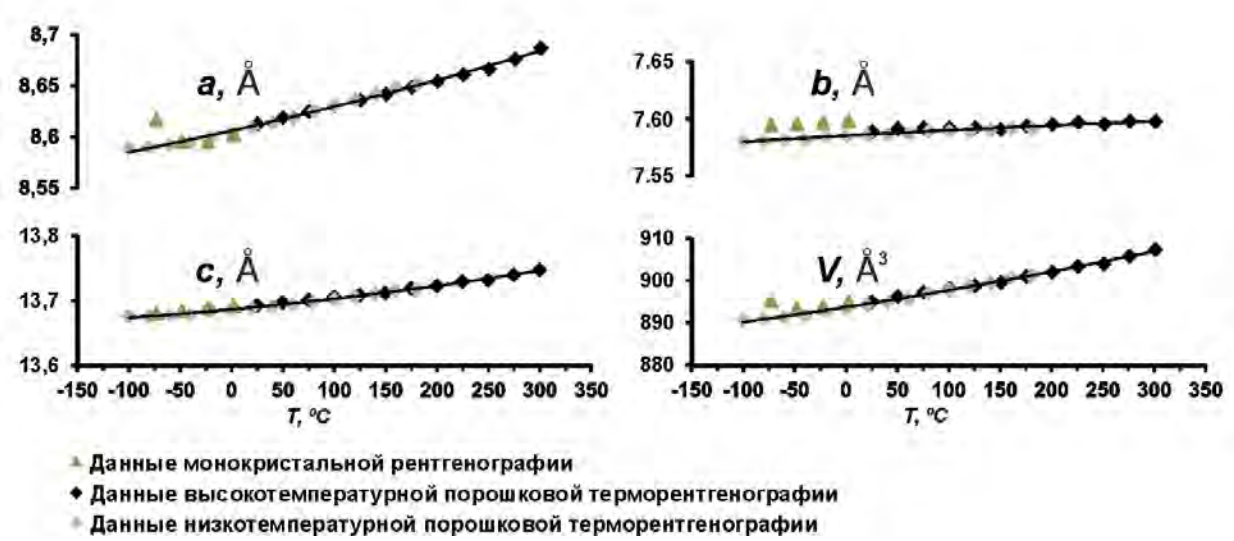

Рис. 37. Зависимости параметров элементарной ячейки соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ от температуры по данным рентгеноструктурного анализа при разных температурах, порошковой низкотемпературной и высокотемпературной терморентгенографии.

Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ от температуры:

$a = 8.6063+0.00025\times T$,

$b = 7.5850 + 0.00005 \times T$,

$c = 13.6871 + 0.00018\times T$,

$V = 893.48 + 0.043\times T$.

Таблица 23. Коэффициенты термического расширения ($°C^{-1}$), $\times 10^{-6}$ для соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$,

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_V=\alpha_{11}+\alpha_{22}+\alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$
0	28.8	5.9	13.2	47.9	47.9	4.9
200	28.6	5.9	13.2	47.7	47.7	4.8

Таблица 24. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа для соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ в широком интервале температур

Температура съемки, °C	-73	-48	-23	2
	Кристаллографические данные			
Сингония	Ромбическая			
Пр. группа	*Pnma*			
a, Å	8.617(1)	8.596(1)	8.595(1)	8.602(1)
b, Å	7.594(1)	7.595(1)	7.596(1)	7.598(1)
c, Å	13.681(1)	13.684(1)	13.689(1)	13.692(1)
V, Å^3	895.2(1)	893.4(1)	893.8(1)	894.9(1)
Плотность, г/см$^{-3}$	3.928	3.936	3.9338	3.929
Коэф. поглощения, мм$^{-1}$	6.496	6.509	6.506	6.499
	Условия съемки и уточнения			
Излучение	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073 Å)			
Угол 2θ, °	5.588-59.978	5.596-59.996	5.6-60	5.592-59.988
Диапазоны h, k, l	-12 → 10, -10 → 4, -19 → 9	-12 → 11, -10 → 4, -19 → 9	-13 → 12, -11 → 5, -21 → 9	-11 → 12, -4 → 10, -19 → 9
Всего рефлексов	3435	3418	4269	3423
Всего независимых рефлексов (R_{int})	1398 (0.0176)	1392 (0.0190)	1393 (0.0186)	1394 (0.0182)
Независимые рефлексы сF > 4σ(F)	1290	1292	1286	1279
Весовые коэффициенты a, b	0.026000, 1.061000	0.025900, 0.166000	0.032237, 0.442543	0.029300, 0.0000
Данные/фикс.параметры/уточн.параметры	1398/0/91	1392/0/91	1393/0/91	1394/0/91
R_1 [F > 2σ(F)], wR_2 [F > 2σ(F)]	0.0206, 0.0487	0.0216, 0.0510	0.0225, 0.0543	0.0225, 0.0536
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0230, 0.0501	0.0240, 0.0520	0.0250, 0.0558	0.0253, 0.0551
GooF	1.015	1.116	1.039	1.112
Макс. и мин. пики электронной плотности, $\bar{e}$Å^{-3}	0.62/-1.14	0.59/-1.31	0.68/-1.16	0.63/-1.25

Структурные данные для каждой температуры, включая координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов, загружены в базу данных CCDC/FIZ в виде cif-файлов под

номерами 2050104 (–73 °C), 2050105 (–48 °C), 2050106 (–23 °C), 2050107 (2 °C). Данные монокристальной рентгеновской дифракции показывают стабильность структуры исследованного соединения в температурном интервале от –73 до 2 °C.

Описание кристаллической структуры соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$. В кристаллической структуре соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ атомы молибдена занимают две симметрично независимые октаэдрические позиции с соотношением Mo1:Mo2 равным 1:2, атом меди также располагается в октаэдрической координации. При этом октаэдры MoO_6 и CuO_6 имеют схожее искажение: в каждом октаэдре наблюдаются четыре относительно короткие связи <*Me*–O>, образующие тетраэдры MeO_4 (<Cu–O> от 1.882 до 2.172 Å; <Mo-O> от 1.695 до 1.956 Å при -73 °C) и две относительно длинные связи <*Me*–O>, «дополняющие» тетраэдры до октаэдров (<Cu–O> ~ 2.977 Å, <Mo–O> от 2.180 до 2.274 Å при 73 °C). Стоит отметить, что искажение октаэдров CuO_6 выражено ярче, вероятно, в результате проявления эффекта Яна-Теллера (Burns and Hawthorne, 1996). Окружение атома Cu рассматривается как октаэдрическое согласно установленной верхней границей расстояний в медно-кислородных полиэдрах величиной в 3 Å (Burns and Hawthorne, 1995a). Помимо искажения длин связей, все октаэдры также испытывают значительное угловое искажение. Октаэдры $Mo1O_6$ и $Mo2O_6$, соединяясь по ребрам, образуют тримолибдатные цепочки $^{\infty}[\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]$, вытянутые вдоль оси *b* (Рис. 38 а). Каждый октаэдр CuO_6 соединяется с тремя тримолибдатными цепочками через общие атомы кислорода, связывая тем самым тримолибдатные цепочки в единый трехмерный каркас. Кристаллическую структуру $CuMo_3O_{10}·H_2O$ можно рассматривать также как состоящую из медно-молибденовых лент $^{\infty}\{CuMo_3O_{10}\}$, расположенных параллельно оси *a*. Такие ленты образованы тремя реберносвязанными октаэдрами $Mo1O_6$ и $Mo2O_6$ (Mo1:Mo2 = 1:2), каждый из которых, в свою очередь, имеет общую вершину с одним октаэдром CuO_6. Внутри ленты можно выделить зигзагообразную цепочку, образованную короткими (< 2 Å) связями <*Me*-O> (Рис. 38 б). Между собой такие ленты связаны через общие ребра молибденовых октаэдров.

Молекулы воды расположены в пустотах между тримолибдатными цепочками и октаэдрами CuO_6 (Рис. 38 в). Атом кислорода молекулы воды (O8) находится в частной кристаллографической позиции, а позиции атомов водорода разупорядочены.

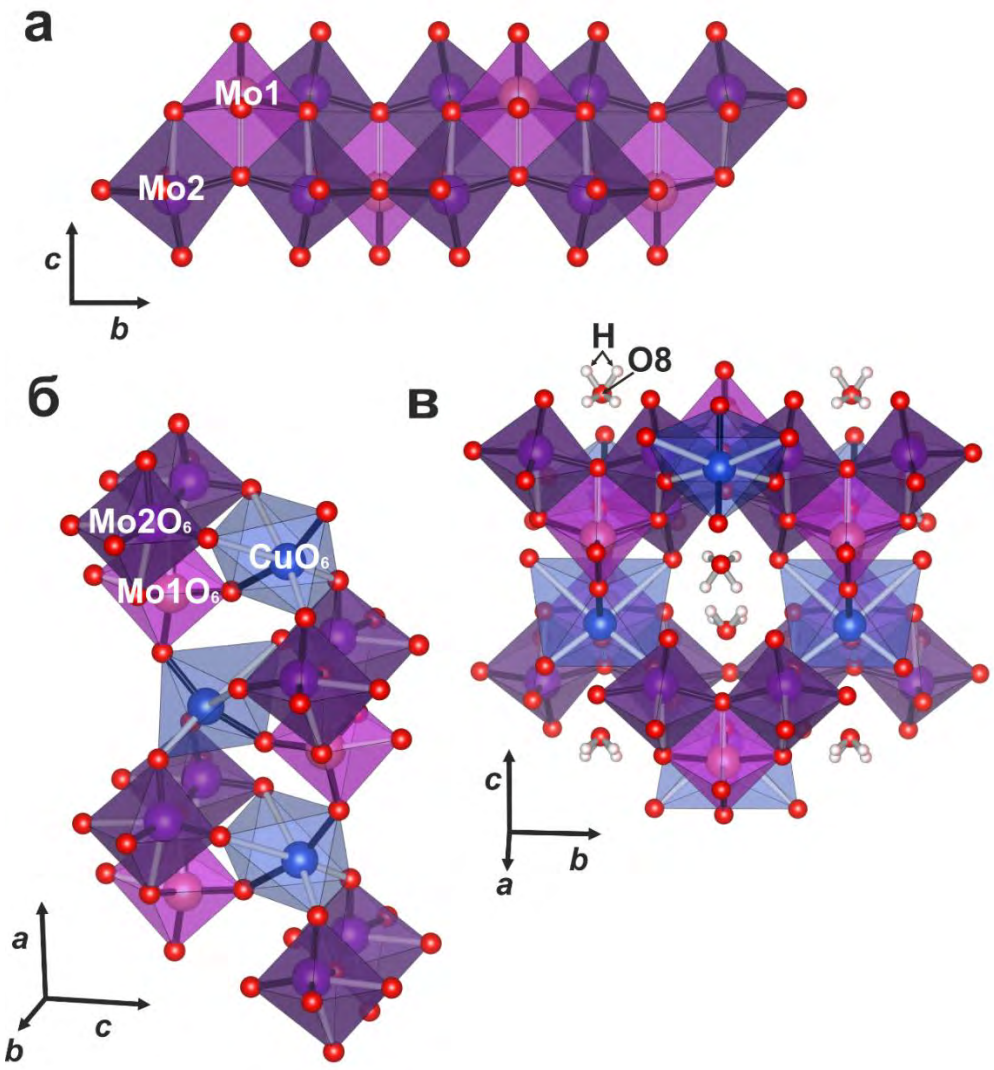

Рис. 38. Кристаллическая структура соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$: (**а**) тримолибдатные цепочки $^{\infty}[\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]$; (**б**) медно-молибденовые ленты $^{\infty}[\{CuMo_3O_{10}\}^{2-}]$ с зигзагообразными цепочками коротких (< 2 Å) связей *Me*-O (*Me* = Cu, Mo), изображенных черным цветом; (**в**) локализация молекул воды.

Характер анизотропии теплового расширения соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$. Кристаллическая решетка соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ анизотропно расширяется под воздействием температуры в интервале от –100 до ~300 °C (Рис. 37). Направление максимального теплового расширения соответствует оси *a*, минимального – оси *b*, т.е. параллельно протяженности тримолибдатных цепочек, являющихся жесткой структурной единицей. Стоит отметить, что в плоскости *ac*, перпендикулярной относительно протяжения тримолибдатных цепочек, термическое расширение строго анизотропно (Рис. 39).

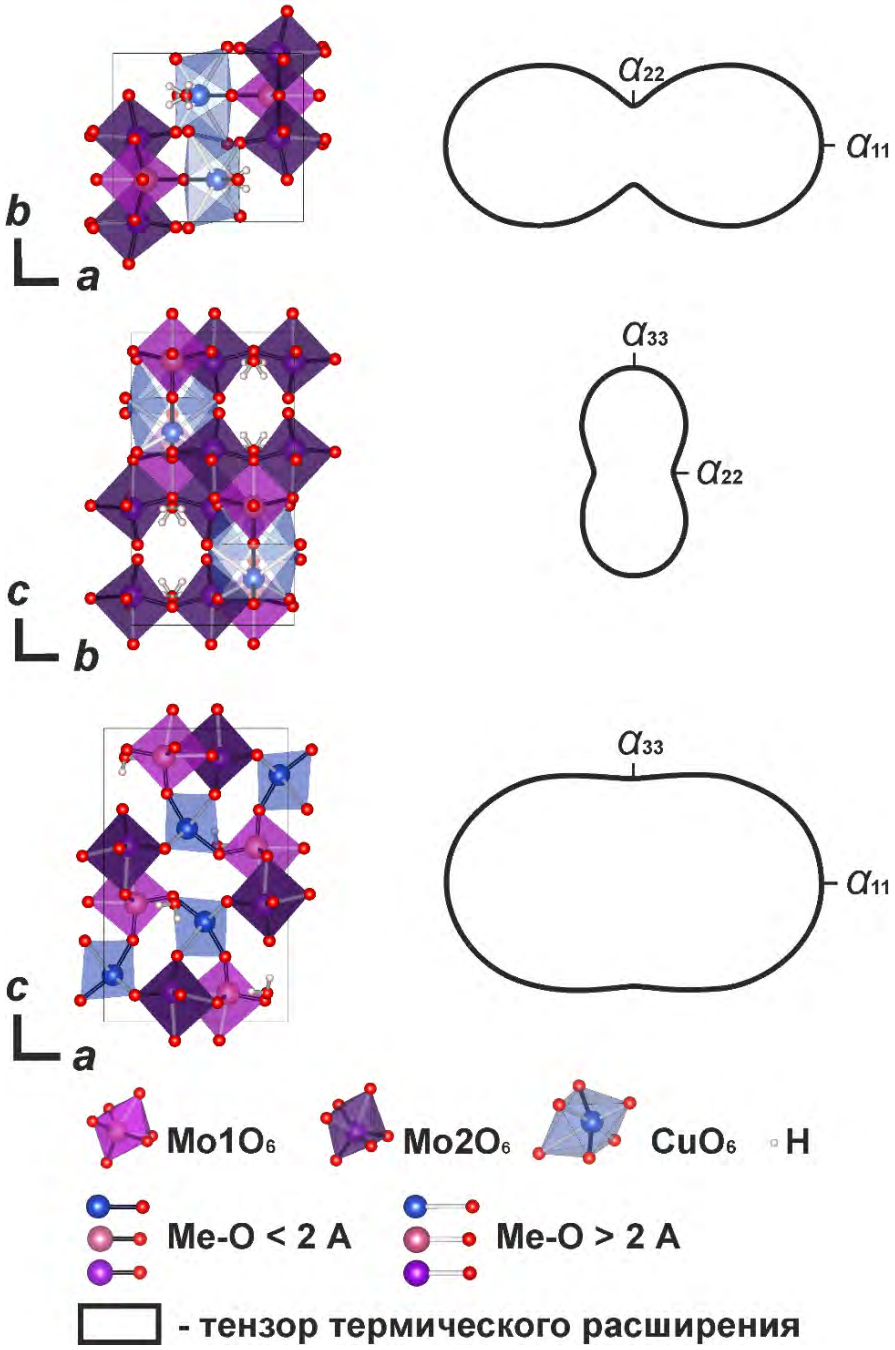

Рис. 39. Корреляция кристаллической структуры и фигур коэффициентов термического расширения в различных плоскостях для соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$.

Для интерпретации анизотропии термического поведения соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ был выполнен детальный анализ изменений структурно-геометрических параметров – межатомных длин связей и углов – по данным монокристальной рентгеновской дифракции при различных температурах.

В результате анализа изменения длин связей <*Me*–O> (*Me* = Mo, Cu) в октаэдрах $Mo1O_6$, $Mo2O_6$ и CuO_6 не было выявлено существенных изменений, находящихся в прямой корреляции с термическим расширением изученного соединения. Наиболее значительное растяжение длины

связи <Cu–O4> сопровождается нивелирующим сокращением противоположной связи <Cu–O7> на одну и ту же величину (0.029 Å). Увеличение длины связи <Cu–O5> на 0.012 Å частично нивелируется сокращением противоположной связи <Cu–O3> на 0.004 Å.

Анализ изменения межатомных углов проводился для углов внутри октаэдров MeO_6 и углов на мостиковых (межполиэдрических) атомах кислорода (Рис. 40). Наиболее сильно подвержены тепловому воздействию межатомные углы внутри октаэдра CuO_6 и межполиэдрические углы на мостиковых атомах кислорода между октаэдрами CuO_6 и MoO_6. Углы внутри октаэдров MoO_6 с ростом температуры деформируются слабо.

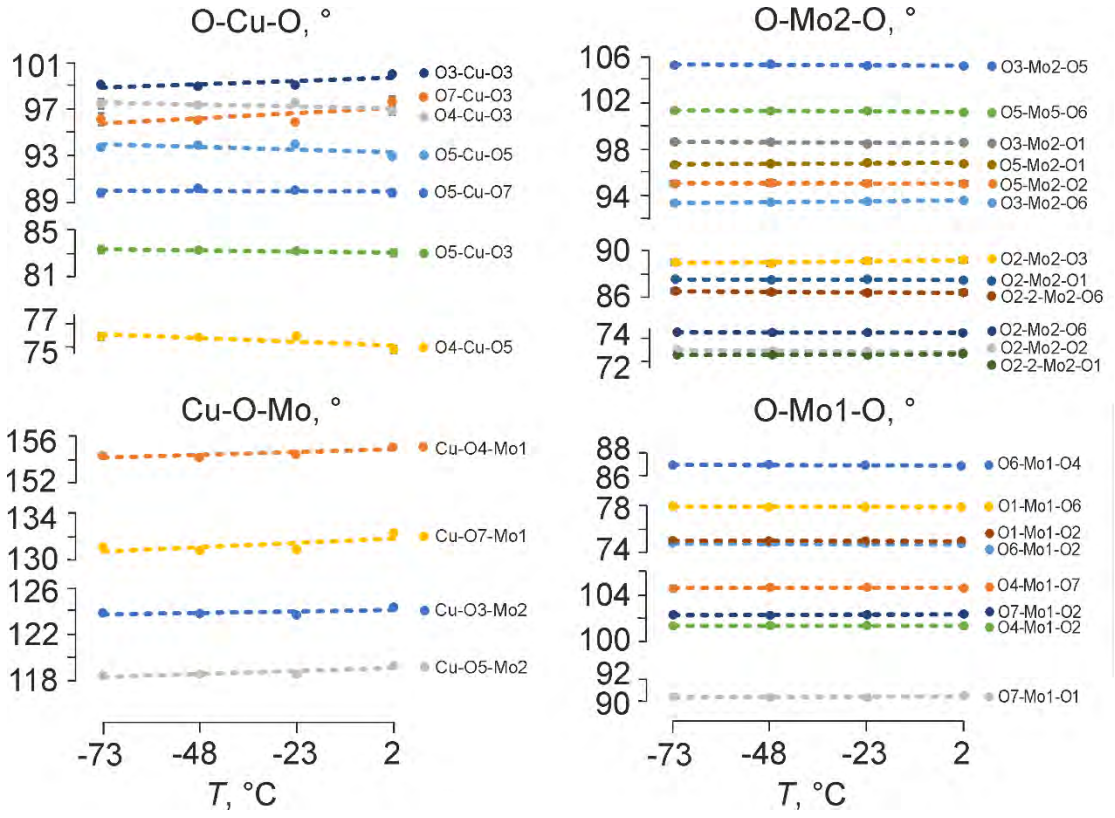

Рис. 40. Изменение межатомных углов O–*Me*–O и Mo–O–Cu в зависимости от температуры.

Динамика изменения углов октаэдра CuO_6. С ростом температуры октаэдры CuO_6 испытывают значительную деформацию. Угол O5–Cu–O5 сокращается на 0.8°, а противоположный ему угол O3–Cu–O3 при этом увеличивается на 0.9°, однако, для данных деформаций не прослеживается прямой корреляции с характером анизотропии теплового расширения. В то же время, вдоль оси *a* наблюдается сокращение угла O4–Cu–O5 на 1.1°, и, одновременно, более мощное растяжение противоположного ему угла O3–Cu–O7 на 1.7°. В свою очередь, параллельно оси *c* происходит сокращение следующих углов: O3–Cu–O5 на 0.3°; O4–Cu–O3 на 0.6°; O7–Cu–O5 на 0.4° и O4–Cu–O7 на 1.5°. Такие структурные деформации внутри октаэдра CuO_6 в совокупности влияют на анизотропию теплового расширения в плоскости *ac*,

вызывая растяжение структуры вдоль оси *a* и существенно ослабляя растяжение вдоль оси *c* (Рис. 41 *а*, *б*, *в*).

Динамика изменения смежных углов между октаэдрами CuO_6 и MoO_6. Углы на мостиковых атомах кислорода между октаэдрами CuO_6 и MoO_6 в различной степени испытывают растяжение: Cu–O3–Mo2 на 0.5°, Cu–O4–Mo1 на 0.7°, Cu–O5–Mo2 на 0.8° и Cu–O7–Mo1 на 1.2°. Данные шарнирные деформации способствуют «распрямлению» зигзагообразной цепочки из коротких связей <*Me*–O> внутри медно-молибденовой ленты (Рис. 41 *а*). При этом увеличение углов Cu–O3–Mo2 и Cu–O7–Mo1 вдоль кристаллографической оси *a* определяет направление максимального теплового расширения (Рис. 41 *а*, *б*, *в*). Отмеченное выше растяжение углов Cu–O5–Mo2 и Cu–O4–Mo1 способствует расширению структуры вдоль оси *c* (направление среднего коэффициента теплового расширения). А наименьшее тепловое расширение определяется направлением тримолибдатных цепочек, вытянутых параллельно оси *b*, не испытывающих значимые структурные деформации длин связей и межатомных углов (Рис. 40; Рис. 41 *г*, *д*, *е*).

По результатам исследования показано, что тримолибдатные цепочки представляют собой жесткие структурные блоки и определяют направление минимального расширения соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$. При этом, медные октаэдры и сочленения между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками наиболее значительно подвержены воздействию высоких температур: октаэдры CuO_6 испытывают угловые деформации, а сочленения – шарнирные, представленные в виде изменения межполиэдрических углов на мостиковых атомах кислорода. Данные деформации определяют направления максимального (растяжение углов O3–Cu–O7, Cu–O3–Mo2 и Cu–O7–Mo1) и среднего (сокращение углов O3–Cu–O5, O4–Cu–O3, O7–Cu–O5 и O4–Cu–O7 при одновременном растяжении углов Cu–O5–Mo2 и Cu–O4–Mo1) термического расширения. Полученные результаты также свидетельствуют о некоторой структурной гибкости сочленения тримолибдатных цепочек и возможности получения соединений, в которых медь изоморфно замещена другим двухвалентным катионом, т.к. температурные деформации эквивалентны химическим, связанным с изменением размера катиона. Результаты исследования термических деформаций $CuMo_3O_{10}·H_2O$ опубликованы в *Записках Российского Минералогического Общества* на русском языке, переводная версия представлена в *Geology of Ore Deposits* (Ismagilova et al., 2022b).

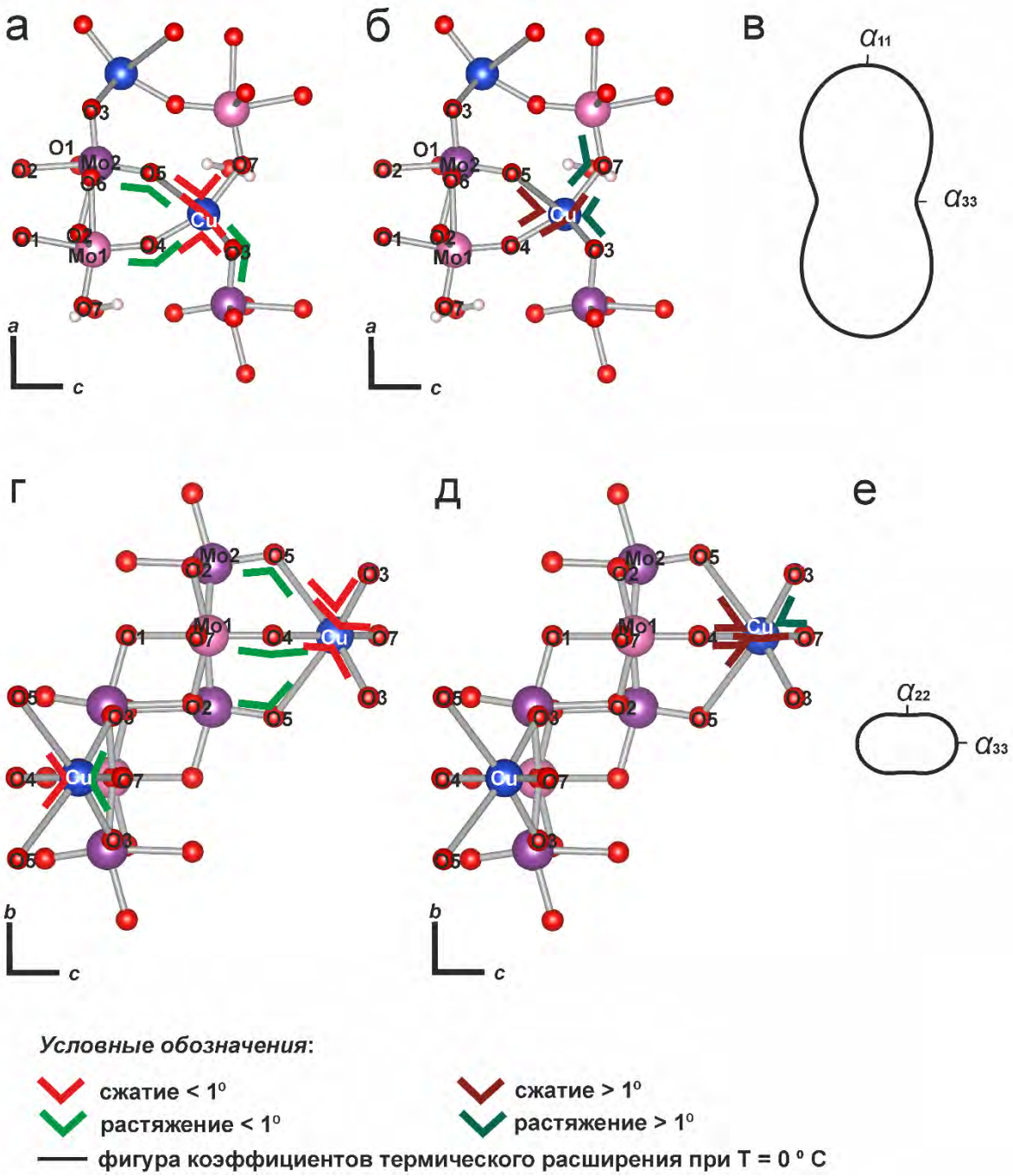

Рис. 41. Схема изменения межатомных углов в структуре соединения $CuMo_3O_{10}•H_2O$ в плоскости *ac*: (**а**) меньше, чем на 1 °; (**б**) больше, чем на 1 °; (**в**) фигура коэффициентов термического расширения; и в плоскости *bc*: (**г**) меньше, чем на 1 °; (**д**) больше, чем на 1 °; (**е**) фигура коэффициентов термического расширения.

5.3. Анизотропия теплового расширения эвхроита $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$

Динамика теплового расширения эвхроита была проанализирована по результатам порошковой терморентгенографии в интервале температур от 25 до 120 °C и монокристального рентгеноструктурного анализа в интервале температур от -173 до 77 °C. Параметры элементарной ячейки, уточненные по результатам порошковой терморентгенографии, приведены в Табл. Б5. Результаты порошковой терморентгенографии и монокристального рентгеноструктурного анализа согласуются между собой и показывают общий тренд поведения кристаллической структуры (Рис. 42).

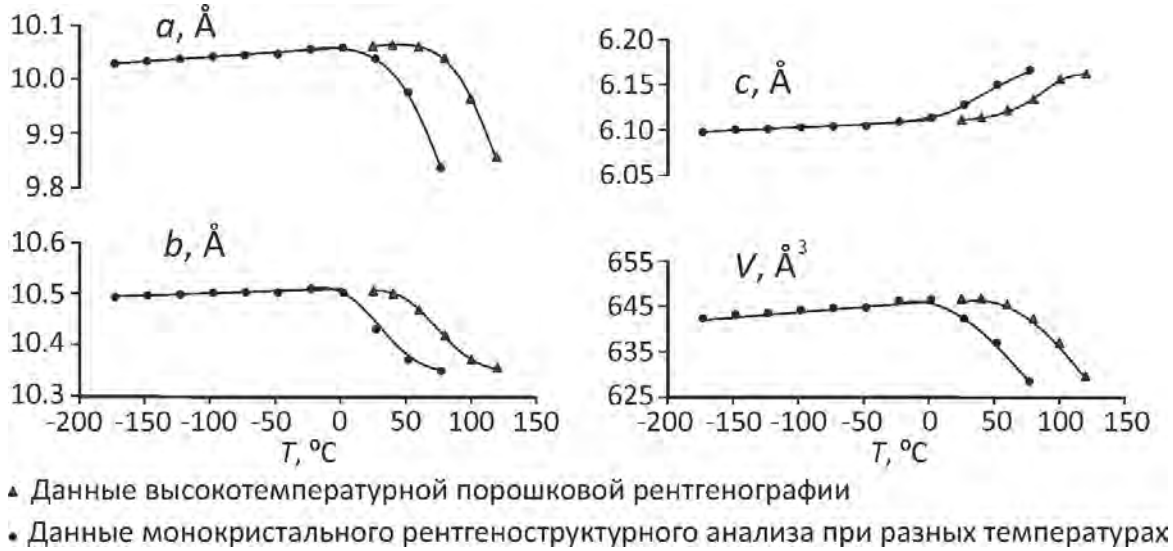

Рис. 42. Зависимости параметров элементарной ячейки эвхроита от температуры по данным высокотемпературной порошковой рентгенографии и рентгеноструктурного анализа при разных температурах.

На графике зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (Рис. 42) четко выделяются два интервала: (а) от -173 до ~2 °C и (б) от ~2 до 120 °C. Первый интервал характеризуется слабым расширением кристаллической структуры и соответствуют расширению, собственно, эвхроита. При этом в плоскости кристаллографических осей *a* и *c* тепловое расширение почти изотропно (Рис. 43 а, г, б, д): перпендикулярно широкой стороне медно-октаэдрических лент (вдоль оси *a*) наблюдается наибольшее термическое расширение, а параллельно протяженности лент (вдоль оси *c*) – среднее. Наименьшее тепловое расширение наблюдается параллельно широкой стороне медно-октаэдрических лент (вдоль оси *b*). Второй интервал соответствует процессу дегидратации эвхроита и характеризуется сильным сжатием вдоль осей *a* и *b* и некоторым расширением вдоль оси *c*, при этом величина максимального сжатия α_{min} по модулю в ~1.8 раз выше коэффициента максимального расширения α_{max}, а величина среднего сжатия α_{med} примерно сопоставима с расширением α_{max} ($\alpha_{med}/\alpha_{max} \sim 1.1$). Таким образом, коэффициенты термического расширения, рассчитанные для 60 °C, соответствуют не

эвхроиту, а его частично дегидратированной модификации. В процессе дегидратации происходит перестройка кристаллической структуры: медно-октаэдрические ленты вдоль оси *c* вытягиваются, а расстояние между ними сокращается (в плоскости *ab*), что отражено фигурой коэффициентов термического расширения при корреляции с изображением кристаллической структуры (Рис. 43 а, г, в, е). Коэффициенты тензора теплового расширения α_{11}, α_{22} и α_{33} рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа и по результатам порошковой терморентгенографии представлены в Табл. 25. Ниже представлены уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки эвхроита и его частично дегидратированной модификации от температуры для интервалов от -173 до 2 °C и от 25 до 120 ° C, соответственно.

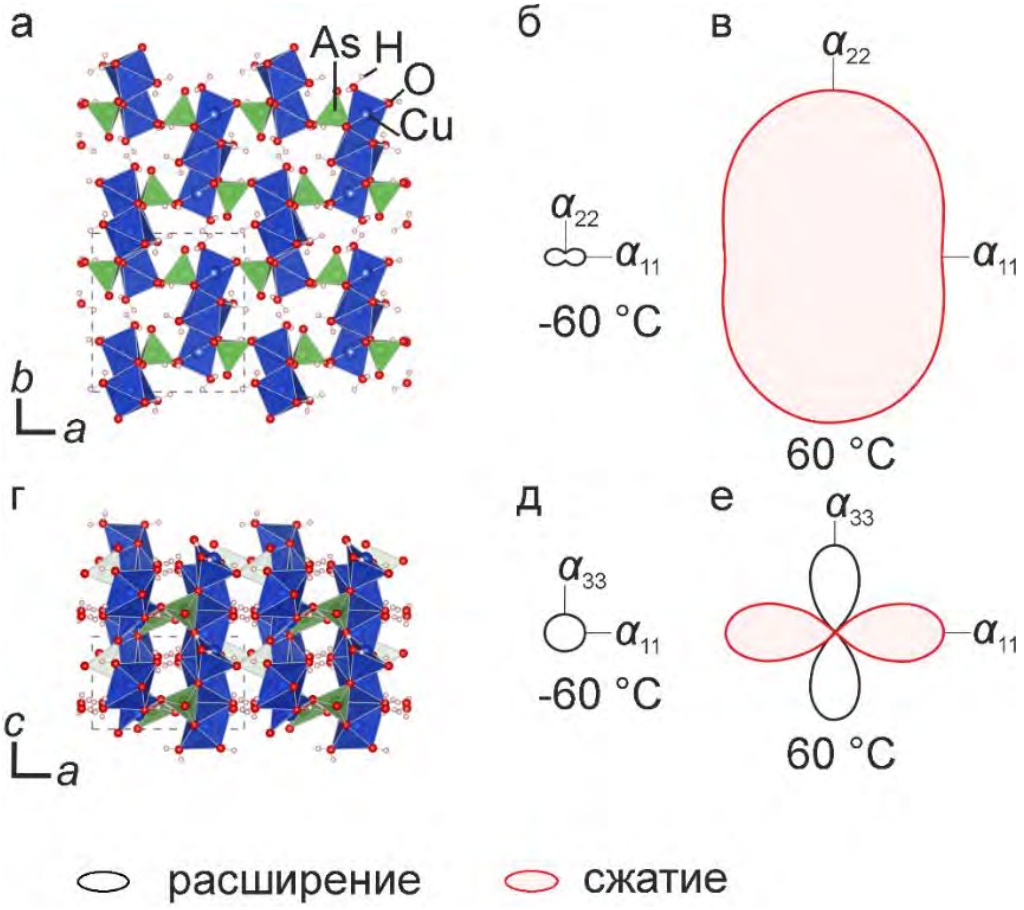

Рис. 43. Кристаллическая структура эвхроита (**а, г**) и соответствующие фигуры коэффициентов тензора теплового расширения при -60 °C (**б, д**) и 60 °C (**в, е**).

Таблица 25. Коэффициенты термического расширения (°C^{-1}), × 10^{-6} эвхроита (-60 °C) и его частично дегидратированной модификации (60 °C)

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_V=\alpha_{11}+\alpha_{22}+\alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$
-60	16.9	5.8	13.3	36.0	36	2.9
60	-101	-167	95	-173	-173	0.6*

* данная величина при 60 °C характеризует, во сколько раз расширение кристаллической структуры частично дегидратированной модификации эвхроита больше, чем ее сжатие; т.е. сжатие вдоль оси *b* происходит в два раза интенсивнее по отношению к расширению вдоль оси *c*.

Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки эвхроита от температуры в интервале температур от -173 до 2 °C:

$a = 10.0561+0.00016\times T$,

$b = 10.5057 + 0.00006 \times T$,

$c = 6.1114 + 0.00008\times T$,

$V = 645.64 + 0.0226\times T$.

Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки частично дегидратированной модификации эвхроита в интервале температур от 25 до 120 °C:

$a = 9.984+0.00374\times T-0.0000397\times T^2$,

$b = 10.560- 0.00175 \times T$,

$c = 6.0922 + 0.00058\times T$,

$V = 652.8 + 0.0174\times T$.

Рентгеноструктурный анализ при разных температурах. Кристаллографические параметры и условия уточнения представлены в Табл. 26. Процесс дегидратации, сопроваждаемый сжатием структуры в плоскости *ab* (Рис. 42, Рис. 43), четко прослеживается по данным рентгеноструктурного монокристального анализа: заселенность позиций O8 и O7 (двух из трех молекул H_2O) плавно уменьшается с нагреванием, при этом позиция O8 не была установлена при 77 °C. Общее количество молекул воды, в идеале равное 3 в кристаллической структуре эвхроита $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$, с началом процесса дегидратации по результатам рентгеноструктурного уточнения составляет ~2.92 при 2 °C, ~2.69 при 27 °C, ~2.16 при 52 °C, до ~1.63 при 77 °C (Табл. 26). При этом преобразование кристаллической структуры протекает плавно, симметрия и основной структурный мотив эвхроита сохраняются на протяжении всего этапа дегидратации. Таким образом, в результате структурной перестройки и утраты одной из позиций атомов кислорода при нагревании до температуры выше 52-77 °C исследуемый образец корректнее называть «частично дегидратированной модификацией эвхроита», а не собственно «эвхроитом». Однако, для упрощения повествования мы будем использовать данный термин («частично дегидратированная модификация эвхроита») для названия соединения в температурном интервале, соответствующем всему этапу дегидратации соединения, в том числе до полной потери одной из молекул воды: от 2 до 77 °C.

На Рис. 44 изображено изменение длин связей и межатомных углов в структуре эвхроита и его дегидратированной модификации в интервале температур от -173 до 77 °C.

Таблица 26. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа для эвхроита (от -173 °C до 2 °C) и его частично денидратированной модификации (от 2 до 77 °C)

Температура съемки, °C	-173	-148	-123	-98	-73	-48	-23	2	27	52	77
n·H_2O на формулу*	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.92	2.69	2.16	1.63
	Кристаллографические данные										
Сингония	Ромбическая										
Пр. группа	$P2_12_12_1$										
a, Å	10.0282(2)	10.0327(2)	10.0362(1)	10.0406(1)	10.0438(1)	10.0453(2)	10.0543(1)	10.0369(3)	10.0369(3)	9.9756(6)	9.8388(6)
b, Å	10.4934(2)	10.4968(1)	10.4982(1)	10.5010(1)	10.5025(1)	10.5018(2)	10.5088(1)	10.4307(3)	10.4307(3)	10.3720(4)	10.3498(4)
c, Å	6.0979(1)	6.1006(1)	6.1012(1)	6.1034(1)	6.10420(5)	6.1046(1)	6.1096(1)	6.1283(1)	6.1283(1)	6.1501(2)	6.1663(2)
V, Å^3	641.68(2)	642.46(2)	642.83(1)	643.52(1)	643.90(1)	644.00(2)	645.53(1)	641.58(3)	641.58(3)	636.33(5)	627.91(5)
Z	4										
Плотность, г/см$^{-3}$	3.489	3.485	3.483	3.479	3.477	3.476	3.468	3.433	3.433	3.358	3.275
Коэф. поглощения, мм$^{-1}$	14.129	14.112	14.10	14.089	14.081	14.079	14.045	14.084	14.084	14.095	14.189
	Условия съемки и уточнения										
Излучение	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54184 Å)										
Угол 2θ, °	12.208-152.93	12.204-152.752	12.2-152.69	12.196-152.552	12.194-152.486	12.192 - 154.23	12.184 - 153.8	12.238-153.364	2.238-153.36	12.31-153.206	12.412 - 153.57
Диапазоны h, k, l	-11→12, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -12→13, -7→7	-11→12, -13→12, -7→7	-11→12, -12→13, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-11→11, -12→13, -7→7	-10→11, -12→12, -7→7
Всего рефлексов	8344	8353	8316	8324	8334	8356	8355	7992	7992	7754	7550
Всего независимых рефлексов (R_{int})	1321 (0.0397)	1326 (0.0367)	1327 (0.0386)	1327 (0.0378)	1327 (0.03 92)	1331 (0.0381)	1331 (0.0390)	1319 (0.0499)	1319 (0.0499)	1301 (0.0681)	1279 (0.0725)
Независимые рефлексы сF >4σ(F)	1309	1313	1318	1314	1310	1314	1314	1318	1288	1253	1224
Весовые коэффициенты a, b	0.015200 0.538200	0.018200 0.402200	0.020000 0.523500	0.019300 0.049100	0.021600 0.063400	0.021200 0.159500	0.0202 0.0853	0.021700 0.434500	0.042300 2.895100	0.036700 5.071900	0.058400 2.143600
Данные/фикс.параметры /уточн.параметры	1321/0/129	1326/0/128	1327/0/128	1327/0/130	1327/0/128	1331/0/130	1331/0/128	1319/7/127	1319/7/127	1301/0/114	1279/0/92
R_1 [F > 2σ(F)], wR_2 [F > 2σ(F)]	0.0177, 0.0394	0.0167, 0.0395	0.0182, 0.0432	0.0161, 0.0370	0.0175, 0.405	0.0176, 0.0405	0.0172, 0.0391	0.0305, 0.0849	0.0305, 0.0849	0.0405, 0.1110	0.0394, 0.1138
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0182, 0.0395	0.0171, 0.0397	0.0186, 0.0433	0.0165, 0.0372	0.0180, 0.0407	0.0181, 0.0407	0.0174, 0.0392	0.0325, 0.0871	0.0325, 0.0871	0.0448? 0.1129	0.0444, 0.1189
GooF	1.124	1.121	1.133	1.105	1.115	1.094	1.085	1.143	1.143	1.253	1.219
Макс. и мин. пики эл. плотности, $\bar{e}$Å^{-3}	0.50/-0.41	0.58/-0.36	0.53/-0.41	0.38/-0.38	0.44/ -0.35	0.39/-0.35	0.36/-0.34	0.94/-0.81	0.94/-0.81	0.86/-0.86	0.83/-0.73

* $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot nH_2O$, где n – количество молекул H_2O на формулу; идеальная формула эвхроита $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$.

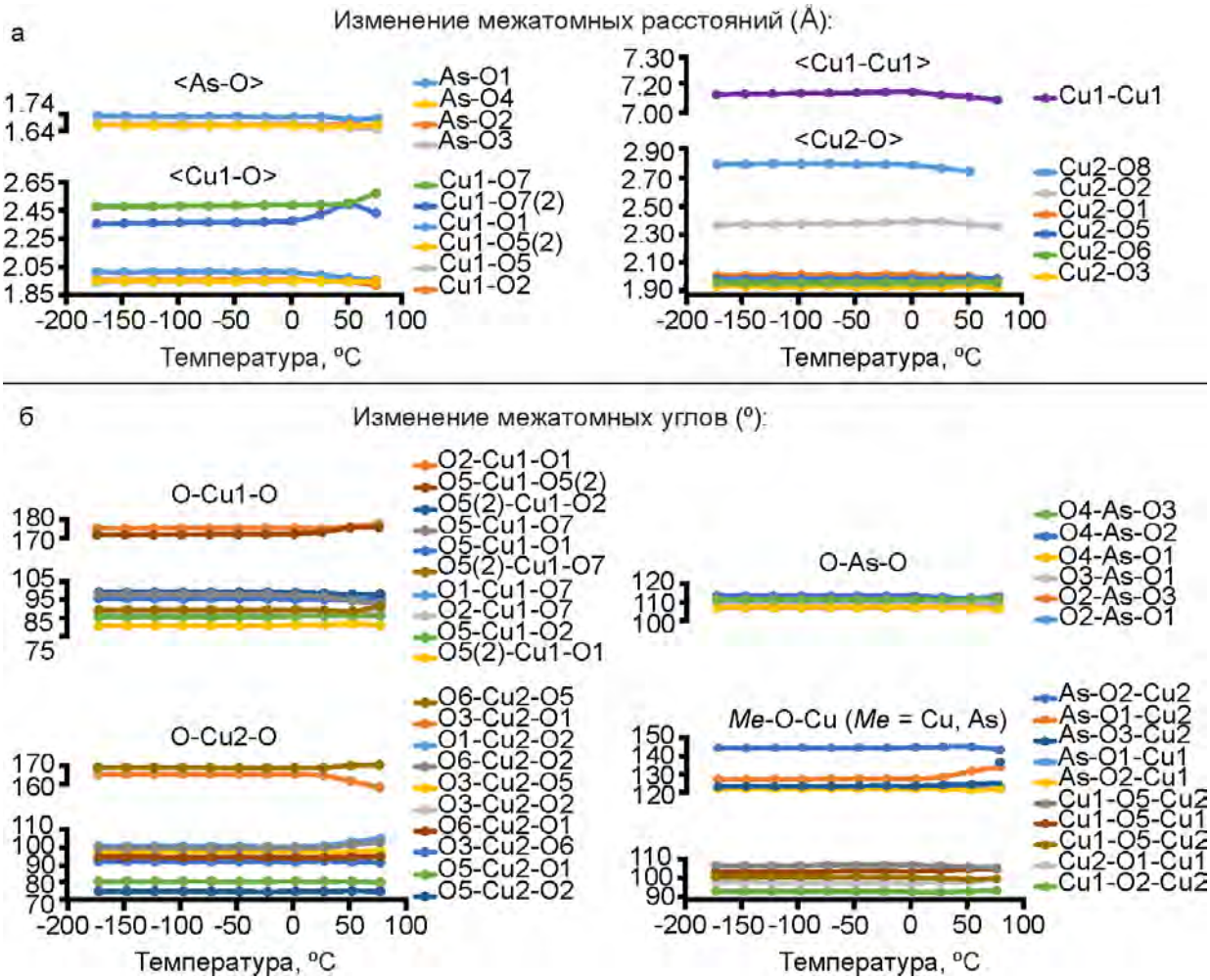

Рис. 44. Тонкие структурные деформации с ростом температуры в кристаллической решетке эвхроита и его частично дегидратированной модификации: (**а**) изменение длин связей внутри полиэдров AsO_4, $Cu1O_6$ и $Cu2O_n$ (n = 6, 5), а также между медно-октаэдрическими цепочками <Cu1–Cu1>; (**б**) изменение межатомных углов внутри полиэдров $Cu1O_6$, $Cu2O_n$, AsO_4 и между ними (*Me* = Cu, As).

Тонкие структурные деформации эвхроита в интервале температур от -173 до 2 °C, по сравнению с деформациями в кристаллической структуре с началом процесса дегидратации, кажутся достаточно слабыми и незначительными. Однако, при детальном их рассмотрении также наблюдаются некоторые закономерности.

Прежде всего стоит отметить, что в кристаллической структуре эвхроита длинные связи <Cu–O> (>2.1 Å) расположены в плоскости *ac*, характеризующейся почти изотропным термическим расширением ($\alpha_{med}/\alpha_{max}$ ~ 0.8), а короткие связи <Cu–O> (<2.1 Å) расположены вдоль кристаллографической оси *b*, параллельной направлению наименьшего термического расширения α_{min} эвхроита (Рис. 45). Средние длины связей <Cu–O> в плоскости $\alpha_{med+max}$ (*ac*) и вдоль направления α_{min} (ось *b*) составляют 2.23 и 1.98 Å, соответственно, согласно расчету по методике, описанной в подразделе 5.1 для линдгренита. Результаты рентгеноструктурного

анализа подтвердили, что наибольшее влияние на анизотропию теплового расширения эвхроита в интервале низких температур оказывает приращение длинных связей <Cu–O>: две связи <Cu1–O7> увеличиваются на 0.02 и 0.01 Å, соответственно; <Cu2–O2> на 0.03 Å. Наиболее длинная связь <Cu2–O8> (~2.7 Å) при этом, напротив, испытывает небольшое сжатие на 0.008 Å, изменение коротких связей <Cu-O> (<2.1 Å) также не превышает 0.008 Å. Изменение длин связей <As–O> варьирует в пределах погрешностей (<0.004 Å), благодаря чему тетраэдры AsO_4 являются жесткими структурными единицами в кристаллической структуре эвхроита. Угловые деформации в кристаллической структуре эвхроита незначительны (менее 0.7 °) и не оказывают заметного влияния на анизотропию теплового расширения.

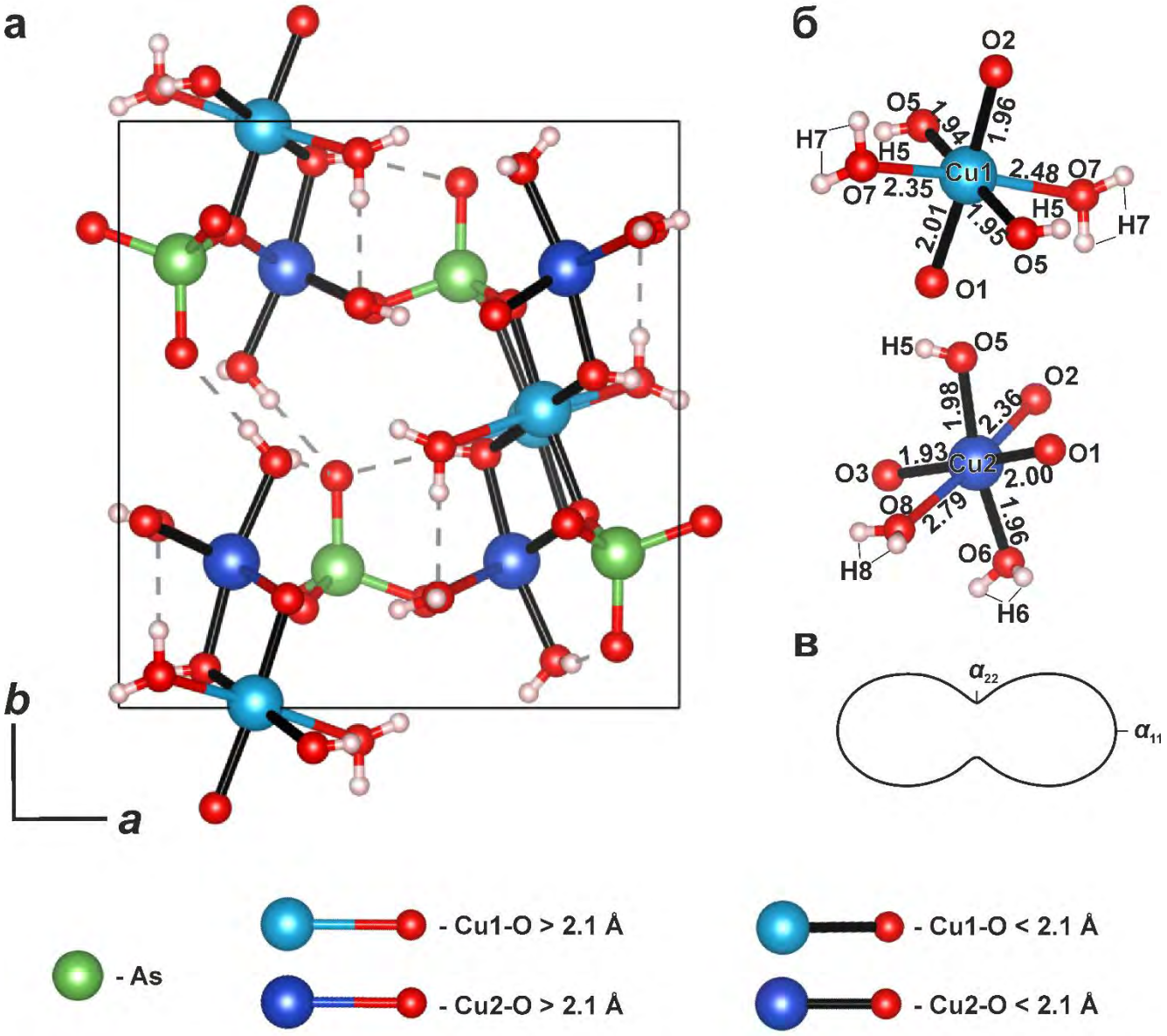

Рис. 45. Кристаллическая структура эвхроита в плоскости *ab* (**а**), медные октаэдры (**б**) и фигура тензора термического расширения в плоскости *ab* в интервале температур от -173 до 2 °C (**в**).

Динамика изменения длин связей <Cu–O> и <As–O> в интервале температур от 2 до 77 °C. В процессе дегидратации эвхроита длинные (> 2.1 Å) связи <Cu1–O7>, <Cu2–O8>, <Cu2–O2> также испытывают значительные изменения. При этом две связи <Cu1–O7> возрастают на 0.06 и 0.08 Å, соответственно, а связи <Cu2–O8> и <Cu2–O2> сокращаются на 0.05 Å и 0.04 Å, соответственно (Рис. 44 а). Таким образом, суммарно приращение связей <Cu–O> (расположенных в непосредственно в цепочке октаэдров $Cu1O_6$) в данном направлении оказывается больше сокращения, вследствие чего происходит растяжение медно-октаэдрической рутилоподобной цепочки параллельно оси *c*.

Параллельно кристаллографической оси *b* происходит сокращение коротких (<2.1 Å) медно-кислородных связей <Cu1-O1> (на 0.055 Å) и <Cu1–O2> (на 0.038 Å); а вдоль кристаллографической оси *a* наблюдается сокращение связи <Cu2–O1> (на 0.035 Å), что в совокупности сказывается на сжатии структуры перпендикулярно протяженности медно-октаэдрических цепочек (в плоскости *ab*). Расстояние между атомами <Cu1–Cu1> сокращается в интервале температур от 2 до 77 °C, что характеризует сближение медно-октаэдрических цепочек в процессе дегидратации соединения (Рис. 44 а).

Динамика изменения углов внутри полиэдров $Cu1O_6$, $Cu2O_n$ и AsO_4 в интервале температур от 2 до 77 °C. На Рис. 44 б видно, что деформации межатомных углов внутри полиэдров $Cu1O_6$, $Cu2O_n$ наиболее выражены в интервале температур от 2 до 77 °C. При этом углы внутри тетраэдров AsO_4 испытывают сравнительно небольшие деформации (<1.25 °), не оказывающие значительного влияния на анизотропию теплового поведения кристаллической структуры частично дегидратированной модификации эвхроита. На Рис. 46 отражены наиболее значимые деформации кристаллической структуры частично дегидратированной модификации эвхроита.

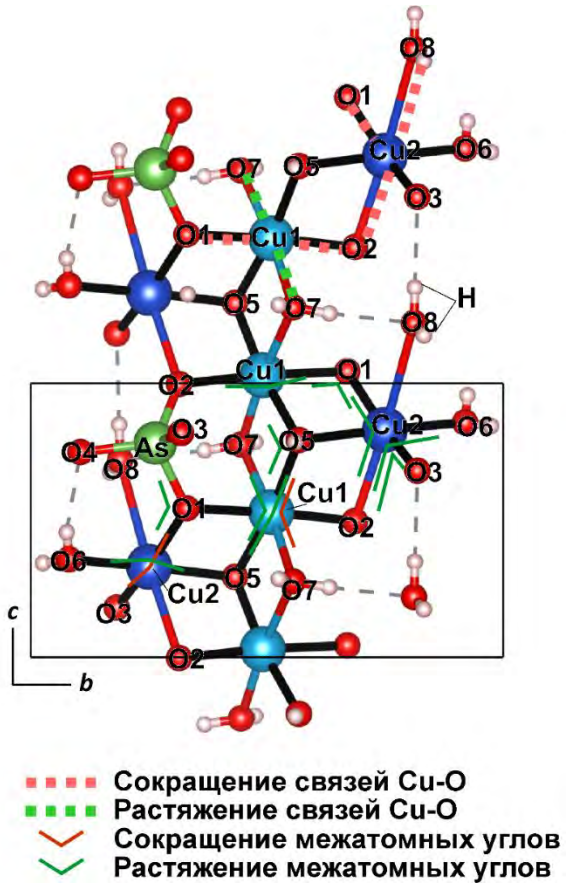

Рис. 46. Структурные деформации, протекающие в процессе дегидратации эвхроита в интервале температур от 2 до 77 °C.

Так, в октаэдре $Cu1O_6$ субпараллельно оси *c* сокращается угол O5–Cu1–O7 на 4.7 °, а симметричный ему угол $O5_2$–Cu1–O7 растягивается на 2 °, кроме того, угол O5–Cu1–O5 растягивается на 3.7 °. В то же время, параллельно оси *b* происходит приращение угла O2–Cu1–O1 на 2.2 °, что незначительно сказывается на анизотропии теплового расширения.

Октаэдр $Cu2O_6$ вследствие потери молекулы кислорода O8 в процессе дегидратации изменяет свою конфигурацию на тетрагонально-пирамидальную, $Cu2O_5$ (Рис. 47). В связи с такой перестройкой полиэдр $Cu2O_n$ испытывает существенные деформации: углы O2–Cu2–O1, O2–Cu2–O6 и O2–Cu2–O3 «вытягиваются» субпараллельно кристаллографической оси *c*, их приращение составляет 4.7, 3.3 и 2.7 °, соответственно. Одновременно с этим, в перпендикулярной медно-октаэдрическим цепочкам плоскости *ab*, угол O5–Cu2–O6 также увеличивается на 1.7 °, а угол O1–Cu2–O3 при этом значительно сокращается на 7.6 °. В результате таких деформаций изначально короткие экваториальные связи отдаляются от вершины полиэдра O2, превращаясь в основание пирамиды (Рис. 47), а угол между противоположными экваториальными связями (O1–Cu2–O3) закономерно испытывает сокращение. Таким образом, октаэдр $Cu2O_6$, с одной стороны, «теряет» одну из апикальных

вершин субпараллельно оси *c*, а с другой стороны – одновременно вытягивается в том же направлении, но уже в виде тетрагональной пирамиды $Cu2O_5$.

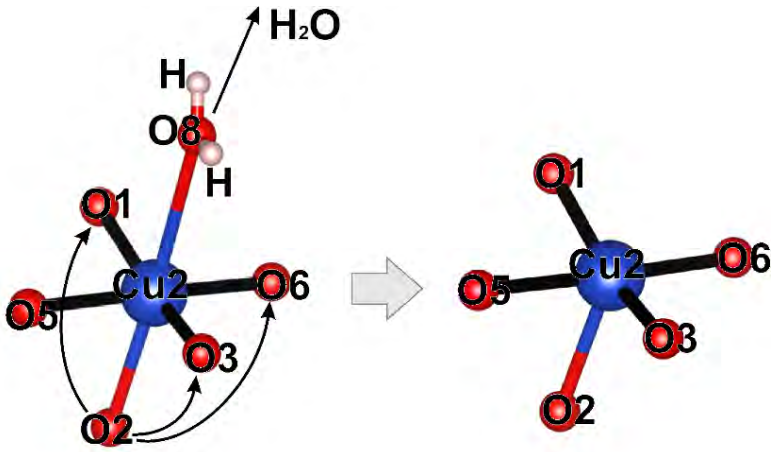

Рис. 47. Трансформация октаэдра $Cu2O_6$ в пирамиду $Cu2O_5$в результате дегидратации.

Динамика изменения углов между полиэдрами $Cu1O_6$, $Cu2O_n$, AsO_4 в интервале температур от 2 до 77 °C. Межполиэдрические углы испытывают шарнирные деформации в процессе дегидратации эвхроита (Рис. 44 б, Рис. 46). Так, параллельно оси *c* зафиксировано наибольшее приращение для угла As–O1–Cu2 на 6.4 °. При этом, небольшое сжатие угла As–O2–Cu2 на 1.3 ° в этом же направлении нивелируется таким же слабым растяжением угла Cu1–O5–Cu1 на 1.3 °. Кроме того, в плоскости *cb* угол Cu2–O1–Cu1 растягивается на 2.2 °, а угол Cu1–O5–Cu2 сужается на 1.3 °. Субпараллельно оси *a* наблюдается слабое растяжение угла As–O3–Cu2 (на 1.6 °).

Таким образом, по результатам монокристального рентгеноструктурного анализа наблюдается тенденция к растяжению медно-октаэдрической рутилоподобной цепочки в кристаллической структуре частично дегидратированной модификации эвхроита при нагревании (Рис. 46), и к этому приводят следующие деформации:

1) более значимое приращение длинных связей <Cu1–O7> субпараллельно оси *c*, по сравнению с сокращением длинных связей <Cu2–O8> и <Cu2–O2> в том же направлении, и коротких связей <Cu1–O1>, <Cu1–O2> и <Cu2–O1> в плоскости *ab*;

2) приращение межполиэдрических углов As–O1–Cu2 (в большей степени) и Cu1–O5–Cu1 (в меньшей степени), а также и углов O7–Cu1–O5 и O5–Cu1–O5 внутри октаэдра $Cu1O_6$.

Кроме того, в процессе дегидратации эвхроита происходят следующие деформации:

3) расширение межатомных углов внутри полиэдра $Cu2O_n$ ($n = 6$ при $T < 77$ °C, $n = 5$ при $T = 77$ °C) вдоль оси *c*: O2–Cu2–O1, O2–Cu2–O6, O2–Cu2–O3; т.е. отдаление экваториальной плоскости (при $T < 77$ °C), или основания пирамиды $Cu2O_n$ (при $T = 77$ °C) от вершины O2;

4) потеря молекулы воды также «сближает» соседние структурные медно-кислородные цепочки, что сказывается на сокращении расстояния <Cu1–Cu1>.

Обобщение результатов термического расширения эвхроита и его частично дегидратированной модификации. По результатам рентгеноструктурного анализа и порошковой терморентгенографии выделяется два этапа: (а) термическое расширение, собственно, эвхроита в интервале температур от -173 до ~2 °C и (б) деформации кристаллической структуры, протекающие в процессе дегидратации эвхроита интервале температурут от ~2 до 120 °C.

Анизотропия термического расширения, собственно, эвхроита (от -173 до ~2 °C) определяется расположением длинных и коротких связей <Cu–O> в трехмерной кристаллической структуре. Так, термическое расширение $\alpha_{med+max}$ в плоскости *ac* почти изотропно и определяется приращением длинных связей <Cu–O>, расположенных в данной плоскости; в то время как в направлении наименьшего термического расширения (параллельно кристаллографической оси *b*) ориентированы только короткие связи <Cu–O>, испытывающие незначительное приращение.

С началом процесса дегидратации эвхроита (от 2 до 120 °C), его кристаллическая структура испытывает значительные деформации: растяжение медно-октаэдрических цепочек вдоль оси *c* с одновременным сжатием кристаллической решетки в перпендикулярной плоскости (*ab*), а также преобразование медного октаэдра $Cu2O_6$ в тетрагональную пирамиду $Cu2O_5$ в результате исчезновения одной молекулы воды (O8). На анизотропию термического расширения частично дегидратированной модификации эвхроита, с одной стороны, влияют изменения некоторых длин связей <Cu–O>, а с другой, угловые деформации O–Cu–O и шарнирные Cu–O–As, Cu–O–Cu. При этом сокращение длинных связей <Cu2–O8> и <Cu2–O2>, происходящее параллельно направлению максимального расширения, не препятствует растяжению медно-октаэдрических цепочек в данном направлении, в результате чего анизотропия термического расширения частично дегидратированной модификации эвхроита в большей степени определяется именно угловыми и шарнирными деформациями O–Cu–O, Cu–O–As и Cu–O–Cu.

5.4. Анизотропия теплового расширения ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III

Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция ламмерита $Cu_3(AsO_4)_2$ и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III проводилась *in situ* в интервале температур от 25 до 900 °C (шаг 25 °C). Параметры элементарной ячейки ламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III по результатам порошковой рентгенографии представлены в Табл. Б6 и Табл. Б7, соответственно. На Рис. 48 показаны зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для данных соединений, ниже приведены соответствующие уравнения аппроксимации, а в Табл. 27 представлены значения коэффициентов тензора термического расширения.

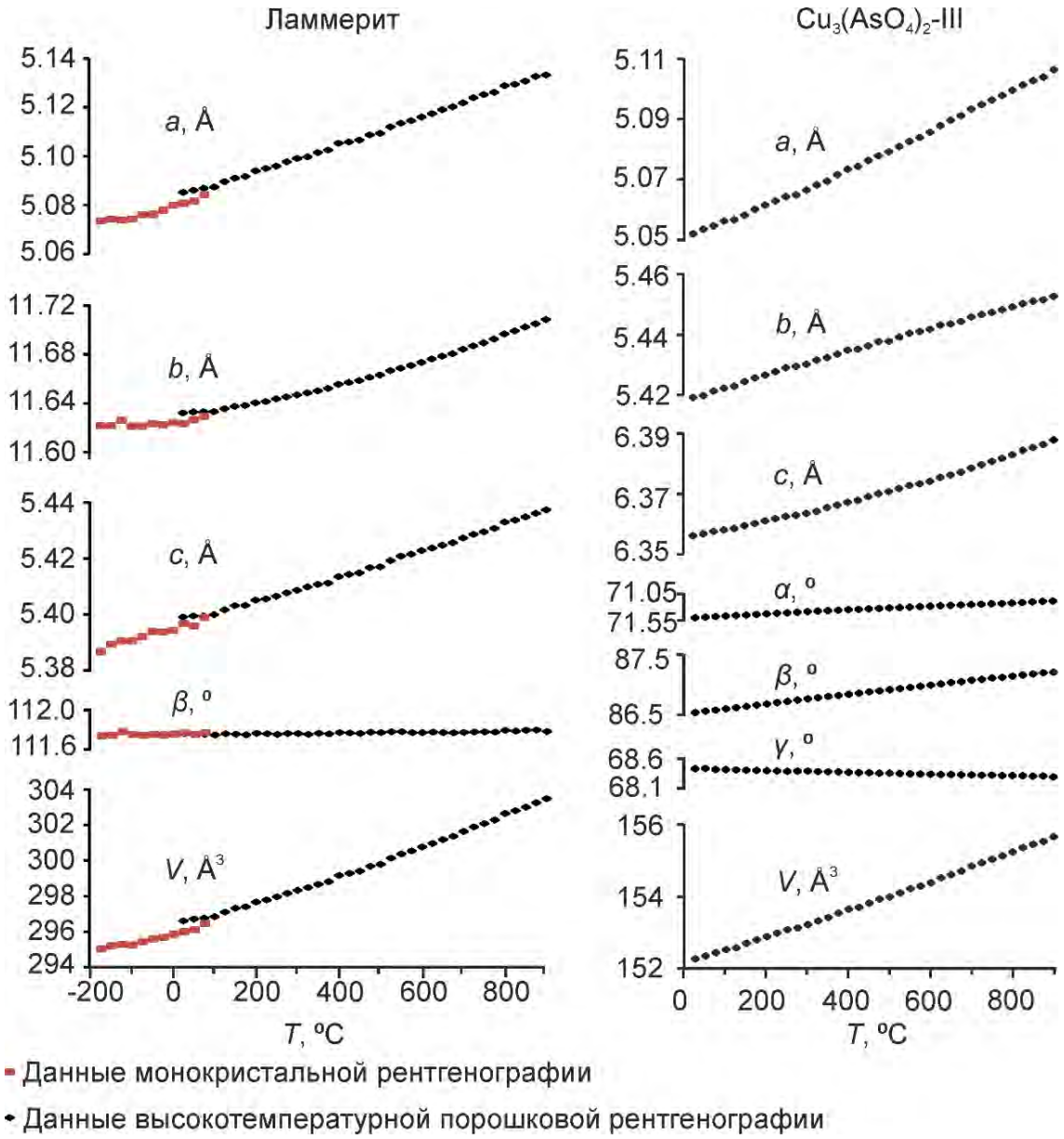

Рис. 48. Зависимости параметров элементарной ячейки ламмерита и соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III от температуры по данным рентгеноструктурного анализа при разных температурах и высокотемпературной порошковой рентгенографии.

Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки ламмерита от температуры:

$a = 5.0822+0.00006\times T$,

$b = 11.6224 + 0.00009 \times T$,

$c = 5.3957 + 0.00005\times T$,

$\beta = 111.7477 + 0.00004\times T$.

$V = 296.013 + 0.00804\times T$.

Уравнения аппроксимации зависимости параметров элементарной ячейки $Cu_3(AsO_4)_2$-III от температуры:

$a = 5.0488+0.000063\times T$,

$b = 5.4189- 0.000038 \times T$,

$c = 6.3537 + 0.000036\times T$,

$\alpha = 70.6065+0.000356\times T$,

$\beta = 86.5239+ 0.000784 \times T$,

$\gamma = 68.4348- 0.000148\times T$,

$V = 152.112+ 0.003863\times T$.

Таблица 27. Коэффициенты термического расширения ($°C^{-1}$), $\times 10^{-6}$ для ламмерита и $Cu_3(AsO_4)_2$-III, а также углы μ_{a1}, μ_{b2} и μ_{c3} между главными векторами тензора термического расширения α_{11}, α_{22} и α_{33} и кристаллографическими осями *a*, *b*, *c*, соответственно (°)

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$	μ_{a1}	μ_{b2}	μ_{c3}
Ламмерит									
200	11.2	7.7	8.1	26.9	27	1.5	3.3	0	18.5
700	11.1	7.6	8.0	26.8	26.7	1.5	3.2	0	18.6
$Cu_3(AsO_4)_2$-III									
200	17.7	6.0	1.5	25.2	25.2	11.8	34.9	25.0	34.7
700	17.6	6.0	1.4	25.0	25.0	12.6	34.8	24.9	35.1

В случае ламмерита анизотропия термического поведения проявлена слабо, соотношение $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ составляет ~1.5, в то время как термическое поведение соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III характеризуется резко анизотропным расширением, $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ варьирует от 11.8 до 12.6 в зависимосит от температуры (Табл. 27).

Характер теплового расширения ламмерита. Для ламмерита с целью уточнения кристаллической структуры при разных температурах и анализа тонких структурных деформаций был выполнен также рентгеноструктурный анализ в интервале температур от -173 до 77 °C (шаг 25 °C).

Таблица 28. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа ламмерита в широком интервале температур

Температура съемки, °C	-173	-148	-123	-98	-73	-48	-23	2	27	52	77
	Кристаллографические данные										
Сингония	Моноклинная										
Пр. группа	$P2_1/a$										
a, Å	5.0735(3)	5.0743(3)	5.0739(3)	5.07434(17)	5.07603(16)	5.07626(17)	5.07798(19)	5.08000(17)	5.0808(2)	5.0817(2)	5.0842(2)
b, Å	11.6217(6)	11.6216(5)	11.6261(6)	11.6214(3)	11.6213(4)	11.6233(3)	11.6225(4)	11.6243(4)	11.6234(4)	11.6265(4)	11.6294(5)
c, Å	5.3868(3)	5.3894(2)	5.3906(3)	5.39057(15)	5.39211(19)	5.39394(19)	5.3938(2)	5.39441(19)	5.39685(19)	5.3959(2)	5.3990(2)
β, °	111.739(7)	111.742(5)	111.781(6)	111.749(4)	111.743(4)	111.753(4)	111.746(4)	111.755(4)	111.766(4)	111.750(5)	111.769(5)
V, Å^3	295.03(3)	295.21(2)	295.29(3)	295.259(17)	295.451(18)	295.595(19)	295.68(2)	295.860(18)	296.00(2)	296.11(2)	296.46(2)
Z	2										
Плотность, г/см$^{-3}$	5.273	5.270	5.269	5.269	5.266	5.263	5.262	5.259	5.256	5.254	5.248
Коэф. поглощения, мм$^{-1}$	25.368	25.353	25.346	25.349	25.332	25.320	25.312	25.297	25.286	25.276	25.246
	Условия съемки и уточнения										
Излучение	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54184 Å)										
Угол 2θ, °	15.25-150.15	15.248 - 150.1	15.242 - 150.066	15.248 - 150.11	15.248 - 150.024	15.246 - 149.984	15.246 - 149.906	15.244 - 149.776	15.246 - 149.746	15.242 - 149.656	15.238 - 149.49
Диапазоны h, k, l	-5→6, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-5→6, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-5→6, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-5→6, -11→14, -6→6
Всего рефлексов	1435	1455	1427	1418	1412	1415	1406	1413	1409	1406	1403
Всего независимых рефлексов (R_{int})	581 (0.0292)	578 (0.0281)	564 (0.0276)	560 (0.0270)	560 (0.0284)	561 (0.0274)	556 (0.0275)	554 (0.0282)	553 (0.303)	557 (0.0313)	554 (0.0457)
Независимые рефлексы с $F > 4\sigma(F)$	561	557	550	535	535	538	528	523	522	533	517
Весовые коэффициенты a, b	0.060900, 0.309400	0.059100, 0.635200	0.052500, 0.778100	0.053800, 0.204300	0.052200, 0.409200	0.052400, 0.589000	0.057200 0.324700	0.062400, 0.377000	0.052200, 0.602500	0.055800, 0.758000	0.085700, 0.0000
Данные/фикс.параметры/уточн.параметры	581/0/56	578/0/6	564/0/62	560/0/6	560/0/62	561/0/62	556/0/62	554/0/62	553/0/62	557/0/62	554/0/61
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0339, 0.0922	0.0320, 0.090	0.0298, 0.0811	0.0286, 0.080	0.0294, 0.0809	0.0294, 0.081	0.0310, 0.0843	0.0318, 0.0871	0.0303, 0.0839	0.0324, 0.0888	0.0501, 0.1237
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0346, 0.0929	0.0328, 0.091	0.0308, 0.0817	0.0296, 0.081	0.0306, 0.0826	0.0302, 0.0826	0.0321, 0.0853	0.0331, 0.0886	0.0315, 0.0849	0.0334, 0.0898	0.0515, 0.1249
GooF	1.139	1.12	1.075	1.097	1.097	1.084	1.078	1.047	1.081	1.093	1.099
Макс. и мин. пики электронной плотности, $\bar{e}$Å^{-3}	1.22/-1.33	1.12/-1.31	0.80/-1.07	0.81/-0.8	0.88/-0.87	0.76/-0.9	0.87/-0.83	0.82/-0.94	0.90/-0.82	0.91/-0.87	1.45/-1.52

В Табл. 28 представлены параметры элементарной ячейки ламмерита, рассчитанные по результатам рентгеноструктурного анализа, а также условия съемки и параметры уточнения. Расчет параметров элементарной ячейки ламмерита по результатам рентгеноструктурного анализа и порошковой терморентгенографии показал схожий тренд термического расширения (Рис. 48).

Кристаллическую структуру ламмерита можно описать как состоящую из цепочек двух типов, октаэдрического и октаэдрически-тетраэдрического. Октаэдрические цепочки состоят из октаэдров $Cu2O_6$ (Рис. 49 а), связанных по ребрам, а октаэдрически-тетраэдрические представлены октаэдрами $Cu1O_6$, чередующимися с тетраэдрами AsO_4 в соотношении 1:2, соответственно (Рис. 49 в). Цепочки плотно связанны друг с другом посредством общих кислородных вершин (Hawthorne F.C., 1986). Кратность октаэдров $Cu2O_6$ в два раза выше кратности октаэдров $Cu1O_6$. Октаэдр $Cu1O_6$ подвержен «классическому» искажению благодаря эффекту Яна-Теллера, данный октаэдр образуют две длинные (~2.9 Å) апикальные связи $<Cu1–O>_{ap}$ и четыре короткие (1.92-1.97 Å при -177 °C) экваториальные связей $<Cu1–O>_{eq}$ в перпендикулярной плоскости. Октаэдр $Cu2O_6$ менее подвержен искажению, в результате чего его апикальные связи составляют 2.27 и 2.77 Å (при -177 °C), а экваториальные варьируют от 1.95 до 2.02 Å (при -177 °C).

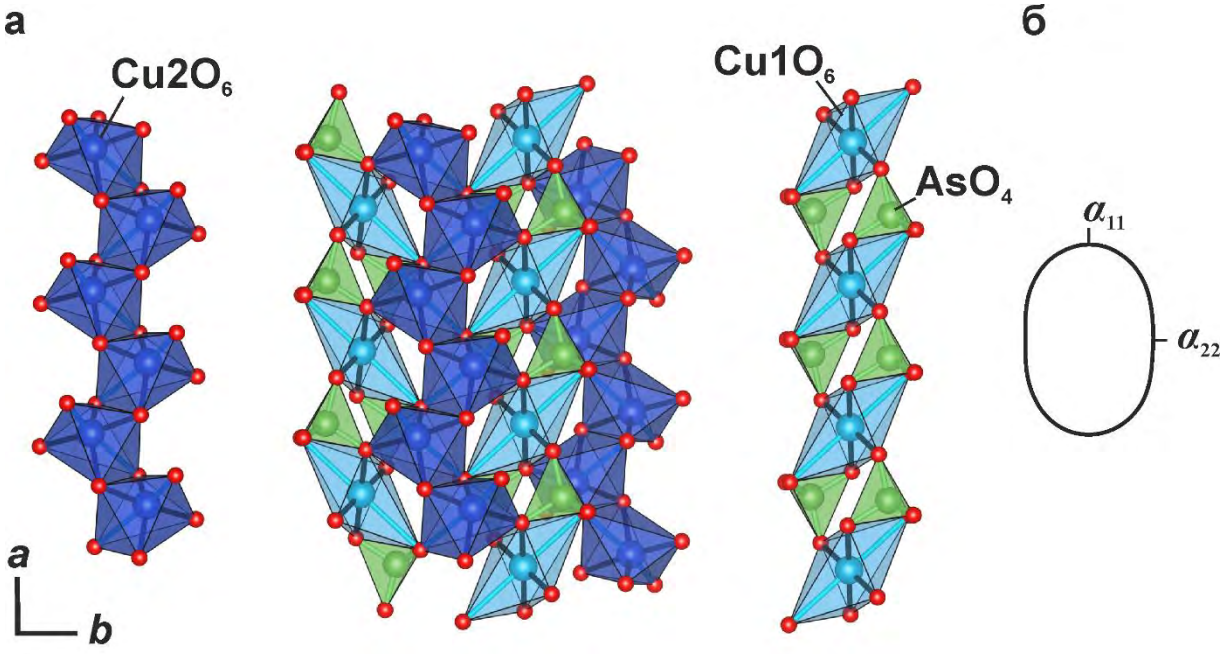

Рис. 49. Кристаллическая структура ламмерита (**а**) и фигура тензора термического расширения (**б**) в плоскости *ab*.

Анизотропия термического поведения ламмерита проявлена слабо, при этом наибольшее тепловое расширение наблюдается вдоль кристаллографической оси *a*, параллельно протяжению медно-октаэдрических и октаэдрически-тетраэдрических цепочек (Рис. 49); а в

перпендикулярной плоскости *bc* происходит наименьшее и среднее тепловое расширение, примерно равные по интенивности (Табл. 27).

Анизотропия теплового расширения ламмерита определяется и наиболее интенсивным расширением длинных (>2 Å) межатомных связей <Cu–O> в медно-кислородных полиэдрах (Рис. 50 а), и деформациями внутри- и межполиэдрических углов O–Cu–O, Cu–O–As и Cu–O–Cu (Рис. 50 б и в, соответственно).

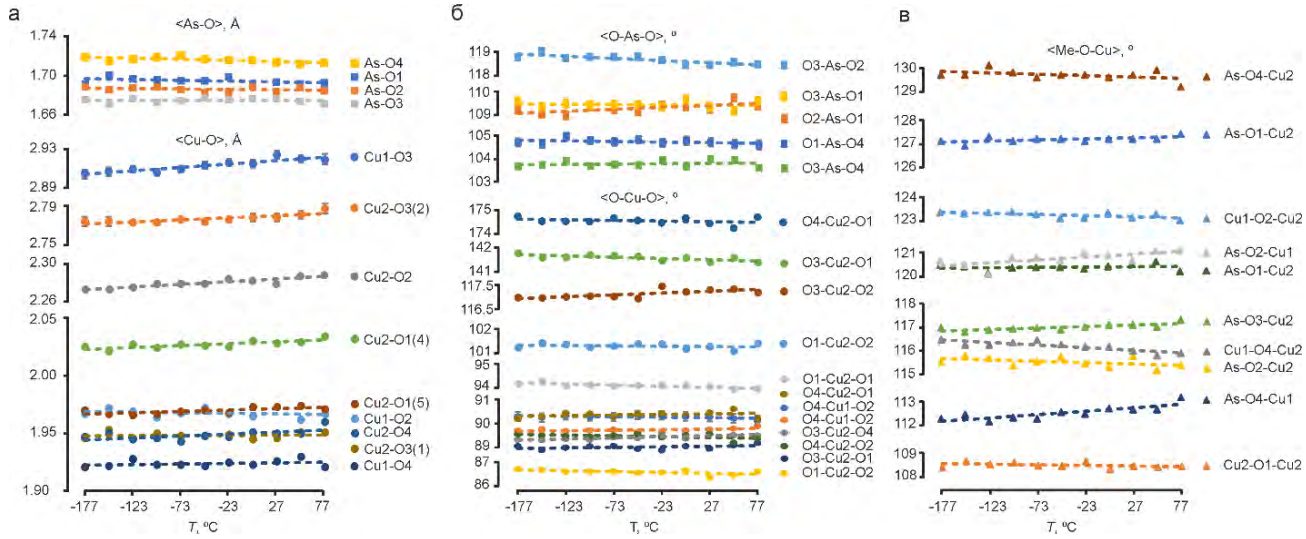

Рис. 50. Тонкие структурные деформации с ростом температуры в кристаллической решетке ламмерита: (**а**) изменение длин связей внутри полиэдров AsO_4 и CuO_6; изменение межатомных углов с ростом температуры (**б**) внутри полиэдров CuO_6, AsO_4 и (**в**) между ними (*Me* = Cu, As).

Динамика изменения длин связей <Cu–O> и <As–O> в структуре ламмерита. Связи внутри тетраэдров AsO_4 с повышением температуры изменяются незначительно, то слегка расширяясь, то сокращаясь в пределах погрешностей (~0.004 Å). Короткие связи <Cu–O> почти не испытывают деформаций. Параллельно кристаллографической оси *b* неравномерные деформации испытывает длинная связь <Cu2–O3(2)>, итоговое приращение составляет ~0.013 Å в интервале температур от -177 до 77 °C. Вдоль кристаллографической оси *a* длинная связь <Cu2–O1(4)> растягивается на ~0.009 Å (Рис. 50 а; Рис. 51). Приращение длинной связи <Cu2–O2> параллельно оси *c* составляет ~0.015 Å.

Кроме того, в направлении между кристаллографическими осями *a* и *b* значительное приращение на ~0.014 Å наблюдается для длинных связей <Cu1–O3>, а в направлении между кристаллографическими осями *b* и *c* длинные связи <Cu2–O3(2)> растягиваются на ~0.013 Å. Таким образом, растяжение длинных <Cu–O> связей примерно равномерно во всех трех кристаллографических направлениях *a*, *b* и *c* (Рис. 51), в результате чего анизотропия термического расширения ламмерита проявлена слабо ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ = 1.5).

Динамика изменения углов внутри полиэдров CuO_6 и AsO_4 и между ними. Деформации межатомных углов в случае ламмерита не превышают 1 °C. При этом деформации углов O–As–O варьируют в пределах погрешности (до 0.2-0.3 °). В медных октаэдрах наиболее ярко выражается сокращение угла O3–Cu2–O1 на 0.4 °, происходящее субпараллельно кристаллографической оси *a*. Однако, в том же направлении происходит растяжение мостиковых углов между полиэдрами $Cu1O_6$ и AsO_4: As–O2–Cu1 на 0.4 ° и As–O4–Cu1 на 0.9 °, что, вероятно, сказывается на направлении наибольшего термического расширения. Вдоль кристаллографической оси *b* наибольшее сжатие испытывает угол As–O4–Cu2 (на 0.5 °), а в плоскости *bc* мостиковый угол между медными октаэдрами Cu1–O4–Cu2 сокращается на 0.6 ° (Рис. 51). Остальные внутри- и межполиэдрические углы деформируются при нагревании наиболее слабо (до 0.3°).

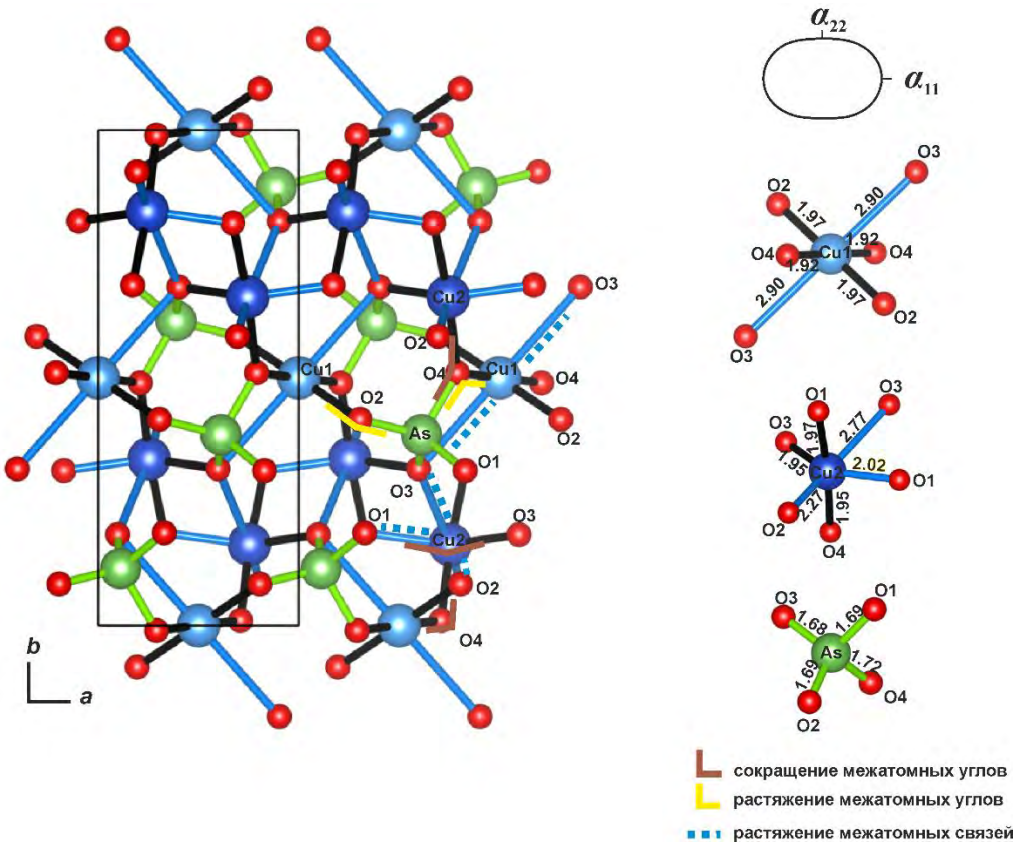

Рис. 51. Кристаллическая структура ламмерита, тонкие структурные деформации и соответствующая фигура тензора термического расширения в плоскости *ab*.

Таким образом, анизотропия теплового расширения ламмерита достаточно слабая, что обусловлено почти изотропно ориентированным распределением длинных связей <Cu–O> в кристаллической структуре, испытывающих растяжение при нагревании вдоль кристаллографических осей *a*, *b*, *c* и между ними. При этом растяжение мостиковых углов As–

O4–Cu1 и As–O2–Cu1 вдоль оси *a* может определять направление наибольшего термического расширения, с учетом того, что в перпендикулярной плоскости наблюдалось только сжатие шарнирных углов As–O4–Cu2 и Cu1–O4–Cu2 (Рис. 51).

Характер теплового расширения соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III. В кристаллической структуре соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III атомы меди образуют димеры $Cu1_2O_8$ и квадраты $Cu2O_4$, а мышьяк занимает одну тетраэдрическую позицию. Медные полиэдры, соединяясь по вершинам, слагают слои вдоль плоскости между кристаллографической осью *b* и биссектрисой осей *a* и *c* (Рис. 52). Медно-кислородные слои объединяются в единый каркас с помощью тетраэдров AsO_4 (Efenberg, 1988).

Термическое расширение соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III резко анизотропно, при этом наибольшее расширение α_{max} происходит перпендикулярно слоистости; в то время как коэффициенты α_{med} и α_{min} близки по значению, т.е. термическое расширение в плоскости *bc* (субпараллельно плоскости структурных слоев) почти изотропно. В триклинном соединении $Cu_3(AsO_4)_2$-III величины углов α, β, γ в интервале температур от 25 до 900 °C изменяются на 0.3, 0.7 и -0.1 °, соответственно. Так, наиболее выраженное приращение угла β от 86.5 до 87.2 ° вызывает значительные сдвиговые деформации, обуславливающие направление максимального термического расширения кристаллической структуры вдоль перпендикуляра биссектрисы *ac* напротив угла β (Рис. 52 а), т.е. перпендикулярно слоистости. Увеличение угла α (Рис. 52 б) от 70.6 до 70.9 ° и сокращение угла γ от 68.4 до 68.3 ° вызывают менее выраженные сдвиговые деформации. Таким образом, резкая анизотропия термического расширения соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III может быть обусловлена сдвиговыми деформациями, наиболее проявленными перпендикулярно слоистости. Изучение влияния на характер теплового расширения наиболее тонких структурных деформаций (изменения длин связей и межатомных углов) соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III оказалось затруднено вследствие низкого качества синтезированных кристаллов для проведения монокристального рентгеноструктурного анализа.

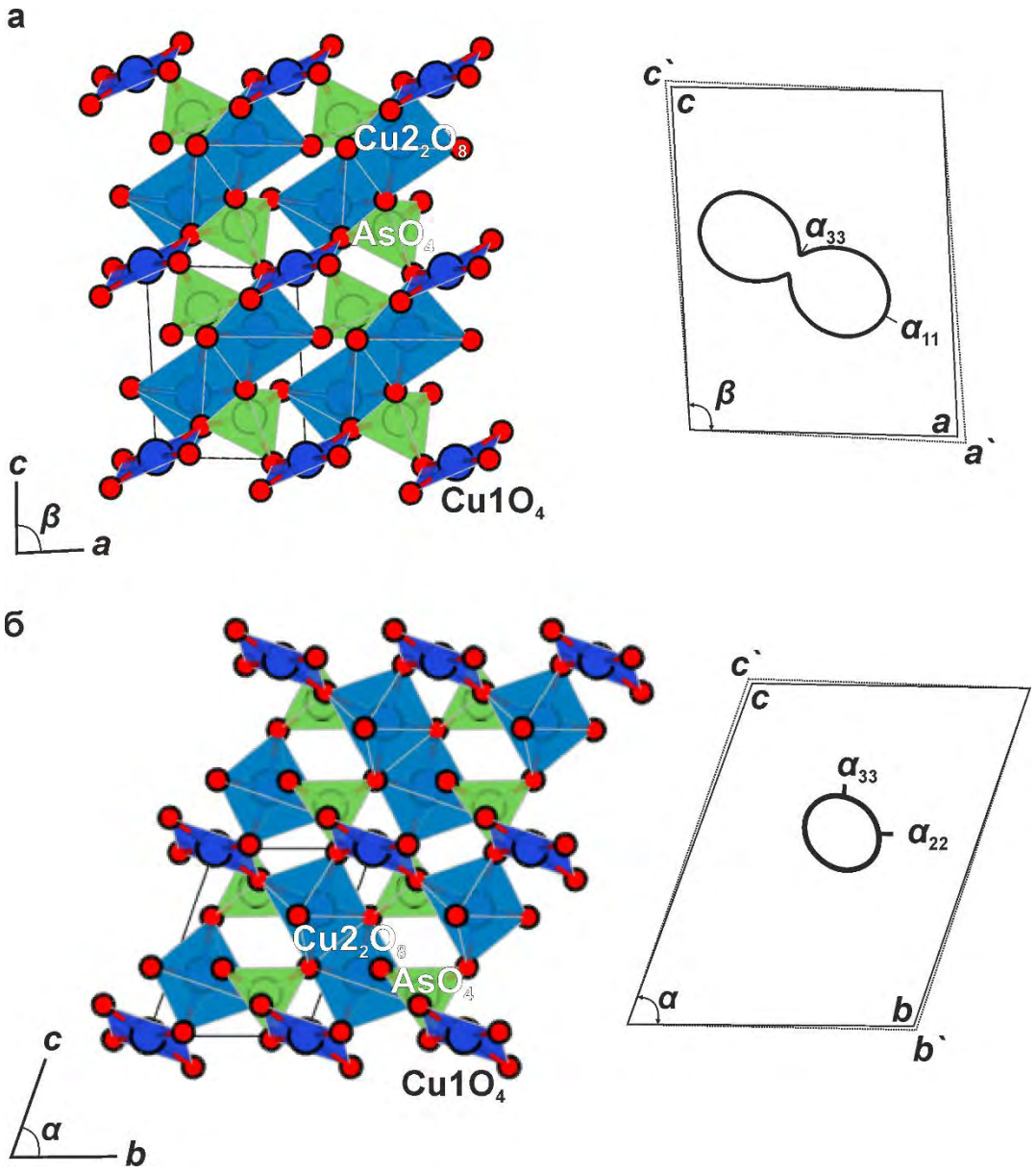

Рис. 52. Кристаллическая структура, сдвиговые деформации и фигура коэффициентов тензора термического расширения соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III: (**а**) в плоскости *ac*, перпендикулярно слоистости; (**б**) в плоскости *cb*, субпараллельно слоистости.

5.5. Обобщение результатов исследования анизотропии термического расширения молибдатов и арсенатов меди

Сравнение объемного расширения изученных соединений. Термическое расширение изученных соединений анизотропно, модуль коэффициента объемного расширения α_V увеличивается в следующем порядке: соединение $Cu_3(AsO_4)_2$-III (α_V ~25×10^{-6} °C^{-1}) → ламмерит $Cu_3(AsO_4)_2$ (α_V ~27×10^{-6} °C^{-1}) → купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$ (α_V ~28×10^{-6} °C^{-1}) → эвхроит до начала дегидратации $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ (интервал температур от -173 до 2 °C; α_V~36×10^{-6} °C^{-1}) → линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (α_V ~38×10^{-6} °C^{-1}) → соединение $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ (α_V ~48×10^{-6} °C^{-1}) → ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (α_V ~53×10^{-6} °C^{-1}). Так, наименьшим объемным расширением среди изученных соединений отличаются безводные ламмерит, соединение $Cu_3(AsO_4)_2$-III и купромолибдит, а коэффициент α_V для этих трех соединений отличается менее, чем на 8%. Стоит отметить, что коэффициент α_V для эвхроита в интервале низких температур (от -173 до 2 °C) близок к значению α_V линдгренита, а при дальнейшем нагревании, вызывающем процесс дегидратации, кристаллическая структура эвхроита испытывает объемное сжатие, α_V ~ 173×10^{-6} °C^{-1}.

Сравнение анизотропии термического поведения. Наиболее ярко анизотропия термического поведения выражена в случае ссеничита, испытывающего сжатие и расширение одновременно в разных направлениях. Среди соединений, не испытывающих сжатие при повышении температуры, анизотропия термического расширения наиболее интенсивно проявлена в случае $Cu_3(AsO_4)_2$-III ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 12.6), что связано со сдвиговыми деформациями перпендикулярно слоистости кристаллической структуры данного соединения. При этом, полиморфный ему ламмерит проявляет наименьшую степень анизотропии термического расширения ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 1.5). Анизотропия термического расширения эвхроита в интервале низких температур (от -173 до 2 °C) сопоставима с анизотропией термического расширения купромолибдита ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 2.9 и 2.7, соответственно); а линдгренита с $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 4.5 и 4.8, соответственно).

Выделение факторов, влияющих на анизотропию термического расширения. В данной главе было показано, что для линдгренита $Cu_{3(}MoO_4)_2(OH)_2$, ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$ и эвхроита $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ длинные (>2 Å) и короткие (<2 Å) связи <Cu–O> неравномерно ориентированы в трехмерной кристаллической структуре, а приращение длинных связей <Cu–O> в результате нагрева было существенно сильнее приращения коротких. В совокупности два этих фактора повлияли на характер анизотропии теплового поведения: вдоль направления длинных связей <Cu–O> наблюдалось наиболее сильное термическое расширение, а параллельно прочным коротким связям <Cu–O> - наиболее слабое. Так, в структуре ссеничита длинные связи <Cu–O> оказались преимущественно

ориентированы вдоль одного направления, что вызвало сильное растяжение в этом направлении и ярко проявленную анизотропию термического расширения. В то же время, в кристаллической структуре ламмерита ориентация длиннных связей <Cu–O> почти изотропна, в результате чего ламмерит обладает слабой анизотропией термического расширения, возникающей в большей степени благодаря деформациям межатомных углов O–Cu–O, Cu–O–Cu и Cu–O–As. Таким образом, чем сильнее проявлена анизотропия распределения длинных и коротких связей <Cu–O>, тем ярче выражена анизотропия термического расширения. Похожие данные по прямой корреляции между анизотропией термического расширения и ориентацией длинных и коротких связей в медных полиэдрах были получены С.К. Филатовым с соавторами для арсената Cu и Na, брадачекита, $NaCu_4(AsO_4)_3$ (Filatov et al., 2009).

С началом процесса дегидратации кристаллическая структура эвхроита испытывает более выраженные деформации, хотя основной мотив структуры и симметрия сохраняются до полной потери одной из трех молекул воды, включительно. Анизотропия термического расширения частично дегидратированной модификации эвхроита определяется в большей степени изменением межатомных углов внутри медных полиэдров и шарнирных деформаций на сочленении медных полиэдров друг с другом и с арсенатными тетраэдрами, т.е. изменением углов O–Cu–O, Cu–O–Cu, Cu–O–As. Кроме того, приращение длинных связей <Cu1–O7> внутри рутилоподобных цепочек из октаэдров $Cu1O_6$ также определяет направление наибольшего теплового расширения, несмотря на сокращение длинных связей полиэдра $Cu2O_n$ примерно в том же направлении.

В случае соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ не обнаружено корреляции между термическим расширением соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ и распределением длин связей в медных или молибденовых октаэдрах. Направление наибольшего и среднего теплового расширения кристаллической структуры соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ определяется угловыми деформациями внутри медных октаэдров и шарнирными деформациями на мостиковых атомах кислорода между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками. Тримолибдатные цепочки, в свою очередь, наименее подвержены воздействию высоких температур и их протяженность определяет направление минимального термического расширения соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$.

В изученных нами соединениях Cu, Mo и As (линдгренит, ссеничит, купромолибдит, ламмерит, эвхроит и соединение $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$) арсенатные тетраэдры, молибденовые полиэдры, их структурные блоки и анионоцентрированные цепочки являются жесткими структурными единицами; а медные полиэдры и сочленения таких полиэдров друг с другом, с арсенатными тетраэдрами или тримолибдатными цепочками – наиболее гибкими и подверженными воздействию повышенных температур. Описанная особенность отразилось на анизотропии термического поведения посредством различной интенсивности приращения

длинных и коротких связей <Cu–O> (Ismagilova et al., 2019) или изменения межатомных углов O–Cu–O, Cu–O–Mo, Cu–O–Cu и Cu–O–As (Ismagilova et al., 2022b). В то же время, анизотропия термического расширения триклинной модификации $Cu_3(AsO_4)_2$-III определяется сдвиговыми деформации: наибольшее расширение происходит перпендикулярно слоистости соединения в результате увеличения угла β.

Основные результаты

Кратко подведем основные итоги данной диссертационной работы.

По итогам первой части работы, посвященной кристаллохимии минералов группы кипушита, были внесены уточнения в классификацию и систематику минералов данной группы. Так, методом монокристальной рентгеновской дифракции была обнаружена тенденция к упорядочению мышьяка и фосфора по позициям *T*1 и *T*2 кристаллической структуры минералов группы кипушита. Упорядочение такого типа встречается достаточно редко, чаще в изоморфных сериях арсенатов-фосфатов фосфор и мышьяк неограниченно замещают друг друга в любой позиции. В результате выявления избирательного расселения P и As по кристаллохимически неэквивалентным позициям был описан новый минерал – голдхиллит $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, являющийся крайним арсенатным членом, а филипсбергит был переутвержден в качестве промежуточного члена изоморфного ряда кипушит-голдхиллит с химической формулой $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$.

Вторая часть работы посвящена исследованию высокотемпературных трансформаций гидратированных фосфатов, арсенатов и молибдатов меди. Для получения большинства объектов исследования – синтетических аналогов минералов – было проведено 42 эксперимента по гидротермальному синтезу. Кроме фазовых преобразований, высокотемпературные исследования были нацелены также на изучение характера анизотропии термического расширения молибдатов и арсенатов меди. Результаты обобщены в виде следующих выводов:

1. Медные арсенаты, фосфаты и молибдаты с OH-группами при нагревании преобразуются в аналоги фумарольных минералов с дополнительным кислородным анионом: линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ и ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ в купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$, оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ в козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$, корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, корнубит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ и клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ в поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ в антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$.

2. Дегидратация либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$ и смеси полиморфов состава $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ – люджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита – протекает в два этапа. В конечном итоге данные соединения образуют ряд безводных фосфатов, структурно подобных фумарольным арсенатам: антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (фосфатный аналог поповита), $Cu_4O(PO_4)_2$ (фосфатный аналог эриклаксманита) и $Cu_3(PO_4)_2$ (аналог неназванного минерала $Cu_3[(As,V)O_4]_2$).

3. В ходе исследования также зафиксировано преобразование ромбической модификации $Cu_4O(AsO_4)_2$ (козыревскита) в триклинную (эриклаксманит) в результате нагревания до температуры ≥ 700 °C.

4. Выявлена зависимость степени анизотропии термического расширения от взаиморасположения коротких и длинных связей <Cu–O> в кристаллических структурах

линдгренита, ссеничита, купромолибдита, эвхроита и ламмерита. Длинные связи <Cu–O> испытывали большее приращение, короткие, более прочные связи <Cu–O> изменялись слабо.

5. Характер термического расширения частично дегидратированной модификации эвхроита и $CuMo_3O_{10}·H_2O$ в большей степени определяется внутри- и межполиэдрическими деформациями углов O–Cu–O и *Me*–O–Cu. Поскольку в кристаллической структуре ламмерита длинные связи <Cu–O> распределены в трех кристаллографических направлениях равномерно, небольшая степень анизотропии в данном случае также определяется шарнирными деформациями на сочленении медных полиэдров.

6. Ярко выраженная анизотропия термического расширения наблюдалась для триклинного соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III, испытывающего сдвиговые деформации при нагревании в результате увеличения угла β.

7. В изученных соединениях полиэдры CuO_n и их сочленения оказались гибкими, а тетраэдры AsO_4, MoO_4, тримолибдатные и анионоцентрированные цепочки - жесткими структурными единицами по отношению к термическим деформациям.

По результатам выполненной работы опубликованы следующие статьи в научных журналах, индексируемых в WoS/Scopus:

1. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ // Phys Chem Minerals, 2019. Vol. 46. P. 437–447. Doi:10.1007/s00269-018-1014-6

2. Ismagilova R. M., Rieck B., Kampf A. R., Giester G., Zhitova E. S., Lengauer C. L., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Ciesielczuk J., Mikhailova J. A., Belakovsky D. I., Bocharov V. N., Shilovskikh V. V., Vlasenko N. S., Nash B. P., Adams P. M. Goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6·H_2O$, a New Mineral Species, and Redefinition of Philipsburgite, $Cu_5Zn[(AsO_4)(PO_4)](OH)_6·H_2O$, as an As-P Ordered Species // Mineralogical Magazine, 2022a. Vol. 86 (3). P. 436–446. Doi:10.1180/mgm.2022.36

3. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Shilovskikh V.V. High-temperature behavior of the $CuMo_3O_{10}·H_2O$ compound // Geol. Ore Deposits, 2022b. Vol. 64. P. 676–686. Doi:10.1134/S1075701522080062

Исмагилова Р.М., Житова Е.С., Золотарев А.А., Шиловских В.В. Высокотемпературное поведение соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ // Записки РМО, 2021. Т. 2. С. 92–105. Doi:10.31857/S0869605521020076

4. Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M. and Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite, $Cu_5Zn((As,P)O_4)_2(OH)_6·H_2O$ // Phys Chem Minerals, 2018. Vol. 45. P. 917-923. Doi:10.1007/s00269-018-0972-z

Список литературы

1. Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки РМО, 2017. Т. 146(3). С. 104-107.
2. Брюннер В., Юнге К. Справочник по лазерной технике. // Под ред. А.П. Напартовича. М.: Энергоатомиздат, 1991, 544 с.
3. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры (рус.) // Геохимия, 1962. Т. 7. С. 555–571.
4. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого Трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и Сейсмология, 2012. Т. 5. С. 3–12.
5. Воронина И.С. Выращивание и исследование монокристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция и бария для ВКР-лазеров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // М., ИОФ РАН, НЦЛМиТ, 2006, 149 с.
6. Кобяшев Ю. С., Никандров С. Н. Минералы Урала: минеральные виды и разновидности // Екатеринбург, Квадрат, 2007, 127 с.
7. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионноцентрированных тетраэдров // СПбГУ, 2001, 200 с.
8. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения // М., Наука, 1980, 235 с.
9. Минчева-Стефанова Й. Страшимирит, новый водный арсенат меди // Записки Всесоюзного Минералогического Общества, 1968. Т. 97(4). С. 470-477.
10. Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование // М., Наука, 1983, 165 с.
11. Попова В.И., Попов В.А., Котляров В.А., Хворов П.В., Штенберг М.В. Фольбортит и штренгит – редкие минералы Меднорудянского месторождения малахита (Урал) // Минералогия, 2015. Т. 3. С. 8–11.
12. Филатов С.К., Гайдамако И.М., Главатских С. Ф., Старова Г.Л., Сорокин Н.Д. Эксгаляционный ламмерит $Cu_3[(As,P)O_4]_2$ (Камчатка) // Докл. АН СССР, 1984. Т. 279(1). С. 197-200.
13. Adams R.D., Layland R., Payen C. $Cu_4(AsO_4)_2(O)$: A New Copper Arsenate with Unusual Low Temperature Magnetic Properties // Inorganic Chemistry, 1995. Vol. 34(22). P. 5397–5398.
14. Agilent Technologies. CrysAlisPro, Version 1.171.36.20, (release 27-06-2012). Santa Clara, California, USA, 2012.

15. Arlt T., Armbruster T. Single-crystal X-ray structure refinement of cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$: A comparison with its polymorph cornubite and the PO_4- analogue pseudo malachite // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1999. Vol. 10. № 10. P. 468-480.

16. Angus J.G.; Davis G.R. Base metal enrichment in volcanic sublimates and secondary alteration products from Vesuvius and Vulcano // Mineral. Mag., 1976. Vol. 40. P. 481–486.

17. Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E., Ruszala F.A. The crystal structure of synthetic $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, a polymorph of pseudomalachite. American Mineralogist, 1977. Vol. 62. P. 115-121.

18. Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E. The crystal structure of $Cu_4(PO_4)_2O$ // Journal of Solid State Chemistry, 1978. Vol. 25. P. 49-57.

19. 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(12). P. 730. doi:10.3390/min9120730

20. Bao R.L., Kong Z.P., Cu M., Yue B., Weng L.H., He H.Y. Hydrothermal synthesis and thermal stability of natural mineral lindgrenite // Chemical Research in Chinese Universities, 2006. Vol. 22. P. 679-683.

21. Belik A. A., Naumov P., Kim J., Tsuda S. Low-temperature structural phase transition in synthetic libethenite Cu_2PO_4OH // Journal of Solid State Chemistry, 2011. Vol. 184(11). P. 3128-3133. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.026

22. Berry L. G. Observations on chonichalcite, cornwallite, euchroite liroconite and olivenite // American Mineralogist, 1951. Vol. 36. P. 484-503.

23. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des, 2014. Vol. 14(7). P. 3576–3586. DOI: 10.1021/cg500498k

24. Braithwaite R.S.W. and Ryback, G. Philipsburgite from the Caldbeck Fells and kipushite from Montana, and their infrared spectra // Mineral. Mag., 1988. Vol. 52. P. 529–533.

25. Breithaupt J. F. A. Euchroït. Diprismatischer Oliven-Malachit // Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems, Arnoldischen Buchhandlung (Dresden) 1823, P. 266-267.

26. Bruker-AXS. TopasV4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany, 2009.

27. Bruker-AXS. APEX2. Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, 2014.

28. Brunel-Lauegt, M. and Guitel, J.C. Structure cristalline de $Cu_5O_2(PO_4)_2$. Acta Crystallographica, 1977. Vol. B33. P. 3465-3468.

29. Brunel-Laugt M., Durif A. and Guitel J.C. Structure cristalline de $Cu_4(PO_4)_2O$ // Journal of SolidState Chemistry 1978. Vol. 25. P. 3947.

30. Bubnova R., Firsova V., Filatov S. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT) // Glass Phys Chem 2013. Vol. 39(3). P. 347–350. doi:10.1134/S108765961303005X

31. Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination geometry pathways in Cu. 2+ oxysalt minerals // Canad Mineral. 1995a. Vol. 33. P. 889.

32. Burns P.C. and Hawthorne F.C. Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: a twinned monoclinic structure // Canadian Mineral. 1995b. Vol. 33. P. 885-888.

33. Burns P. C., Hawthorne F. C. Static and Dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalts minerals // Canadian Mineralogist. 1996. Vol. 34. P. 1089-1105.

34. Burns P.C. The crystal structure of szenicsite, $Cu_3MoO_4(OH)_4$ // Mineral Mag, 1998. Vol. 62. P. 461-469.

35. Buttgenbach H. Cornètite. In Les minéraux et les roches: études pratiques de cristallographie,pétrographie et minéralogie // Liège, H. Vaillant-Carmanne, 1916. P. 452–453

36. Bykova E. Y., Berlepsch P., Kartashov P. M., Brugger J., Armbruster T., Criddle A. J. Vergasovaite $Cu_3O[(Mo,S)O_4][SO_4]$, a new copper-oxy-molybdate-sulfate from Kamchatka // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1998. Vol. 78. P. 479-488

37. Cesàro G. Sur un nouveau mineral du Katanga // Annales de la Société Géologique de Belgique 1912. Vol. 39. P. B241-B242

38. Ciesielczuk J., Janeczek J., Dulski M. and Krzykawski T. Pseudomalachite–cornwallite and kipushite–philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy // European Journal of Mineralogy, 2016. Vol. 28. P. 555-569.

39. Cooper M. A., Hawthorne F. C. The crystal structure of geminite, $Cu^{2+}(AsO_3OH)(H_2O)$, a heteropolyhedral sheet structure // The Canadian Mineralogist, 1995. Vol. 33. P. 1111-1118.

40. Contreras R.A.; Pizarro M.; Köhler H.; Sáez C.A.; Zúñiga G.E. Copper stress induces antioxidant responses and accumulation of sugars and phytochelatins in Antarctic Colobanthus quitensis (Kunth) Bartl // Biol. Res., 2018. Vol. 51. P. 48.

41. Cordsen A. A crystal-structure refinement of libethenite // The Canadian Mineralogist, 1978. Vol. 16. P. 153-157.

42. Culicov, O., Stegarescu, A., Soran, M.-L., Lung, I., Opris, O., Ciorîta, A.; Nekhoroshkov, P. The Effect of Copper Salts on Bioactive Compounds and Ultrastructure of Wheat Plants // Molecules, 2022. Vol. 27. P. 4835. https://doi.org/10.3390/molecules27154835

43. Danisi R.M., Armbruster T., Lazic B. In situ dehydration behavior of zeolite-like cavansite: a single-crystal X-ray study // Am Mineral, 2012. Vol. 97. P. 1874–1880.

44. Danisi R.M., Armbruster T., Lazic B., Vulic P., Kaindl R., Dimitrijevic R., Kahlenberg V. In situ dehydration behavior of veszelyite $(Cu,Zn)_2Zn(PO_4)(OH)3.2H_2O$: a single-crystal X-ray study // Am Mineral 2013. Vol. 98. P. 1261–1269.

45. Dolomanov O.V., Bourhis L J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // J ApplCrystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339-341.

46. Dunn P. J., Rouse R. C. Freedite and thorikosite from Långban, Sweden, and Laurion, Greece: two new species related to the synthetic bismuth oxyhalides // American Mineralogist 1985. Vol. 70. P. 845-848.

47. Dunning, G.E., Cooper, J.F. Mineralogy of the Spring Creek area, Last Chance mining district, Plumas County, California // Axis, 2005. Vol. 1(1). P. 1-30.

48. Eby R.K., Hawthorne F.C. Cornetite: modulated densely-packed Cu^{2+} oxysalt // Mineralogy and Petrology, 1989. Vol. 40. P. 127-136.

49. Eby R.K., Hawthorne F.C. Clinoclase and the geometry of (5)-coordinate Cu^{2+} in minerals // Acta Crystallographica C, 1990. Vol. 46. P. 2291-2294.

50. Effenberger H. On the crystal chemistry of three copper(II)-arsenates: $Cu_3(AsO_4)_2$-III, $Na_4Cu(AsO_4)_2$, and $KCu_4(AsO_4)_3$ // Monatshefte für Chemie, 1988. Vol. 119(10). P. 1103-1112. doi:10.1007/BF00809262

51. Ehrenberg H., Weitzel H., Paulus H., Wiesmann M., Wltschek G., Geselle M., Fuess H. Crystal structure and magnetic properties of $CuMoO_4$ at low temperature (γ-phase) // J Phys Chem Solids, 1997. Vol. 58. №1. P. 153–160.

52. Elliott P., Kolitsch U., Willis A.C., Libowitzky E. Description and crystal structure of domerockite, $Cu_4(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_3·H_2O$, a new mineral from the Dome Rock Mine, South Australia // Mineralogical Magazine, 2013. Vol. 77. № 04. P. 509–522.

53. Etheredge K.M.S., Hwu S.-J. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Novel Mixed-Valence Copper(I/II) Phosphate, Cu_2PO_4 // Inorganic Chemistry, 1995. Vol. 34. № 20. P. 5013–5016.

54. Evans H.T. The crystal structures of cavansite and pentagonite // Amer Mineral 1973. Vol. 58. P. 412–424.

55. Feitosa de Carvalho T. A., Nobre F. X., de Lima Barros A., Ghosh A., de Almeida Lima e Silva A., Oliveira dos Santos Fontenelle R., de Morais Chaves Santos M.R. Elias de Matos, J. M. Investigation of optical, structural, and antifungal properties of lindgrenite obtained by conventional coprecipitation and ultrasound-assisted coprecipitation methods // Journal of Solid State Chemistry, 2021. Vol. 295. P. 121957.

56. Festa, R.A., Thiele, D.J. Copper: An essential metal in biology // Curr. Biol., 2011. Vol. 21. P. 877–883.

57. Filatov S.K., Rybin D.S., Krivovichev S.V., Vergasova L.P. Thermal Expansion of New Arsenate Minerals, Bradaczekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$, and Urusovite, $Cu(AsAlO_5)$ // Geol Ore Deposit, 2009. Vol. 51. N 8. P. 827–832.

58. Filatov, S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. Crystallogr. Rep., 2011. Vol. 56. P. 953–961.

59. Figuschová M. Secondary copper minerals from Ľubietová // Abstract volume. Ložiskotvorné procesy Západn_ych Karpát, Bratislava, 1977. P. 135–137 (in Slovak)

60. Finney J. J. Refinement of the crystal structure of euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ // Acta Crystallographica, 1966. Vol. 21. P. 437-440.

61. Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Effenberger H. The antiferromagnetic structure of triclinic copper(II) phosphate. J. Phys. Condens. Matter., 1990. Vol. 2. P. 1609–1617.

62. Francis C. A., Pitman L. C., Lange D. E. Szenicsite, a new mineral from Tierra Amarilla, Chile // The Mineralogical Record, 1994. Vol. 25. P. 76-76.

63. Frost R.L., Cejka J., Dickfos M.J. Raman and infrared spectroscopic study of the molybdate containing uranyl mineral calcurmolite // Journal of Raman Spectroscopy, 2008. Vol. 39. № 7. P. 779-785.

64. Fu R., Shen M., Ding Y., Li M., Li L., Ren Z., Wu Q. Electrocatalytic oxidation and sensitive determination of paracetamol based on nanosheets self-assembled lindgrenite microflowers // Electroanalysis, 2019. Vol. 32(5). P. 978-985.

65. Ghose S., Fehlmann M., Sundaralingam M. The crystal structure of clinoclase, $(Cu_3AsO_4)(OH)_3$ // Acta Crystallographica, 1965. Vol. 18(4). P. 777–787. doi:10.1107/s0365110x65001779

66. Ghose S., Leo S.R., Wan C. Structural chemistry of copper and zinc minerals: Part I. Veszelyite, $(Cu,Zn)_2ZnPO_4(OH)_3\cdot 2H_2O$: a novel type of sheet structure and crystal chemistry of copper-zinc substitution // Amer Mineral, 1974. Vol. 59. P. 573–581.

67. Ginga V.A.; Siidra O.I.; Ugolkov V.L.; Bubnova R.S. Refinement of the Crystal Structure and Features of the Thermal Behavior of Volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2\cdot 2H_2O$ from the Tyuya-Muyun Deposit, Kyrgyzstan // Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva, 2021. Vol. 150. P. 115–133. (In Russian)

68. Golley P. and Williams R. Cornish Mineral Reference Manual // Endsleigh Publications (Truro), 1995. 104 pp.

69. Hausmann J. F. L. Pseudomalachit // Handbuch der Mineralogie, (Göttingen) 1813. Vol. 3. P. 1036-1041.

70. Hawthorne F.C., Eby R.K. Refinement of the crystal structure of lindgrenite // Neues Jb Miner Monat, 1985. Vol. 5. P. 234-240.

71. Hawthorne F.C. Lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$, a modulated close-packed structure // American Mineralogist, 1986. Vol. 71. P. 206-209.

72. Heritsch H. Die Struktur des Olivenites Cu_2OHAsO_4 // Zeitschrift fuer Kristallographie, 1938. Vol. 99. P. 466-479.

73. Hermann R.J. Journal für praktische Chemie, Leipzig, 1846. Vol.37. P. 184.

74. Holakooei P., Karimy A.-H., Nafisi G. Lammerite as a Degradation Product of Emerald Green: Scientific Studies on a Rural Persian Wall Painting// Studies in Conservation, 2018. V. 63(7). P. 391-402. doi:10.1080/00393630.2017.1419658

75. Horiba Jobin Vyon. LabSpec software 5.54.15. Horiba, Jobin Vyon, Japan, 2008.

76. Hughes J.M., Christian B.S., Finger L.W., Malinconico L.L. Mcbirneyite, $Cu_3(VO_4)_2$, a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador // Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1987. V.33(1–3). P. 183-190.

77. Hybler J., Ondrus P., CiSarova I., Petricek V., Veselovsky F. Crystal structure of lindackerite, $(Cu,Co,Ni)Cu_4(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2 \cdot 9H_2O$ from Jáchymov, Czech Republic // European Journal of Mineralo2003. Vol. 15. P. 1035-1042.

78. Hyršl J. Three polymorphs of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ from Ľubietová, Czechoslovakia // N. Jb. Miner. Mh., 1991. Vol. 6. P. 281-287.

79. Inosov D. S. Quantum magnetism in minerals // Advances in Physics, 2018. Vol. 67(3). P. 149–252. doi:10.1080/00018732.2018.1571986

80. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ // Phys Chem Minerals, 2019. Vol. 46. P. 437–447 https://doi.org/10.1007/s00269-018-1014-6

81. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A., Anikin L.P., Krzhizhanovskaya M.G., Nazarova M.A., Kupchinenko A.N., Zolotarev A.A., Kutyrev A.V., Bukhanova D.S., Kuznetsov R.A., Khanin D.A. Phase Evolution from Volborthite, $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$, upon Heat Treatment // Minerals. 2021. Vol. 11(12). P. 1312. https://doi.org/10.3390/min11121312

82. Ismagilova R. M., Rieck B., Kampf A. R., Giester G., Zhitova E. S., Lengauer C. L., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Ciesielczuk J., Mikhailova J. A., Belakovsky D. I., Bocharov V. N., Shilovskikh V. V., Vlasenko N. S., Nash B. P., Adams P. M. Goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, a New Mineral Species, and Redefinition of Philipsburgite, $Cu_5Zn[(AsO_4)(PO_4)](OH)_6 \cdot H_2O$, as an As-P

Ordered Species // Mineralogical Magazine, 2022a. Vol. 86 (3). P. 436–446. https://doi.org/10.1180/mgm.2022.36

83. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Shilovskikh V.V. High-temperature behavior of the $CuMo_3O_{10}·H_2O$ compound // Geol. Ore Deposits, 2022b. Vol. 64. P. 676–686 (in English). Исмагилова Р.М., Житова Е.С., Золотарев А.А., Шиловских В.В. Высокотемпературное поведение соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$ // Записки Российского Минералогического Общества, 2021. Т. 2. С. 92–105 (In Russian). https://doi.org/10.31857/S0869605521020076

84. Isupov V.A. Binary Molybdates and Tungstates of Mono- and Trivalent Elements as Possible Ferroelastics and Ferroelectrics // Ferroelectrics, 2005. Vol. 321. P. 63-90.

85. Jahn, H.A. and Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy // Proceedings of the Royal Society A, 1937. Vol. 161, P. 220-235. http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1937.0142

86. Jiang W.J., Fang J., Fan Z.Y., Yang X.J., Lu Q.T., Hou Y.B. Synthesis of nano-sized tabular lindgrenite ($Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$) by aqueous precipitation // J Inorg Mater, 2011. Vol. 26(4). P. 438–442. https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2010.10750

87. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press, New York Oxford, 1997.

88. Jensen, M. Update on the mineralogy of the Majuba Hill mine, Pershing County // Mineralogical Record, 1993. Vol. 24. P. 171-180.

89. Kampf A. R., Mills S. J., Rumsey M. S., Dini M., Birch W. D., Spratt J., Pluth J. J., Steele I. M., Jenkins R. A., Pinch W. W. The heteropolymolybdate family: structural relations, nomenclature scheme and new species // Mineralogical Magazine, 2012. Vol. 76. P. 1175-1207.

90. Karmakar D., Yakhmi J. V. Spin interaction in mineral libethenite series: evolution of low-dimensional magnetism // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. Vol. 24. P. 436003.

91. Keller P., Paar W. H., Dunn P. J. Lammerit, $Cu_3[AsO_4]_2$, ein neues Mineral von Laurani, Bolivien //Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1981. Vol. 28. P. 157-164.

92. Kikuchi H., Fujii Y., Takahashi D., Azuma M., Shimakawa Y., Taniguchi T., Matsuo A., Kindo K. Spin gapped behavior of a frustrated delta spin compound euchroite // Journal of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 320. P. 012045.

93. Konieczny P., Pelka R., Grzesiak-Nowak M., Szymańska A., Lasocha W., Wasiutynski T. Magnetic Properties of Transition Metal Molybdates // Acta Phys Pol A, 2014. Vol. 126(1). P. 250–251.

94. Kokinos M. and Wise W.S. Famous Mineral Localities: the Gold Hill mine, Tooele County, Utah // Mineralogical Record, 1993. Vol. 24. № 1. P. 11-22.

95. Krivovichev, S.V., Starova, G.L. and Filatov, S.K. ‘Face-to-face’ relationships between oxocentred tetrahedra and cation-centred tetrahedral oxyanions in crystal structures of minerals and inorganic compounds // Mineralogical Magazine, 1999. Vol. 63. P. 263-266.

96. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C. The Jahn-Teller distortion of copper coordination polyhedra in the alluaudite structural type: crystal structure of bradaczekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$ // Zap Ross Mineral Obshch, 2001. V. 130(5). P. 1-8.

97. Krivovichev S.V. Topology of microporous structures // Rev Mineral Geochem, 2005. Vol. 57. P.17–68.

98. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., and Filatov S.K. Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // Chem Rev, 2013a. Vol. 113. № 8. P. 6459–6535.

99. Krivovichev, S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Mineralogical Magazine, 2013b. Vol. 77. P. 275–326. DOI: 10.1180/minmag.2013.077.3.05

100. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Popova V.I. Hydrogen bonding and structural complexity in the $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ polymorphs (pseudomalachite, ludjibaite, reichenbachite): combined experimental and theoretical study // Structural Chemistry, 2016a. Vol. 27. P. 1715-1723.

101. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Pekov I.V. Hydrogen bonding system in euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)(H_2O)_3$: low-temperature crystal-structure refinement and solid-state density functional theory modeling // Mineralogy and Petrology, 2016b. Vol.110. p. 877-883.

102. Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M. and Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite, $Cu_5Zn((As,P)O_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ // Physics and Chemistry of Minerals, 2018. Vol. 45. P. 917-923. https://doi.org/10.1007/s00269-018-0972-z

103. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Kornyakov I.V. Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and Chemical Complexity of Minerals: an Update // Mineralogical Magazine, 2022. Vol. 86(2). P. 183–204.

104. Kugel' K.I. and Khomskiĭ D.I. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds // Sov. Phys. Usp., 1982. Vol. 25. P. 231.

105. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Austria. 2014.

106. Lasocha W., Surga W., Hodorowicz S., Schenk H. Crystal Structure of the Fibrillar Zinc Trimolybdate $ZnMo_3O_{10} \cdot 3.75\ H_2O$ by Powder Diffraction Methods // Cryst Res Technol, 1997. Vol. 32(3). P. 455–462.

107. Lebernegg S., Tsirlin A.A., Janson O., Rosner H. Two energy scales of spin dimers in clinoclase $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ // Phys Rev, 2013. Vol. B87. P. 1-13.

108. Le Bail, A. Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection. Powder Diffraction, 2005. Vol. 20 (4). P. 316–326.

109. Li C., Yang H. and Downs R.T. Redetermination of olivenite from an untwinned single-crystal // Acta Crystallographica Section E, 64, i60–i61 monoclinic structure. Canadian Mineralogist, 2008. Vol. 33. P. 885–888.

110. Lysenko A.B., Senchyk G.A., Lukashuk L.V., Domasevitch K.V., Handke M., Lincke J., Krautscheid H., Rusanov E.B., Kräme K.W., Decurtin S., Liu S.H. Composition Space Analysis in the Development of Copper Molybdate Hybrids Decorated by a Bifunctional Pyrazolyl/1,2,4-Triazole Ligand // Inorg Chem. 2016. Vol. 55(1). P. 239–250.

111. Majzlan J., Števko M., Dachs E., Benisek A., Plášil J., Sejkora J. Thermodynamics, stability, crystal structure, and phase relations among euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$, and related minerals // Eur. J. Mineral., 2017. Vol. 29. P. 5-16.

112. Majzlan J., Plumhoff A., Števko M., Steciuk G., Plášil J., Dachs E., and Benisek A. Thermodynamic and structural variations along the olivenite–libethenite solid solution // Eur. J. Mineral., 2023a. Vol. 35. P. 157–169. https://doi.org/10.5194/ejm-35-157-2023.

113. Majzlan J., Števko M., Plášil J., Sejkora J., Dachs E. Thermodynamics of the Cu, Zn, and Cu-Zn phases: zincolivenite, adamite, olivenite, ludjibaite, strashimirite, and slavkovite // Journal of Geosciences, 2023b. Vol. 68(1). P. 67 – 80. http://doi.org/10.3190/jgeosci.367

114. Markl G., Keim M.F., Bayerl R. Unusual mineral diversity in hydrothermal vein-type deposit: The Clara mine, SW Germany, as a type example. The Canadian Mineralogist, 2019. Vol. 57. P. 427-456.

115. Mayo S.C., Thomas P.A., Teat S.J., Loiacono G.M., Loiacono D.N. Structure and non-linear optical properties of $KTiOAsO_4$ // Acta Crystallographica Section B Structural Science, 1994. Vol. 50(6). P. 655–662

116. Medenbach O., Abraham K., Gebert W. Molybdofornacit, ein neues Blei-Kupfer-Arsenat-Molybdat-Hydroxid von Tsumeb, Namibia // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1983. P. 289-295

117. Mil'kov M.G., Voloshinov V.B., Volnyanskii M.D., Antonenko A.M. Acoustic properties of biaxial crystal of double lead molybdate Pb_2MoO_5 // Acoustical Physics, 2012. Vol. 58(2).P. 172-179.

118. Minowa M., Itakura K., Moriyama S., Ootani W. Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1992. Vol. 320(3). P. 500–503.

119. Momma K. and Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J Appl Crystallogr. 2011. Vol. 44. N 6. P. 1272–1276.

120. Nagaev, É. L. Metamagnetism in Jahn-Teller magnets // Physics of the Solid State, 1997. Vol. 39(9). P. 1412–1414.

121. Nekrasova, D. O., Tsirlin, A.A., Colmont, M., Siidra, O.I., Arévalo-López, Á.M. and Mentré, O. From (S = 1) Spin Hexamer to Spin Tetradecamer by CuO Interstitials in $A_2Cu_3O(CuO)x(SO_4)_3$ (A = alkali) // Inorg. Chem., 2021. Vol. 60(23). P. 18185–18191.

122. Novikova N.E., Verin I.A., Sorokina N.I., Alekseeva O.A., Tseitlin M., Roth M. Structure of $KTiOAsO_4$ single crystals at 293 and 30 K // Crystallography Reports, 2010. Vol. 55(3). C. 412-423.

123. Ndoro T.O., Witika L.K. A Review of the Flotation of Copper Minerals // International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR), 2017. Vol. 34(2). P. 145-165

124. OriginLab Corporation. OriginLab 8.1. Northampton, Massachusetts, USA, 2009.

125. Palache C. Lindgrenite, a new mineral //American Mineralogist, 1935. Vol. 20. P. 484-491

126. Palache C., Berry L.G. Clinoclasite // American Mineralogist, 1946. Vol. 31(5-6). P. 243-258.

127. Poulsen S.J., Calvo C. Crystal structure of $Cu_3(AsO_4)_2$. Canad. J. Chem., 1968. Vol. 46. P. 917–927.

128. Peacor D.R., Dunn P.J., Ramik R.A., Sturman B.D., Zeihen L.G. Philipsburgite, a new copper zinc arsenate hydrate related to kipushite, from Montana // Can Mineral, 1985. Vol. 23. P. 255–258.

129. Peter M.A., Edwin L. Effect of chromated copper arsenate (CCA) on corrosion of metallic fasteners: Implications in boat building // Indian Journal of Chemical Technology, 2008. Vol. 15(2) P. 168-173.

130. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. Ericlaxmanite and kozyrevskite, two natural modifications of $Cu_4O(AsO_4)_2$ // Mineralogical Magazine, 2014. Vol.78. P. 1553-1569.

131. Pekov I V, Zubkova N V, Yapaskurt V O, Belakovskiy D I, Vigasina M F, Sidorov E G, Pushcharovsky D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ // Mineralogical Magazine, 2015. Vol. 79. P. 133-143.

132. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // Eur. J. Miner, 2018a. Vol. 30. P. 305–322.

133. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review // Acta Cryst. 2018b. Vol. B74. P. 502–518.

134. Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Shchipalkina 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 Geology and Geophysics, 2020a. Vol. 61(5-6). P. 675–688. doi:10.15372/RGG2019167

135. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Yu.D., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A new mineral borisenkoite, $Cu_3[(V,As)O_4]_2$, and the isomorphous series borisenkoite–lammerite-β in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Phys Chem Minerals, 2020b. Vol. 47 (17). https://doi.org/10.1007/s00269-020-01081-y

136. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Polymorphism and Isomorphic Substitutions in the $Cu^{2+}_3(T^{5+}O_4)_2$ Natural System with T = As, V, or P // Geol. Ore Depositsб 2020c, Vol. 62. P. 803–818. https://doi.org/10.1134/S1075701520080115 (In English). Пеков И. В., Зубкова Н. В., Япаскурт В. О., Кошлякова Н. Н., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г., Пущаровский Д. Ю. Полиморфизм и изоморфные замещения в природной системе $Cu_3(T^{5+}O_4)_2$, где T = As, V, P// Записки РМО, 2020. Т. 149(1). С. 108-130. Doi:10.31857/S0869605520010104 (In Russian).

137. Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. Occurrence and crystal structure of kipushite, a new copper-zinc phosphate from Kipushi, Zaire // The Canadian Mineralogist, 1985. Vol. 23. P. 35-42

138. Piret P., Deliens M. Description de la ludjibaïte, un polymorphe de la pseudomalachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ // Bulletin de Minéralogie, 1988. Vol. 111. P. 167-171.

139. Plášil J., Škácha P., Sejkora J., Škoda R., Novák M., Veselovský F., Hloušek J. Babánekite, $Cu_3(AsO_4)_2{\cdot}8H_2O$, from Jáchymov, Czech Republic - a new member of the vivianite group // Journal of Geosciences 2017. Vol. 62. P. 261-270.

140. Popova V.I., Popov V.A. New data on lammerite from Kamchatka// Doklady Earth Sci. 1997. Vol. 352(3). P. 374–375 (in Russian).

141. Rídkošil, T. and Medek, Z. New finds of minerals at the locality Svätoduška near Ľubietová in Sarp central Slovakia // Časopis pro mineralogii a geologii, 1981. Vol. 26. P. 91 (in Czech)

142. Rigaku. PDXL: Integrated X-Ray Powder Diffraction Software, Version 2.8.4.0 (October 23, 2018). Tokyo, Japan, 2018.

143. Rudnick R.L. and Gao S. The Composition of the Continental Crust. In: Rudnick R.L., Ed., The Crust, Vol. 3, Holland H.D. and Turekian K.K., Eds., Treatise on Geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003, p. 1-64.

144. Sarp H., Černý R. Description and crystal structure of yvonite, $Cu(AsO_3OH)_2H_2O$ // American Mineralogist, 1998. Vol. 83. P. 383-389.

145. Sarp H., Černý R. Gilmarite, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, a new mineral: its description and crystal structure // European Journal of Mineralogy, 1999. Vol. 11. P. 549-555

146. Sarp H., Černý R. Rollandite, $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$, a new mineral: its description and crystal structure // European Journal of Mineralogy, 2000. Vol. 12. P. 1045-1050.

147. Sarp H., Černý R. Theoparacelsite, $Cu_3(OH)_2As_2O_7$, a new mineral: its description and crystal structure // Archives des Sciences Genève, 2001. Vol. 54. P. 7-14.

148. Sarp H., Černý R., Babalik H., Hatipoglu M., Mari G. Lapeyreite, $Cu_3O[AsO_3(OH)]_2 \cdot 0.75H_2O$, a new mineral: Its description and crystal structure // American Mineralogist 2010. Vol. 95. P. 171-176.

149. Schwunck H.-M., Moser P. and Jung W. The copper(II) oxide phosphate $Cu_4O(PO_4)_2$ in a new, orthorhombic modification by oxidation of a Tl/Cu/P alloy // Zeitschrift fu¨r Anorganische und Allgemeine Chemie, 1998. Vol. 624. P. 1262-1266.

150. Sejkora J., Plášil J., Ondruš P., Veselovský F., Císarová I., Hloušek J. Slavkovite, $Cu_{13}(AsO_4)_6(AsO_3OH)_4 \cdot 23H_2O$, a new mineral species from Horní Slavkov and Jáchymov, Czech Republic: Description and crystal-structure determination // The Canadian Mineralogist, 2010. Vol. 48. P. 1157-1170.

151. Sieber N. H. W., Hofmeister W., Tillmanns E., Abraham K. Neue mineraldaten fur kupferphosphate und -arsenate von Reichenbach/Odw // Fortschritte der Mineralogie, 1984. Vol. 62. P. 231-232.

152. Sieber N.H.W., Tillmanns E., Medenbach O. Hentschelite, $CuFe_2(PO_4)_2(OH)_2$, a new member of the lazulite group, and reichenbachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, a polymorph of pseudomalachite, two new copper phosphate minerals from Reichenbach, Germany // American Mineralogist, 1987. Vol. 72. P. 404-408.

153. Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A. Chukanov N.V. and Ugolkov V. L. $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, the First Copper Oxychloride Vanadate: Mineralogically Inspired Synthesis and Magnetic Behavior // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59(4). P. 2136–2143.

154. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S., and Avdontseva E. Y. Karlditmarite, IMA 2021-003, in: CNMNC Newsletter 61// Eur. J. Mineral. 2021a. Vol. 33. P. 299-304. https://doi.org/10.5194/ejm-33-299-2021.

155. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S., and Kozin M. S. Milkovoite, IMA 2021-005, in: CNMNC Newsletter 61// Eur. J. Mineral. 2021b. Vol. 33. P. 299-304, https://doi.org/10.5194/ejm-33-299-2021.

156. Siidra O.I., Nazarchuk E.N., Pautov L.A., Borisov A.S., Zaitsev A.N., Avdontseva E.Y., Bocharov V.N. Paulgrothite, IMA 2021-004. CNMNC Newsletter 64 // Mineralogical Magazine. 2021c. Vol. 85. P. 178-182. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.93

157. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S., and Mirakov M. A. Antipovite, IMA 2022-064, in: CNMNC Newsletter 70// Eur. J. Mineral. 2022. Vol. 34. P. 591-601. https://doi.org/10.5194/ejm-34-591-2022, 2022.

158. Silver B. L and Getz D. ESR of $Cu^{2+}(H_2O)_6$. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 638. https://doi.org/10.1063/1.1681940

159. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELX // ActaCrystallogr A. 2015. Vol. 71. P. 3-8.

160. Shirose Y., Uehara S. Philipsburgite from the Yamato mine, Yamaguchi Prefecture, Japan // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2011. Vol. 106(3). P. 153–157.

161. Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Refinement of the crystal structure of pseudomalachite // American Mineralogist, 1977a. Vol. 62. P. 1042-1048.

162. Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Copper(II) phosphate // Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982), 1977b. Vol. 33. P. 2969-2972

163. Shoemaker G.L., Anderson J.B, Kostiner E. The crystal structure of a third polymorph of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ // American Mineralogist, 1981. Vol. 66. P. 169-175.

164. Shores M. P., Bartlett B. M., Nocera D. G. Spin-Frustrated Organic-Inorganic Hybrids of Lindgrenite // Journal of the American Chemical Society, 2005. Vol. 127(51). P. 17986–17987.

165. Senchyk G.A., Lysenko A.B., Babaryk A.A., Rusanov E.B., Krautscheid H., Neves P., Valente A.A., Gonçalves I.S., Krämer K.W., Liu S.-X., Decurtins S., Domasevitch, K. V. Triazolyl−Based Copper−Molybdate Hybrids: From Composition Space Diagram to Magnetism and Catalytic Performance // Inorg Chem., 2014. Vol. 53(19). P. 10112–10121.

166. Spassky D., Ivanov S., Kitaeva I., Kolobanov V., Mikhailin V., Ivleva L., Voronina I. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure // Physica Status Solidi c, 2005. Vol. 2(1). P. 65–68.

167. Starova G. L., Vergasova L. P., Filatov S. K., Britvin S. N., Ananyev V. V. Lammerite-β, $Cu_3(AsO_4)_2$- a new mineral from fumaroles of the Great Fissure Tolbachic eruption (Kamchatka, Russia) // Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchetstva 2011. Vol. 140(5). P. 46-51 (In Russian, with English abstract)

168. Steciuk G., Sejkora J., Čejka J., Plášil J., Hloušek J. Krupičkaite, $Cu_6[AsO_3(OH)]_6 \cdot 8H_2O$, a new copper arsenate mineral from Jáchymov (Czech Republic). Journal of Geosciences, 2021. Vol. 66. P. 37-50. http://doi.org/10.3190/jgeosci.318

169. Števko M., Sejkora J., Bačík P. Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbište ore occurrence near Poniky, central Slovakia // J Geosci, 2011. Vol. 56(3). P. 273 – 298.

170. Števko M. and Sejkora J. Nové nálezy sekundárnych minerálov na lokalite Ľubietová-Podlipa a Poniky-Drienok. Minerál, 2016. Vol. 24(6). P. 524-532 (in Slovak).

171. Stolz J. and Armbruster T. X-ray single-crystal structure refinement of szenicsite, $Cu_3MoO_4(OH)_4$, and its relation to the structure of antlerite, $Cu_3SO_4(OH)_4$ // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1998. P. 278-288.

172. Surga W., Hodorowicz S. Studies of fibrillar forms of Co(II) and Ni(II) trimolybdates // Pol. J. Chem. 1988. Vol. 62. P. 85-89.

173. Tarantino S. C., Zema M., Callegari A. M., Boiocchi M., Carpenter M. A. Monoclinic-to-orthorhombic phase transition in $Cu_2(AsO_4)(OH)$ olivenite at high temperature: strain and mode decomposition analyses // Mineralogical Magazine, 2018. Vol. 82(2). P.347–365. doi:10.1180/minmag.2017.081.048

174. Tian C., Wang E., Li Y., Xu L., Hu C., Peng J. A novel three-dimensional inorganic framework: hydrothermal synthesis and crystal structure of $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ // Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 839-843.

175. Tillmanns E., Hofmeister W., Petitjean K. Cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, first occurence of single crystals, mineralogical description and crystal structure // Bulletin of the Geological Society of Finland, 1985. Vol. 57. P. 119-127.

176. Toman K. The symmetry and crystal structure of olivenite // Acta Crystallographica Section B, 1977. Vol. 33. P. 2628–2631.

177. Vignola P., Rotiroti N., Gatta G. D., Risplendente A., Hatert F., Bersani D., Mattioli V. Huenite, $Cu_4Mo_3O_{12}(OH)_2$, a new copper-molybdenum oxy-hydroxide mineral from the San Samuel mine, Carrea Pinto, Cachiyuyo de Llampos district, Copiapó Province, Atacama Region, Chile // The Canadian Mineralogist, 2019. Vol. 57. P. 467-474.

178. Vilminot S., Gilles A., Mireille R.-P., Françoise B.-V., Mohamedally K. Magnetic Structure and Magnetic Properties of Synthetic Lindgrenite, $Cu_3(OH)_2(MoO_4)_2$ // Inorg Chem, 2006. Vol. 45. № 26. P. 10938–10946.

179. Volkova L.M. Orthorhombic and triclinic modifications of the arsenate $Cu_4O(AsO_4)_2$ and isotypic phosphates $Cu_4O(PO_4)_2$: strongly frustrated antiferromagnetics // Physica Scripta, 2023. Accepted manuscript. DOI 10.1088/1402-4896/acb516

180. Vom Rath G. Bespricht Tridymit aus Neuseeland, Diaspor vom Greiner und Trippkeït, ein neues Mineral aus Chili // Verhandlungen des Naturhistorischen Vereines der Preussischen Rheinlande und Westphalens, 1880. Vol. 37. P. 207-212.

181. Walenta K., Belendorff K., Dunn P.J. Philipsburgit von Neublach im Wurttembergischen Schwarzwald. Aufschluss, 1985. Vol. 36. P. 319–323. (with English abstract).

182. White W.W.; Klein E.M. The composition of the oceanic crust // In Treatise on Geochemistry, 2nd ed.; Holland, H.D., Turekian, K.K., Eds.; Vol. 4: The Crust; Elsevier-Pergamon: Oxford UK, 2014; pp. 457–496.

183. Wottitz C. A., Moreno, G. A. Fijación química del preservante CCA-C en la madera de Pinus elliottii Parte 1: Influencia de la temperatura y de la humedad relativa. Maderas // Ciencia y Tecnología, 2011. Vol. 13(1). P. 85–103. doi:10.4067/s0718-221x2011000100008

184. Xiao F.-S., Sun J., Meng X., Yu R., Yuan H., Xu J., Song T., Jiang D. and Xu R. Synthesis and structure of copper hydroxyphospate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 // Journal of Catalysis, 2001. Vol. 199. P. 273281.

185. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konoplyova N.G., Panikirovskii T.L., Mikhailova, J.A., Bocharov, V.N., Krivovichev, S.V. and Ivanyuk, G.Y. Epifanovite, IMA 2016-063. CNMNC Newsletter No. 34, December 2016, page 1316 // Mineralogical Magazine, 2016. Vol. 80. P. 1315-1321.

186. Yamashita A., Kawahara A., Sasaki N. Synthetic copper monophosphate // Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1995. Vol. 51. P. 1483-1485.

187. Yang H., Jenkins R. A., Thompson R. M., Downs R. T., Evans S. H., Bloch E. M. Markascherite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, a new mineral species polymorphic with szenicsite, from Copper Creek, Pinal County, Arizona, U.S.A. //American Mineralogist, 2012. Vol. 97. P. 197-202

188. Zema M., Tarantino S.C., Callegari A.M. Thermal behaviour of libethenite from room temperature up to dehydration // Mineralogical Magazine, 2010. Vol. 74(3). P. 553. doi.org/10.1180/minmag.2010.074.3.553

189. Zemann J. Formel und Kristallstruktur des Trippkeits // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1951. Vol. 2(4). P. 417-423. doi:10.1007/bf01135291

190. Zelenski M. E., Zubkova N. V., Pekov I. V., Polekhovsky Y. S., Pushcharovsky D. Y. Cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // European Journal of Mineralogy, 2012. Vol. 201224. P. 749-757.

191. Zhitova E.S., Anikin L.P., Sergeeva A.V., Ismagilova R.M.; Rashidov V.A.; Chubarov V.M.; Kupchinenko A.N. Volborthite Occurrence at the Alaid Volcano (Atlasov Island, Kuril Islands, Russia) // Geol. Ore Deposits, 2021. Vol. 63. P. 735–748 (in English). Житова Е.С., Аникин Л.П., Сергеева А.В., Исмагилова Р.М., Рашидов В.А., Чубаров В.М., Купчиненко А.Н. Проявление фольбортита на вулкане Алаид (О. Атласова, Курильские Острова, Россия) // Записки Российского Минералогического Общества, 2020. Т. 149. С. 78–95. (In Russian).

Приложение А

Таблица А1. Данные порошковой рентгенографии синтетического линдгренита, для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-078-3588

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
12.490(3)	7.0813(15)	19.23	0, 2, 0
17.021(12)	5.205(4)	1.83	0, 1, 1
17.63(2)	5.027(6)	1.40	1, 1, 0
20.240(4)	4.3838(8)	16.54	0, 2, 1
20.73(4)	4.281(8)	1.45	1, 2, 0
21.1331(16)	4.2005(3)	37.19	-1, 0, 1
24.682(6)	3.6041(8)	18.85	1, 1, -1
25.188(3)	3.5328(4)	100.00	1, 0, 1
25.435(4)	3.4990(5)	38.03	0, 4, 0; 1, 3, 0
27.759(6)	3.2111(7)	3.46	1, 1, 1
28.519(11)	3.1273(12)	2.42	1, 2, 1
29.956(5)	2.9804(5)	9.57	-1, 3, 1
30.346(3)	2.9430(3)	6.95	1, 4, 0
31.220(6)	2.8625(5)	7.18	0, 4, 1
32.080(4)	2.7878(3)	13.18	1, 3, 1
32.721(2)	2.7346(2)	14.41	0, 0, 2
33.2239(11)	2.69435(8)	33.35	2, 1, 0
33.403(4)	2.6803(3)	9.08	1, 4, -1
34.011(6)	2.6337(4)	4.24	0, 1, 2
35.520(3)	2.5252(2)	6.61	2, 1, 0
35.677(7)	2.5145(5)	8.72	1, 1, -2
36.344(4)	2.4699(2)	12.48	1, 5, 0
37.278(4)	2.4101(2)	11.79	2, 2, -1
38.348(5)	2.3453(3)	4.22	1, 2, -2
38.508(10)	2.3359(6)	2.99	0, 6, 0
39.084(3)	2.30281(15)	15.78	1, 5, -1
40.627(2)	2.21882(13)	9.32	2, 1, 1
41.744(8)	2.1620(4)	4.52	1, 1, 2
42.845(14)	2.1089(7)	1.18	1, 5, 1
43.228(5)	2.0911(2)	3.62	1, 6, 0
43.600(7)	2.0742(3)	1.29	2, 4, -1
45.807(5)	1.9793(2)	4.21	2, 3, 1
46.081(2)	1.96809(8)	37.79	2, 5, 0
46.687(4)	1.94396(16)	9.85	2, 4, 1
47.435(6)	1.9150(2)	12.44	1, 4, 2
48.089(3)	1.89050(12)	18.21	2, 3, -2
48.336(3)	1.88141(12)	18.37	1, 5, -2
49.959(5)	1.82405(18)	2.79	0, 7, 1

Таблица А2. Данные порошковой рентгенографии соединения $CuMo_3O_{10}·H_2O$, для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-073-4569

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.147(5)	7.264(3)	100.00	1, 0, 1
15.060(6)	6.826(3)	20.90	0, 0, 2
15.547(4)	6.6131(18)	13.19	0, 1, 1
19.276(3)	5.3427(9)	21.68	1, 0, 2
19.647(4)	5.2428(10)	6.03	1, 1, 1
25.217(5)	4.0977(9)	11.85	2, 0, 1
26.496(6)	3.9032(9)	6.33	0, 1, 3
27.39(4)	3.778(6)	0.63	0, 2, 0
27.688(4)	3.7383(5)	12.43	2, 1, 0
28.467(9)	3.6379(12)	3.84	2, 0, 2
30.3762(18)	3.4142(2)	42.55	0, 0, 4
30.892(7)	3.3585(8)	4.26	1, 2, 1
33.279(4)	3.1237(3)	9.26	2, 0, 3
33.652(2)	3.09010(18)	20.00	1, 2, 2
35.584(3)	2.9273(2)	3.68	1, 1, 4
36.08(3)	2.888(2)	0.89	2, 1, 3
37.2073(11)	2.80385(8)	39.37	3, 0, 1
37.513(2)	2.78182(14)	9.42	2, 2, 1
37.851(4)	2.7579(3)	2.21	1, 2, 3
39.149(14)	2.6698(9)	0.76	2, 0, 4
39.5901(12)	2.64126(8)	30.40	3, 0, 2
39.83(2)	2.6257(13)	0.89	3, 1, 1
40.1869(17)	2.60363(11)	13.98	1, 0, 5
41.564(7)	2.5210(4)	2.33	2, 1, 4
42.024(5)	2.4946(3)	7.22	3, 1, 2
42.605(9)	2.4622(5)	2.38	1, 1, 5
43.145(5)	2.4328(3)	3.48	1, 2, 4
43.298(5)	2.4246(3)	5.88	3, 0, 3
43.571(7)	2.4101(4)	2.63	2, 2, 3
45.64(7)	2.306(3)	14.95	3, 1, 3
47.94(2)	2.2018(9)	1.51	0, 3, 3
49.196(2)	2.14891(9)	19.57	4, 0, 0
51.732(7)	2.0503(3)	2.28	4, 0, 2
52.800(18)	2.0117(6)	2.25	2, 0, 6
53.804(4)	1.97689(13)	10.82	3, 0, 5
54.81(2)	1.9433(8)	0.58	2, 1, 6
56.088(13)	1.9025(4)	4.79	1, 2, 6
56.361(16)	1.8941(5)	2.24	0, 4, 0
57.161(18)	1.8698(5)	0.69	4, 2, 0
57.98(4)	1.8455(10)	0.32	1, 1, 7
58.4(7)	1.83(2)	0.97	2, 3, 4
58.84(4)	1.8210(11)	5.28	0, 4, 2
60.442(8)	1.7771(2)	3.31	2, 0, 7
62.09(8)	1.734(2)	0.26	3, 1, 6
62.267(11)	1.7300(3)	1.90	2, 1, 7
63.26(3)	1.7055(6)	1.04	5, 0, 1
63.99(3)	1.6882(8)	0.20	4, 0, 5
64.59(4)	1.6741(9)	0.09	1, 0, 8
65.039(11)	1.6639(3)	1.99	5, 1, 1
65.363(17)	1.6565(4)	0.72	0, 4, 4

66.319(9)	1.63534(19)	1.14	4, 2, 4
67.565(7)	1.60866(15)	4.43	2, 2, 7
69.402(16)	1.5712(3)	1.04	3, 1, 7
69.836(3)	1.56268(5)	7.32	4, 0, 6
70.212(5)	1.55537(9)	2.17	5, 2, 1
71.23(7)	1.5360(13)	0.93	4, 2, 5
71.474(4)	1.53147(7)	5.99	1, 2, 8
71.772(3)	1.52597(5)	6.38	5, 2, 2
72.905(5)	1.50546(9)	0.52	0, 5, 1
73.488(4)	1.49519(6)	1.94	1, 0, 9
75.149(12)	1.4669(2)	0.56	3, 0, 8
76.53(2)	1.4444(3)	0.98	4, 2, 6
77.784(9)	1.42466(13)	2.42	6, 0, 1
78.00(2)	1.4213(3)	1.35	5, 2, 4
78.532(17)	1.4133(3)	0.37	4, 4, 1

Таблица А3. Данные порошковой рентгенографии синтетического ламмерита, для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-084-0824

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
15.019(2)	5.8937(9)	30.36	0, 2, 0
19.03(4)	4.660(9)	0.50	0, 1, 1
20.093(2)	4.4155(5)	1.83	1, 1, 0
21.706(2)	4.0910(4)	10.88	1, 1, -1
23.2219(17)	3.8272(3)	14.27	0, 2, 1
25.464(8)	3.4951(11)	2.27	1, 2, -1
28.940(3)	3.0827(3)	23.95	0, 3, 1
29.649(3)	3.0106(3)	28.36	1, 3, 0
30.5729(14)	2.92166(13)	100.00	0, 4, 0
30.792(2)	2.9014(2)	34.14	1, 3, -1
31.244(3)	2.8605(3)	12.80	1, 1, 1
34.0357(19)	2.63192(14)	13.40	1, 2, 1
34.433(2)	2.60242(15)	12.42	1, 1, -2
35.373(4)	2.5354(3)	12.36	2, 0, -1
35.492(7)	2.5272(5)	9.39	0, 4, 1
36.117(10)	2.4849(7)	1.27	1, 4, 0
36.518(6)	2.4585(4)	2.15	0, 1, 2
37.091(3)	2.4218(2)	4.28	1, 4, -1
37.978(14)	2.3673(8)	0.94	2, 0, 0
38.779(9)	2.3202(5)	1.53	2, 2, -1
41.049(5)	2.1970(3)	3.94	1, 3, -2
41.605(10)	2.1689(5)	1.23	2, 0, -2
42.73(3)	2.1146(16)	0.47	0, 5, 1
43.201(2)	2.09239(11)	14.16	1, 5, 0
44.515(11)	2.0337(5)	1.39	2, 2, -2
44.808(8)	2.0210(4)	1.46	2, 3, 0
46.12(12)	1.967(5)	1.06	1, 4, -2
46.704(5)	1.9433(2)	29.18	0, 6, 0
47.53(3)	1.9114(10)	3.42	1, 1, 2
47.753(18)	1.9030(7)	3.58	0, 4, 2
48.830(15)	1.8635(5)	1.67	2, 1, 1
49.591(11)	1.8367(4)	0.85	2, 4, 0

Таблица А4. Данные порошковой рентгенографии соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III, для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 00-078-1866

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.832(4)	5.9677(15)	45.75	0, 0, 1
18.931(4)	4.6838(11)	2.83	1, 0, 0
19.597(9)	4.526(2)	1.07	0, 1, 1
21.162(4)	4.1949(7)	7.14	1, 1, 0
22.895(7)	3.8811(12)	2.41	1, 1, 1
23.326(9)	3.8103(15)	1.40	1, 0, -1
24.985(12)	3.5609(17)	1.96	1, 0, 1
28.7092(11)	3.10694(12)	30.18	1, 1, -1
29.5467(9)	3.02076(9)	43.21	0, 1, 2
29.9258(8)	2.98334(7)	100.00	0, 0, 2
31.4224(11)	2.84459(10)	17.81	1, -1, 0
32.519(8)	2.7512(7)	3.51	1, 1, 2
33.897(3)	2.6423(2)	11.34	1, 2, 1
34.484(4)	2.5987(3)	5.87	1, 0, -2
35.792(12)	2.5067(8)	1.61	1, 2, 0
36.017(4)	2.4916(2)	4.52	2, 1, 0
36.8254(10)	2.43868(6)	21.95	1, 0, 2
37.646(3)	2.38736(18)	2.04	2, 1, 1
38.004(5)	2.3657(3)	2.08	0, 2, 0
38.483(3)	2.3374(2)	1.96	2, 0, 0
40.451(9)	2.2281(5)	1.71	2, 0, -1
40.966(5)	2.2012(2)	2.67	1, 1, -2
42.265(7)	2.1366(4)	0.72	2, 2, 1
43.006(4)	2.10143(17)	2.56	0, 1, 3
44.924(14)	2.0161(6)	1.06	2, 1, 2
45.5608(12)	1.98936(5)	29.21	0, 0, 3
46.823(5)	1.9386(2)	1.37	2, 2, 2
47.677(9)	1.9059(3)	1.82	2, 0, -2
48.391(3)	1.87942(10)	8.83	1, 2, 3
48.924(16)	1.8602(6)	0.84	2, -1, -1
49.28(2)	1.8475(8)	0.62	2, 2, -1
49.737(7)	1.8317(2)	0.84	1, -2, -2
52.27(6)	1.749(2)	0.19	1, 3, 2
54.296(9)	1.6881(3)	0.32	2, 3, 1

Таблица А5. Данные порошковой рентгенографии синтетического либетенита, для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-084-0824

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
15.271(3)	5.7974(10)	100.00	1, 1, 0
18.437(3)	4.8082(7)	58.78	0, 1, 1
18.682(4)	4.7457(9)	32.48	1, 0, 1
21.507(6)	4.1283(12)	3.69	1, 1, 1
23.9463(15)	3.7130(2)	34.18	1, 2, 0
24.543(3)	3.6241(5)	10.37	2, 1, 0
30.407(4)	2.9373(4)	5.89	0, 0, 2
30.8208(11)	2.89872(10)	55.10	2, 2, 0
33.9867(10)	2.63559(8)	23.20	1, 3, 0
34.1912(8)	2.62030(6)	33.05	1, 1, 2
34.4720(19)	2.59960(14)	8.52	2, 2, 1
35.1325(13)	2.55222(9)	10.79	3, 1, 0
35.583(2)	2.52096(15)	6.71	0, 3, 1
36.843(4)	2.4375(3)	4.68	3, 0, 1
37.3687(12)	2.40447(7)	17.68	1, 3, 1
37.9055(14)	2.37164(8)	10.99	2, 0, 2
38.425(2)	2.34078(14)	3.77	3, 1, 1
39.0688(8)	2.30366(4)	13.19	1, 2, 2
39.287(2)	2.29139(13)	1.89	2, 3, 0
39.458(5)	2.2818(3)	1.15	2, 1, 2
39.916(2)	2.25670(11)	2.11	3, 2, 0
43.181(5)	2.0933(2)	0.43	0, 4, 0
43.8260(15)	2.06400(7)	3.47	2, 2, 2
44.684(10)	2.0263(4)	0.33	1, 4, 0
45.055(7)	2.0105(3)	0.49	4, 0, 0
46.214(4)	1.96277(15)	1.53	1, 3, 2
46.393(7)	1.9556(3)	0.47	4, 1, 0
46.949(3)	1.93371(12)	1.37	3, 3, 0
47.108(3)	1.92758(11)	1.72	3, 1, 2
47.4207(14)	1.91558(5)	3.55	1, 4, 1
47.626(2)	1.90780(8)	2.23	0, 1, 3
47.735(2)	1.90371(8)	3.34	1, 0, 3
49.0456(19)	1.85585(7)	3.25	4, 1, 1
50.274(5)	1.81333(16)	0.94	4, 2, 0
50.416(5)	1.80856(18)	0.83	2, 3, 2
50.9332(11)	1.79141(4)	1.10	3, 2, 2
52.766(5)	1.73342(15)	0.94	4, 2, 1
53.6648(11)	1.70649(3)	8.38	0, 4, 2
55.256(2)	1.66107(6)	3.05	4, 0, 2
55.9884(16)	1.64105(4)	2.82	1, 5, 0
56.585(5)	1.62517(14)	1.17	2, 2, 3
56.894(2)	1.61706(6)	5.31	3, 3, 2
57.360(7)	1.60502(19)	0.63	0, 3, 3
57.935(8)	1.59046(19)	1.65	3, 4, 1
58.291(6)	1.58160(14)	5.46	3, 0, 3
58.681(7)	1.57201(16)	5.24	1, 3, 3
59.834(4)	1.54444(9)	3.90	4, 2, 2

Таблица А6. Данные порошковой рентгенографии смеси синтетических людждибаита (**Ldj**), псевдомалахита (**Pmlc**) и рейхенбахита (**Rbh**), для идентификации рефлексов использовались карточки базы данных ICDD # 01-083-1823, 00-036-0408 и 01-083-1207, соответственно

2-theta	*d*, Å	I/I_0	Фаза *(h, k, l)*
19.189(5)	5.3666(14)	2.99	Ldj (0, 1, -1), Rbh (0, 2, 0)
23.239(4)	4.4410(8)	100.00	Ldj (1, 0, 0), Rbh (0, 0, 1)
24.153(9)	4.2753(15)	2.25	Ldj (0, 1, 1), Pmlc (0, 0, 4)
24.483(10)	4.2186(17)	1.73	Ldj (0, 0, 2), Rbh (2, 1, 0)
26.831(16)	3.855(2)	2.62	Ldj (0, 1, -2)
28.769(7)	3.6005(8)	11.68	Ldj (1, -1, 0)
29.714(6)	3.4885(7)	12.76	Ldj (1, -1, 1), Rbh (2, 2, 0)
30.331(5)	3.4191(6)	11.39	Ldj (1, 1, 0), Rbh (0, 2, 1)
30.943(17)	3.3532(18)	3.12	Ldj (1, 1, -1)
32.901(3)	3.1586(3)	7.10	Ldj (1, -1, -1)
33.403(4)	3.1125(3)	5.77	Pmlc (1, 0, -4), Rbh (2, 1, -1)
33.710(3)	3.0849(2)	18.52	Ldj (1, 0, -2)
33.971(4)	3.0619(3)	7.13	Ldj (0, 1, 2), Pmlc (1, 0, 4)
34.293(3)	3.0340(2)	24.01	Ldj (1, 0, 2)
34.579(4)	3.0097(3)	3.63	Ldj (1, 1, 1), Rbh (2, 1, 1)
34.899(6)	2.9830(5)	2.31	Pmlc (1, 1, 3)
35.406(3)	2.9415(3)	8.83	Ldj (1, -1, 2), Rbh (3, 1, 0)
35.692(9)	2.9188(7)	1.54	Ldj (0, 2, -1), Pmlc (0, 1, 5)
36.148(3)	2.8831(3)	13.79	Ldj (1, 1, -2)
36.569(4)	2.8511(3)	11.08	Ldj (0, 2, 0)
37.087(8)	2.8126(6)	4.00	Ldj (0, 0, 3), Rbh (2, 3, 0)
37.271(8)	2.7992(6)	3.00	Ldj (0, 1, -3)
38.31(4)	2.726(3)	1.08	Pmlc (0, 2, 2)
39.081(13)	2.6743(9)	3.10	Ldj (0, 2, -2), Rbh (1, 3, -1)
40.712(18)	2.5714(11)	3.71	Ldj (1, -1, -2), Pmlc (0, 2, 3), Rbh (1, 4, 0)
41.48(3)	2.5261(17)	1.10	Ldj (0, 2, 1)
41.999(8)	2.4961(5)	1.51	Ldj (1, -2, 1), Rbh (3, 1, -1)
42.375(5)	2.4749(3)	6.35	Ldj (1, 1, 2), Pmlc (1, 1, -5)
42.615(4)	2.4616(2)	33.50	Ldj (1, -2, 0)
42.985(11)	2.4414(6)	3.34	Pmlc (1, 1, 5)
43.391(7)	2.4197(4)	2.89	Pmlc (1, 2, 0), Rbh (3, 1, 1)
43.930(7)	2.3914(4)	3.39	Ldj (1, 0, -3), Pmlc (1, 2, 1)
44.567(2)	2.35893(10)	33.43	Ldj (1, 1, -3), Rbh (2, 3, 1)
44.879(4)	2.34336(19)	8.86	Ldj (1, 2, 0)
45.096(15)	2.3327(7)	3.54	Ldj (1, -2, 2), Pmlc (1, 2, -2)
45.456(4)	2.3151(2)	5.20	Ldj (0, 1, 3), Pmlc (1, 2, 2)
45.946(10)	2.2918(5)	4.76	Ldj (0, 2, -3), Rbh (4, 0, 0)
46.910(12)	2.2473(5)	3.70	Ldj (1, 2, -2), Pmlc (2, 0, 0), Rbh (3, 2, 1)
47.494(4)	2.22123(16)	19.95	Ldj (2, 0, 0), Pmlc (1, 2, 3)
49.178(11)	2.1496(5)	3.53	Ldj (1, 2, 1), Pmlc (2, 0, 2)
50.179(11)	2.1095(4)	4.64	Ldj (0, 0, 4), Rbh (4, 2, 0)
52.236(10)	2.0319(4)	1.20	Ldj (2, 1, 0), Pmlc (2, 1, -2), Rbh (3, 3, 1)
52.500(7)	2.0224(2)	5.81	Ldj (1, 1, 3), Rbh (1, 2, -2)
52.781(6)	2.0124(2)	6.15	Ldj (1, 2, -3), Pmlc (2, 1, 2), Rbh (3, 4, 0)
54.247(2)	1.96197(7)	29.38	Pmlc (1, 2, 5)
54.541(8)	1.9522(3)	3.19	Ldj (0, 3, -1)
55.294(11)	1.9277(4)	1.19	Ldj (2, 1, 1), Rbh (4, 3, 0)

55.942(7)	1.9071(2)	2.77	Ldj (0, 3, -2), Pmlc (1, 0, 8), Rbh (2, 2, -2)
57.533(11)	1.8587(3)	0.57	Pmlc (0, 2, 7)
58.141(14)	1.8409(4)	0.83	Ldj (0, 1, 4), Rbh (1, 3, 2)
58.394(17)	1.8336(5)	1.98	Ldj (2, -1, -2)
59.23(2)	1.8102(6)	0.65	Ldj (2, -2, 1), Pmlc (0, 3, 3), Rbh (3, 1, -2)
59.596(7)	1.8000(2)	6.62	Ldj (2, -2, 0), Pmlc (0, 1, 9)
60.242(7)	1.78246(18)	2.45	Ldj (0, 3, -3), Rbh (0, 6, 0)
60.90(2)	1.7651(6)	0.84	Ldj (0, 3, 1), Pmlc (2, 2, 0), Rbh (2, 3, -2)
61.233(13)	1.7563(3)	2.90	Ldj (2, 0, -3), Pmlc (2, 2, -1)
61.71(2)	1.7441(6)	2.74	Ldj (2, -1, 3), Pmlc (2, 0, 6), Rbh (4, 3, 1)
62.244(18)	1.7306(4)	2.04	Ldj (2, 1, -3), Pmlc (2, 2, -2), Rbh (2, 3, 2)
63.171(5)	1.70777(12)	8.23	Ldj (2, 2, 0), Pmlc (1, 2, 7), Rbh (0, 4, 2)
63.70(3)	1.6950(6)	1.18	Ldj (1, -2, -3), Pmlc (2, 2, -3), Rbh (1, 4, -2)
64.504(18)	1.6762(4)	2.29	Ldj (1, -3, 3), Pmlc (1, 3, 3), Rbh (1, 4, 2)
65.991(8)	1.64254(17)	2.43	Ldj (1, 2, 3), Rbh (3, 5, -1)

Таблица А7. Данные порошковой рентгенографии синтетического оливенита, для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 00-042-1353

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.697(2)	6.0223(8)	43.07	1, 1, 0
17.991(3)	4.9264(8)	4.97	0, 1, 1
18.259(4)	4.8547(10)	2.22	1, 0, -1
20.445(7)	4.3404(15)	0.61	0, 2, 0
20.987(4)	4.2294(9)	3.27	1, 1, 1
21.453(4)	4.1386(9)	0.93	2, 0, 0
23.1176(19)	3.8442(3)	8.11	1, 2, 0
23.800(2)	3.7355(3)	3.18	2, 1, 0
29.8730(14)	2.98850(14)	100.00	2, 2, 0
32.874(3)	2.7222(3)	6.10	1, 3, 0
33.587(7)	2.6661(6)	2.71	1, 1, -2
34.164(6)	2.6223(4)	6.22	3, 1, 0
34.513(10)	2.5966(7)	0.71	0, 3, 1
36.249(9)	2.4761(6)	4.86	1, 3, -1
36.633(8)	2.4510(5)	2.30	0, 2, 2
37.247(5)	2.4120(3)	2.12	2, 0, -2
37.469(3)	2.39826(19)	3.01	3, 1, -1
38.257(7)	2.3507(4)	0.93	1, 2, 2
38.772(5)	2.3206(3)	1.36	2, 1, 2
41.766(10)	2.1609(5)	0.87	0, 4, 0
43.235(19)	2.0908(9)	0.36	1, 4, 0
45.577(3)	1.98869(14)	1.86	3, 3, 0
46.040(7)	1.9698(3)	0.44	1, 4, 1
47.00(3)	1.9319(11)	0.13	0, 1, 3
47.842(5)	1.8997(2)	0.48	4, 1, -1
48.238(5)	1.8850(2)	1.00	3, 3, 1
49.247(8)	1.8487(3)	0.20	2, 3, -2
49.858(11)	1.8275(4)	0.16	3, 2, -2
50.546(10)	1.8042(3)	0.15	0, 2, 3
51.41(2)	1.7758(8)	0.17	4, 2, -1
52.290(13)	1.7481(4)	0.39	0, 4, 2
54.164(12)	1.6919(3)	0.97	1, 5, 0

Таблица А8. Данные порошковой рентгенографии синтетического оливенита (**Oli**), корнубита (**Cnb**) и тенорита (**Tnr**), для идентификации рефлексов использовались карточки базы данных ICDD # 00-087-0706, 00-041-1460 и 00-045-0937, соответственно

2-theta	*d*, Å	I/I_0	Фаза *(h, k, l)*
14.713(5)	6.0159(19)	30.29	Oli (1, 1, 0)
16.475(5)	5.3762(18)	33.63	Cnb (1, 0, 0)
16.902(15)	5.241(5)	2.24	Cnb (1, 0, -1)
18.018(2)	4.9190(6)	96.20	Oli (1, 0, 1)
18.340(4)	4.8333(10)	22.08	Cnb (1, -1, 0), Oli (0, 1, 1)
18.749(2)	4.7289(6)	100.00	Cnb (0, 1, -1)
20.418(11)	4.346(2)	9.39	Cnb (1, -1, -1), Oli (2, 0, 0)
20.998(5)	4.2273(10)	35.70	Oli (1, 1, 1)
22.557(6)	3.9385(10)	3.81	Cnb (0, 1, 1)
23.016(5)	3.8610(8)	23.11	Oli (2, 1, 0)
23.837(10)	3.7298(16)	2.13	Oli (1, 2, 0)
24.783(3)	3.5895(4)	18.46	Cnb (1, 1, -1)
25.436(3)	3.4988(4)	62.22	Cnb (1, -1, 1)
25.883(12)	3.4394(15)	2.50	Cnb (1, 0, 1)
26.716(7)	3.3340(8)	15.25	Cnb (1, 0, -2)
28.576(4)	3.1211(5)	14.64	Cnb (0, 0, 2)
29.153(4)	3.0607(4)	15.27	Cnb (1, -2, 0)
29.8217(19)	2.99353(18)	47.76	Cnb (0, 1, -2), Oli (2, 2, 0)
30.395(6)	2.9383(5)	11.80	Cnb (0, 2, 0)
31.168(16)	2.8672(14)	21.23	Cnb (1, 1, -2)
32.38(2)	2.7625(17)	3.14	Tnr (1, 1, 0)
32.668(9)	2.7389(7)	24.05	Oli (3, 1, 0)
33.18(2)	2.6975(16)	9.94	Cnb (1, -2, 1)
33.448(5)	2.6768(4)	63.85	Cnb (2, 0, 0), Oli (2, 2, 1)
34.38(3)	2.606(3)	9.24	Cnb (2, 0, -2), Oli (3, 0, 1)
34.959(3)	2.5645(2)	52.55	Cnb (0, 1, 2)
35.470(7)	2.5287(5)	43.49	Tnr (0, 0, 2)
36.091(4)	2.4866(3)	84.78	Cnb (0, 2, 1), Oli (0, 3, 1)
36.630(4)	2.4513(3)	26.07	Cnb (2, -2, -1), Oli (2, 0, 2)
37.302(5)	2.4086(3)	18.48	Cnb (1, -1, 2), Oli (0, 2, 2)
37.456(7)	2.3990(4)	11.60	Oli (1, 3, 1)
37.829(11)	2.3763(7)	4.36	Cnb (1, 2, -1)
38.248(7)	2.3512(4)	18.43	Cnb (0, 2, -2), Oli (2, 1, 2)
38.721(10)	2.3235(6)	45.19	Cnb (1, 0, 2), Oli (2, 3, 0), Tnr (1, 1, 1)
39.098(6)	2.3020(3)	28.03	Cnb (2, -1, 1)
39.793(11)	2.2634(6)	2.67	Cnb (1, 0, -3)
40.335(10)	2.2342(5)	3.66	Cnb (2, 1, -2)
41.450(7)	2.1766(4)	7.92	Cnb (2, 1, 0), Oli (2, 3, 1)
42.979(15)	2.1027(7)	3.09	Oli (2, 2, 2)
43.222(6)	2.0914(3)	12.36	Cnb (2, 0, -3)
43.517(14)	2.0779(6)	5.85	Cnb (0, 0, 3), Oli (0, 4, 0)
45.03(2)	2.0115(9)	1.63	Oli (3, 1, 2)
45.71(2)	1.9831(9)	2.64	Oli (4, 1, 1)
46.04(2)	1.9698(10)	4.44	Cnb (1, 1, 2), Oli (1, 3, 2), Tnr (1, 1, -2)
46.412(8)	1.9548(3)	11.92	Cnb (0, 3, 0)
47.122(17)	1.9270(6)	3.84	Cnb (2, -3, 0), Oli (1, 0, 3)
48.734(9)	1.8670(3)	6.47	Cnb (0, 1, 3), Oli (3, 2, 2), Tnr (2, 0, -2)
49.837(13)	1.8282(5)	2.99	Cnb (3, -2, 0), Oli (2, 3, 2)
50.96(4)	1.7904(13)	2.36	Cnb (2, 2, -2)
52.076(11)	1.7548(4)	9.08	Oli (2, 1, 3)

52.328(11)	1.7469(4)	11.65	Cnb (2, -2, 2)
53.30(2)	1.7175(7)	2.64	Cnb (2, 0, 2), Oli (4, 1, 2), Tnr (0, 2, 0)
53.750(7)	1.7040(2)	6.89	Oli (5, 1, 0)

Таблица А9. Данные порошковой рентгенографии ссеничита из месторождения Инка де Оро, Атакама, Чили; для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-089-5644

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
13.953(6)	6.342(3)	15.82	2, 0, 0
16.045(6)	5.5194(19)	5.94	1, 0, 1
17.397(3)	5.0935(9)	22.63	2, 1, 0
17.759(14)	4.990(4)	3.41	0, 1, 1
19.099(12)	4.643(3)	4.67	1, 1, 1
20.699(3)	4.2878(7)	19.90	0, 2, 0
21.892(2)	4.0566(4)	20.12	1, 2, 0
23.5240(10)	3.77880(15)	100.00	3, 1, 0
25.133(2)	3.5404(3)	22.20	2, 2, 0
25.679(7)	3.4663(9)	7.18	3, 0, 1
27.746(7)	3.2127(7)	5.66	3, 1, 1
28.2729(12)	3.15395(14)	76.31	4, 0, 0
29.117(3)	3.0644(3)	16.48	2, 2, 1
29.769(4)	2.9988(4)	5.68	3, 2, 0
32.1663(16)	2.78053(14)	67.73	1, 3, 0
33.627(4)	2.6630(3)	6.82	4, 1, 1
34.264(2)	2.61498(16)	19.94	2, 1, 2
34.4825(15)	2.59887(11)	60.94	2, 3, 0
35.359(10)	2.5365(7)	7.92	4, 2, 0
36.86(2)	2.4363(13)	3.03	1, 2, 2
37.134(4)	2.4192(2)	10.38	5, 1, 0
37.937(7)	2.3698(4)	3.39	3, 1, 2
38.97(2)	2.3095(12)	1.40	2, 2, 2
40.107(4)	2.2465(2)	0.93	5, 1, 1
41.185(4)	2.19008(19)	10.43	4, 0, 2
41.574(4)	2.17049(18)	5.83	5, 2, 0
42.2493(7)	2.13735(3)	45.25	3, 2, 2
42.889(7)	2.1070(3)	5.82	1, 4, 0
44.054(15)	2.0539(6)	1.54	1, 3, 2
44.759(11)	2.0231(5)	1.91	2, 4, 0
45.400(19)	1.9961(8)	4.70	4, 3, 1
45.56(4)	1.9893(17)	0.89	1, 4, 1
46.916(3)	1.93506(13)	1.77	6, 1, 1
47.729(10)	1.9040(4)	1.69	3, 4, 0
48.021(8)	1.8931(3)	4.25	5, 1, 2
50.184(8)	1.8164(3)	1.60	3, 4, 1
50.668(4)	1.80020(14)	7.43	6, 2, 1
51.04(2)	1.7879(7)	0.47	3, 1, 3
51.685(6)	1.76714(18)	3.75	5, 2, 2
51.899(6)	1.7604(2)	3.04	2, 2, 3
52.286(6)	1.74822(17)	2.74	0, 4, 2
53.902(12)	1.6996(3)	4.03	4, 4, 1
54.101(4)	1.69379(12)	9.57	7, 1, 1
54.270(6)	1.68891(16)	10.44	2, 4, 2

Таблица А10. Данные порошковой рентгенографии эвхроита (**Euc**) и оливенита (**Oli**) из месторождения Бутрахта, Хакасия, Россия; для идентификации рефлексов использовались карточки базы данных ICDD # 01-089-2694 и 01-072-0581, соответственно

2-theta	*d*, Å	I/I_0	Фаза *(h, k, l)*
12.055(4)	7.336(2)	100.00	Euc (1, 1, 0)
14.762(5)	5.996(2)	1.16	Oli (1, 1, 0)
16.8109(19)	5.2695(6)	52.52	Euc (0, 2, 0)
17.489(5)	5.0667(14)	28.91	Euc (2, 0, 0)
18.22(3)	4.866(8)	0.90	Euc (1, 2, 0), Oli (1, 0, 1)
19.435(10)	4.563(2)	5.69	Euc (2, 1, 0)
20.98(4)	4.231(7)	0.68	Oli (2, 0, 0)
22.760(6)	3.9039(10)	1.50	Euc (2, 0, 1)
23.899(2)	3.7203(3)	30.01	Euc (1, 2, 1), Oli (1, 2, 0)
24.335(3)	3.6546(5)	6.07	Euc (2, 1, 1)
24.47(8)	3.635(11)	3.21	Euc (0, 2, 1), Oli (0, 2, 0)
26.829(15)	3.3202(18)	3.39	Euc (1, 3, 0)
27.782(11)	3.2085(13)	3.45	Euc (3, 1, 0), Oli (2, 1, 1)
28.454(5)	3.1342(5)	4.67	Euc (2, 2, 1)
29.107(4)	3.0654(4)	8.29	Euc (0, 3, 1)
29.91(2)	2.985(2)	1.15	Oli (2, 2, 0)
30.286(4)	2.9487(4)	11.26	Euc (0, 1, 2)
30.442(9)	2.9339(8)	4.13	Euc (3, 0, 1)
30.45(2)	2.9330(19)	3.75	Euc (1, 3, 1)
30.989(18)	2.8834(16)	1.69	Euc (2, 3, 0)
31.4868(18)	2.83892(16)	28.38	Euc (3, 1, 1)
31.664(2)	2.82347(19)	8.84	Euc (1, 1, 2)
33.828(5)	2.6476(4)	11.87	Euc (0, 2, 2)
34.024(5)	2.6328(4)	12.92	Euc (0, 4, 0)
34.232(6)	2.6173(5)	7.11	Euc (2, 3, 1), Oli (1, 3, 0)
34.61(3)	2.590(2)	2.68	Euc (4, 1, 0), Oli (3, 1, 0)
34.883(5)	2.5699(3)	6.30	Euc (1, 4, 0)
35.029(3)	2.5595(2)	7.15	Euc (1, 2, 2)
35.223(3)	2.5459(2)	9.76	Euc (2, 1, 2)
38.247(4)	2.3513(2)	3.63	Euc (2, 4, 0)
38.387(5)	2.3430(3)	3.12	Euc (2, 2, 2)
38.565(4)	2.3326(2)	4.60	Euc (4, 0, 1), Oli (1, 2, 2)
39.025(14)	2.3061(8)	0.60	Euc (0, 3, 2)
39.611(3)	2.27338(19)	4.52	Euc (4, 1, 1)
39.941(3)	2.25533(16)	3.32	Euc (1, 3, 2)
40.766(3)	2.21161(17)	4.81	Euc (3, 1, 2)
41.384(9)	2.1800(4)	0.68	Euc (2, 4, 1)
42.397(13)	2.1302(6)	1.14	Euc (4, 2, 1)
43.103(15)	2.0970(7)	1.13	Euc (2, 3, 2), Oli (4, 1, 0)
43.519(11)	2.0779(5)	1.23	Euc (3, 2, 2)
43.895(5)	2.0609(2)	4.37	Euc (1, 5, 0), Oli (0, 4, 0)
44.214(8)	2.0468(3)	1.56	Euc (4, 3, 0)
46.219(6)	1.9625(2)	2.52	Euc (1, 1, 3)
46.368(7)	1.9566(3)	2.51	Euc (1, 4, 2)
46.668(5)	1.9447(2)	3.79	Euc (4, 0, 2), Oli (1, 0, 3)
47.509(6)	1.9122(2)	1.72	Euc (4, 1, 2)
47.799(6)	1.9013(2)	1.99	Euc (0, 2, 3), Oli (1, 4, 1)

48.075(7)	1.8910(3)	1.22	Euc (2, 0, 3), Oli (3, 3, 1)
48.77(9)	1.866(3)	0.59	Euc (1, 2, 3)
48.885(11)	1.8616(4)	1.85	Euc (2, 1, 3), Oli (2, 4, 0)
49.08(3)	1.8545(9)	0.84	Euc (2, 4, 2), Oli (3, 2, 2)
51.251(9)	1.7810(3)	1.37	Euc (2, 2, 3), Oli (2, 4, 1)
52.315(19)	1.7473(6)	0.97	Euc (5, 3, 0)
53.191(9)	1.7206(3)	1.31	Euc (3, 1, 3), Oli (4, 1, 2)
53.461(4)	1.71251(12)	3.16	Euc (3, 5, 1)
54.6(3)	1.678(8)	0.64	Euc (4, 3, 2), Oli (5, 1, 0)
55.197(4)	1.66269(12)	3.75	Euc (6, 1, 0), Oli (5, 0, 1)
57.77(4)	1.5947(11)	1.64	Euc (6, 2, 0), Oli (1, 5, 0)

Таблица А11. Данные порошковой рентгенографии корнубита из месторождения Тарор, Зеравшанский хребет, Таджикистан; для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 00-041-1460

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
19.169(6)	5.3723(17)	25.20	1, 0, 0
21.27(4)	4.847(10)	15.24	1, -1, 0
21.852(4)	4.7193(9)	87.30	0, 1, -1
22.769(15)	4.532(3)	15.73	1, -1, -1
28.70(2)	3.609(3)	16.13	1, 1, -1
29.764(7)	3.4828(8)	55.91	1, -1, 1
31.225(14)	3.3236(15)	9.90	1, 0, -2
33.845(12)	3.0731(10)	14.12	0, 0, 2
35.25(2)	2.9544(18)	14.08	0, 1, -2
36.253(15)	2.8751(11)	10.08	1, 1, -2
38.959(4)	2.6824(3)	78.04	1, -2, 1
40.999(3)	2.55429(19)	100.00	0, 1, 2
42.125(6)	2.4890(3)	54.07	0, 2, 1
45.804(11)	2.2986(5)	39.97	1, 0, 2
50.782(8)	2.0861(3)	25.39	2, 0, -3
54.101(9)	1.9669(3)	21.72	1, 1, 2
55.516(11)	1.9206(3)	7.08	2, -3, 0
58.886(19)	1.8197(5)	5.94	0, 1, 3
61.808(7)	1.74163(17)	24.94	2, -2, 2
68.672(15)	1.5859(3)	23.02	2, -1, -4
69.702(10)	1.56533(19)	20.61	0, 3, -3
71.807(5)	1.52536(10)	63.84	4, -1, -2
73.665(5)	1.49214(9)	39.13	3, -1, -4
80.745(16)	1.3809(2)	11.48	1, -2, -4
84.012(18)	1.3367(2)	5.12	2, -3, 3
86.716(11)	1.30288(13)	18.15	0, 3, 3
89.07(4)	1.2754(4)	2.06	0, 2, 4
94.28(2)	1.2202(2)	1.86	4, -4, -2
96.70(2)	1.1971(2)	2.94	2, -1, 4
100.76(2)	1.16126(19)	3.69	0, 1, 5
102.297(15)	1.14860(12)	5.85	4, -2, 2
105.64(3)	1.1227(2)	1.85	2, 0, -6
108.51(2)	1.10209(17)	1.53	4, -5, -1
118.015(9)	1.04347(5)	6.70	4, 0, -6
119.65(12)	1.0347(7)	2.61	4, 3, -3
125.063(2)	1.008154(10)	4.89	4, 2, 1

Таблица А12. Данные порошковой рентгенографии корнваллита из графства Корнуолл, Великобритания; для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 00-039-1357

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.25(6)	7.21(3)	27.01	2, 0, 0
18.824(8)	5.470(2)	8.80	1, 1, 0
21.453(16)	4.806(4)	37.11	2, 1, 0
22.400(9)	4.6052(17)	49.67	0, 0, 1
29.221(2)	3.5461(3)	72.77	1, 1, -1
32.273(3)	3.2184(2)	100.00	4, 0, -1
33.4597(15)	3.10742(13)	94.93	4, 0, 1
34.4273(8)	3.02262(7)	64.81	3, 1, 1
34.932(3)	2.9803(3)	10.20	5, 1, 0
36.113(10)	2.8859(8)	17.22	0, 2, 0
38.136(11)	2.7381(8)	22.96	2, 2, 0
39.57(17)	2.643(11)	4.90	4, 1, -1
40.47(3)	2.5865(16)	15.75	6, 1, 0
41.30(5)	2.536(3)	27.08	5, 1, -1
42.429(7)	2.4720(4)	61.31	6, 0, -1
43.501(6)	2.4139(3)	61.18	1, 2, 1
44.898(9)	2.3425(4)	26.67	2, 2, 1
46.089(12)	2.2851(6)	16.93	0, 0, 2
47.41(7)	2.225(3)	5.40	5, 2, 0
48.580(13)	2.1745(6)	8.75	8, 0, 0
49.52(6)	2.136(2)	1.65	4, 2, -1
50.050(15)	2.1146(6)	6.62	4, 2, 1
51.31(3)	2.0661(10)	3.73	2, 1, 2
53.17(11)	1.999(4)	2.46	6, 2, 0
56.8360(13)	1.87960(4)	9.37	2, 3, 0
58.368(6)	1.83445(17)	7.47	3, 3, 0
59.651(6)	1.79851(16)	10.15	5, 1, 2
60.589(4)	1.77323(12)	20.80	1, 3, -1
61.234(16)	1.7563(4)	7.41	7, 2, -1
62.195(8)	1.73186(19)	9.74	10, 0, 0
63.65(7)	1.6963(17)	2.28	3, 3, -1
64.188(10)	1.6836(2)	5.96	5, 3, 0
65.725(7)	1.64846(16)	25.62	4, 2, 2
67.306(10)	1.6142(2)	6.57	8, 2, 1
68.119(9)	1.59718(18)	5.83	7, 1, 2
68.832(6)	1.58264(13)	11.78	5, 2, 2
70.208(6)	1.55548(11)	11.66	8, 0, 2
71.924(11)	1.5232(2)	8.70	6, 3, -1
72.96(3)	1.5044(5)	3.08	9, 2, 1
75.452(14)	1.4619(2)	6.19	4, 0, -3
76.005(17)	1.4528(3)	4.33	9, 1, -2
76.963(11)	1.43751(17)	6.21	1, 4, 0
77.609(13)	1.4274(2)	6.62	2, 4, 0
79.05(2)	1.4055(3)	3.43	3, 4, 0
79.51(2)	1.3987(3)	3.15	12, 0, -1
81.468(7)	1.37077(10)	5.57	12, 0, 1

Таблица А13. Данные порошковой рентгенографии клиноклаза из графства Корнуолл, Великобритания; для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-072-1659

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.334(6)	7.170(3)	11.42	1, 0, 0
16.844(7)	6.108(2)	9.11	0, 0, 2
22.192(4)	4.6478(9)	6.93	1, 1, -1
23.32(3)	4.425(5)	1.00	0, 1, 2
23.9464(13)	4.3118(2)	51.35	1, 0, 2
26.01(2)	3.975(3)	5.99	1, 1, -2
28.8953(9)	3.58523(11)	100.00	2, 0, 0
33.159(4)	3.1348(4)	23.03	2, 1, 0
34.032(10)	3.0566(9)	5.84	0, 0, 4
34.729(7)	2.9972(6)	6.40	1, 0, -4
35.16(2)	2.961(2)	3.48	2, 1, -2
35.843(4)	2.9070(3)	15.37	1, 2, -1
36.982(2)	2.82035(17)	11.31	1, 2, 1
37.779(5)	2.7630(3)	3.22	0, 1, 4
38.400(8)	2.7199(5)	2.35	1, 2, -2
39.307(3)	2.6596(2)	6.28	2, 1, -3
41.315(5)	2.5355(3)	7.73	2, 0, -4
42.4932(18)	2.46839(10)	11.83	1, 2, -3
43.843(12)	2.3960(6)	1.01	2, 2, 0
44.507(4)	2.36202(19)	2.63	2, 1, -4
45.499(4)	2.31312(17)	8.91	2, 2, -2
46.433(9)	2.2691(4)	1.93	3, 1, -1
47.028(6)	2.2420(3)	4.97	3, 1, 0
49.231(7)	2.1475(3)	5.26	2, 0, 4
50.2544(14)	2.10655(6)	10.49	3, 0, 2
50.762(6)	2.0869(2)	0.99	1, 1, 5
51.7110(19)	2.05112(7)	11.02	1, 3, 0
52.592(2)	2.01915(9)	3.22	1, 3, 1
54.425(10)	1.9561(3)	1.86	1, 1, -6
55.13(4)	1.9331(14)	0.61	0, 1, 6
55.793(4)	1.91183(13)	2.05	2, 0, -6
56.791(12)	1.8810(3)	0.48	1, 0, 6
58.079(12)	1.8428(3)	1.40	3, 2, 1
58.95(4)	1.8179(11)	0.28	1, 2, 5
59.340(3)	1.80706(9)	5.77	1, 1, 6
60.879(13)	1.7656(3)	0.08	3, 2, 2
61.900(5)	1.73929(13)	2.48	2, 3, -3
62.3(2)	1.729(5)	0.31	3, 2, -4
63.979(3)	1.68850(8)	2.74	3, 0, -6
64.595(10)	1.6741(2)	0.46	1, 3, 4
65.384(7)	1.65610(15)	1.12	2, 0, 6
66.067(3)	1.64090(6)	4.56	4, 0, 2
66.606(5)	1.62913(11)	1.97	2, 1, -7
67.1927(18)	1.61655(4)	8.55	4, 1, -4
67.841(9)	1.60292(19)	1.15	3, 3, -1
68.739(3)	1.58452(6)	2.51	3, 3, -2
69.732(4)	1.56475(7)	2.37	1, 4, -1
70.536(2)	1.54919(4)	6.09	1, 0, -8

Таблица А14. Данные порошковой рентгенографии корнетита из месторождения Бвана-М`Кубва, Замбия; для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-079-1836

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
18.83(3)	5.467(9)	21.54	1, 1, 1
20.332(7)	5.0681(18)	99.10	2, 1, 0
22.744(12)	4.537(2)	36.77	1, 2, 1
24.011(4)	4.3004(7)	98.77	2, 2, 0
25.87(4)	3.996(6)	52.30	2, 1, 1
28.151(4)	3.6780(5)	79.90	1, 3, 1
29.178(5)	3.5513(6)	26.92	2, 3, 0
32.732(5)	3.1745(5)	67.57	2, 3, 1
33.051(3)	3.1447(3)	29.19	0, 4, 1
34.228(4)	3.0397(4)	66.40	1, 2, 2
35.264(5)	2.9531(4)	43.64	2, 0, 2
35.832(5)	2.9078(4)	19.00	2, 1, 2
38.155(5)	2.7367(4)	36.46	1, 3, 2
41.181(4)	2.5435(2)	42.93	1, 5, 1
41.337(3)	2.53429(15)	76.14	3, 0, 2
41.976(4)	2.4974(2)	54.58	2, 3, 2
43.084(3)	2.43613(14)	31.71	1, 4, 2
43.9945(14)	2.38812(7)	100.00	3, 2, 2
44.6939(17)	2.35262(9)	48.27	4, 3, 0
46.339(5)	2.2735(3)	0.91	2, 4, 2
47.3218(9)	2.22888(4)	10.15	0, 2, 3
48.384(11)	2.1828(5)	2.38	1, 6, 1
49.135(3)	2.15145(12)	35.43	1, 5, 2
51.115(4)	2.07339(14)	33.98	1, 3, 3
51.481(6)	2.0597(2)	25.73	4, 2, 2
54.248(5)	1.96199(17)	27.31	2, 3, 3
55.206(8)	1.9305(2)	7.43	1, 4, 3
56.124(7)	1.9015(2)	8.67	3, 2, 3
56.658(4)	1.88500(14)	10.80	4, 5, 1
58.115(3)	1.84171(8)	3.56	2, 6, 2
58.7349(9)	1.82399(3)	11.74	3, 3, 3
60.0938(10)	1.78647(3)	8.88	1, 5, 3
60.6362(7)	1.771988(18)	13.29	0, 0, 4
61.353(3)	1.75327(8)	2.67	0, 8, 0
61.9388(6)	1.738311(16)	13.71	6, 1, 1
62.5007(4)	1.724245(9)	27.06	1, 7, 2
63.5144(11)	1.69953(3)	7.76	6, 2, 1
63.986(2)	1.68831(6)	3.16	6, 3, 0
64.5760(9)	1.67455(2)	9.94	2, 8, 0
66.083(4)	1.64055(10)	9.92	1, 6, 3
67.1630(10)	1.61718(2)	8.87	3, 5, 3
68.567(3)	1.58801(6)	11.44	5, 1, 3
69.1591(6)	1.576074(11)	58.03	4, 7, 1
69.936(2)	1.56075(5)	9.98	5, 2, 3
70.706(3)	1.54595(5)	8.75	5, 5, 2
72.661(4)	1.50986(6)	34.46	1, 7, 3
73.938(10)	1.48741(17)	4.38	4, 0, 4
74.488(6)	1.47800(11)	13.69	4, 1, 4

Таблица А15. Данные порошковой рентгенографии синтетического аналога поповита, полученного в результате прокаливания корнубита при температуре 650 °C; для идентификации рефлексов использовалась карточка базы данных ICDD # 01-084-8666

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
21.47(2)	4.802(5)	8.29	0, 1, -1
25.58(7)	4.041(11)	18.06	1, 0, -1
27.824(5)	3.7204(6)	62.92	1, 1, 0
29.812(3)	3.4773(3)	64.05	1, 1, -1
30.505(4)	3.4001(4)	21.54	1, -1, -1
35.033(3)	2.9719(2)	100.00	0, 1, -2
35.520(3)	2.9325(2)	95.07	1, 1, 1
37.427(4)	2.7880(3)	20.92	1, 0, -2
37.8474(19)	2.75818(14)	69.93	1, -2, 0
39.549(4)	2.6440(3)	18.24	1, 1, -2
40.001(13)	2.6153(8)	6.79	1, -2, 1
40.898(3)	2.5603(2)	21.34	0, 1, 2
41.741(3)	2.51083(16)	56.06	1, 2, -1
42.568(2)	2.46425(12)	59.47	2, 0, -1
43.151(3)	2.43249(18)	33.89	1, -1, -2
43.772(12)	2.3996(6)	7.32	0, 2, -2
45.35(5)	2.320(2)	5.50	2, -1, -1
46.952(4)	2.2454(2)	17.85	2, 1, 0
48.521(7)	2.1770(3)	6.64	1, 2, -2
51.997(11)	2.0406(4)	9.98	0, 1, -3
53.101(9)	2.0012(3)	6.84	2, 1, 1
53.991(10)	1.9706(3)	12.27	2, -2, 1
54.621(19)	1.9496(6)	5.02	2, -1, -2
57.529(9)	1.8589(3)	14.92	2, -1, 2
58.55(2)	1.8291(7)	9.50	0, 1, 3
60.91(3)	1.7647(7)	4.40	1, -3, 2
62.318(14)	1.7288(4)	3.21	2, -2, 2
64.03(2)	1.6872(5)	7.73	2, 0, -3
65.420(11)	1.6553(2)	4.40	3, -1, -1
67.67(2)	1.6065(4)	7.95	2, -1, -3
68.252(14)	1.5944(3)	15.79	2, -3, -1
69.419(13)	1.5709(3)	13.68	3, 0, 1
71.298(10)	1.53479(19)	21.04	2, 3, -1
72.319(8)	1.51602(14)	11.18	2, -3, 2
76.65(2)	1.4424(4)	6.50	1, 4, -1
77.988(14)	1.4216(2)	4.52	0, 4, 1
79.177(19)	1.4036(3)	6.73	3, 0, 2
80.765(17)	1.3806(2)	2.94	3, -3, 0
83.006(15)	1.3499(2)	7.40	0, 3, -4
87.951(16)	1.28826(18)	1.84	3, 2, -3
88.65(3)	1.2802(3)	2.49	1, -4, -2
90.76(3)	1.2567(4)	2.60	2, -3, -3
91.27(6)	1.2512(6)	0.80	2, 4, 0
93.1375(15)	1.231755(15)	2.38	3, 3, 0
93.87(6)	1.2243(6)	1.00	3, 3, -2
94.44(3)	1.2187(3)	1.46	2, -2, -4
96.04(3)	1.2033(3)	1.01	4, -2, -1
100.325(16)	1.16492(13)	3.00	2, -3, 4

Таблица А16. Данные порошковой рентгенографии соединения $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и синтетического аналога тенорита (**Tnr**), полученных в результате прокаливания корнетита при температуре 650 °C; для идентификации соединения $Cu_5O_2(PO_4)_2$ и сравнения с основными рефлексами антиповита $Cu_5O_2(PO_4)_2$, использовались карточки базы данных ICDD # 01-070-0569 и данные (Siidra et al., 2022), соответственно; для идентификации рефлексов тенорита использовалась карточка ICDD # 00-041-0254. Полужирным шрифтом выделены наиболее интенсивные отражения

Данное исследование				Антиповит (Siidra et al., 2022)	
2-theta	*d*, Å	I/I_0	Фаза *(h, k, l)*	*d*, Å	I/I_0
13.619(14)	**7.544(8)**	**59.42**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,0)**		
23.501(9)	**4.3924(16)**	**36.95**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,1,0)**		
26.493(5)	**3.9038(7)**	**81.89**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,1,-1)**	**3.902**	**(31)**
27.29(5)	3.792(6)	21.74	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,1)		
28.516(7)	3.6319(9)	20.61	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-1,1)	**3.667**	**(34)**
34.225(2)	**3.03994(19)**	**100.00**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,0,1)**	**3.095**	**(100)**
35.046(3)	**2.9709(2)**	**58.22**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,1,-1)**	**2.974**	**(52)**
36.11(7)	2.886(5)	2.82	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,1,1)		
37.50(6)	2.783(4)	5.78	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-1,0), Tnr (1,1,0)		
38.153(7)	2.7369(5)	14.49	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-1,1)		
39.841(2)	**2.62535(13)**	**68.45**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-1,-1)**	**2.653**	**(87)**
40.5764(15)	**2.57972(9)**	**74.10**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,1,-2)**	**2.610**	**(34)**
41.6296(15)	**2.51725(9)**	**59.85**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,0,0), Tnr (0,0,2)**	**2.540**	**(21)**
42.821(6)	2.4503(3)	26.26	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,1,1)		
43.242(6)	2.4276(3)	21.54	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,2,0)		
44.212(3)	2.37694(13)	25.61	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,1,0)	**2.380**	**(16)**
45.228(2)	**2.32628(10)**	**39.25**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,2), Tnr (1,1,1)**		
46.225(4)	2.27874(18)	22.29	$Cu_5O_2(PO_4)_2$(2,2,-1)		
48.151(9)	2.1927(4)	28.87	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-1,-1)		
50.020(16)	2.1158(6)	8.74	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,2,-2)		
51.909(9)	2.0438(3)	7.10	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-2,2)		
53.443(3)	1.98931(11)	4.41	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,0,-2)		
55.861(5)	1.90968(16)	11.06	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,2,1)		
56.836(9)	1.8796(3)	8.36	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,1,2), Tnr (2,0,-2)		
58.881(11)	1.8199(3)	3.87	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-2,2)		
59.520(9)	1.8021(2)	6.61	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-1,-1)		
60.350(6)	1.77960(17)	14.36	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-1,2)		
60.915(13)	1.7647(4)	2.85	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,1,2)		
62.3132(15)	1.72891(4)	4.02	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,1,-3)		
62.94(2)	1.7134(5)	4.42	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,2,-2), Tnr (0,2,0)		
64.381(10)	1.6791(2)	7.70	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-1,3)		
66.091(6)	1.64036(12)	6.32	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-2,0)		
67.6406(9)	1.607109(18)	9.90	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-2,3)		
68.180(10)	1.5959(2)	7.83	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,3,-2)		
69.105(12)	1.5771(2)	3.79	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-2,2), Tnr (2,0,2)		
70.170(8)	1.55622(15)	5.01	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,-3)		
72.812(2)	1.50715(4)	11.72	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (4,-1,-1),Tnr(1,1,-3)		
75.541(15)	1.4604(2)	8.85	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,2,2)		
76.36(2)	1.4471(4)	6.08	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (4,0,-2)		
77.873(9)	1.42333(14)	13.55	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-1,3), Tnr (0,2,2)		

Приложение Б

Таблица Б1. Параметры элементарной ячейки линдгренита, рассчитанные в интервале температур от 25 до 300 °C

T, ˚C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, ˚	*V*, Å^3
25	5.4004(2)	14.0350(5)	5.6178(2)	98.504(3)	421.12(3)
50	5.4019(2)	14.0357(4)	5.6201(2)	98.478(3)	421.46(3)
75	5.4031(2)	14.0354(5)	5.6220(2)	98.449(3)	421.72(3)
100	5.4052(2)	14.0370(5)	5.6248(2)	98.424(3)	422.17(3)
125	5.4070(2)	14.0377(5)	5.6271(2)	98.393(3)	422.54(3)
150	5.4087(2)	14.0378(5)	5.6291(2)	98.366(3)	422.85(3)
175	5.4109(2)	14.0390(5)	5.6316(2)	98.341(3)	423.27(3)
200	5.4127(2)	14.0407(5)	5.6343(2)	98.315(3)	423.69(3)
225	5.4145(2)	14.0420(5)	5.6371(2)	98.288(3)	424.12(3)
250	5.4161(2)	14.0426(5)	5.6392(2)	98.264(3)	424.44(3)
275	5.4188(2)	14.0457(4)	5.6423(2)	98.243(3)	425.01(3)
300	5.4207(2)	14.0475(5)	5.6449(2)	98.219(3)	425.42(3)
325	5.4222(2)	14.0484(5)	5.6470(2)	98.199(3)	425.75(3)

Таблица Б2. Параметры элементарной ячейки ссеничита, рассчитанные в интервале температур от 25 до 300 °C

T, ˚C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
25	12.5553(5)	8.5200(3)	6.0785(4)	650.17(5)
50	12.5539(5)	8.5290(3)	6.0778(4)	650.76(5)
75	12.5528(5)	8.5386(3)	6.0780(4)	651.47(5)
100	12.5509(5)	8.5484(3)	6.0783(4)	652.15(5)
125	12.5499(5)	8.5592(3)	6.0799(4)	653.08(5)
150	12.5472(5)	8.5693(3)	6.0807(4)	653.79(5)
175	12.5450(4)	8.5792(3)	6.0816(4)	654.53(5)
200	12.5429(4)	8.5899(3)	6.0833(4)	655.43(5)
225	12.5398(5)	8.6000(3)	6.0851(4)	656.22(5)
250	12.5385(5)	8.6114(3)	6.0864(4)	657.18(5)
275	12.5375(5)	8.6230(3)	6.0876(4)	658.13(5)
300	12.5363(5)	8.6345(3)	6.0892(4)	659.12(5)
325	12.5360(5)	8.6466(3)	6.0914(4)	660.26(5)
350	12.5356(5)	8.6572(4)	6.0932(4)	661.26(5)

Таблица Б3. Параметры элементарной ячейки купромолибдита, рассчитанные в интервале температур от 375 до 800 °C

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
375	7.7147(5)	14.6858(9)	6.8726(4)	778.64(8)
400	7.7160(3)	14.6890(5)	6.8732(2)	779.02(5)
425	7.7175(3)	14.6910(5)	6.8734(2)	779.29(5)
450	7.7203(3)	14.6956(5)	6.8749(2)	779.98(4)
475	7.7227(3)	14.6989(5)	6.8753(2)	780.44(4)
500	7.7250(2)	14.7014(4)	6.8759(2)	780.88(4)
525	7.7279(2)	14.7053(4)	6.8768(2)	781.49(4)
550	7.7299(2)	14.7074(4)	6.8774(2)	781.86(4)
575	7.7329(2)	14.7108(4)	6.8777(2)	782.39(4)
600	7.7362(3)	14.7147(4)	6.8788(2)	783.06(4)

625	7.7385(3)	14.7174(5)	6.8792(2)	783.48(5)
650	7.7416(3)	14.7197(5)	6.8799(2)	783.99(5)
675	7.7454(3)	14.7238(5)	6.8817(3)	784.81(5)
700	7.7474(4)	14.7256(6)	6.8831(3)	785.25(6)
725	7.7506(4)	14.7288(6)	6.8844(3)	785.91(6)
750	7.7530(4)	14.7307(6)	6.8848(3)	786.30(6)
775	7.7561(4)	14.7348(6)	6.8862(3)	786.99(7)
800	7.7605(4)	14.7400(6)	6.8884(3)	787.96(7)

Таблица Б4. Параметры элементарной ячейки соединения $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$, рассчитанные в интервалах температур от -100 до 180 (по результатам низкотемпературной терморентгенографии) и от 25 до 300 °C (по результатам высокотемпературной терморентгенографии)

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
Результаты низкотемпературной терморентгенографии				
-100	8.5886(3)	7.5802(4)	13.6758(5)	891.59(6)
-80	8.5897(3)	7.5806(4)	13.6766(5)	892.76(6)
-60	8.5921(3)	7.5816(4)	13.6772(5)	893.37(6)
-40	8.5944(3)	7.5814(4)	13.6788(5)	894.19(7)
-20	8.5994(3)	7.5841(4)	13.6840(5)	894.97(8)
0	8.6038(3)	7.5845(4)	13.6857(5)	894.88(6)
20	8.6088(3)	7.5856(4)	13.6883(5)	896.20(8)
40	8.6136(3)	7.5858(3)	13.6910(5)	897.18(8)
60	8.6187(3)	7.5863(3)	13.6944(5)	898.02(8)
80	8.6256(3)	7.5891(3)	13.6987(5)	898.61(6)
100	8.6312(3)	7.5887(4)	13.7024(5)	899.57(6)
120	8.6365(3)	7.5889(4)	13.7062(5)	899.45(8)
140	8.6416(3)	7.5899(4)	13.7110(5)	900.94(8)
160	8.6476(3)	7.5915(4)	13.7155(5)	902.01(8)
Результаты высокотемпературной терморентгенографии				
25	8.6140(4)	7.5831(9)	13.6930(7)	894.4(1)
50	8.6191(4)	7.5685(6)	13.6967(7)	893.5(1)
75	8.6247(5)	7.5699(6)	13.6994(8)	894.4(1)
100	8.6296(4)	7.5738(5)	13.6990(7)	895.35(9)
125	8.6346(4)	7.5770(5)	13.7032(7)	896.52(9)
150	8.6397(4)	7.5815(6)	13.7041(7)	897.65(9)
175	8.6441(4)	7.5841(6)	13.7082(7)	898.7(1)
200	8.6498(4)	7.5857(6)	13.7127(7)	899.8(1)
225	8.6531(4)	7.5862(7)	13.7133(7)	900.2(1)
250	8.6590(4)	7.5853(7)	13.7182(7)	901.0(1)
275	8.6697(4)	7.5903(6)	13.7299(7)	903.5(1)
300	8.6813(5)	7.5925(6)	13.7385(8)	905.5(1)

Таблица Б5. Параметры элементарной ячейки эвхроита (в т.ч. его частично дегидратированной модификации), рассчитанные в интервале температур от 20 до 120 °C

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
25	10.0598(3)	10.5050(2)	6.1113(2)	645,84(3)
40	10.0619(3)	10.4993(2)	6.1143(2)	645,94(3)
60	10.0588(3)	10.4683(3)	6.1221(2)	644,65(3)
80	10.0385(3)	10.4185(2)	6.1341(2)	641,54(3)
100	9.9649(3)	10.3724(3)	6.1561(2)	636,3(3)
120	9.8579(8)	10.3566(6)	6.1617(4)	629,07(8)

Таблица Б6. Параметры элементарной ячейки ламмерита, рассчитанные в интервале температур от 25 до 900 °C

T, °C	*a,* Å	*b,* Å	*c,* Å	*β,* °	*V,* Å^3
25	5.0852(3)	11.6321(3)	5.3991(3)	111.759(5)	296.61(3)
50	5.0861(3)	11.6329(3)	5.3995(3)	111.753(5)	296.72(3)
75	5.0869(3)	11.6330(3)	5.3995(3)	111.752(5)	296.77(3)
100	5.0874(3)	11.6332(3)	5.4000(3)	111.746(5)	296.84(3)
125	5.0896(3)	11.6356(3)	5.4017(3)	111.758(5)	297.10(3)
150	5.0910(3)	11.6375(3)	5.4032(3)	111.754(5)	297.32(3)
175	5.0917(3)	11.6383(3)	5.4033(3)	111.747(5)	297.40(3)
200	5.0940(3)	11.6405(3)	5.4052(3)	111.763(5)	297.67(3)
225	5.0950(3)	11.6415(3)	5.4056(3)	111.758(5)	297.79(3)
250	5.0959(3)	11.6437(3)	5.4066(3)	111.751(5)	297.96(3)
275	5.0977(3)	11.6453(3)	5.4078(3)	111.761(5)	298.15(3)
300	5.0991(3)	11.6469(3)	5.4087(3)	111.761(5)	298.33(3)
325	5.0997(3)	11.6486(3)	5.4099(3)	111.752(5)	298.49(3)
350	5.1015(3)	11.6502(3)	5.4108(3)	111.763(5)	298.66(3)
375	5.1025(3)	11.6522(3)	5.4113(3)	111.757(5)	298.81(3)
400	5.1053(3)	11.6556(3)	5.4136(3)	111.770(5)	299.16(3)
425	5.1058(3)	11.6571(3)	5.4144(3)	111.766(5)	299.28(3)
450	5.1066(3)	11.6586(3)	5.4149(3)	111.762(5)	299.41(3)
475	5.1087(3)	11.6613(3)	5.4168(3)	111.773(5)	299.68(3)
500	5.1093(3)	11.6632(3)	5.4171(3)	111.770(5)	299.79(3)
525	5.1120(3)	11.6668(3)	5.4193(3)	111.778(5)	300.14(3)
550	5.1135(3)	11.6688(3)	5.4209(3)	111.778(5)	300.37(3)
575	5.1145(3)	11.6710(3)	5.4216(3)	111.769(4)	300.54(3)
600	5.1160(3)	11.6735(3)	5.4229(3)	111.770(4)	300.76(3)
625	5.1174(3)	11.6763(3)	5.4238(3)	111.775(4)	300.96(3)
650	5.1190(3)	11.6786(3)	5.4248(3)	111.770(5)	301.18(3)
675	5.1202(3)	11.6807(3)	5.4257(3)	111.768(4)	301.36(3)
700	5.1218(3)	11.6843(3)	5.4274(3)	111.772(5)	301.63(3)
725	5.1239(3)	11.6870(3)	5.4287(3)	111.776(5)	301.89(3)
750	5.1252(3)	11.6895(3)	5.4296(3)	111.777(5)	302.07(3)
775	5.1261(3)	11.6926(3)	5.4308(3)	111.775(5)	302.28(3)
800	5.1288(3)	11.6968(3)	5.4331(3)	111.792(5)	302.65(3)
825	5.1294(3)	11.6993(3)	5.4338(3)	111.785(5)	302.80(3)
850	5.1307(3)	11.7025(3)	5.4349(3)	111.793(5)	303.00(3)
875	5.1326(4)	11.7052(3)	5.4362(3)	111.796(5)	303.25(3)
900	5.1332(4)	11.7087(3)	5.4375(4)	111.781(6)	303.48(3)

Таблица Б7. Параметры элементарной ячейки соединения $Cu_3(AsO_4)_2$-III, рассчитанные в интервале температур от 25 до 900 °C

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*α*, °	*β*, °	*γ*, °	*V*, Å^3
25	5.0521(4)	5.4192(4)	6.3562(3)	70.604(3)	86.533(5)	68.436(5)	152.28(2)
50	5.0536(4)	5.4198(4)	6.3568(3)	70.615(3)	86.559(5)	68.439(5)	152.36(2)
75	5.0547(4)	5.4213(4)	6.3576(3)	70.363(3)	86.575(5)	68.422(5)	152.45(2)
100	5.0563(4)	5.4223(4)	6.3581(3)	70.636(3)	86.596(5)	86.596(5)	152.53(2)
125	5.0567(4)	5.4229(4)	6.3585(3)	70.647(3)	86.618(5)	68.417(5)	152.58(2)
150	5.0582(4)	5.4245(4)	6.3595(3)	70.655(3)	86.637(5)	68.410(5)	152.71(2)
175	5.0601(4)	5.4257(4)	6.3602(3)	70.666(3)	86.661(5)	68.406(5)	152.80(2)
200	5.0616(4)	5.4266(4)	6.3611(3)	70.677(3)	86.678(5)	68.402(5)	152.90(2)
225	5.0630(4)	5.4278(4)	6.3618(3)	70.688(3)	86.702(5)	68.398(5)	152.99(2)
250	5.0644(4)	5.4291(4)	6.3626(3)	70.698(3)	86.721(5)	68.392(5)	152.08(2)
275	5.0649(5)	5.4295(4)	6.3629(3)	70.708(3)	86.744(5)	68.394(5)	153.13(2)
300	5.0665(4)	5.4302(4)	6.3636(3)	70.721(3)	86.766(5)	68.396(5)	153.23(2)
325	5.0682(4)	5.4316(4)	6.3642(3)	70.730(3)	86.785(5)	68.387(5)	153.33(2)
350	5.0695(4)	5.4324(4)	6.3655(3)	70.739(3)	86.806(5)	68.385(5)	153.42(2)
375	5.0716(5)	5.4336(4)	6.3663(3)	70.747(3)	86.823(5)	68.383(5)	153.54(2)
400	5.0734(5)	5.4349(4)	6.3673(3)	70.757(3)	86.842(5)	68.373(5)	153.65(2)
425	5.0744(5)	5.4352(4)	6.3679(3)	70.764(3)	86.861(5)	68.370(5)	153.70(2)
450	5.0764(5)	5.4363(4)	6.3691(3)	70.773(3)	86.882(5)	68.367(5)	153,82(2)
475	5.0779(5)	5.4377(4	6.3701(3)	70.780(3)	86.899(5)	68.360(6)	153.93(2
500	5.0792(5)	5.4378(4)	6.3708(3)	70.790(3)	86.920(5)	68.360(6)	153.99(2)
525	5.0810(5)	5.4392(4)	6.3718(3)	70.797(3)	86.937(5)	68.354(6)	154.10(2)
550	5.0827(5)	5.4405(4)	6.3728(3)	70.805(3)	86.956(5)	68.349(6)	154.22(2)
575	5.0840(5)	5.4411(4)	6.3734(3)	70.814(3)	86.975(5)	68.346(6)	154.29(2)
600	5.0857(5	5.4418(5)	6.3742(3)	70.823(3)	86.995(5)	68.343(6)	154.38(2)
625	5.0879(5)	5.4432(4	6.3755(3)	70.831(3)	87.015(5)	68.338(6)	154.52(2)
650	5.0897(5)	5.4436(5)	6.3763(3)	70.839(3)	87.041(5)	68.338(6)	154.60(2)
675	5.0912(5)	5.4444(5)	6.3772(4)	70.847(3)	87.056(5)	68.334(6)	154.70(2)
700	5.0934(5)	5.4459(5)	6.3786(3)	70.855(3)	87.079(5)	68.331(6)	154.84(2)
725	5.0949(5	5.4467(4)	6.3797(3)	70.861(3)	87.095(5)	68.327(6)	154.93(2)
750	5.0964(5)	5.4474(5)	6.3808(3)	70.870(3)	87.116(5)	68.328(6)	155.03(2)
775	5.0979(5	5.4483(5	6.3818(3	70.875(3)	87.127(5)	68.320(6)	155.12(2)
800	5.0996(5)	5.0996(5)	6.3830(3)	70.883(3)	87.147(5)	68.320(6)	155.23(2)
825	5.1014(5)	5.4503(5)	6.3845(3)	70.893(3)	87.167(5)	68.317(6)	155.35(2)
850	5.1028(5)	5.4511(5)	6.3854(3)	70.904(3)	87.185(5	68.310(6)	155.44(2)
875	5.1040(5)	5.4516(5)	6.3864(3)	70.916(3)	87.205(6)	68.312(6)	155.52(2)
900	5.1064(7)	5.4527(6)	6.3879(4)	70.922(4)	87.215(7)	68.297(8)	155.65(3)

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Sheveleva Rezeda Marsovna

CRYSTAL CHEMISTRY AND THERMAL TRANSFORMATION OF A SERIES OF COPPER MOLYBDATES, ARSENATES AND PHOSPHATES

Scientific specialty 1.6.4. Mineralogy, Crystallography.
Geochemistry, geochemical methods of mineral exploration

DISSERTATION
submitted for the degree of
candidate of geological and mineralogical sciences
Translation from Russian

Scientific supervisor:
Prof. Doctor of Geological and
Mineralogical Sciences,
A.A. Zolotarev

Saint-Petersburg
2023

Table of contents

Introduction **163**

Chapter 1. Literature review **170**

1.1. Crystal chemistry of copper compounds with molybdenum, arsenic and phosphorus 170

1.2. Industrial application of copper compounds, molybdates, arsenates and phosphates 177

1.3. Description of the kipushite-philipsburgite isomorphic series 178

1.4. Description of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite 179

1.5. Description of the polymorphic series of composition $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite 182

1.6. Description of the polymorphic modifications of composition $Cu_3(AsO_4)_2$: lammerite, paralammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III 184

1.7. Description of euchroite and its crystal structure 186

1.8. Description of the olivenite-libethenite isomorphic series 188

1.9. High-temperature behavior of olivenite, libethenite and bradaczekite 190

1.10. Crystal chemistry of trimolybdates 192

Chapter 2. Experimental part **193**

2.1. Hydrothermal synthesis 193

2.2. Research methodology 195

Chapter 3. Goldhillite, a new arsenate end-member of the goldhillite-philipsburgite-kipushite isomorphic series **198**

3.1. Mineralogical description and the results of the goldhillite investigation 198

3.2. Comparison of goldhillite with philipsburgite and kipushite 211

Chapter 4. High-temperature phase transformations of copper compounds with molybdenum, arsenic and phosphorus **215**

4.1. Transformation of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, and szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ into cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ 215

4.2. Thermal behavior of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ 220

4.3. The chain of transformations upon heating: euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O \rightarrow$ olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH) \rightarrow$ kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2 \rightarrow$ ericlaxmanite, $Cu_4O(AsO_4)_2$ 222

4.4. Stability of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III in the temperature range from 25 to 900 °C 226

4.5. Transformation of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, and the mixture of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ polymorphs: ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite 229

4.6. Experiments on heat treatment *ex situ*: cornubite and cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ and $Cu_5O_2(PO_4)_2$ 232
4.7. Comparison of crystal structures of copper phosphates, obtained by high-temperature experiments, with natural copper arsenates 235
4.8. The results of research on high-temperature phase transformations of copper arsenates, phosphates and molybdates 238
Chapter 5. The anisotropy of thermal expansion of copper molybdates, arsenates and phosphates 241
5.1. The anisotropy of thermal expansion of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ 241
5.2. The anisotropy of thermal expansion of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ 250
5.3. The anisotropy of thermal expansion of euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ 257
5.4. The anisotropy of thermal expansion of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III 266
5.5. The results of the research on anisotropy of thermal expansion of copper molybdates and arsenates 274
Conclusion 276
Reference list 278
Supplementary information A 294
Supplementary information B 310

Introduction

Relevance of the research topic

This work is devoted to the crystal chemical study of synthetic and natural copper arsenates, phosphates and molybdates, including the development of synthesis methods for obtaining analogues of minerals, characterization of high-temperature phase transformations, study of crystal structures, anisotropy and dynamics of thermal expansion/contraction of these compounds at elevated temperatures.

Research interest in copper compounds is related to both the unique properties of the electron shell of copper cations and the wide distribution, species and structural diversity of copper minerals in nature. From the point of view of materials science, copper minerals are most attractive due to their magnetic properties. In addition, copper compounds are widely used in metallurgy, electrical engineering, chemical industry, materials science and pharmaceuticals.

Thus, the development of schemes for the synthesis of analogues of copper minerals, on the one hand, is important for further analytical studies of this substance, and on the other hand, can be useful for application in various industries. Moreover, obtaining analogues of minerals under laboratory conditions allows reconstructing the conditions of mineral formation.

The establishment of new minerals are reflected in the systematics, classification and nomenclature of minerals. The study of crystal structures and isomorphism processes makes it possible to determine the principles of the entry and fixation of chemical elements in certain structural types, which is especially important for toxic elements, in particular, copper arsenates.

Temperature is one of the most important factors of the genesis and stability of copper minerals in conditions of pressures close to atmospheric: copper minerals containing hydroxyl groups and/or water molecules are characteristic for the oxidation zones of copper-polymetallic ores, and anhydrous oxygen copper minerals are common among high-temperature volcanic exhalations (Angus and Davis, 1976; Ndoro and Witika, 2017; Pekov et al., 2018a; Pekov et al., 2018b; Balassone et al., 2019). A laboratory study of copper arsenates, phosphates and molybdates in a wide temperature range makes it possible to trace the phase evolution of minerals during heating and specify the conditions for the formation and stability of individual mineral species. In addition, high-temperature studies make it possible to predict the possibility of detecting a number of mineral species, currently known only as inorganic compounds, among oxidative-type fumarole exhalations.

Divalent copper cations, the most stable and widespread, are a well-known example of cations exhibiting the Jan-Teller effect, due to the influence of which the symmetry of the coordination geometry of the ion decreases (Burns and Hawthorne, 1996a; Burns and Hawthorne, 1996). A decrease in the symmetry of the coordination geometry also affects the anisotropic character of thermal expansion of crystal structures with copper cations. Due to the close relationship of structural and magnetic features (Kugel' and Khomsky, 1982; Nagaev, 1997), the study of the nature of thermal anisotropy in the future

may be useful in the study of the magnetic properties of these compounds with copper. Besides, thermal deformations data can be useful for material design research due to the equivalence of thermal and chemical deformations related to cation size variations.

Thus, the relevance of this work is due to the demand in the field of geology and materials science for the results of the study of crystal chemical features, methods of obtaining, thermal transformation and anisotropy of thermal expansion of copper arsenates, phosphates and molybdates.

The aim of this work

The aim of this work was a detailed crystal chemical study of a number of synthetic and natural copper arsenates, phosphates, and molybdates in a wide range of temperatures. Including research on the structural features of minerals of the kipushite group minerals; study of high-temperature phase transformations of some compounds, as well as the nature of thermal expansion, followed by the identification of structural fragments that are most and least susceptible to deformation upon heating.

The research objectives:

To achieve the aim of the study, the following tasks were performed:

1. Study of crystal structure, chemical composition and Raman spectra of arsenate members of kipushite group minerals;
2. Hydrothermal synthesis of copper arsenates, phosphates and molybdates at 180-200 °C; including synthesis of the mineral analogues;
3. Identification of phase composition of obtained samples, their crystal-chemical characterization;
4. Investigation of phase transformation of a number of copper arsenates, phosphates and molybdates upon heat treatment *in situ* and *ex situ*;
5. Refinement of the unit-cell parameters of the samples under study in a wide temperature range, calculation of the thermal expansion coefficients (TEC), identification of relationship of thermal expansion anisotropy with the crystal structure features.

The objects of the study

Both natural and synthetic samples were used as materials for the study. All minerals were provided by the Fersman Mineralogical Museum (place of selection; № in the museum catalog): samples of goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Gold Hill, Utah, USA; № 88338), euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3H_2O$ (Butrakhta, Republic of Khakassia, Russia; № st7164), szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (Inca de Oro, Atacama Region, Chile; № 88100), cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Taror, Zarafshan Range, Tajikistan; № 87396), cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Cornwall, Great Britain; № st7168), clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ (Cornwall, Great Britain; № st7162) and cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ (Bwana M'Kubwa, Zambia; № 52460). In addition, samples of goldhillite and philipsburgite,

$Cu_5Zn[(As,P)O_4]_2(OH)_6 \cdot H_2O$, from old dumps around the Miedzianka (former Kupferberg, Sudety Mtns., Poland) were provided by prof. J. Ciesielczuk. The following objects for research were obtained by the synthetic method: analogues of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$, lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$, libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, a mixture of synthetic polymorphs of composition $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ – analogues of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite, and compounds $Cu_3(AsO_4)_2$-III and $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$.

Research methods

Some of the samples for the study were obtained by hydrothermal synthesis. Method of electron microprobe analysis was used to determine the chemical composition; the presence of hydroxyl groups or water molecules, as well as some groups (AsO_4- and PO_4-tetrahedra) for some samples were determined using IR and Raman spectroscopy. Phase analysis was performed by powder X-ray diffraction. Single crystal X-ray diffraction analysis (including at different temperatures) was used to refine the crystal structure, including studying anisotropy of thermal expansion and the dynamics of the crystal lattice with temperature changes. In addition, the study of the high-temperature behavior of the samples was carried out by *in situ* high-temperature powder X-ray diffraction (powder HTXRD), and simultaneous thermal analysis, including thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). To study the high-temperature transformation of samples, the quantity of which did not allow *in situ* powder HTXRD, the *ex situ* calcination method was used: the identification of phases before and after calcination was carried out by X-ray diffraction by the Gandolfi method. Hydrothermal synthesis and calcination of samples was carried out using a drying cabinet and a muffle furnace of the laboratory of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University, X-ray diffraction methods, including HTXRD, as well as IR spectroscopy and simultaneous thermal analysis were performed on the equipment of the Resource Center "X-ray diffraction research methods" of the St. Petersburg State University, Raman spectroscopy and electronic microanalysis was carried out in the Resource Center "Geomodel" of St. Petersburg State University.

Scientific novelty

The scientific results obtained in the course of the work are new and make a significant contribution to the development of crystal chemistry of copper compounds with tetrahedral anions. Thus, the study of the ordering of arsenic and phosphorus in the crystal structure of minerals of the philipsburgite – kipushite series, with the general formula $Cu_5Zn(TO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (T = As, P), led to a revision of the classification of these minerals: the redefinition of philipsburgite as an intermediate member of the series with the ratio of P:As ~ 1:1 and the ideal formula $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, and the establishment of a new arsenate member of the series – goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$. Wherein, the ordered distribution of P and As in symmetrically independent tetrahedral positions $T1$ and

*T*2 was defined for philipsburgite, as well as the selective substitution of P for only one arsenate position, *T*1, was specified for goldhillite.

During the study, data were obtained on the dynamics of the crystal lattice with an increase in temperature of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$, lindgrenite, szenicsite, cupromolybdite, euchroite, lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III. According to the data of powder HTXRD analysis, the unit-cell parameters at different temperatures, the approximation equations of the unit-cell parameters dependence on temperature, the thermal expansion coefficients (TEC, α_a, α_b, α_c, α_v) and the $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ratio characterizing the anisotropy of thermal expansion are calculated for each compound. It is shown that the anisotropy of thermal expansion of the crystal structures of lindgrenite, szenicsite, cupromolybdite, euchroite and lammerite is determined by the location of long (> 2 Å) and short (<2 Å) <Cu–O> bonds in the three-dimensional crystal structure, while the thermal anisotropy of $CuMo_3O_{10}·H_2O$ and partially dehydrated modification of euchroite is largely determined by hinge and angular deformations inside copper polyhedra and between them. For the crystal structure of partially dehydrated modification of euchroite, the transformation of copper atom coordination in the one of positions from octahedral to tetragonal-pyramidal as a result of dehydration was described.

According to the HTXRD data, the temperature ranges of stability of a number of copper arsenates, phosphates and molybdates were established; and the regularity of the high–temperature transformation of copper arsenates and molybdates with OH-groups into analogues of fumarolic minerals with additional oxygen anions was revealed. As a result of heating copper phosphates with OH-groups, a number of phosphate analogues of fumarolic arsenates were obtained, one of which, antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, was only recently found in nature among volcanic exhalations (Siidra et al., 2022).

Theoretical and practical significance of the work

The obtained results expand knowledge about the boundaries of temperature stability, as well as about phase transitions and the relationship of natural arsenates, phosphates and molybdates, which is important for understanding the processes of mineral genesis, technogenic transformation and synthesis of compounds of similar composition at elevated temperatures and the close to atmospheric pressure. The study of crystallization conditions and structural features of anhydrous copper phosphates, similar to fumarolic arsenates and not previously established as minerals, makes it possible to predict the possibility of finding their analogues in nature, in phosphorus-enriched and close to fumarolic environments. High-temperature studies make it possible to predict the possibility of using the studied compounds or structurally and chemically similar ones in conditions of elevated temperatures as an anti-corrosion coating, in electrical equipment or for other industrial purposes. The study of the dynamics of thermal expansion of the crystal structures of the studied compounds can be equivalent to changes in the crystal structure as a result of isomorphic substitution of the elements of these compounds. The study of

manifestations of isomorphism in minerals and the establishment of new minerals are important in mineralogy and geology in terms of classification of minerals and the correlation of geological settiongs with the conditions of genesis of minerals.

The results of the dissertation can be used in the lecture courses "High-temperature crystal chemistry", "Crystal chemistry". The results of the refinement of the crystal structures of philipsburgite, goldhillite, szenicsite, euchroite, lammerite and the $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ compound (symmetry, space group, unit-cell parameters, atomic coordinates) are included or will be included in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). The received materials have replenished the databases on mineralogy.

Thesis statements to be defended:

1. The new mineral goldhillite is an arsenate end-member of the isomorphic series goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$ – philipsburgite, $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6\cdot H_2O$ – kipushite, $(Cu,Zn)_5Zn(PO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$. In the structure of goldhillite and philipsburgite, P and As are ordered in different tetrahedral positions: P preferably inhabits the *T*1 position of the tetrahedral layer of the apophyllite topology (the B-type layer); while As tends to the *T*2, located in the octahedral "void " and connecting two adjacent copper-octahedral layers of the A-type.

2. Copper molybdates, arsenates and phosphates with hydroxyl groups, are transformed upon heating into analogues of minerals with additional oxygen anions characteristic of fumarolic high-temperature associations: (1) lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, and szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, into cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$; (2) olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH)$, into kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2$, followed by a transition to ericlaxmanite, $Cu_4O(AsO_4)_2$; (3) cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, and clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, into popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$; (4) cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ into antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, and (5) libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, as well as a mixture of polymorphic modifications of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (ludjibaite, pseudomalachite, and reichenbachite) into an antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, and phosphate analogue of ericlaxmanite, $Cu_4O(PO_4)_2$.

3. In the crystal structures of lindgrenite, szenicsite, cupromolybdite, euchroite, and lammerite, the anisotropy of thermal expansion is determined by the mutual arrangement of long (> 2 Å) and short (< 2 Å) <Cu–O> bonds due to the Jan-Teller effect. In the crystal structures $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$, and partially dehydrated modification of euchroite the anisotropy of thermal expansion is determined by changes in the interatomic angles of O–Cu–O inside the CuO_n polyhedron, as well as the interpolyhedral angles of Me–O–Cu (Me = As, Mo, Cu). At the same time, arsenate and molybdenum tetrahedra, as well as triple molybdenum chains, are relatively rigid structural units for all the listed compoinds.

Approbation of the study

Four articles have been published on the topic of the dissertation in refereed scientific journals from the list of the Higher Attestation Commission indexed in the international citation systems Web of

Science and Scopus, and also 12 conference proceedings have been published. The results of the work presented at the following conferences:

- International Scientific Conference "Fedorovskaya Session -2016", St. Petersburg, Russia, 2016;

- XXIII All-Russian Scientific Youth Conference "Ural Mineralogical School - 2017" dedicated to the 120th anniversary of the birth of Academician A.G. Betekhtin, Ekaterinburg, Russia, 2017;

- Jubilee Congress of the Russian Mineralogical Society "200 years of the RMO". Saint Petersburg, Russia, 2017;

- XVI Youth Scientific conference of the Student Scientific Society "Modern Research in Geology", Saint Petersburg, Russia, 2018;

- IX National Crystal Chemical Conference, Suzdal, Russia, 2018;

- 9th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy, Prague, Czech Republic, 2019;

- IV Conference and School for Young Scientists High-temperature X-ray Diffraction and X-ray Diffraction of Nanomaterials (HTXRD-4), St. Petersburg, Russia, 2020;

- XII International School of Earth Sciences named after Professor L.L. Perchuk (ISES-2020), Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia, 2020 (abstracts);

- Conference of Young Scientists "Modern problems of Geochemistry – 2021", Irkutsk, Russia, 2021;

- X National Crystal Chemical Conference, Elbrus region, Russia, 2021;

- XII International School of Earth Sciences named after Professor L.L. Perchuk (ISES-2022), Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia, 2022.

Structure of the work

The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion in the form of main results, a list of references and applications. The total volume of the work is 154 pages, including 52 figures, 28 tables in the main text, 23 tables in supplementary information and a bibliography of 191 titles. Chapter 1 presents a general literature mineralogical review of natural copper molybdates, arsenates, and phosphates, a brief description of their application in industry, data of the main objects of study, and an analysis of previously studied thermal deformations of copper arsenates (olivenite and bradaczekite) and phosphates (libethenite) of copper. Chapter 2 is devoted to a detailed description of hydrothermal synthesis and research methods used in the work. Chapter 3 provides a description and crystal-chemical characteristics of the new mineral goldhillite, as well as a comparative analysis of goldhillite, philipsburgite and kipushite. Chapter 4 discusses the stability and phase transformations of copper arsenates, phosphates, and molybdates associated with increasing temperature; as well as the main results on the identification of these samples. Chapter 5 is devoted to the results of studying the

anisotropy of thermal expansion of copper arsenates and molybdates; this chapter presents the coefficients of thermal expansion, approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters on temperature, and the analysis of connection of thermal anisotropy with the features of crystal structures of the compounds under study.

Acknowledgments

Dissertation research was carried out at the Department of Crystallography of the Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University under the supervision of Doctor of Geol.-Min. Sciences, Head of the Department of Crystallography Professor Andrey Anatolevich Zolotarev, to whom the author expresses his deep gratitude for the fruitful guidance, moral support, advice on any issues and comprehensive assistance in research and processing of results. The author also would like to express the sincere gratitude to the Head of Laboratory of Mineralogy of IVS FEB RAS, senior researcher, Elena Sergeevna Zhitova, for her invaluable contribution to the development of the author as a specialist, for many years of mentoring and assistance in interpreting the results. The author is grateful to Professor of the Department of Crystallography and Chairman of the FRC KSC RAS, Academician of the Russian Academy of Sciences Sergey Vladimirovich Krivovichev for valuable consultations throughout the entire period of work, involvement in work on minerals and synthetic copper compounds. The work on the approval of goldhillite and the redefinition of philipsburgite would have been impossible without the participation of foreign colleagues Ph.D. Anthony Kampf and Dr. Gerald Hester, as well as the co-authors of the corresponding publication. The author is grateful to Prof. J. Ciesielczuk for cooperation and providing a number of samples of goldhillite and philipsburgite. The author expresses special gratitude to Maria Georgievna Krzhizhanovskaya, Natalia Vladimirovna Platonova, Daria Valeryevna Spiridonova, Vladimir Vladimirovich Shilovskikh, Natalia Sergeevna Vlasenko, Vladimir Nikolaevich Bocharov and other employees of the RC SPBU "X-ray Diffraction Research Methods" and "Geomodel", as well as employees of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University for constant assistance both in experimental work and interpretation results. The author is deeply grateful to her husband, Shevelev Viktor Olegovich, mother, Ismagilova Madina Azatovna, sister, Savina Fanida Marsovna, friend and colleague, Ginga Victoria Alexandrovna, as well as other relatives and friends for their unconditional support and comprehensive assistance. At various stages of the work, financial support for research was carried out within the framework of the RSF № 14-17-00071, RFBR № 20-35-90007, as well as the grant of the President of the Russian Federation NSh-1462.2022.1.5. The samples of szenicsite, euchroite, goldhillite, cornubite, cornwallite, clinoclase and cornetite were provided by the Fersman Mineralogical Museum, the employees of which, in particular, Dmitry Ilyich Belakovsky, we thank for the cooperation.

Chapter 1

Literature review

1.1. Crystal chemistry of copper compounds with molybdenum, arsenic and phosphorus

Copper is one of the most common elements in nature. The copper content in the continental crust ranges from 26 to 28 ppm (Rudnick and Gao, 2003), while the copper content in the oceanic crust is up to 44 ppm (White and Klein, 2014). Copper is a transition metal, found both in its native form and in the form of oxides, hydroxides, sulfides, halides, carbonates, phosphates, arsenates, molybdates, etc. The wide variety and abundance of natural copper salts of arsenic acid with approximately similar average arsenic and molybdenum contents in the Earth's crust (1.7 ppm and 1.1 ppm, respectively), and a much higher phosphorus content (930 ppm), is probably due to the high concentration of arsenic in areas of active volcanism (up to 1 %), where modern mineral formation occurs (Vinogradov, 1962).

Y. Majzlan et al. (2023a) suggest that the enthalpies of mixing in metastable structures of secondary arsenates are low, as a result of which such minerals are able to absorb a variable amount of phosphate into their structure, and the separation of P-As is essentially geochemical in nature. At the same time, arsenic is a component of primary ores (for example, in arsenopyrite, enargite or tennantite), while phosphorus occurs mainly only as accessory apatite or monazite in host rocks. For this reason, the oxidation zones of ore deposits contain secondary arsenates more often than secondary phosphates (Majzlan et al., 2023a).

Thus, a variety of copper arsenates is especially widely represented in nature. According to the International Mineralogical Association (IMA), as of March 2023, there are more than 120 oxygen compounds with copper and arsenic, among which there are arsenites (freedite, trippkeite) (Dunn and Rouse, 1985; Vom Rath, 1880), and polymetallic compounds (minerals of the obradovicite group, etc.) (Kampf et al., 2012); and the vast majority are represented by arsenates. Among all these compounds, only six minerals with copper and arsenic as the main cations have been identified: polymorphic modifications of $Cu_3(AsO_4)_2$ lammerite and paralammerite (lammerite-β) (Starova et al., 2011; Keller et al., 1981), popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ (Pekov et al., 2015), trippkeite, $Cu^{2+}As^{3+}{}_2O_4$ (vom Rath, 1880), polymorphic modifications of $Cu_4O(AsO_4)_2$ ericlaxmanite and kozyrevskite (Pekov et al., 2014); and also 17 copper arsenates with OH groups and H_2O molecules and without additional cations and anions (Table 1). It is worth noting that the finds of all anhydrous copper arsenates, except trippkeite, are characteristic of fumaroles of the Second scoria Cone of the Northern Breakthrough of the Great Fissure Tolbachik eruption (NB GFTE) (Kamchatka Peninsula, Russia). An unnamed triclinic copper arsenate $Cu_3[(As,V)O_4]_2$), enriched with vanadium was also described among fumarolic minerals (Pekov et al., 2020c). Trippkeite occurs in copper ore deposits (Zemann, 1951). Copper arsenates with OH^- groups and H_2O molecules are common in the oxidation zones of copper ores enriched with arsenic.

The diversity of copper phosphates in the nature, unlike arsenates, is not so extensive. As of March 2023, according to the IMA, a total of 46 minerals containing copper and phosphorus with oxygen are known. Most minerals, in addition to copper, contain alkaline cations and/or other metals (Zn, Al, Mn, etc. The only six copper phosphates without additional anions and cations (except OH^- and O^{2-}) are known in the nature: cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ (Cesàro, 1912; Buttgenbach, 1916); libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$ (Cordsen, 1978); as well as polymorphic modifications of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ – ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite, (Piret and Deliens, 1988; Hausmann, 1813; Sieber et al., 1987), and antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Siidra et al., 2022). Among them, the minerals considering OH-groups are characteristic of polymetallic ore oxidation zones.

It is interesting to note that anhydrous copper minerals with phosphate groups – antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Siidra et al., 2022), karlditmarite $Cu_9O_4(PO_4)_2(SO_4)_2$ (Siidra et al., 2021a), milkovoite $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ (Siidra et al., 2021b), and paulgrothite $Cu_9Fe^{3+}O_4(PO_4)_4Cl_3$ (Siidra et al., 2021c) – were first established only in 2021-2022 by a group of researchers led by prof. O.I. Siidra among the fumarole exhalations of the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the GFTE, where also earlier prof. S.K. Filatov and co-authors described the findings of P-lammerite $Cu_3[(P,As)O_4]_2$ (Filatov et al., 1984).

The structure of milkovoite is characterized by the ordering of As and P according to different crystal chemical positions (Siidra et al., 2021), such a crystal chemical feature was previously described among copper minerals only for philipsburgite (Krivovichev et al., 2018) and epifanovite (Yakovenchuk et al., 2017).

According to the IMA data, a total of 14 minerals with copper and molybdenum have now been identified. Of these, three complex sulfides, one molybdate-sulfate vergasovaite, $Cu_3O(MoO_4)(SO_4)$ (Bykova et al., 1998), one molybdate-arsenate molybdofornacite, $CuPb_2(MoO_4)(AsO_4)(OH)$ (Medenbach et al., 1983), one molybdate with uranyl ion deloryite, $Cu_4(UO_2)Mo_2O_8(OH)_6$ (Sarp and Chiappero 1992) and three complex minerals of the heteropolymolybdate family with octahedral molybdenum coordination and the general formula $[M_2(H_2O)_nCu(H_2O)_6][Mo_8T_2Fe^{3+}{}_3O_{34}(OH)_3]$; where position *M* is occupied by Na (Na-Cu obradovicite, Na-Cu mendozavilite) and K (K-Cu and Na-Cu obradovicite), *T* corresponds to As in obradovicite and P in mendozavilite, and n varies from 15 (Na-Cu mendozavilite) to 17 (Na-Cu and K-Cu obradovicite) (Kampf et al., 2012). Copper molybdates without additional anions and cations (except OH^- and O^{2-}) are represented by only 5 minerals: huenite $Cu_4Mo_3O_{12}(OH)_2$ (Vignola et al., 2019), polymorphic modifications of $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ – markascherite and szenicsite (Yang et al., 2012; Francis et al., 1994), lindgrenite $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (Palache, 1935), cupromolybdite $Cu_2O(MoO_4)_2$ (Zelenski et al., 2012). Minerals with OH groups are characteristic of the oxidation zones of copper-molybdenum ores, while anhydrous cupromolybdite with an additional oxygen anion was first described among the exhalations of fumarole “Yadovitaya”

("Poisonous") of the Second scoria cone of the NB GFTE (Zelenski et al., 2012), as well as the isomorphic to it molybdenum-sulfate vergasovaite (Bykova et al., 1998).

It can be summarized that copper arsenates, phosphates and molybdates with OH groups and H_2O molecules are formed in oxidation zones of copper-polymetallic ores and are often found in association with each other, as well as with minerals such as malachite, azurite, chrysocolla, jarosite, chalcopyrite, sphalerite, quartz, muscovite, minerals of the mixite group, etc. (Jensen, 1993; Golley and Williams, 1995; Kokinos and Wise, 1993; Števko and Sejkora, 2011; Števko and Sejkora, 2016; Dunning and Cooper, 2005; Markl et al., 2019). At the same time, most of the anhydrous minerals listed above in the text – cupromolybdite, vergasovaite, milkovoite, karlditmarite, ericlaxmanite, kozyrevskite, popovite, antipovite, paralammerite – at the moment are endemic-minerals to fumaroles of the Second scoria cone of the NB GFTE. In association with these minerals, there are oxides, oxide-chlorides, oxosulfates, oxosulfate-chlorides, oxoarsenate-chlorides, oxovanadates and oxovanadate-chlorides Cu, Fe, K, Na, Mg: tenorite, klyuchevskite, kamchatkite, coparsite, ponomarevite, fedotovite, starovaite, yaroshevskite, puninite, alluadite group minerals, pseudolyonsite, etc. (Vergasova, Filatov, 2012; Pekov et al., 2020).

The study of mineralization of the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the GFTE turned out to be extremely important and productive for the systematics and crystal chemistry of copper minerals. The Second scoria cone was formed in 1975-1976 as a result of the Great Fissure Tolbachik eruption at its Northern Breakthrough. Currently, fumaroles of the oxidative type are active on the cone, creating unique conditions for mineralogy: high temperatures (from 50 - 150 to 900 - 1000 ° C) at low (~1 atm) pressure in combination with volcanic geochemistry rich in elemental composition. The main mineral-forming mechanism in such environments is gas transport reactions producing desublimation and gas metasomatosis (Pekov et al., 2020; Naboko, Glavatskikh, 1983; Menyailov et al., 1980). Due to the unique conditions of mineral formation, fumaroles of the NB GFTE are characterized by a wide variety of mineral species (currently, 348 mineral species have been described at the Tobachinsky volcanic complex, of which 226 are found on the Second scoria cone of the NB GFTE according to Mindat.org), and Tolbachik is one of the world record holders in terms of the number of new minerals (as of 2023, 142 new minerals have been discovered on Tolbachik, of which 108 have been discovered only in the fumaroles of the Second scoria cone of the NB GFTE according to the Mindat.org). An invaluable contribution to the development of ideas about fumarole mineralization was made by scientific groups led by professors S.I. Naboko, S.K. Filatov, I.V. Pekov and O.I. Siidra. The environments of oxidizing fumaroles are characterized by minerals with additional oxygen anions, or oxysalts (Vergasova and Filatov, 2012; Pekov et al., 2020), the study of which from the point of view of anion-centered crystal chemistry approach were proposed by Prof. S. V. Krivovichev and Prof. S. K. Filatov (Krivovichev and Filatov, 2001a; Krivovichev et al., 2013). Thus, most of the anhydrous

fumarolic arsenates and copper molybdates – cupromolybdite, vergasovaite, milkovoite, karlditmarite, ericlaxmanite, kozyrevskite, popovite, antipovite - also belong to oxysalts due to additional oxygen anions in the structure.

Most minerals and synthetic compounds of the group under consideration have a green or blue color, less often dark brown to black. The luster is glass to diamond, crystals from translucent to translucent in thin plates. Copper molybdates, arsenates and phosphates, as a rule, are brittle, the hardness on the Mohs scale ranges from 3 to 4,5; cleavage is mainly from medium to perfect.

Copper is the element of group I of period 4, while Cu^{2+} cations have an electronic configuration of d^9s^1 with one unpaired electron in the d-orbital of the second last energy level (M) of the element, as a result of which they are a striking example of the manifestation of the second-kind Jan-Teller effect (Jahn and Teller, 1937). It is due to the Jan-Teller effect that the coordination environment of the copper divalent cation is quite flexible and differs from the ideal octahedron, which may be the reason for the wide structural diversity of copper minerals and synthetic compounds (Burns and Hawthorne, 1995a; Burns and Hawthorne, 1996). Thus, the "classical" distorted copper octahedron is elongated along one direction, has 4 short (< 2 Å) equatorial and two long (> 2 Å) apical connections <Cu–O>. In addition, copper cations can be located surrounded by a flattened (2 short apical and 4 long equatorial bonds <Cu–O>) or elongated orthorhombic (2 short, 2 medium and 2 long bonds <Cu–O>) octahedron (Burns and Hawthorne, 1995a). In addition to octahedral, copper compounds are also found in square-pyramidal, square or trigonal-bipyramidal geometric coordinations.

Molybdenum, arsenic and phosphorus occupy tetrahedral positions in the crystal structure. At the same time, phosphorus and arsenic have a similar structure of the electron shell and, accordingly, common chemical properties, due to which arsenates and phosphates belong to the same class and often represent isomorphic arsenate-phosphate series. Pentavalent arsenic and phosphorus form anionic groups $(AsO_4)^{3-}$ and $(PO_4)^{3-}$. The molybdates belong to the class of "molybdates and tungstates (wolframates)", anionic complexes $(MoO_4)^{2-}$ are dominated in their structures. Nevertheless, all three classes of compounds under consideration — copper arsenates, phosphates, and molybdates — are often found under similar conditions: among oxidation zones of polymetallic deposits and Tolbachik volcanic exhalations; also, these anions are characterized by tetrahedral coordination.

The molybdates, arsenates and phosphates of copper represent a wide structural diversity (Table 1). The structural motif is mainly determined by the location of copper polyhedra relative to each other in the crystal lattice, and the connecting link is the molybdate, phosphate and arsenate tetrahedra. As an example of minerals with ribbon or point motifs of the structure, one can cite szenicsite $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (Burns, 1998), lindgrenite $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, (Hawthorne and Eby, 1985), euchroite $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ (Finney, 1966), olivenite $Cu_2(AsO_4)(OH)$ (Tarantino et al., 2017), lammerite $Cu_3(AsO_4)_2$ (Hawthorne, 1986), libethenite $Cu_2(PO_4)(OH)$ (Belik et al., 2011). Chains composed of

anion-centered OCu_4 tetrahedra can be distinguished in the structures of cupromolybdite $Cu_3O(MoO_4)_2$ (Zelenski et al, 2012) and popovite $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ (Pekov et al., 2015). Layered structure motifs are found in the following minerals: clinoclase $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ (Ghose et al., 1965), cornwallite $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Arlt and Armbruster, 1999), veszelyite $(Cu,Zn)_2Zn(PO_4)(OH)_3 \cdot 2H_2O$ (Ghose et al., 1974), kipushite $Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$) (Piret, 1985), polymorphs of reichenbachite, ludjibaite and pseudomalachite $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (Shoemaker et al, 1977; Piret and Deliens, 1988; Sieber et al., 1987), etc.

In general, the architecture of the crystal structures of copper arsenates, phosphates and molybdates is quite complex and diverse. For example, in the crystal structure of krupičkaite $Cu_6[AsO_3(OH)]_6 \cdot 8H_2O$, lindackerite $CuCu_4(AsO_4)_2(HAsO_4)_2 \cdot 9H_2O$ and geminite $Cu(AsO_3OH) \cdot H_2O$, chains of copper polyhedra are combined into layers using arsenic tetrahedra, and the layers are interconnected in a three-dimensional lattice due to a complex system of hydrogen bonds (Steciuk et al., 2021; Cooper and Hawthorne, 1995, Hybler et al., 2003). The system of hydrogen bonds also unites the copper-arsenate layers of babánekite, consisting of isolated copper polyhedra and AsO_4 tetrahedra connecting them. Copper-oxygen layers in the crystal structure of cornetite $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ are corrugated (Eby and Hawthorne, 1989), and in the crystal structure of markascherite $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ and rollandite $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$ layers of copper octahedra alternate with chains of copper octahedra connected via the edges (Yang et al, 2012; Sarp and Černý, 2000). In the structure of huenite, molybdenum is in octahedral coordination, forming $Mo_3O_{12}(OH)$ clusters, and copper polyhedra form horseshoe-shaped $Cu_4O_{16}(OH)$ clusters, as a result of which the mineral is described as an oxide-hydroxide of copper and molybdenum (Vignola et al., 2019).

Hydrated trimolybdates of transition metal form a group of compounds whose general formula can be written as $MeMo_3O_{10} \cdot nH_2O$, *Me* = Co, Ni, Zn and Cu, *n* can vary greatly and in known compounds is 1-9 (Tian et al., 2004; Surga and Hodorowicz, 1988). The main building block of the crystal structures of trimolybdates and their feature are chains $[\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]\infty$, consisting of MoO_6, octahedra connected via the edges.

Table 1. Copper arsenates, phosphates and molybdates without additional anions and cations, except O^{2-} anions, OH-groups and H_2O molecules. Abbreviations: *p*. – polymorphic, *d*. – dimorphic, *is*. – isostructural minerals.

Mineral	Formula	Symmetry, space group	The structural motif; *d*., *p*., *is*.	References
Arsenates				
Babanekite	$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Monoclinic, *B*2/*m*	Layered	Plášil et al., 2017
Geminite	$Cu(AsO_3OH) \cdot H_2O$	Triclinic, *C*-1	Layered	Cooper and Hawthorne, 1995
Gilmarite	$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	Triclinic, *P*-1	Layered, *d.* clinoclase	Sarp and Černý, 1999
Domerockite	$Cu_4(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_3 \cdot H_2O$	Triclinic, *P*-1	Chain	Elliott et al., 2013
Yvonite	$Cu(AsO_3OH) \cdot 2H_2O$	Triclinic, *P*-1	Layered	Sarp and Černý, 1998
Clinoclase	$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	Monoclinic, $P2_1/b$	Layered; *d.* gilmarite	Ghose et al., 1965
Kozyrevskite	$Cu_4O(AsO_4)_2$	Orthorhombic, *Pnma*	Ribbon, *d.* ericlaxmanite, *is.* milkovoite	Pekov et al., 2015
Cornubite	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	Triclinic, *P*-1	Layered; *d.* cornwallite	Tillmanns et al., 1985
Cornwallite	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	Monoclinic, $P2_1/c$	Layered; *d.* cornubite, *is*. pseudomalachite	Arlt and Armbruster, 1999
Krupickaite	$Cu_6[AsO_3(OH)]_6 \cdot 8H_2O$	Monoclinic, $P2_1/m$	Layered	Steciuk et al., 2021
Lammerite	$Cu_3(AsO_4)_2$	Monoclinic, $P2_1/a$	Chain; *p*. paralammerite, unnamed $Cu_3[(As,V)O_4]_2$	Hawthorne, 1986
Lapeyreite	$Cu_3O[AsO_3(OH)]_2 \cdot 0.75H_2O$	Monoclinic, *C*2/*m*	Chain	Sarp et al., 2010
Lindackerite	$CuCu_4(AsO_4)_2(HAsO_4)_2 \cdot 9H_2O$	Triclinic, *P*-1	Layered	Hybler et al., 2003
Unnamed mineral $Cu_3[(As,V)O_4]_2$	$Cu_3[(As,V)O_4]_2$	Triclinic, *P*-1	Layered, *p*. lammerite, paralammerite	Pekov et al., 2020c
Olivenite	$Cu_2(AsO_4)(OH)$	Monoclinic, *P*21/*n* (< 200 °C); Orthorhombic, *Pnnm* (> 200 °C)	Ribbon; *is*. libethenite	Tarantino et al., 2017
Paralammerite	$Cu_3(AsO_4)_2$	Monoclinic, $P2_1/c$	Layered, *p*. lammerite, unnamed $Cu_3[(As,V)O_4]_2$	Starova et al., 2011
Popovite	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$	Triclinic, *P*-1	Layered, *is*. antipovite (?)	Pekov et al., 2015
Rollandite	$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Orthorhombic, *Pnma*	Layered	Sarp and Černý, 2000
Slavkovite	$Cu_{13}(AsO_4)_6(AsO_3OH)_4 \cdot 23H_2O$	Triclinic, *P*-1	Layered	Sejkora et al., 2010
Strashimirite	$Cu_4(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 2.5H_2O$	Monoclinic, $P2_1/m$	-	Mincheva-Stefanova, 1968
Theoparacelsite	$Cu_3(As_2O_7)(OH)_2$	Orthorhombic, *Pnma*	Chain	Sarp and Černý, 2001

Trippkeite	$CuAs^{3+}_2O_4$	Tetragonal, $P4_2/mbc$	Chain	Zemann, 1951
Euchroite	$Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$	Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Ribbon	Finney, 1966
Ericlaxmanite	$Cu_4O(AsO_4)_2$	Triclinic, P-1	Layered, *d*. kozyrevskite	Pekov et al., 2014
Phosphates				
Antypovite	$Cu_5O_2(PO_4)_2$	Triclinic, P-1	Presumably, layered, *is.* popovite (?)	Siidra et al., 2022
Cornetite	$Cu_3(PO_4)(OH)_3$	Orthorhombic, *Pbca*	Layered	Eby and Hawthorne, 1989
Libethenite	$Cu_2(PO_4)(OH)$	Monoclinic, $P2_1/n$ (at T < -113 °C); Orthorhombic, *Pnnm* (at T > -113 °C)	Ribbon, *is*. olivenite	Belik et al., 2011
Pseudomalachite	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Monoclinic, $P2_1/c$	Layered; *p*. reichenbachite, ludjibaite; *is*. cornwallite	Shoemaker et al., 1977a
Ludjibaite	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Triclinic, P-1	Layered; *p*. pseudomalachite, reichenbachite	Piret and Deliens 1988
Reichenbachite	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Monoclinic, $P2_1/a$,	Layered; *p*. pseudomalachite, ludjibaite	Sieber et al., 1987
Arsenate-phosphate				
Milkovoite	$Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$	Orthorhombic, *Pnma*	Ribbon, *is.* kozyrevskite	Siidra et al., 2021b
Molybdates				
Lindgrenite	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$	Monoclinic, $P2_1/n$	Chain	Hawthorne and Eby, 1985
Szenicsite	$Cu_3(MoO_4)(OH)_4$	Orthorhombic, *Pnnm*	Ribbon; *d*. markascherite	Stolz and Armbruster, 1998
Markascherite	$Cu_3(MoO_4)(OH)_4$	Monoclinic, $P2_1/m$	Layered; *d*. szenicsite	Yang et al, 2012
Cupromolybdite	$Cu_3O(MoO_4)_2$	Orthorhombic, *Pnma*	Ribbon; *is.* vergasovaite	Zelenski et al, 2012
Huenite	$Cu_4Mo_3\ O_{12}(OH)_2$	Trigonal, $P3_1c$	Claster	Vignola et al, 2019

1.2. Industrial application of copper compounds, molybdates, arsenates and phosphates

Copper compounds, including arsenates, phosphates, and molybdates, find a wide range of applications in various industrial fields: in metallurgy, electrical engineering, chemical production, materials science and pharmaceuticals.

The magnetic properties of copper compounds are of particular interest to researchers (Silver and Getz, 1974; Inosov, 2018; Siidra et al., 2020; Nekrasova et al., 2021). Among arsenates, phosphates and copper molybdates, magnetic studies were performed for euchroite (Kikuchi et al. 2011), clinoclase (Lebernegg et al. 2013), libethenite (Karmaker, Yakhmi 2012), lindgrenite (Shore et al., 2005; Vilminot et al., 2006), synthetic molybdates (Ehrenberg et al. al., 1997), arsenates (Adams et al., 1995) and copper phosphates (Etheredge and Hwu, 1995; Forsyth et al., 1990). Recently, the antiferromagnetic properties of synthetic analogues of ericlaxmanite, kozyrevskite and their isostructural phosphates have also been studied, at the same time, the property of a quantum spin liquid has been assumed for triclinic modifications (Volkova, 2023). A number of investigations are devoted to magnetic and catalytic properties of trimolybdates (Tian et al., 2004; Senchyk et al., 2014; Lasocha et al., 1997).

Some copper arsenates and molybdates serve as corrosion inhibitors, pigments, catalysts, and acoustic materials (Wattitz and Moreno, 2011; Peter and Edwin 2008; Ehrenberg et al., 1997; Mil'kov et al., 2012). Molybdates are used as crystal matrices in lasers and luminophores (Spassky et al., 2005; Voronina, 2006), scintillators (Minowa et al, 1992), ferroelectric materials in microelectronics (Isupov, 2005). Phosphates are also used as materials for lasers (Brunner and Junge, 1991). In addition, a number of studies have also been devoted to the nonlinear optical properties of arsenates (Mayo et al., 1994; Novikova et al., 2010). From the point of view of pharmaceuticals and biochemistry, copper is an important trace element due to its active participation in redox reactions, electron transfer and other critical metabolic processes in biological organisms (Contreras, 2018; Fu et al., 2019). Thus, lindgrenite has recently been proposed as a promising material for combating certain yeast-like fungi that are pathogens of opportunistic diseases (Feitosa de Carvalho et al., 2021). Compounds with trimolybdate chains are actively used in materials engineering, for example, in the creation of hybrid compounds of copper and molybdenum with organic anions (Senchyk et al., 2014; Lysenko et al., 2016).

1.3.Description of the kipushite-philipsburgite isomorphic series

Kipushite, $(Cu,Zn)_6(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ and philipsburgite, $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, form a continuous isomorphic series (Peacor et al., 1985; Piret et al., 1985, Ismagilova et al., 2022). The minerals are monoclinic, space group is $P2_1/c$. The detailed description of the crystal structure is provided in Chapter 3 for isostructural goldhillite. The color ranges from apple-green (philipsburgite) to emerald-green (kipushite). The minerals occur in oxidation zones of copper deposits as rare secondary compounds in association with hematite, malachite, hemimorphite, sphalerite, wulfenite and wavellite.

Until recently, philipsburgite was considered as an arsenate analogue of kipushite, and its ideal formula was written as $(Cu,Zn)_6(AsO_4,PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Peacor et al., 1985). In 2018, our study of mainly arsenate "philipsburgite" from the Gold Hill Mine, Tooele County, Utah, USA, from the collection of the Fersman Mineralogical Museum (№ 88338) demonstrated that arsenic and phosphorus are ordered in the crystal structure of this mineral and occupy two unequal positions (Krivovichev et al., 2018). The study suggested the existence of an intermediate arsenate-phosphate member of the philipsburgite-kipushite series with the composition $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, which can be considered as a separate species in accordance with the rules of the IMA. This actualized the refinement of the crystal structure and chemical composition of the holotype philipsburgite sample, stored in the collection of the National Museum of Natural History in the USA (№ 161201). Thus, the study of the holotype philipsburgite sample was perfomed by our colleagues led by A. Kampf and G. Hester, and subsequently combined with our data and published in the paper (Ismagilova et al., 2022). According to D.R. Peacor (Peacor et al., 1985) the ratio As:P is close to 1:1 in the holotype sample. In turn, a new study of the philipsburgite holotype sample confirmed both, the ordered occupancy of the As and P positions and the P:As ratio is equal to ~1:1. Thus, philipsburgite was redefined in the IMA nomenclature as an intermediate member of the series with the ideal formula $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, and goldhillite was approved as a new mineral, a fully arsenate analogue of kipushite and philipsburgite (Ismagilova et al., 2022). At the same time, the holotype sample of goldhillite was the grains of the mineral previously identified as "philipsburgite" in our previous work (Krivovichev et al., 2018).

This work (Chapter 3) describes the results of the study of a new mineral goldhillite from the copper-zinc polymetallic Gold Hill Mine, which is located at the northern side of the Deep Creek mountain range in the western part of Tooele County, Utah in the USA. The geology of the region is represented by a folded region, especially actively exposed to the Upper Jurassic tectogenesis (163-145 Ma), which corresponds to the Late Cimmerian orogenic events. Mineralization is confined to the zones of manifestation of postmagmatic processes: hydrothermal veins and scarns (Kokinos and Wise, 1993).

Previously, goldhillite was also described as predominantly arsenic philipsburgite, found in scarn cavities in association with malachite, cornwallite, quartz and goethite in the Yamato deposit, Yamaguchi Prefecture, Japan (Shirose and Uehara 2011).

1.4. Descripton of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite

Lindgrenite. Lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (Palache 1935), is hydrated copper molybdate. Lindgrenite crystallizes in monoclinic system, space group is $P2_1/n$, unit-cell parameters are next: a = 5.394, b = 14.023, c = 5.608 Å, β = 98.50 °, V = 419.530 Å^3, Z = 2 (Hawthorne and Eby, 1985). The crystal structure contains chains, the chains are composed of copper–centered oxygen octahedra joining along the edges along the Z axis. Copper-oxygen octahedra are elongated and subject to "classical" distortion due to the Jan-Teller effect: the bonds of the <Cu–O> octahedra can be divided into two long apical (> 2 Å) and four short equatorial (< 2 Å). Molybdenum atoms are arranged between the chains in tetrahedral coordination, uniting with the chains via common corners. Thus, MoO_4 tetrahedra are a connecting link for copper-oxygen chains (Fig. 1 a, b). Lindgrenite crystallizes in the form of elongated rhombic plates up to 1 mm in size, less often forms needles. Lindgrenite crystals are translucent, from herbaceous to apple-green in color, luster - from glass to diamond (Palache, 1935). Lindgrenite deposits are known in the oxidation zones of copper ores: Chuquicamata (Chile), Carrock Fell (Cumberland, UK); Seven Devils (Idaho, USA). Lindgrenite is associated with powellite, molybdenite, chrysocolla, quartz, iron oxides and brochantite (Palache, 1935; Hawthorne and Eby, 1985).

Szenicsite. Szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (Francis et al., 1997), is a mineral of orthorhombic symmetry, space group is *Pnnm*, unit-cell parameters are a = 12.559, b = 8.518, c = 6.072 Å, V = 649.568 Å^3, Z = 4 (Stolz and Armbruster, 1988). In the crystal structure of szenicsite, distorted elongated copper-centered octahedra are connected via the edges into ribbons parallel to the Z axis, and MoO_4 tetrahedra via corners combine copper-oxygen ribbons into a three-dimensional structure (Fig. 1 c, d). Crystals up to 1 cm, elongated, flattened, dark green, translucent, diamond or pearl luster (Fig. 2). Cleavage is perfect for {100} and {010}, the mineral is brittle. It was found in voids and cracks in the oxidation zone of the copper-molybdenum deposit in the granites of Inca de Oro in the Atacama Region of Chile, as a rare secondary mineral in association with lindgrenite, powellite, brochantite, native gold, chalcopyrite, chalcocite, hematite, barite (Burns, 1998; Francis et al., 1997).

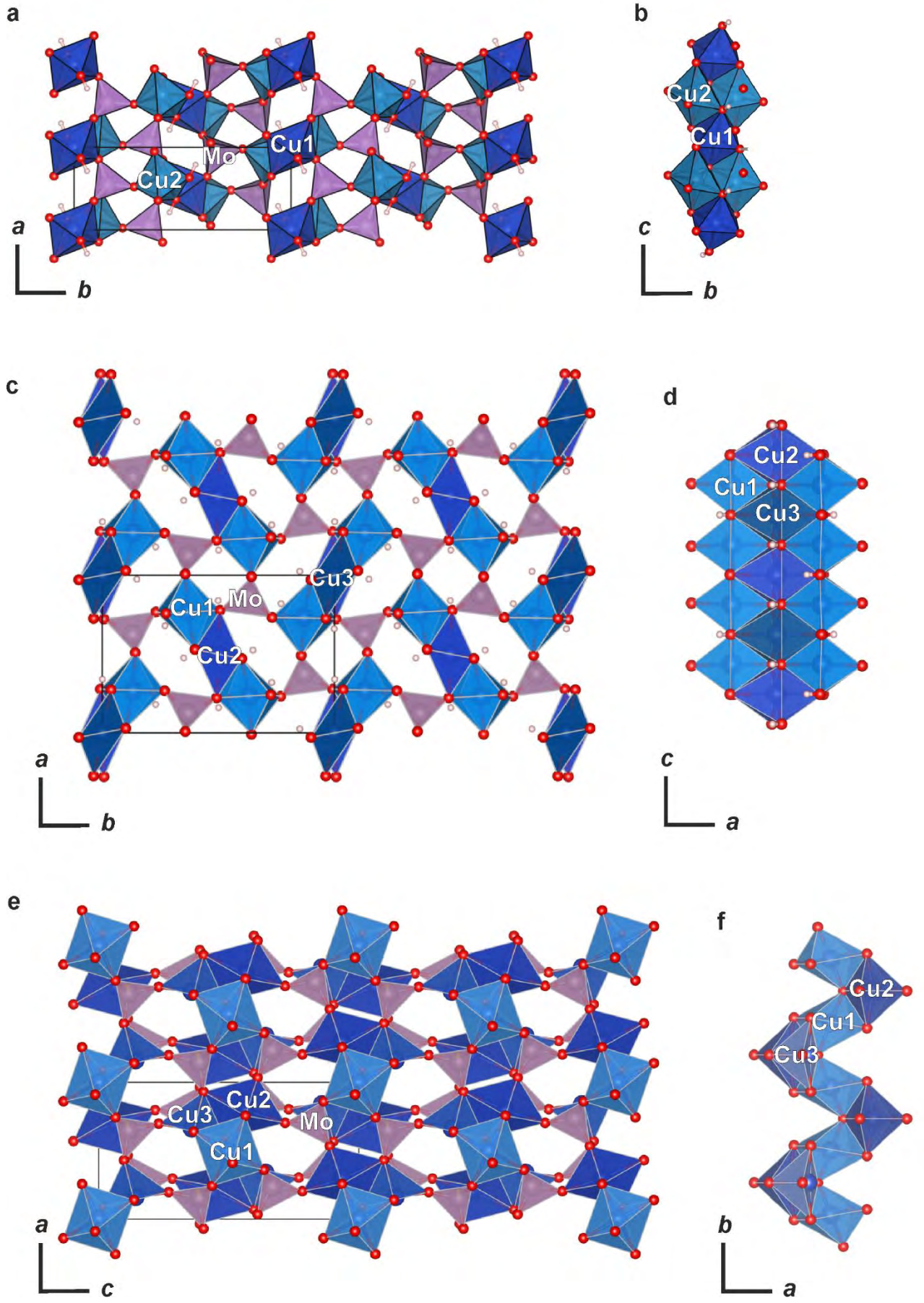

Fig. 1. Crystal structure and copper-oxygen ribbons of lindgrenite (a, b), szenicsite (c, d) and cupromolybdite (d, e)

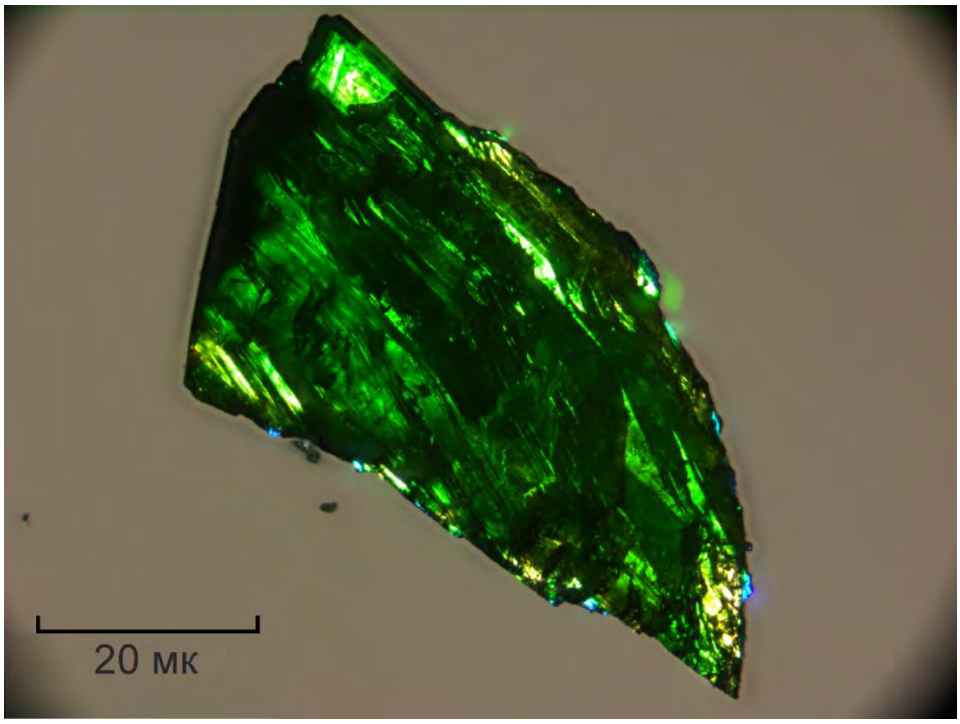

Fig. 2. Photo of the grain of szenicsite, Inca de Oro of Atacama Region, Chile

Cupromolybdite. Cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ (Zelenski et al., 2012) – anhydrous copper molybdate, orthorhombic symmetry, Space group *Pnma*, unit-cell parameters $a = 7.6638$, $b = 6.8670$, $c = 14.5554$ Å, $V = 766.012$ Å^3, $Z = 4$. The crystal structure consists of chains of copper-centered octahedra elongated along the crystallographic *Z* axis, connected to each other through the edges, the chains are connected to each other via corners of molybdenum-centered oxygen tetrahedra (Fig. 1 d, e). From the point of view of anion-centered crystal chemistry approach (Krivovichev and Filatov, 2001a; Krivovichev et al., 2013a), chains of anion-centered OCu_4 tetrahedra connected via corners can be distinguished in the crystal structure of cupromolybdite, and isolated MoO_4 tetrahedra are located between the chains (Zelenski et al., 2012). The color of cupromolybdite ranges from honey-yellow to brown, the shape of crystals is usually elongated, can form radial aggregates. The mineral is brittle, the crystals are small (up to 150 microns). For the first time, a natural analogue of the compound $CuO_3(MoO_4)_2$ was found in sublimation crusts 2-5 cm thick among exhalative products in fumarole "Yadovitaya" of the Second scoria cone of the NB GFTE (Kamchatka, Russia), the temperature in the fumarole was 100-110 °C (Zelenski et al., 2012). The compound is isostructural with another natural copper molybdate – vergasovaite $Cu_3O[(Mo,S)O_4](SO_4)$, also found among the fumarole exhalations of the Tolbachik volcano. With vergasovaite, cupromolybdite is associated with hematite, magnetite, titanite, fedotovite, piypite, klyuchevskite, as well as with As-orthoclase.

A more detailed description of the crystal structures of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite is given in Chapter 5.

1.5. Description of the polymorphic series of composition $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite

Three polymorphic modifications of the composition of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, known in nature as ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite, represent an interesting phenomenon of polymorphism of copper minerals. Pseudomalachite and reichenbachite crystallize in monoclinic symmetry, space group $P2_1/a$ (Shoemaker et al, 1977, Sieber et al., 1987). Ludjibaite crystallizes in the P-1 space group of triclinic symmetry (Piret and Deliens 1988). The unit-cell parameters for each of the polymorphs are given in Chapter 4. It is interesting to note that pseudomalachite in nature was described more than two centuries ago (Hausmann, 1813), and its crystal structure was solved much later, in 1977 (Shoemaker et al., 1977). At the same time, in 1977, Shoemaker and his research group synthesized by hydrothermal synthesis a monoclinic polymorph of pseudomalachite (Anderson et al., 1977), the natural analogue of which – reichenbachite – was discovered only ten years later in association with quartz, malachite and pseudomalachite in a silicified barite vein in Reichenbach, Odenwald, Germany (Sieber et al., 1987). The triclinic phase, which is an analogue of ludjibaite, was obtained by hydrothermal synthesis in 1981 by the same group of researchers (Shoemaker et al., 1981), and in 1988 the findings of ludjibaite were first described in association with pseudomalachite and libethenite among red mica shales (Piret and Deliens 1988). All three polymorphic modifications have a layered perpendicular to the X axis crystal structure, the layers are composed of copper-centered octahedra, which are combined by common edges (Krivovichev et al., 2016a). There are square voids in the layers, above which PO_4 tetrahedra are located, forming a common corner with copper-centered octahedra and thus combining two nearby layers into a three-dimensional crystal structure (Fig. 3). Pseudomalachite is a structural analogue of cornwallite $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ (Arlt and Armbruster, 1999), while arsenate structural analogues of ludjibaite and reichenbachite have not been found in nature to date. All three minerals have a green color, but pseudomalachite usually has the darkest color in the splices. It is interesting to note that the isostructural to pseudomalachite, arsenate cornwallite has a bright herbaceous green color, and phosphates - ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite - are darker and closer to blue–green color, as a rule. All three minerals are represented by tabular or prismatic habitus, and also often form microcrystalline aggregates. Pseudomalachite often forms malachite-like crusts composed of microcrystalline spherulites. Ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite are often found together in the oxidation zones of copper ores, where pseudomalachite is usually primary, and reichenbachite and ludjibaite are secondary (Hyršl, 1991). Ludjibaite is metastable with respect to pseudomalachite (Majzlan et al., 2023b). In Russia, the type localization of pseudomalachite in the Mednorudyansk deposit in the Ural are known (Hermann, 1846; Kobyashev and Nikandrov, 2007). Pseudomalachite, ludjibaite and reichenbachite are found in association with malachite, quartz, chrysocolla and limonite.

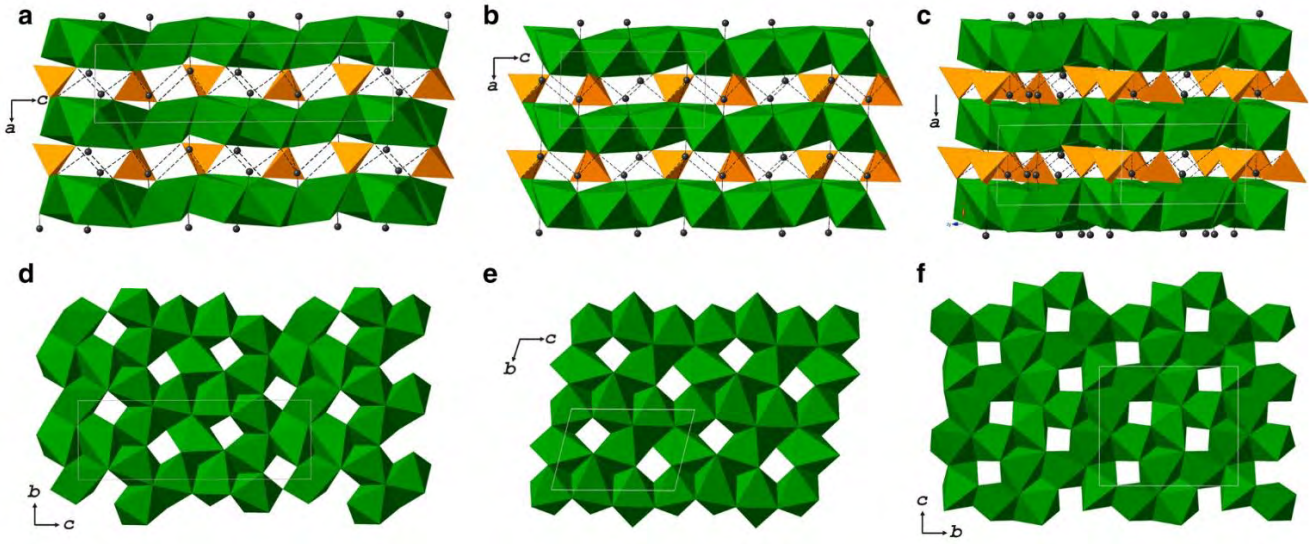

Fig. 3. General projection of the crystal structure of pseudomalachite (a), ludjibaite (b) and reichenbachite (c) on the plane of *ac* and the copper-oxygen layer (d, e, f respectively) on the plane *bc* (Krivovichev et al., 2016a)

1.6. Description of the polymorphic modifications of composition $Cu_3(AsO_4)_2$: lammerite, paralammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III

At present, three polymorphic modifications of the composition $Cu_3(AsO_4)_2$ have been identified: lammerite (Keller et al., 1981), paralammerite (lamerite-β) (Starova et al., 2011), and an unnamed triclinic modification $Cu_3(AsO_4)_2$-III (Effenberger, 1988; Pekov et al., 2020c). Lammerite and paralammerite are monoclinic - they crystallize in space group $P2_1/a$, and the third modification is triclinic, space group P-1. The unit-cell parameters for each modification are given in Chapter 4. Lammerite is formed in the oxidation zones of polymetallic ores (Tsumeb, Namibia) (Keller et al., 1981; Hawthorne, 1986) and among the minerals of volcanic exhalations (Kamchatka, Russia) (Filatov et al., 1984; Popov and Popova, 1997; Pekov et al., 2020c). Fumarolic lammerite, found among the minerals of the Second scoria cone of the NB GFTE (Kamchatka, Russia), contains a significant admixture of phosphorus (Filatov et al., 1984). At the same time, in some samples, phosphorus turned out to be more than 50% in the tetrahedral position of arsenic, although the mineral, a completely phosphate analogue of lammerite, has not yet been found in nature. Paralamerite was also found among the products of activity of the fumaroles of the Second scoria cone of the NB GFTE in association with borisenkoite, euchlorine, alumoklyuchevskite, piypite, and lammerite (Starova et al., 2011; Pekov et al., 2020c). In this case, paralammerite forms a limited isomorphic series with borisenkoite $Cu_3[(V,As)O_4]_2$, the composition of the series varies from pure paralammerite $Cu_3(AsO_4)_2$ to vanadium-enriched $Cu_3(As_{1.75}V_{0.25})O_8$, as well as from highly paralammerite $Cu_3(As_{1.25}V_{0.75})O_8$ to borisenkoite $Cu_3(V_{1.5}As_{0.5})O_8$, in which the As^{5+} impurity may be responsible for the stabilization of the crystal structure (Pekov et al., 2020b). Crystals of the natural analogue of $Cu_3(AsO_4)_2$-III with an admixture of vanadium were also described among the exhalations of the "Yadovitaya" fumarole by I.V. Pekov et al. (Pekov et al., 2018a, b, c) as "an unnamed triclinic modification of $Cu_3[(As,V)O_4]_2$", however, their quantity was not enough to conduct a number of studies with subsequent approval as a new mineral species. At the same time, in the latest work (Pekov et al. 2020c), the crystal structure of $Cu_3[(As,V)O_4]_2$ was described as isostructural to mcbirneyite $Cu_3(VO_4)_2$, also found among fumarole exhalations of the Izalco volcano (El Salvador) and the Second scoria cone of the NB GFTE (Hughes et al., 1987; Pekov et al., 2020c). For all modifications of $Cu_3(AsO_4)_2$, except for lammerite, synthetic analogues have been described (Efenberg, 1988; Poulsen and Calvo, 1968).

Lammerite is dark turquoise in color, vitreous to diamond luster, very perfect cleavage along the {010} and {100} planes (Keller et al., 1981). Occurs as well-cut crystals. Paralamerite is lighter, from bottle-green to olive-yellow (depending on the impurity of vanadium), forms thin plates, tabular or prismatic crystals, forming fan-shaped intergrowths, bundles or crusts. An admixture of vanadium imparts a yellowish tinge to paralammerite. The third modification, obtained synthetically, has a rich grassy-green hue, forms lamellar crystals up to 1 mm; and its natural analogue was found in one

specimen in the form of bundles of prismatic yellowish-green crystals up to 0.1 mm in close intergrowth with visually indistinguishable paralammerite (Pekov et al., 2020c).

The structural motif of lammerite is chain (Hawthorne F.C., 1986), the triclinic modification of $Cu_3(AsO_4)_2$-III is layered (Efenberg, 1988). Chapter 5 provides a more detailed description of the crystal structure of these compounds. G.L. Starova et al. (Starova et al., 2011) are described crystal structure of paralammerite as consisting of “grooved” layers formed from copper-polyhedral six-membered rings and AsO_4 tetrahedra, and I.V. Pekov et al. (Pekov et al., 2020c) are characterized as a pseudoframework.

1.7. Description of euchroite and its crystal structure

Euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$, is a hypergenic mineral, was first described on the dumps of the Svätodušná copper deposit in Slovakia (Breithaupt, 1823). The mineral is represented by emerald-green transparent and translucent crystals up to 2 cm of short-prismatic or tabular habit (Fig. 4). Crystals were found in cracks of shales and quartz cavities. Euchroite is most often found in association with olivenite $Cu_2(AsO_4)(OH)$ and strashimirite $Cu_8(AsO_4)_4(OH)_4\cdot 5H_2O$; malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, azurite $Cu_2(CO_3)_2(OH)_2$, brochantite $Cu_4(SO_4)(OH)_6$, clinoclase $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, cornwallite и $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, parnauite $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10}\cdot 7H_2O$ and chalcophyllite $Cu_{18}Al_2(SO_4)_3(AsO_4)_3(OH)_{27}\cdot 33H_2O$ (Figuschová, 1977; Rídkošil and Medek, 1981; Majzlan et al., 2017). Euchroite can be formed as a result of hydration of olivenite (Finney, 1966), while olivenite can form pseudomorphoses according to euchroite (Števko et al., 2011; Majzlan et al., 2017). At the same time, euchroite is a metastable mineral, and olivenite is more stable under various conditions, due to which olivenite is widely distributed in nature, while euchroite is quite rare (Majzlan et al., 2023b).

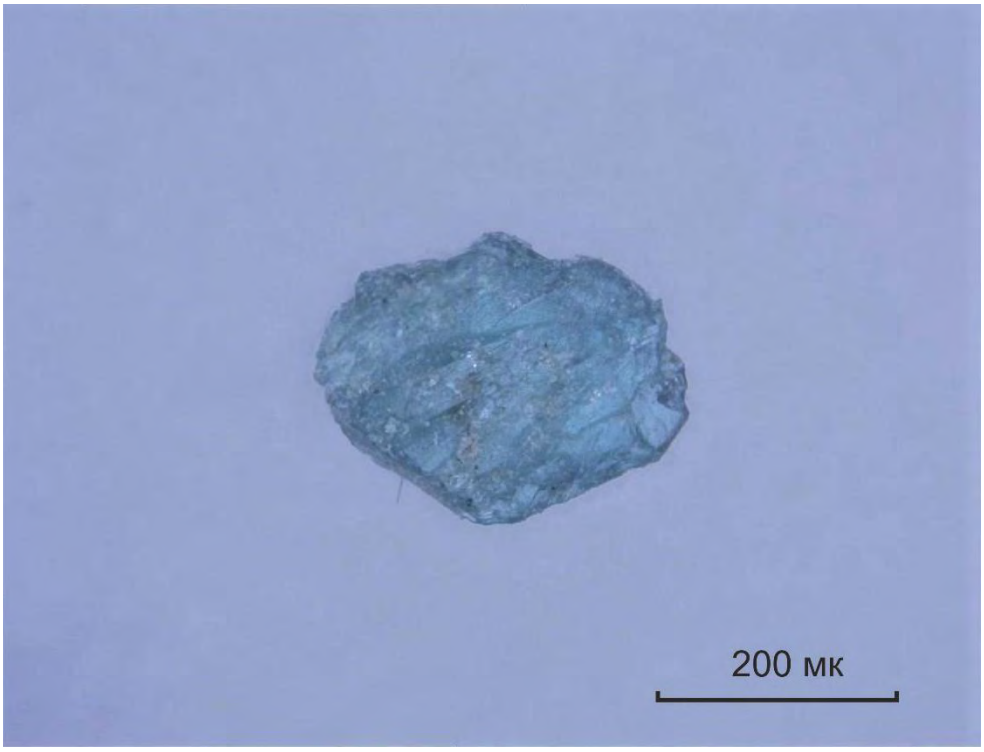

Fig. 4. Euchroite grain from Butrakhta, Republic of Khakassia, Russia

The symmetry of the mineral is orthorhombic, the space group $P2_12_12_1$, the parameters of the unit-cell at 100 K are as follows: a = 10.0350(8), b = 10.4794(8), c = 6.1075(5) Å, V = 642.26 Å^3, Z = 4 (Krivovichev et al., 2016). In the crystal structure of euchroite, copper occupies two nonequivalent octahedral positions, with two long (> 2.3 Å) apical and four short (<2.1 Å) equatorial <Cu–O> bonds, as a result of which, the Cuφ_6 (φ = O, OH, H_2O) octahedra are elongated, and the Cu2φ_6 octahedron exhibits greater distortion. The average bond length <Cu–O> of the Cu2φ_6 octahedron is 2.176 Å, and the Cu1φ_6 octahedron is 2.122 Å. Copper octahedra of the first type (Cu1φ_6) are combined with each

other through a common edge into rutile-like chains elongated along the *c* axis, and Cu2φ_6 octahedra are joined to these chains through common edges with Cu1φ_6 octahedra in a staggered order (Fig. 5). Among themselves, the chains are combined into a single frame via common corners of copper octahedra and arsenate tetrahedra (Finney, 1966; Krivovichev et al., 2016b). At the same time, oxygen atoms are located at the corners common to arsenate tetrahedra and copper octahedra; OH-groups are located at the corners common to three Cuφ_6 octahedra; and H_2O molecules are localized at the vertices belonging to two Cu1φ_6 octahedra or one Cu2φ_6 octahedron (Fig. 5).

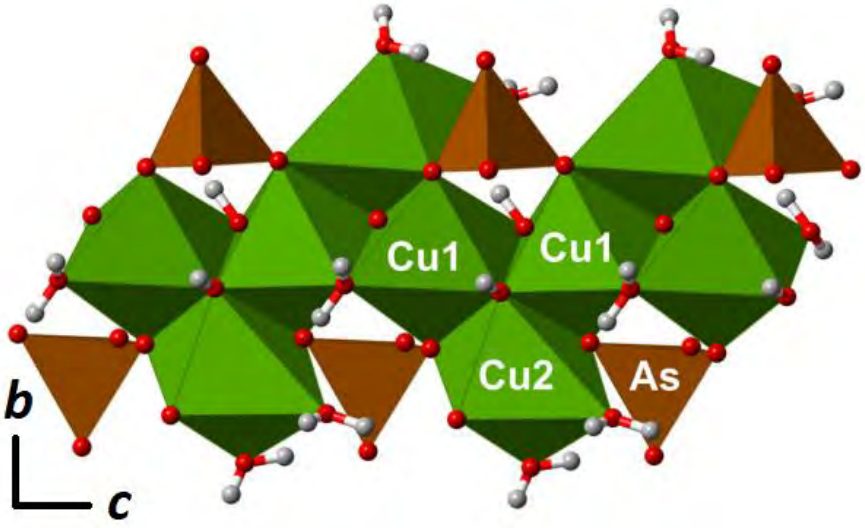

Fig. 5. The chain in the crystal structure of euchroite. Copper octahedra are shown in green, and arsenic tetrahedra are shown in brown (Krivovichev et al., 2016b)

1.8. Description of the olivenite-libethenite isomorphic series

Olivenite $Cu_2(AsO_4)(OH)$ and libethenite $Cu_2(PO_4)(OH)$ are isomorphic hypergenic minerals of the olivenite group. Olivenite and libethenite form thermodynamically non-ideal solid solutions without a miscibility gap. In this case, solid solutions are stabilized due to the configurational entropy and small negative excess entropies (Majzlan et al., 2023a). Both minerals are secondary, formed in the oxidation zones of copper-polymetallic ores, in association with azurite, malachite, quartz, pyromorphite, limonite (Cordsen, 1978). Olivenite is the only mineral of this group whose structure is monoclinic at room temperature, the space group is $P2_1/n$, and the angle β is close to 90° (Tarantino et al., 2017; Toman, 1977; Burns and Hawthorne, 1995b; Li et al., 2008). The remaining minerals of the olivenite group – libethenite, adamite, auriacusite, eveite, zincolivenite, zincolibethenite at room temperature crystallize in orthorhombic symmetry in the space group *Pnnm* (Tarantino et al., 2017; Cordsen, 1978; Belik et al., 2011).

Parameters of the unit-cell of monoclinic olivenite at room temperature: space group $P2_1/n$, a = 8.615(5), b = 8.240(5), c = 5.953(4) Å, β = 90.0(1)° , V = 422.6 Å^3, Z = 4 (Toman, 1977). When heated to a temperature of ~ 200 °C, the crystal structure of olivenite transforms from monoclinic to orthorhombic, the space group *Pnnm,* a = 8.2448(8), b = 8.6632(8), c = 5.9553(8) Å, V = 425.4 Å^3, Z = 4 (Tarantino et al., 2017).

The structure of libethenite, in turn, transforms into a monoclinic symmetry at temperatures below -113 °C, the space group at the same time, as in the case of olivenite, $P2_1/n$, the parameters of the unit-cell are as follows: a = 8.0545(8), b = 8.3622(9), c = 5.8755(6) Å, β = 90.0012(15)°, V = 395.7 Å^3, Z = 4 (Belik et al., 2011). Libethenite unit-cell parameters at room temperature: orthorhombic symmetry, space group *Pnnm,* a = 8.062(5), b = 8.384(4), c = 5.881(2) Å, V = 397.5 Å^3, Z = 4 (Cordsen, 1978).

Copper occupies two positions in the crystal structure of the olivenite-libethenite isomorphic series. The first position is octahedral, $Cu1O_6$ octahedra binding along the edges form rutile-like chains elongated along the c axis. Copper atoms in the second position are in a triangular-dipyramidal environment, forming $Cu2O_5$, polyhedra that unite via common edge into $Cu2_2O_8$ dimers (Fig. 6). Dimers, chains and tetrahedra TO_4 (T = As, P) combine into a framework through common corners in polyhedra (Tarantino et al., 2017, Zema et al., 2010).

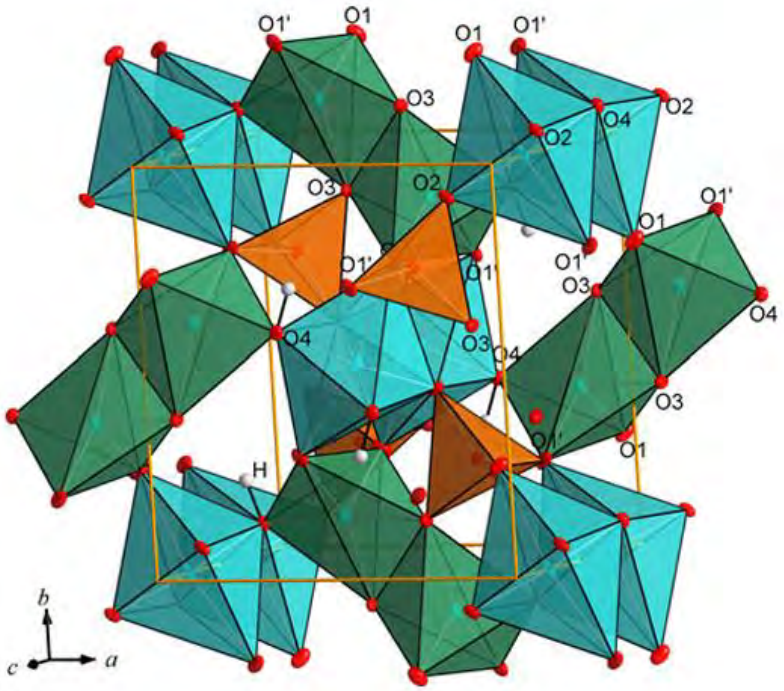

Fig. 6. Crystal structure of olivenite. $Cu1O_6$ occtahedra forming straight chains along the *c* axis are depicted in blue; $Cu2O_6$ trigonal bipyramides forming isolated dimers ($Cu2_2O_8$) are depicted in green; AsO_4 tetrahedra are highlighted in orange. Hydrogen atoms are shown in gray (Tarantino et al., 2017).

1.9. High-temperature behavior of olivenite, libethenite and bradaczekite

Italian researchers M. Zema and S. Tarantino and co-authors have previously studied the high-temperature behavior of the crystal structure of libethenite (Zema et al., 2010) and olivenite (Tarantino et al., 2017).

According to the results of single-crystal X-ray diffraction analysis of libethenite at different temperatures, a linear expansion was recorded in the temperature range of 25–475 ºC. The thermal expansion coefficients (TEC) in this temperature range were (K^{-1}): $\alpha_a = 6.6(1)\times10^{-6}$, $\alpha_b = 1.21(2)\times10^{-5}$, $\alpha_c = 9.0(2)\times10^{-6}$, $\alpha_V = 2.78(3)\times10^{-5}$. Axial expansion is anisotropic, α_a: α_b: α_c = 1 : 1.83 : 1.33. When heated to a temperature of ≥ 500 °C due to dehydration, a significant deviation of thermal expansion from linear expansion is observed, accompanied by a sharp increase in parameters *a* and *b* and a reduction in parameter *c*. With a further increase in temperature, the crystal structure of libethenite is decomposed (Zema et al., 2010), which is also registered by the results of synchronous thermal analysis at T = 650 °C (Xiao et al., 2001). According to the assumption of M. Zema and co-authors (2010), libethenite is transformed into a compound $Cu_4(PO_4)_2O$ of triclinic (Brunel-Laugt et al., 1978) or orthorhombic modification (Schwunck et al., 1998).

The thermal expansion of orthorhombic olivenite has a similar character to olivenite, TEC in the temperature range of 200-500 °C (K^{-1}) are: $\alpha_a = 9.5(4)\cdot10^{-6}$, $\alpha_b = 1.33(5)\cdot10^{-5}$, $\alpha_c = 10.4(3)\cdot10^{-6}$ and $\alpha_V = 3.36(7)\cdot10^{-5}$, the ratio of thermal expansion coefficients α_a: α_b: α_c = 1:1.40:1.09. Monoclinic olivenite expands non-linearly in the temperature range of 25-200 °C, the dependence of TEC on temperature is described by the following equations (Tarantino et al., 2017):

$$\alpha_{11}=0.99995(9)+0.9(2)\cdot10^{-5}(T-T_0)+0.2(1)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

$$\alpha_{22}=0.99992(8)+1.7(2)\cdot10^{-5}(T-T_0)+1.0(1)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

$$\alpha_{33}=0.99997(7)+1.5(2)\cdot10^{-5}(T-T_0)+0.2(1)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

$$\alpha_V=0.9998(2)+4.0(4)\cdot10^{-5}(T-T_0)+1.4(2)\cdot10^{-7}(T-T_0)^2$$

An increase in temperature in the case of olivenite and libethenite causes the expansion of Cu-polyhedra, while the TO_4 tetrahedra change slightly, being a rigid structural unit. The anisotropy of thermal expansion is determined by the mutual arrangement of edge-coupled dimers $Cu2_2O8$, extending along the crystallographic *a* axis and chains of octahedra $Cu1O_6$ with a common edge extending along the *c* axis. The direction of maximum expansion is determined by the direction of the least strong angular bonds between the chains of copper octahedra along the *b* axis (Zema et al., 2010, Tarantino et al., 2017). It is interesting to note that the ratio of TEC of olivenite to TEC of libethenite is 1.43 (along the *a* axis), 1.09 (along the *b* axis), 1.15 (along the *c* axis) and 1.21 (volumetric expansion), while the anisotropy of thermal expansion is most pronounced in libethenite.

The flexibility of copper polyhedra under thermal expansion was also described by S. K. Filatov and a group of co-authors in 2009 using the example of bradaczekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$ (Filatov et al., 2009). According to the results of the study, it is shown that the anisotropy of the thermal expansion of bradaczekite is determined by the multidirection of the most and least strong <Cu–O> bonds of the distorted octahedron CuO_6 (Fig. 7). The direction of maximum thermal expansion corresponds to the direction of long apical <Cu–O> bonds (α_{11aver} = 23 × 10^{-6} K^{-1}, $Cu–O_{ap}$ 2.49 Å), while in the perpendicular plane, thermal expansion occurs with less intensity (α_{22} = 8 × 10^{-6} K^{-1} , α_{33aver} = 6 × 10^{-6} K^{-1}<Cu^{2+}–O_{eq}> = 1.98 Å).

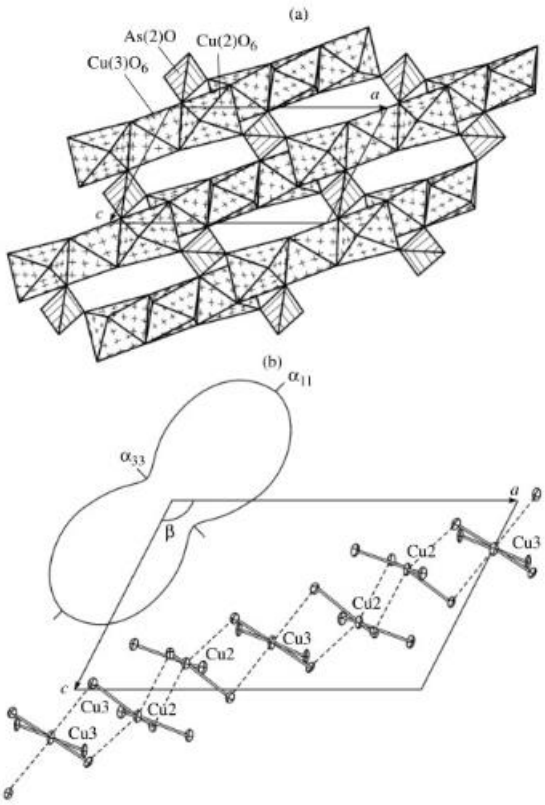

Fig. 7. Correlation of the figure of the thermal expansion coefficients of bradaczekite with the crystal structure (Filatov et al., 2009)

1.10. Crystal chemistry of trimolybdates

Hydrated trimolybdates of transition metal form a group of compounds whose general formula can be written as $Me Mo_3O_{10} \cdot n H_2O$, where *Me* = Co, Ni, Zn and Cu, while *n* = 1-9 (Tian et al., 2004; Surga and Hodorowicz, 1988). The main structural unit of trimolybdates are chains $^1_\infty[Mo_3O_{10}^{2-}]$, consisting of MoO_6, octahedra connected by edges. Trimolybdates differ from molybdates in that Mo is six-coordinated (located in an octahedron, not in a tetrahedron), and in the case of the compound $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ Mo strongly prevails over Cu. The crystal structure of trimolybdates will be considered in more detail on the example of $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ in Chapter 5.

J. Surga and co-authors (Surga and Hodorowicz, 1988) showed that when the trimolybdates $CoMo_3O_{10} \cdot 5H_2O$, $NiMo_3O_{10} \cdot 5H_2O$, $ZnMo_3O_{10} \cdot 5H_2O$, $ZnMo_3O_{10} \cdot 3.75\ H_2O$ and $CuMo_3O_{10} \cdot 5H_2O$ are heated to a temperature > 300 °C, their dehydration begins, causing amorphization followed by decomposition into $Me MoO_4$ (*Me* = Co, Ni, Zn, Cu) and MoO_3.

Chapter 2

Experimental part

2.1. Hydrothermal synthesis

A significant part of the objects of research was obtained by hydrothermal synthesis. Experiments on hydrothermal synthesis of molybdates, arsenates and copper phosphates were carried out with different ratios of initial reagents and distilled water in isobaric autoclaves with a Teflon liner using a drying cabinet of the Hydrothermal Synthesis Laboratory of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University. A total of 42 experiments on hydrothermal synthesis were carried out Table 2 presents the initial reagents, synthesis conditions and the compounds obtained for a number of the most successful experiments. As a result of the experiments, an analogue of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (Fig. 8, Table A1), compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ (Fig. 9, Table A2), the third modification $Cu_3(AsO_4)_2$ (Table A3), an analogue of lammerite $Cu_3(AsO_4)_2$ (Table A4), an analogue of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$ (Table A5) and a mixture of polymorphic compounds of the composition $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$: analogues of ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite (Table A6). Lammerite was often formed in a mixture with a triclinic (third) modification $Cu_3(AsO_4)_2$-III. Also, in a number of experiments, analogues of olivenite were obtained $Cu_2AsO_4(OH)$ in pure form (Table A7) and mixed with cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ and tenorite, CuO (Table A8). An admixture of tenorite was also present in a number of other experiments, mainly in a mixture with olivenite and libethenite. An analogue of the mineral cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ was obtained by heating both lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, and szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ to temperature of 400 ° C.

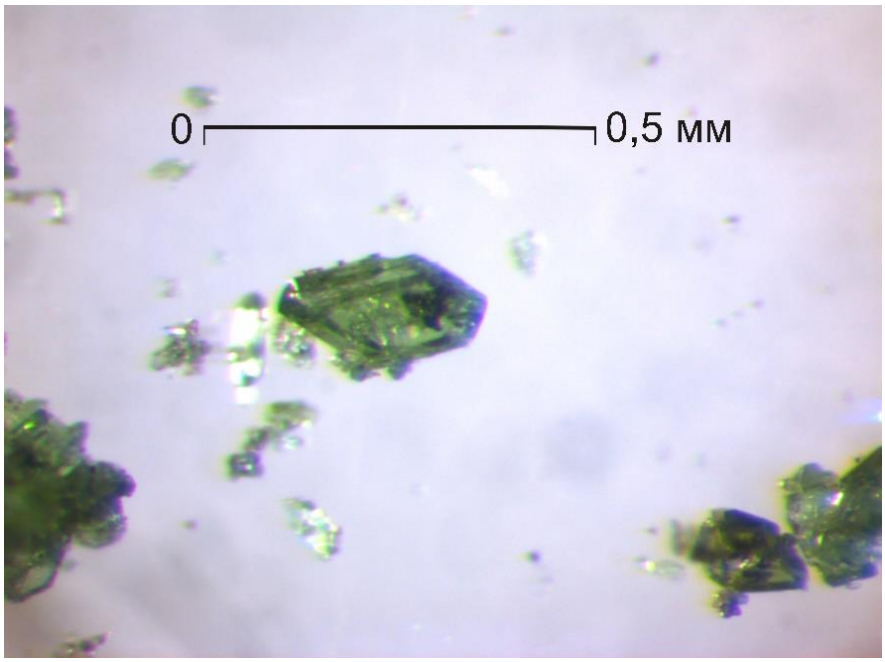

Fig. 8. Crystals of the synthesized analogue of lindgrenite.

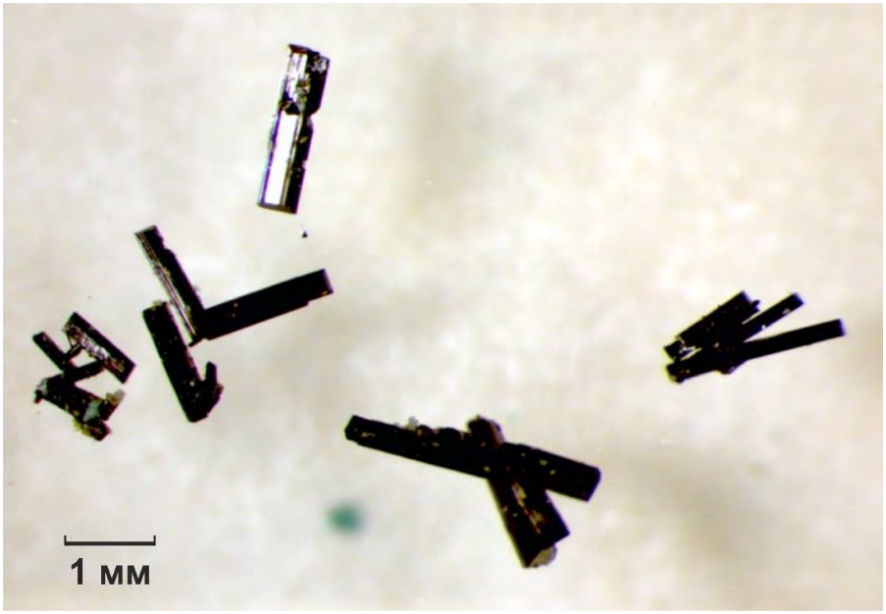

Fig. 9. Crystals of synthetic $CuMo_3O_{10}·H_2O$.

Table 2. Compounds obtained during hydrothermal synthesis, conditions and initial reagents.

The obtained compounds	Initial reagents	pH	Synthesis conditions
Analogue of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)$,	0.0005M $Mo_7O_{24}·6(NH)_4·4H_2O$, 0.001M CuO, 10 ml H_2O	-	220 °C, 10 days
$CuMo_3O_{10}·H_2O$	0.0005M $Mo_7O_{24}·6(NH)_4·4H_2O$, 0.001M $Cu(CH_3·COO)_2$, 10 ml H_2O	-	220 °C, 7 days
$Cu_3(AsO_4)_2$-III	0.002M CuSO4·5H2O, 0.003M CsH_2AsO_4, 5 ml H_2O	2.9	200 ˚C, 7 days
Analogue of lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$	0.002M CuSO4·5H2O, 0.001M CsH_2AsO_4, 5 ml H_2O	2-3	200 °C, 7 days
Analogue of olivenite, $Cu_2AsO_4(OH)$	0.003M $Cu(OH)_2$, 0.002M CsH_2AsO_4, 10 ml H_2O	7.91	200 ˚C, 4 дня
Analogue of olivenite, $Cu_2AsO_4(OH)$	0.005$Cu(OH)_2$, 0.002 CsH_2AsO_4, 10 ml H_2O	7.96	200 ˚C, 4 дня
Analogue of olivenite, $Cu_2AsO_4(OH)$	0.005$Cu(OH)_2$, 0.002 $NaH_2AsO_4·H_2O$, 10 ml H_2O	7.86	200 ˚C, 4 дня
Analogues of cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, olivenite, $Cu_2AsO_4(OH)$ and tenorite, CuO	0.003M $Cu(OH)_2$, 0.002M CsH_2AsO_4, 5 ml H_2O	8	200 ˚C,
Analogues of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, olivenite, $Cu_2AsO_4(OH)$ and cuprite, Cu2O	0.0025 M $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$, 0.0005 M CsH_2AsO_4, 0.0005 M $K_2HPO_4·3H_2O$, 5 ml H2O	5	200 ˚C, 6 days
Analogue of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$	0.003M $CuCl_2·2H_2O$, 0.001M KH_2PO_4, 5 ml H_2O	-	180 °C, 5 days
Analogues of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$	0.001 $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$:0.002C, 5 ml H2O	6	200 ˚C, 6 days
Analogue of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, ludjibaite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ and cuprite, Cu_2O	0.0025 $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$:0.001 $K_2HPO_4·3H_2O$, 5 ml H2O	5	200 ˚C, 6 days
Analogues of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	0.003M $Cu(OH)_2$, 0.001M $(NH_4)HPO_4*2H_2O$, 5 ml H_2O	12	200 ˚C, 10 days

2.2. Research methodology

Electron microprobe analysis. The chemical composition of the studied compounds was determined by electron microprobe analysis on an electron microscope Hitachi S3400N equipped with an energy dispersion analyzer Oxford X-Max 20, at 20 kV, 1.5 nA and a beam size of 5 microns. Samples of goldhillite, philipsburgite, szenicsite, euchroite and $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ were laid out on glass, filled with epoxy resin, polished and sprayed with a thin layer of carbon. The standards used were Mo for Mo, Cu for Cu, W for W, Pb for Pb, FeS_2 for S, Ni for Ni, Zn for Zn, V for V, SiO_2 for Si, InAs for As and InP for P. During the analysis, the content of elements with atomic number ≥ 6 was determined. For the each sample, the content of chemical elements was averaged over 3-29 measurements, the empirical formulas were calculated from the theoretical sum of cations. The content of OH groups was calculated from the charge balance, the content of H_2O molecules was calculated from X-ray diffraction analysis. In addition, a qualitative chemical analysis was carried out for synthetic analogues of lindgrenite, lammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III for which the crystals of these samples were laid out on carbon tape and sprayed with a thin layer of carbon.

IR spectroscopy. IR spectroscopy was performed for samples of szenicsite and synthetic lindgrenite in order to confirm the content of hydroxyl groups and compare the IR spectra of the compounds studied. The study was carried out on a Bruker Vertex 70 IR Fourier spectrometer. The spectra were obtained from pressed KBr tablets (200 mg) with the addition of the test sample (2-5 mg). Previously, the spectrum was recorded from the KBr reference tablet, which was automatically subtracted.

Raman spectroscopy. The reference sample of goldhillite was studied by Raman spectroscopy on a spectrometer Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, equipped with an argon laser (λ = 514 nm). The spectrum was recorded from a goldhillite crystal at room temperature in the range from 70 to 4000 cm^{-1} with a beam power of 6 mV on the sample. The data was processed in software complexes LabSpec (Horiba Jobin Vyon, 2008) and Origin (OriginLab Corporation, 2009).

Powder X-ray diffraction. X-ray powder analysis was used to identify the samples. Synthesized samples, euchroite and szenicsite were ground into powder, fixed with ethyl alcohol on a glass substrate, laid out on a platinum holder and filmed on powder X-ray diffractometers Rigaku «MiniFlex II» with a vertical goniometer and geometry Theta-2Theta, at Cu$K\alpha$ radiation, angles 2θ from 5 to 55 °, with a step of 4°/min and exposure 2 s. The data were processed in the PDXL2 program (Rigaku, 2018). Samples of cornubite, cornwallite, clinoclase, cornetite and their calcined modifications, as well as goldhillite due to the small amount were analyzed by the Gandolfi method on a single-crystal diffractometer Rigaku «R-Axis Rapid II» (Debye-Scherrer geometry, d = 127.4 mm) with curved two-dimensional detector «imaging plate», equipped with an X-ray source with a rotating anode (Co$K\alpha$, λ = 1.79021 Å). The data was integrated using a software package Osc2Tab/SQRay (Britvin et al., 2017). The parameters of the

goldhillite unit-cell were refined using the Le Bail method (Le Bail, 2005) Topas 4.2 in the software package (Bruker-AXS, 2009). Samples of cornubite, cornwallite, clinoclase and cornetite were analyzed before and after calcination in a muffle furnace, which took place according to the following procedure: 2 hours heating from room temperature to 650 °C, 4 hours calcination at 650 °C, 2 hours cooling to room temperature.

Single-crystal X-ray diffraction analysis. The solution and refinement of the crystal structure of goldhillite and $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ were performed on a single-crystal X-ray diffractometer Agilent Technologies Xcalibur Eos, and single-crystal X-ray diffraction analysis of szenicsite was carried out on a diffractometer Bruker Smart Apex II under the following conditions: Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073 Å) radiation, U = 50 kV, I = 40 mA. Single-crystal X-ray diffraction analysis of euchroite and lammerite was carried out on a diffractometer Rigaku XtaLAB Synergy-S at Cu$K\alpha$ (λ = 1.54184 Å) radiation, U = 50 kV, I = 1 mA. All three diffractometers were equipped with low-temperature additional consoles Oxford Cryosystems Cryostream. Single-crystal experiment on a goldhillite crystal was carried out at room temperature, as well as at -73 °C (100 K) to clarify the positions of hydrogen. In order to study the fine structural deformations that occur during heating, the crystal structure of szenicsite was studied in the temperature range from -73 to 27 °C, $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ from -73 to 2 °C, and euchroite and lammerite from -173 to 77 °C, the temperature step in all cases was 25 °C. The CrysAlisPro Agilent Technologies (Agilent Technologies, 2012) software package was used to process the data of goldhillite, euchroite, lammerite and $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$. The data of the single-crystal experiment of the szenicsite were corrected using Bruker APEX2 software (Bruker-AXS, 2014). The absorption corrections for each of experiments were introduced empirically by means of an algorithm SCALES ABSPACK. The solution and refinement of crystal structures was carried out using a ShelX software package (Sheldrick, 2015) inside the program Olex2 (Dolomanov et al., 2009), calculation of interatomic angles, as well as visualization of crystal structures were performed in the Vesta program (Momma and Izumi, 2011).

High-temperature powder diffraction. To study the dynamics of the high-temperature behavior of the crystal lattice of szenicsite, lindgrenite, cupromolybdite, lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$-III, $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ and euchroite in a wide temperature range, the method of powder HTXRD studies *in situ* were also used. In addition, the phase transformations of these compounds, as well as libethenite and mixtures of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite, were studied under heating using the powder HTXRD method. The study of the dynamics of crystal structures of a mixture of polymorphic ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite was difficult due to the overlap of reflections of various phases, and the study of the dynamics of the crystal structure of libethenite was carried out earlier by M. Zema and co-authors (Zema et al., 2010), the results of which are partially given in Chapter 1.

Powder HTXRD studies were performed on a Rigaku Ultima IV powder diffractometer equipped with a high-temperature Rigaku SHT 1500 camera and a low-temperature Rigaku R-300 camera. Using

a high-temperature console in the temperature range of 25-900 °C euchroite, lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$-III, libethenite and mixtures of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite were studied under Co$K\alpha$ radiation (λ = 1.7890 Å), and lindgrenite, szenicsite and $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ – with radiation Cu$K\alpha$ (λ = 1.5406 Å). In addition, $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ was studied in the temperature range from -100 to 180 °C using a low-temperature console with Co$K\alpha$ radiation (λ = 1.7890 Å). The temperature step of the experiment ranged from 20 to 25 ° C, the heating rate in all experiments was 5 °/min, and the 2-theta angle range was from 5 to 70-80°. All samples were ground into powder using a corundum mortar and laid out on a sample holder. In the case of copper radiation, a platinum sample holder was used, and in the case of cobalt radiation, a copper one was used. The unit-cell parameters were refined by the Rietveld method using previously proposed structural models in the Topas 4.2 program (Bruker-AXS, 2009) (Burns, 1998; Hawthorne and Eby, 1985; Kihlborg et al., 1971; Hawthorne, 1986; Effenberger, 1988; Tian et al., 2004; Krivovichev et al, 2016). The coefficients of the thermal expansion tensor were calculated in the Thermal Expansion Visualizing (TEV) program (Langreiter, Kahlenberg, 2014) and Theta to Tensor-TTT (Bubnova et al., 2013). The Theta to Tensor-TTT program (Bubnova et al., 2013) was also used to visualize X-ray patterns over a wide temperature range. The structural complexity of the phases obtained during heating was given according to the data published by S.V. Krivovichev et al. (Krivovichev et al., 2022), or calculated using the ToposPro software package (Blatov et al., 2014)

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). As part of the study of the thermal behavior of $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ and lindgrenite by TGA and DSC methods, the stages of mass loss, as well as exo- and endothermic effects occurring during heating were investigated. TGA and DSC analyses were carried out using a device for synchronous thermal analysis of DSC/TGA Netzsch STA 449 F3 in the temperature range from 30 to 900 °C with a heating rate of 10 °C/min in Ar atmosphere.

Chapter 3
Goldhillite, a new arsenate end-member of the goldhillite-philipsburgite-kipushite isomorphic series

3.1. Mineralogical description and the results of the goldhillite investigation

Mineralogical description. The new mineral goldhillite was found in the zone of hypergenesis in the Gold Hill copper-zinc polymetallic deposit (Toule County, Utah, USA). Goldhillite occurs on surfaces of fractures in a rock comprised mostly of a clay-like material with quartz and iron hydroxides, on which the holotype goldhillite aggregates grew in association a mixite-group minerals and other copper arsenates (Fig. 10 a,b). Besides, goldhillite grew upon botryoidal cornwallite and conichalcite on garnet skarn matrix (Fig. 10 c, d). Goldhillite forms rosette-type aggregates (up to 1.5 mm in diameter) of subparallel to divergent well-cut tabular crystals up to 1 mm across, flattened on {100} (Fig. 10 c,d). Goldhillite crystals are transparent, bright emerald green with vitreous lustre and pale green streak; visually, goldhillite, philipsburgite and kipushite are very similar. Perfect cleavage is observed on {100}, the hardness on the Mohs scale is 3.5.

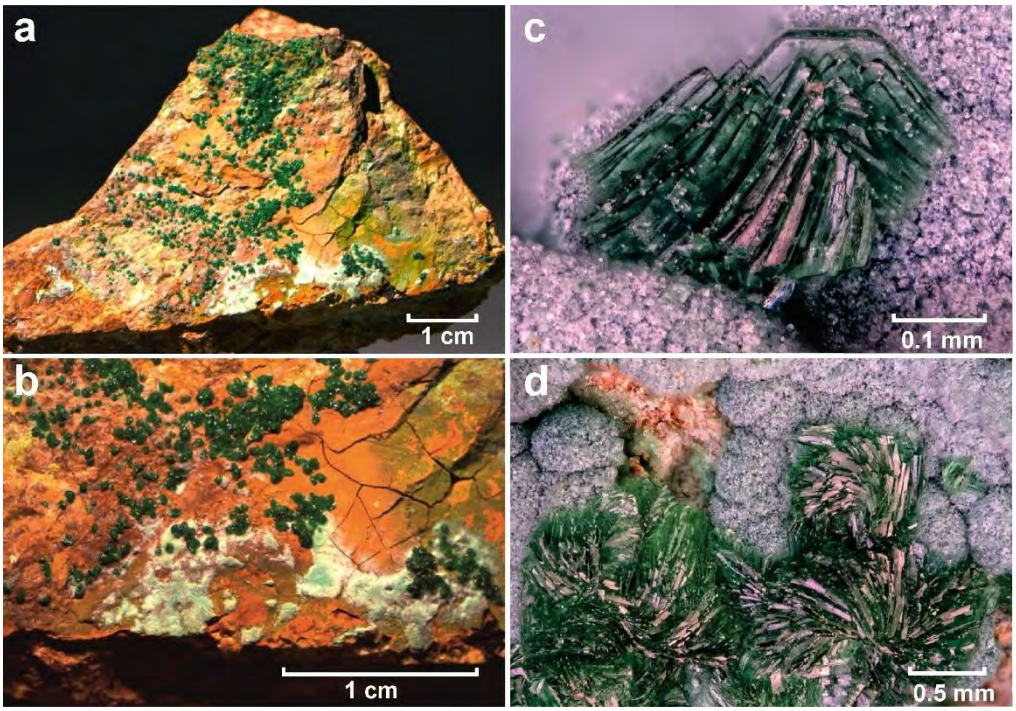

Fig. 10. Emerald-green crystals of goldhillite from Gold Hill Mine, Utah, USA on a pale greenish fine-grained mass of minerals of the mixite group (**a; b**) and on botryoidal cornwallite covered with tiny crystals of conichalcite (**c; d**). The scale is shown in the photo.

In goldhillite crystals, the the major form is a pinacoid along {100}, as well as lateral forms (shaped from narrow side faces) are pinacoids along {110} and {001} and a rhombic prism along {111} (Fig. 11). Tablets are commonly curved.

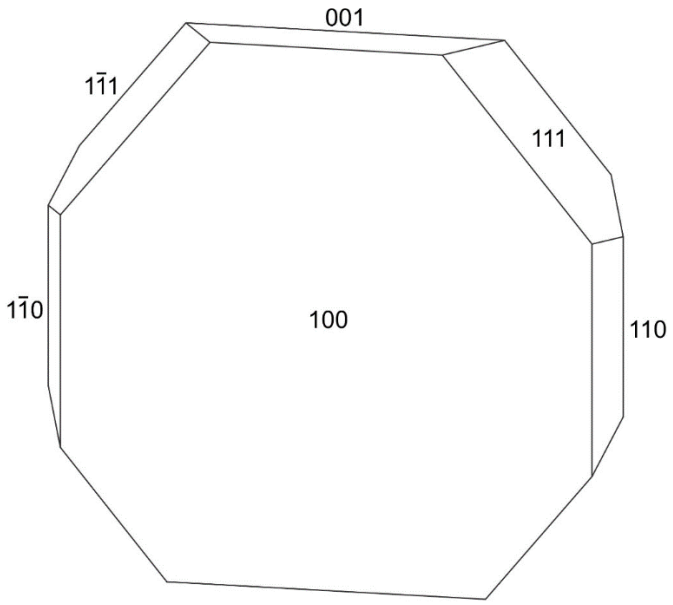

Fig. 11. Drawing of a goldhillite crystal with simple shapes: {100}, {110} and {001} are pinacoids, {111} is a rhombic prism.

Optically, goldhillite is biaxial negative (-), indices of refraction are n_α = 1.747(3), n_β = 1.794(3), n_γ = 1.796(3), the 2V angle measured directly on a spindle stage is 17(3)°. Optically, orientation of n_β is along the Z axis, and the angle between n_α and X axis is equal to 7 °. Goldhillite crystals show pleochroism, which is from light green (parallel to X axis) to medium green (along Y and Z axes).

The density of goldhillite calculated on the basis of the empirical formula and unit-cell volume refined from single-crystal X-ray diffraction data is 4.199 g/cm^{-3}. Goldhillite is readily soluble in diluted 10% HCl at room-temperature.

Electron microprobe analysis. The chemical composition of the grain of holotype goldhillite from Gold Hill Mine (Utah, USA) was calculated and averaged over 10 analyses. In addition, electron microprobe analyses were obtained for a number of samples from old dumps around the Miedzianka (former Kupferberg, Sudety Mtns., Poland), provided by prof. J. Ciesielczuk: goldhillite (№ 4719) and philipsburgite (№ 4705, 4712 and 4723) the composition of each sample was calculated and averaged over 3-7 analyses. The study of goldhillite and philipsburgite showed an even distribution of chemical elements with isomorphic substitution between Cu and Zn, and between As and P, zonality was not observed. The empirical formula was calculated from the sum of cations Cu + Zn + As + P, which is equal to 8 atoms per formula unit (*apfu*). For the holotype sample of goldhillite, the content of OH-group was calculated from the charge balance, and the H_2O content was calculated based upon the structure determination. For samples from the collection of J. Ciesielczuk, the H_2O and OH-groups content were determined by the mass deficiency. The results of electron microprobe analyses are given in Table 3. The ideal formula of goldhillite is $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, the empirical formula of the holotype

goldhillite sample is $(Cu_{4.69}Zn_{1.23})_{\Sigma 5.92}[(As_{0.86}P_{0.18})_{\Sigma 1.04}O_4]_2(OH)_{5.60}\cdot H_2O$. The grain of goldhillite is shown in backscattered electrons (BSE) on Fig. 12.

Table 3. The ideal chemical composition of kipushite group minerals; electron microprobe analyses data for the holotype sample of goldhillite (GH), as well as samples of goldhillite (4719) and philipsburgite (4705, 4712 and 4723) from the collection of J. Ciesielczuk

	Theoretical composition			Electron microprobe analyses data				
	Kipushite	Philipsburgite	Goldhillite	GH	4705	4712	4719	4723
Oxides	wt.%							
ZnO	11.74	11.04	10.42	13.18	9.08	8.54	9.23	9.00
CuO	57.39	53.96	50.92	48.91	55.56	54.91	54.49	52.15
P_2O_5	20.48	9.63	0	3.25	6.04	6.85	3.21	4.13
As_2O_5	0	15.59	29.43	26.06	18.54	17.71	22.81	20.4
SiO_2	0	0	0	0	0.3	0	0	0.16
H_2O^*	10.39	9.78	9.23	8.97	10.48	11.99	10.26	14.16
Total	**100**	**100**	**100**	**100.37**	**100**	**100**	**100**	**100**

*for the holotype sample of goldhillite (GH), the OH group content was calculated from the charge balance, the H_2O content was calculated based upon the structure determination. For the other samples, the H_2O content was calculated from the mass deficiency (wt.%).

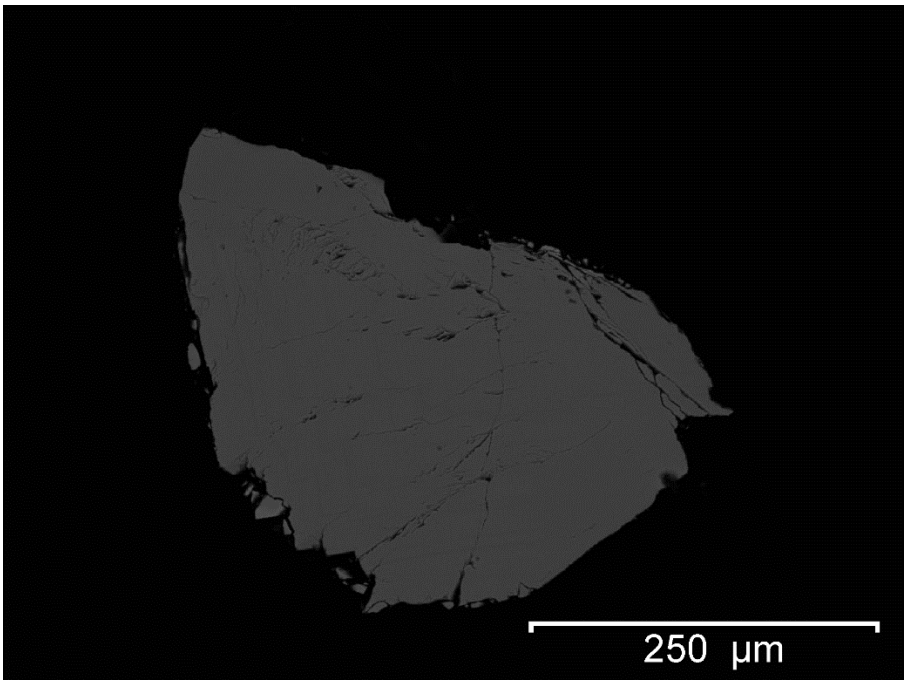

Fig. 12. Image of a grain of goldhillite in back-scattered electrons (BSE).

Previously, J. Ciesielczuk et al. (2016) presented a double diagram showing the distribution of compounds of the goldhillite–philipsburgite–kipushite isomorphic series by the content of As and P (*apfu*). Taking into account the emergence of new data from establishment of a new mineral goldhillite and redefinition of philipsburgite (Ismagilova et al., 2022), as well as our results of calculating the chemical composition of samples from the collection of J. Ciesielczuk, this diagram was modified and supplemented (Fig. 13). In addition, data previously published for kipushite group minerals were used

to compile the diagram (Walenta et al., 1985; Peacor et al., 1985; Piret et al., 1985; Braithwaite and Ryback, 1988; Shirose and Uehara, 2011; Ciesielczuk et al., 2016).

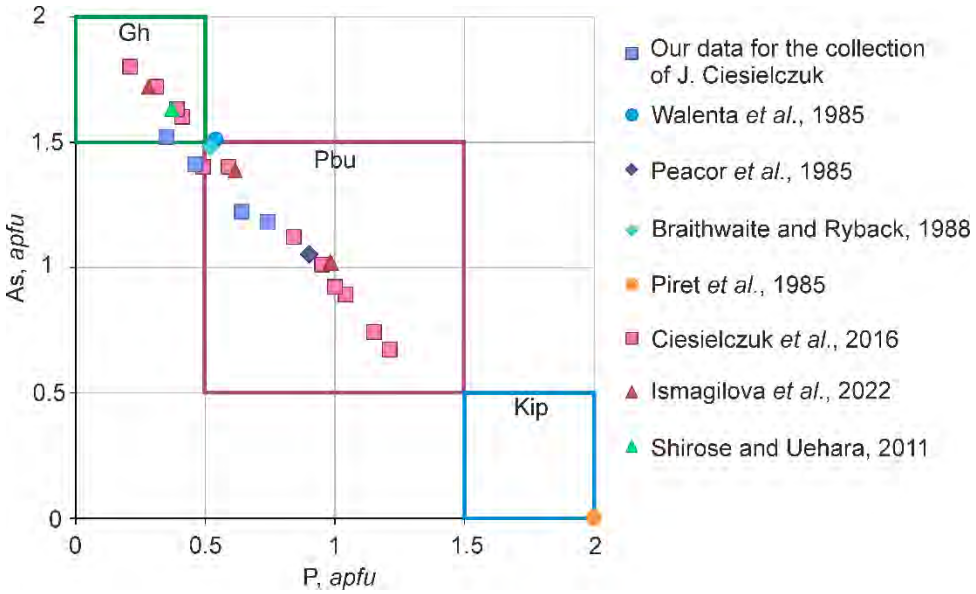

Fig. 13. Double diagram of samples of the isomorphic series goldhillite (Gh) – philipsburgite (Pbu) – kipushite (Kip).

According to Fig. 13, the goldhillite-philipsburgite-kipushite isomorphic series is limited, the chemical composition varies from goldhillite enriched in phosphorus with formula $Cu_5Zn(AsO_4)(As_{0.8}P_{0.21}O_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ to phosphorus-enriched philipsburgite of composition $Cu_5Zn(As_{0.67}P_{0.21}O_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, and kipushite is presented by the only sample with a "pure" phosphate composition $Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Piret et al., 1985). At the same time, a large number of samples fall on the "transitional" region between goldhillite and philipsburgite with a composition close to $Cu_5Zn(AsO_4)(As_{0.5}P_{0.5}O_4)(OH)_6 \cdot H_2O$. Separately, we note that the only arsenate members – philipsburgite and goldhillite – were studied in detail in this work. For the kipushite, no modern study has been carried out, except for the work on its description as a new mineral (Piret et al., 1985).

Powder X-ray diffraction analysis. The relative intensity (*I*, %), the interplanar distance *d* (Å), and *h*, *k*, *l* values for each reflection of the holotype sample of goldhillite, as well as their comparison with the diffraction patterns of philipsburgite (ICDD 00-038-0384) and kipushite (ICDD 01-084 -0926), are given in Table 4. In general, the diffraction patterns of goldhillite, philipsburgite, and kipushite are similar; most of the reflections of these minerals coincide. The most intense X-ray powder diffraction lines of goldhillite are [*d*, Å (*I*, %)(*hkl*)]: 4,09 (28)(300), 3,41 (23)(12-2, 221, 311), 2,57 (100)(132, 11-4, 20-4), 2,17 (18)(42-3, 332), 1,95 (22)(432), 1,54 (20)(13-6, 060).

Goldhillite is monoclinic, space group is $P2_1/c$, unit-cell parameters, calculated based upon powder diffraction analysis, are as follows: a = 12.3808(4), b = 9.2397(5), c = 10.7862(5) Å, β = 97.536(2)°, V = 1223.24(9) Å^3, Z = 4.

Table 4. Powder X-ray diffraction data for goldhillite, philipsburgite, and kipushite

Goldhillite						Philipsburgite**		Kipushite***	
I (%)	*d* (Å)	d_{calc} (Å)*	*h*	*k*	*l*	*d*c	*I* (%)	*d* (Å)	*I* (%)
8	12.26	12.26	1	0	0	12.20	80	12.11	38
4	6.96	6.97	0	1	1	6.96	5	6.92	1
10	6.29	6.29	1	1	-1	6.21	40	6.22	14
4	6.13	6.12	2	0	0	-	-	6.05	21
4	5.85	5.85	1	1	1	5.84	2	5.82	3
7	5.11	5.12	1	0	-2	5.09	20	5.05	12
3	4.61	4.66	1	0	2	4.67	2	4.66	1
		4.61	0	1	2			4.58	1
17	**4.32**	**4.32**	**1**	**2**	**0**	**4.29**	**40**	**4.28**	**4**
		4.30	**2**	**0**	**-2**			**4.24**	**10**
10	4.24	4.23	0	2	1	-	-	4.20	2
28	**4.09**	**4.09**	**3**	**0**	**0**	**4.05**	**90**	**4.04**	**100**
8	3.79	3.78	2	0	2	3.76	10	3.77	6
5	3.57	3.57	2	2	-1	3.56	40	3.53	12
5	3.50	3.50	2	1	2	-	-	3.49	2
		3.48	0	2	2			3.46	1
23	**3.41**	**3.42**	**1**	**2**	**-2**	**3.40**	**50**	**3.40**	**7**
		3.40	**2**	**2**	**1**			**3.38**	**20**
		3.40	**3**	**1**	**1**				
4	3.11	3.14	2	2	-2	-	-	3.11	1
		3.10	1	1	3			3.09	1
2	3.06	3.05	3	0	2	3.05	2	3.04	2
3	2.93	2.96	0	3	1	-	-	2.93	<1
		2.93	2	2	2			2.91	2
9	2.86	2.90	4	1	-1	2.87	30	2.86	6
		2.87	3	2	1			2.85	6
		2.85	1	3	1			2.83	1
4	2.67	2.67	1	0	-4	2.67	60	2.65	25
		2.66	0	3	2			2.64	6
		2.66	2	2	-3			2.63	3
100	**2.57**	**2.57**	**1**	**3**	**2**	**2.56**	**100**	**2.55**	**73**
		2.56	**1**	**1**	**-4**				
		2.56	**2**	**0**	**-4**			**2.54**	**11**
4	2.46	2.47	2	1	-4	-	-	2.45	1
		2.46	3	3	0			2.43	6
7	2.44	2.44	1	1	4	2.44	20	2.42	6
		2.43	3	1	3				
		2.43	3	2	-3			2.40	<1
3	2.34	2.34	5	0	-2	2.33	10	2.33	9
		2.33	2	0	4				
1	2.26	2.26	0	4	1	-	-	2.26	1
1	2.22	2.21	3	2	3	-	-	2.20	2
18	**2.17**	**2.18**	**4**	**2**	**-3**	**2.17**	**40**	**2.15**	**17**
		2.17	**3**	**3**	**2**				
3	2.14	2.15	4	0	-4	2.14	20	2.12	11
		2.14	2	4	-1			2.12	3
4	2.10	2.10	1	4	2	-	-	2.06	4
3	2.09	2.08	5	2	1	2.07	20		
3	1.98	1.97	4	2	3	-	-	1.96	1
22	**1.95**	**1.95**	**4**	**3**	**2**	**1.95**	**30**	**1.94**	**20**

<1	1.90	1.89	5	1	-4	-	-	1.90	2
4	1.86	1.85	5	3	1	1.85	2	1.84	4
		1.85	4	1	4			1.85	2
1	1.80	1.80	6	2	1	-	-	1.79	1
1	1.78	1.78	4	4	-2	1.78	2	1.77	3
		1.78	4	3	3			1.77	1
8	1.75	1.75	5	3	2	1.75	10	1.74	2
		1.75	7	0	0			1.73	2
		1.74	3	3	4				
5	1.70	1.70	6	1	-4	1.69	10	1.68	4
1	1.68	1.68	3	3	5	-	-	1.66	1
5	1.66	1.66	2	5	2	1.67	2	1.66	<1
5	1.58	1.58	6	2	3	1.57	5	-	-
		1.57	6	3	2			-	-
3	1.56	1.56	7	2	-3	-	-	-	-
20	**1.54**	**1.54**	**1**	**3**	**-6**	**1.53**	**60**	-	-
		1.54	**0**	**6**	**0**			-	-
12	1.53	1.53	0	3	6			-	-
		1.53	6	0	4			-	-
1	1.51	1.51	7	3	-2	1.50	10	-	-
2	1.49	1.49	3	3	-6	1.49	5	-	-
1	1.48	1.48	5	5	-1	1.47	2	-	-
5	1.44	1.44	3	6	0	1.44	5	-	-
4	1.42	1.43	6	4	2	1.41	2	-	-
3	1.39	1.39	3	3	6	1.38	5	-	-
		1.38	7	4	-2			-	-

[*] Interplanar distance, calculated using Topas 4.2 software (Bruker-AXS, 2009);

[*] JCPDS-ICDD, #00-038-0384 (Peacor et al., 1985);

[**]JCPDS-ICDD, #01-084-0926 (Piret et al., 1985).

Single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystal structure of goldhillite was solved and refined to R_1 = 0.054 for 2365 independent reflections with $F>2\sigma(I)$ using the single-crystal X-ray diffraction analysis in space group $P2_1/c$ with the following unit-cell parameters: a = 12.3573(5), b = 9.2325(3), c = 10.7163(4) Å, β = 97.346(4)°, V = 1212.59(8) Å^3 and Z = 4. The holotype sample of goldhillite was used for the crystal structure refinition. Goldhillite is isostructural with philipsburgite and kipushite. The crystallographic information file of goldhillite is deposited at CCDC/FIZ Karlsruhe database under the CSD № 2111718. Details for the single-crystal X-ray data collection and structure refinement are given in Table 5. Atom coordinates, site occupancies and isotropic displacement parameters are provided in Table 6, anisotropic displacement parameters are given in Table 7, bond lengths are listed in Table 8. The crystal structure of goldhillite is shown in Fig. 14.

Table 5. Data measurement and refinement information for goldhillite crystal from the single-crystal X-ray diffraction analysis

Crystal data	
Symmetry	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a, Å	12.3573(5)
b, Å	9.2325(3)
c, Å	10.7163(4)
β, °	97.346(4)
V, Å^3	1212.59(8)
Z	4
Density, g/cm^{-3}	4.188
μ, mm^{-1}	15.10
Data collection & refinement	
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
2θ, °	5 .5- 62.152
h, k, l ranges	-16 → 16, -11 → 13, -14 → 14
Total reflections collected	6266
Unique data (R_{int})	3358 (0.0589)
Data with $F > 4\sigma(F)$	2365
Crystal size, mm	0.12×0.11×0.03
Weighting coefficients a, b	0.0212, 0.0000
Data/restrains/parameters	3358/22/228
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0540, 0.0923
R_1, wR_2 (all)	0.0855, 0.1077
GooF	0.999
Largest diff. peak and hole, $\bar{e}$Å^{-3}	-1.3 / 1.7

Table 6. Wyckoff positions (W.P.), atom coordinates, equivalent isotropic displacement parameters (Å^2) and site occupancies for goldhillite

Atom	W. P.	x	y	z	U_{eq}	Occupancy
Cu1	4e	0.31916(8)	0.41696(10)	0.19179(8)	0.0123(2)	1
Cu2	4e	0.27985(9)	0.26495(11)	0.45252(8)	0.0140(2)	1
Cu3	4e	0.32305(8)	0.5857(1)	0.44691(8)	0.0102(2)	1
Cu4	4e	0.32329(8)	0.76275(10)	0.19492(8)	0.0103(2)	1
Cu5	4e	0.30857(8)	0.9317(1)	0.43606(8)	0.0104(2)	1
Zn1	4e	0.03377(8)	0.09381(12)	0.33286(9)	0.0216(3)	1
*T*1	4e	0.04315(9)	0.27434(14)	0.09864(10)	0.0195(4)	As0.630(5) P0.370(5)
*T*2	4e	0.43052(7)	0.09175(8)	0.20385(6)	0.00848(18)	As1.000
O_h1	4e	0.2424(4)	0.4361(6)	0.3413(4)	0.0110(11)	1
H_h1	4e	0.1683(11)	0.4530(30)	0.3250(20)	0.013	1
O2	4e	0.4349(4)	0.5834(6)	0.2904(4)	0.0098(11)	1
O_h3	4e	0.2492(5)	0.5893(6)	0.1012(4)	0.0124(12)	1
H_h3	4e	0.1742(12)	0.5930(20)	0.1130(40)	0.015	1
O_h4	4e	0.3757(4)	0.3969(6)	0.0292(4)	0.0100(11)	1
H_h4	4e	0.4330(40)	0.3300(70)	0.0280(60)	0.012	1
O5	4e	0.1636(5)	0.2123(7)	0.949(5)	0.0273(16)	1
O6	4e	0.3908(4)	0.2437(5)	0.2704(4)	0.0120(11)	1
O7	4e	0.3755(5)	0.4121(6)	0.5501(4)	0.0137(12)	1

O_h8	4e	0.1901(4)	0.1144(6)	0.3561(4)	0.0138(12)	1
H_h8	4e	0.2210(20)	0.0900(50)	0.2820(30)	0.017	1
O_h9	4e	0.2513(4)	0.7520(6)	0.3493(4)	0.0099(11)	1
H_h9	4e	0.1767(11)	0.7450(20)	0.3370(20)	0.012	1
O_h10	4e	0.4058(4)	0.7262(6)	0.5537(4)	0.0115(11)	1
H_h10	4e	0.4780(20)	0.7020(50)	0.5840(60)	0.014	1
O_W11	4e	0.1822(5)	0.5927(7)	0.5888(6)	0.0218(14)	1
H_W1A	4e	0.1140(40)	0.6410(90)	0.5720(70)	0.026	1
H_W1B	4e	0.1510(50)	0.5000(40)	0.5900(60)	0.026	1
O12	4e	0.3874(4)	-0.0535(6)	0.2828(4)	0.0108(11)	1
O13	4e	0.0545(6)	0.4275(9)	0.1723(8)	0.058(2)	1
O14	4e	-0.0232(5)	0.2956(8)	-0.0390(5)	0.0372(19)	1
O15	4e	-0.0302(6)	0.1696(9)	0.1707(5)	0.043(2)	1

Table 7. Anisotropic displacement parameters (A^2) for atomic positions* for goldhillite

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0213(6)	0.0090(5)	0.0069(4)	0.0008(3)	0.0033(4)	26(4)
Cu2	0.0212(6)	0.0085(5)	0.0113(4)	0.0013(4)	-0.0021(4)	-0.0006(4)
Cu3	0.0166(5)	0.0068(5)	0.0070(4)	0.0005(3)	0.0004(4)	-0.0009(4)
Cu4	0.0151(5)	0.0090(5)	0.0076(4)	-0.0011(3)	0.0044(4)	-0.0012(4)
Cu5	0.0164(5)	0.0082(5)	0.0072(4)	-0.0019(3)	0.0036(4)	-0.0021(4)
Zn1	0.0142(6)	0.0325(7)	0.0182(5)	0.0025(4)	0.0026(4)	-0.0019(5)
As1	0.0124(6)	0.0287(8)	0.0170(6)	0.0009(5)	0.0004(5)	0.0004(5)
P1	0.0124(6)	0.0287(8)	0.0170(6)	0.0009(5)	0.0004(5)	0.0004(5)
As2	0.0103(4)	0.0083(4)	0.0069(3)	0.0002(3)	0.0013(3)	-0.0006(3)
O_h1	0.012(3)	0.015(3)	0.007(2)	-0.001(2)	0.003(2)	0.000(2)
O2	0.009(3)	0.012(3)	0.008(2)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
O_h3	0.013(3)	0.013(3)	0.011(3)	0.001(2)	0.003(2)	0.000(2)
O_h4	0.018(3)	0.007(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.004(2)	0.006(2)
O5	0.015(3)	0.048(5)	0.018(3)	0.001(3)	0.000(3)	0.003(3)
O6	0.016(3)	0.009(3)	0.012(2)	-0.001(2)	0.004(2)	0.005(2)
O7	0.022(3)	0.010(3)	0.008(2)	0.001(2)	-0.002(2)	0.000(2)
O_h8	0.012(3)	0.019(3)	0.011(3)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.004(2)
O_h9	0.011(3)	0.013(3)	0.007(2)	-0.001(2)	0.004(2)	-0.003(2)
O_h10	0.011(3)	0.014(3)	0.009(2)	0.001(2)	0.001(2)	-0.002(2)
O_W11	0.012(3)	0.023(4)	0.030(3)	0.001(3)	0.002(3)	0.004(3)
O13	0.031(5)	0.051(6)	0.086(6)	-0.023(5)	-0.013(4)	0.022(4)
O14	0.021(4)	0.066(6)	0.023(3)	0.015(3)	-0.003(3)	-0.013(4)
O15	0.031(4)	0.072(6)	0.023(3)	0.011(4)	-0.001(3)	-0.012(4)

* O12 has only isotropic displacement parameter

Table 8. Bond lengths <Cu–O>, <*T*–O> (*T* = As, P), <Zn–O>, <O–H> in goldhillite crystal structure (Å)

Cu1–O_h1	1.972(5)	Cu4–O2	2.309(5)	Zn–O_h8	1.925(5)
Cu1–O2	2.266(5)	Cu4–O_h3	2.044(5)	Zn–O13	1.880(7)
Cu1–O_h3	2.002(5)	Cu4–O_h9	1.978(4)	Zn–O14	1.916(6)
Cu1–O_h4	1.967(5)	Cu4–O_h10	1.933(5)	Zn–O15	1.946(6)
Cu1–O5	2.799(7)	Cu4–O_W11	2.367(6)	**<Zn–O>**	**1.917**
Cu1–O6	1.965(5)	Cu4–O12	2.050(5)		
<Cu1–O>	**2.162**	**<Cu4–O>**	**2.114**	*T*1–O5	1.600(6)
				*T*1–O13	1.617(8)
Cu2–O_h1	1.997(5)	Cu5–O_h3	2.009(5)	*T*1–O14	1.605(6)

Cu2–O_h4	2.016(6)	Cu5–O_h4	1.994(5)	*T*1–O15	1.591(7)
Cu2–O5	2.236(6)	Cu5–O_h8	2.325(6)	**<*T*1–O>**	**1.603**
Cu2–O6	2.532(5)	Cu5–O_h9	1.987(5)		
Cu2–O7	2.005(5)	Cu5–O_h10	2.499(5)	*T*2–O2	1.658(5)
Cu2–O_h8	1.984(5)	Cu5–O12	2.019(5)	*T*2–O6	1.675(5)
<Cu2–O>	**2.128**	**<Cu5–O>**	**2.139**	*T*2–O7	1.701(5)
				*T*2–O12	1.707 (5)
Cu3–O_h1	1.973(5)	O_h1-H_h1	0.923(13)	**<*T*2–O>**	**1.685**
Cu3–O2	2.305(5)	O_h3-H_h3	0.953(19)		
Cu3–O7	2.007(5)	O_h4-H_h4	0.94(2)		
Cu3–O_h9	2.000(5)	O_h9-H_h9	0.917(13)		
Cu3–O_h10	1.934(5)	O_h10-Hh10	0.93(2)		
Cu3–O_W11	2.454(6)	O_h8-H_h8	0.951(13)		
<Cu3–O>	**2.112**	O_W11-H_W1A	0.95(2)		
		O_W11-H_W1B	0.94(2)		

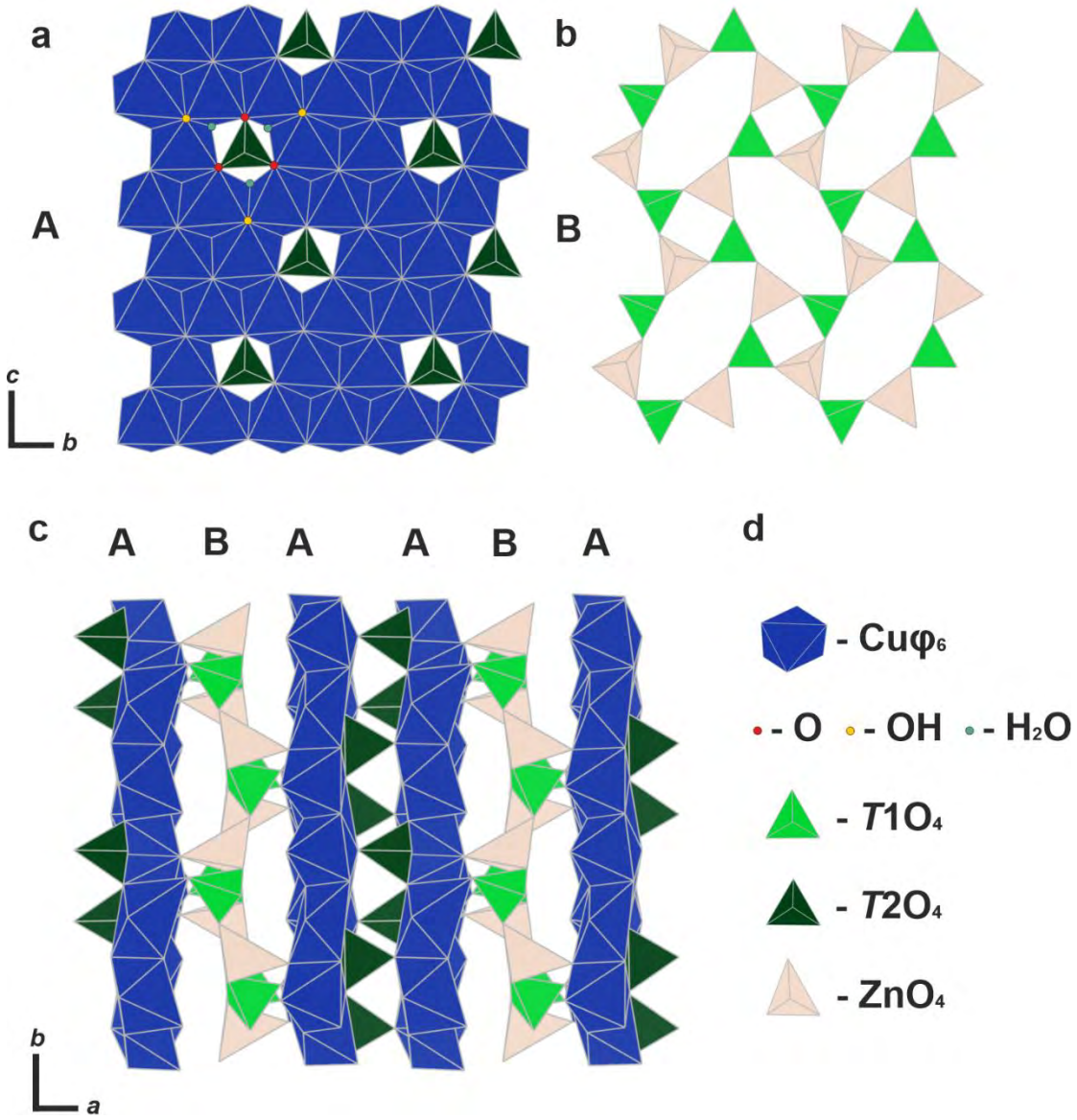

Fig. 14. The crystal structure of goldhillite: (**a**) the A-type layer; (**b**) the B-type layer; (**c**) crystal structure projected along the *c*-axis; (**d**) legend, $\varphi = O^{2-}$, $(OH)^{-}$, H_2O; *T*1 and *T*2 are predominantly occupied by As.

The crystal structure of goldhillite consists of five independent Cu sites, each surrounded by six ligands forming distorted Cuφ_6 octahedra, where φ = O^{2-}, $(OH)^-$, H_2O. As atoms occupy two independent sites and form the $T1O_4$ and $T2O_4$ tetrahedra, respectively; and Zn occupy the one site, forming ZnO_4 tetrahedra. Moreover, a small excess amount of Zn is evenly distributed as an impurity over the Cu positions. The Cuφ_6 octahedra share edges to form the honeycomb-like **A**-type layers with the one open hexagonal hole (Fig. 14 a). The $T2O_4$ tetrahedra are above each such octahedral hole, linking two adjacent **A**-type octahedral layers, while three vertices of the $T2O_4$ tetrahedra are common with one octahedral layer, and the fourth vertex is common with another octahedral layer (Fig. 14 a). Alternating corner-sharing ZnO_4 and $T1O_4$ tetrahedra form four- and eight-membered tetrahedral rings in a layer of apophyllite topology (**B**-type layer). Thus, if four-membered rings are considered, the $T1O_4$ and ZnO_4 tetrahedra are oriented upwards (**u**) and downwards (**d**) relative to the layer plane according to the following scheme: (**duud**)(**duud**).

Structural layers of similar topology with alternating phosphate and zinc tetrahedra were observed in veszelyite, $(Cu,Zn)_2Zn(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ (Ghose et al. 1974; Danisi et al. 2013), and silicate eight- and four-membered layers of (**duud**)(**duud**) topology were described for cavansite, $Ca(VO)(Si_4O_{10})\cdot 4H_2O$ (Evans 1973; Danisi et al. 2012), and also for some synthetic compounds (Krivovichev, 2005). Thus, the oxygen atoms at three vertices of the $T1O_4$ tetrahedron, which lie in the plane of the layer, are connected with three neighboring ZnO_4 tetrahedra, and the oxygen atom at the fourth vertex of the $T1O_4$ tetrahedron is also common to two Cuφ_6 octahedra, and thus links the layers of **A**- and **B**-type. Similarly, three vertices of the ZnO_4 tetrahedron are connected to three $T1O_4$ tetrahedra, and the fourth vertex is linked with two Cuφ_6 octahedra. **A**- and **B**-type layers are located perpendicular to the *a*-axis, while double **A**-type layers alternate with a single **B**-type layer, providing an overall **A**:**B** ratio of 2:1 (Fig. 14 c).

In the crystal structure of goldhillite, a small impurity of phosphorus selectively replaces the $T1O_4$ tetrahedra of the **B**-type layer, while in the case of philipsburgite, the $T1O_4$ tetrahedra are almost completely occupied by phosphorus, and the $T2O_4$ tetrahedra are occupied mainly by arsenic (Ismagilova et al., 2022). In the case of kipushite, both tetrahedral positions *T*1 and *T*2 are predominantly occupied by phosphorus (Piret et al., 1985).

The arrangement of oxygen atoms, OH-groups, and H_2O molecules in the octahedral layer was determined from an analysis of the sums of bond valences per oxygen positions. Oxygen sites of the first type (marked in red in Fig. 14 a) are located between two or three Cuφ_6 octahedra and a $T2O_4$ tetrahedron, as well as between two Cuφ_6 octahedra and $T1O_4$ or ZnO_4 tetrahedra. The valence unit (*vu*) of all oxygen positions of the first type is approximately equal to 2; therefore, these positions are occupied by oxygen atoms. Oxygen positions of the second type (yellow in Fig. 14 a) are common to three Cuφ_6 octahedra,

their *vu* values are approximately equal to 1, which corresponds to the oxygen of the OH-group. The sum of the *vu* values of the oxygen position of the third type is equal to 0.67, these positions (green in Fig. 14 a) are common for two Cuφ_6 octahedra, and are taken as the positions of the oxygen atoms of the H_2O molecules. All hydrogen atoms are located in the interlayer space, between the "donor" oxygen (**D**) and one or two acceptor oxygen atoms (**A**). Table 9 presents a scheme of the hydrogen bonds of goldhillite at room temperature, and our previous work (Krivovichev et al., 2018) presents data on the refinement of the hydrogen positions of goldhillite at a temperature of 100 K. **D**–H distances in OH-groups and H_2O molecules are in the range of 0.917–0.953 Å. H…**A** distances for groups with one acceptor (H_h1, H_h9, H_h10, H_W1A, H_W1B) range from 1.82 to 2.16 Å, the angles **D**-H···**A** vary from 134 to 162 °; while the distances H···**A** for the groups with two acceptors (H_h3, H_h4, H_h8) range from 2.19 to 2.47 Å, and angles **D**-H···**A** vary from 112 to 154 °. These results are consistent with the conclusions described in the monograph by J.A. Jeffrey (Jeffrey, 1997): the **D**-H…**A** angles of the strongest two-center hydrogen bonds (with the one acceptor and donor) tend to 180°, and the geometry of three-center hydrogen bonds corresponds to the configurations described for hydrated salts.

Table 9. Parameters of hydrogen bonding scheme for the crystal structure of goldhillite

D-H···**A**	d(**D**-H), Å	d(H···**A**), Å	d(**D**···**A**), Å	**D**-H···**A**, °
O_h1-H_h1···O13	0.923(13)	2.03(2)	2.757(9)	134(2)
O_h3-H_h3···O13	0.953(19)	2.27(3)	3.012(11)	134(2)
O_h3-H_h3···O14		2.19(2)	2.983(9)	140(3)
O_h4-H_h4···O7	0.94(2)	2.37(7)	2.862(8)	112(5)
O_h4-H_h4···O_h10		2.47(6)	3.343(8)	154(6)
O_h8-H_h8···O5	0.951(13)	2.33(4)	2.920(7)	120(3)
O_h8-H_h8···O12		2.45(4)	3.075(8)	124(3)
O_h9-H_h9···O15	0.917(13)	1.932(16)	2.818(9)	162(2)
O_h10-H_h10	0.93(2)	2.16(5)	2.956(7)	142(5)
O_W11-H_W1A···O14	0.95(2)	1.82(8)	2.718(9)	156(8)
O_W11-H_W1B···O5	0.94(2)	1.97(4)	2.827(9)	151(5)

Raman spectroscopy. The Raman spectrum of goldhillite is shown in Fig.15, the spectrum bands and their assignment are provided in Table 10. The stretching vibrations corresponding to OH-groups are found around 3546 and 3489 cm^{-1}, whereas those corresponding to H_2O-molecules are seen as a wide band in the 3450-3100 cm^{-1} region. Several the most intensive bands, occurring in the 900-340 cm^{-1} region, can be assigned to $[AsO_4]^{-3}$ tetrahedra, whereas weak vibrations in the region 1100-990 cm^{-1} are assigned to admixture $[PO_4]^{-3}$ tetrahedra. The bands in the region 330-90 cm^{-1} correspond to lattice vibrations. The spectrum obtained for goldhillite is in good agreement with data published by J. Ciesielczuk et al. (2016) for the minerals of the kipushite-philipsburgite series (Table 10). It should be noted that the Raman spectra reported by Ciesielczuk et al. (2016) for the samples with different P/As ratios (corresponding to kipushite, philipsburgite with the ratio As:P close to 1:1 and predominantly arsenic member – goldhillite) significantly differ in the relative intensities of phosphate (in particular, in

the region 975-970 cm^{-1}) and arsenate (in particular, in the regions 813-809 and 847-837 cm^{-1}) bands. The spectrum, obtained in this work for the holotype sample of goldhillite, in general, coincides with the spectrum of the As-dominant mineral studied by Ciesielczuk et al. (2016).

Table 10. Raman bands of holotype goldhillite and philipsburgite and kipushite (Ciesielczuk et al. 2016)

Range, cm^{-1}↓	This research	Ciesielczuk et al., 2016			Tentative assignment
	Goldhillite	Goldhillite	Philipsburgite	Kipushite *	
apfu As and P →	As 1.63; P 0.37	As 1.63; P 0.39	As 0.92; P 1.00	As 0.70; P 1.21	
3600-3450	3546, 3489	3550, 3484	3549, 3484	3549, 3529 sh, 3482	O–H stretching vibrations of OH groups
3450-3100	3450-3100	3429, 3215	3442, 3295	3444, 3251	O–H stretching vibrations of H_2O molecules
1100-990	1051 sh	1060 sh, 994 sh	1065 sh, 1027 sh, 1001 sh	1078 sh, 1045 sh, 1021 sh	Vibrations $\upsilon_3(PO_4)^{3-}$ and $(HOPO_3)^{2-}$
990-900	969	970, 946 sh	972, 944 sh	975, 942 sh	Stretching vibrations υ_1 $(PO_4)^{3-}$ and $(HOPO_3)^{2-}$
900-850	860	878 sh, 865	867	875 sh, 869	Stretching vibrations $\upsilon_1(AsO_4)^{3-}$ and $(HOAsO_3)^{2-}$
850-750	833, 805, 784	847 sh, 809, 791 sh	837 sh, 813, 794 sh	843 sh, 814, 796 sh	Stretching vibrations $\upsilon_3(AsO_4)^{3-}$ and $(HOAsO_3)^{2-}$
750-600	-	667	671 sh	639 sh, 617 sh	Deformation modes within As···O-H group due to the delocalization of the H^+
600-420	560 sh, 525 sh, 497, 482 sh, 464 sh, 429 sh	564 sh, 491 sh, 474, 462 sh	564 sh, 483, 462 sh	552 sh, 493, 464 sh, 438	Vibrations υ_4(O-As-O)
420-340	392, 370 sh, 359 sh	396, 368, 347 sh	401, 368, 347 sh	396, 369	Vibrations υ_2(O-As-O)
330-90	325 sh, 308, 288, 241, 218 sh, 176, 157, 121, 96	317, 307, 249, 218 sh	314, 292, 249, 210 sh	317, 297, 256, 221 sh	Lattice modes

* The sample studied by Ciesielczuk et al. (2016) with ratio As:P equal to 0.75:1.21 was marked as kipushite, however this sample should be formally described as phosphorus-enriched philipsburgite, in the result of the redefinition of philipsburgite as an intermediate member of the series.

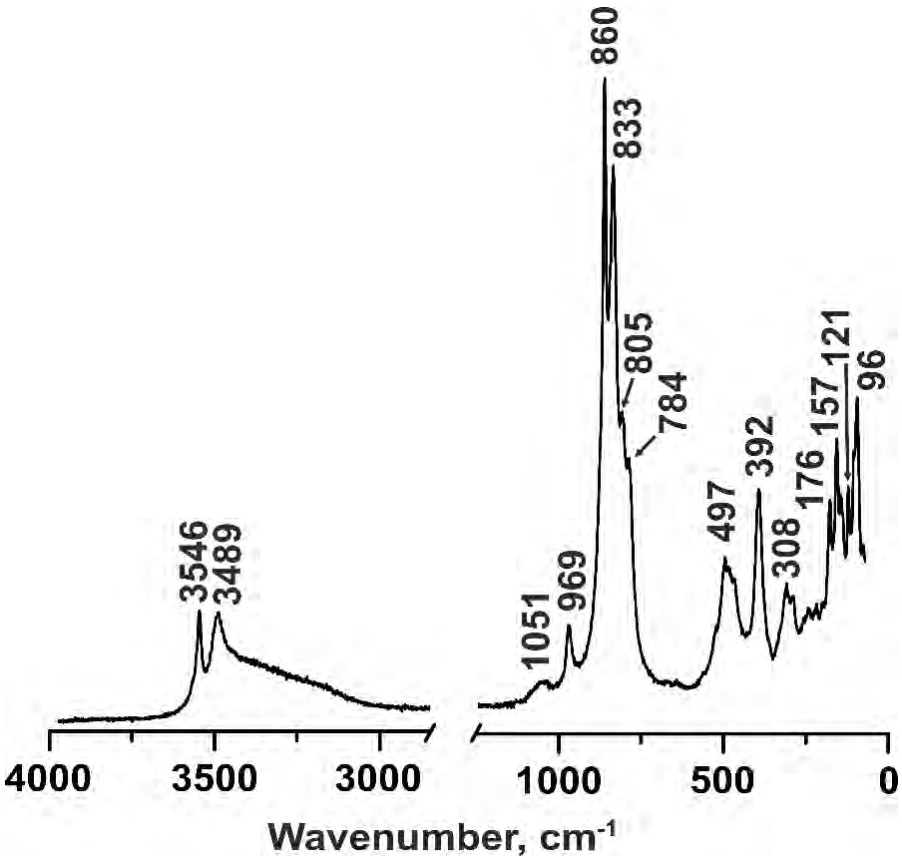

Fig. 15. Raman spectrum of goldhillite.

3.2. Comparison of goldhillite with philipsburgite and kipushite

Goldhillite is arsenate end member of the isomorphous series goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ – philipsburgite, $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$ – kipushite, $(Cu,Zn)_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$. A distinctive feature of goldhillite and philipsburgite is the ordering of As and P over two independent tetrahedral positions, P predominantly occupies the *T*1 position, and As tends to the *T*2 position. However, it should be noted that detailed studies of the ordering of As and P in the crystal structure of predominantly phosphate kipusite have not been carried out. All three minerals are isotypic and crystallize in the monoclinic system, in the space group $P2_1/c$, and have similar diffraction powder patterns.

These minerals can be distinguished from each other by the ratio of As and P according to the results of quantitative chemical analysis: the P:As > 3:1 refers to kipushite, P:As ~ 1:1 identifies philipsburgite, and As:P > 3 :1 is in the case of goldhillite.

In addition, the substitution of P for As affects the increase in unit-cell parameters due to the largest ionic radius of As compared to P. This dependence was previously noticed and demonstrated in the work of Y. Shirose and S. Uehara (2011). In the current work, we carried out an extended correlation between the As/(As+P) and Cu/(Cu+Zn) (for octahedral Cu position) ratios and the unit-cell parameters (Fig. 16). As a result, we obtained a linear correlation between As/(As+P) ratio and the unit-cell parameters with goodness-of-fit factor R^2 ranging from 0.63 to 0.95. The dependence of Cu/(Cu+Zn) on the unit-cell parameters turned out to be weak, but linear with respect to the parameters *a*, *b* and the angle β (with R^2 ranging from 0.48 to 0.71); and non-obvious with respect to the parameter *c* (with R^2 equal to 0.18). It is likely that the Cu/(Cu+Zn) parameter affects the unit-cell parameters, however, not as significantly as the As/(As+P) parameter.

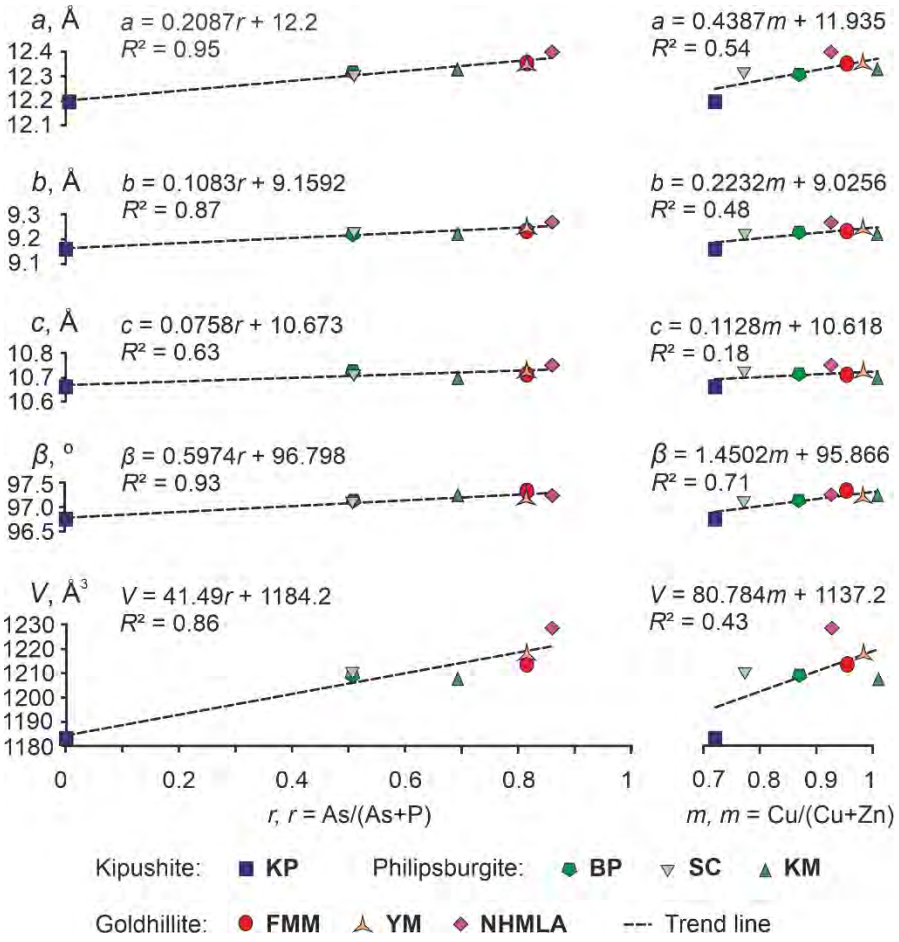

Fig. 16. The dependence of the unit-cell parameters of minerals of the goldhillite-philipsburgite-kipushite series on the parameters As/(As+P) and Cu/(Cu+Zn): kipushite from the Kipushi Mine, Zaire (**KP**) (Piret et al., 1985); goldhillite from the Yamato Mine, Yamaguchi Prefecture, Japan (**YM**) (Shirose and Uehara, 2011); the holotype sample of goldhillite from the Gold Hill Mine, Utah, USA (**FMM**); the cotype (not a holotype sample) of goldhillite from the Gold Hill Mine, Utah, USA (**NHMLA**); samples of philipsburgite from the Black Pine Mine, Phillipsburg, Montana, USA (**BP**); Silver Coin mine, Valmy, Humboldt County, Nevada, USA (**SC**) and Kamarisa Mine, Agios Konstantinos, Lavreotiki, Attica, Greece (**KM**) (Ismagilova et al., 2022).

The As:P ratio can also be derived from the occupancy of the *T*1 and *T*2 positions, or it can be assumed from the interatomic distances *T*1-O and *T*2-O: in the case of kipushite, they range from 1.52 to 1.56 Å (Piret et al., 1985), in the case of philipsburgite, from 1.54 to 1.70 Å (Ismagilova et al., 2022), and in the case of goldhillite, from 1.59 to 1.71 Å (Fig. 17). The density of minerals, as well as the unit-cell parameters, increases according to the order kipushite → philipsburgite → goldhillite (Table 11).

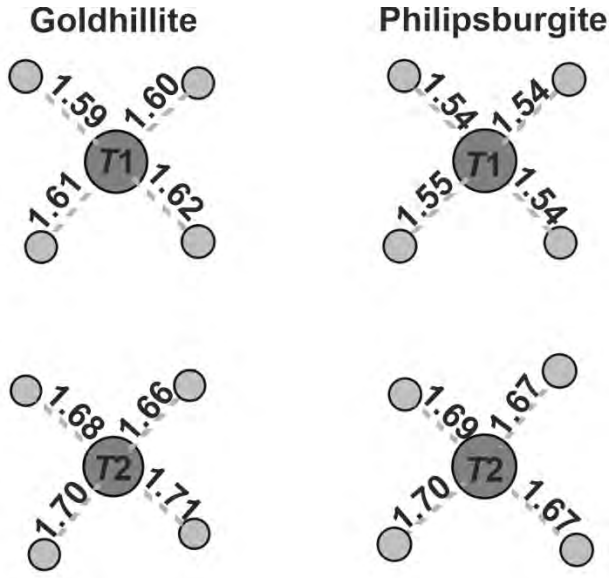

Fig. 17. *T*-O bond lengths in *T*O4 tetrahedra of goldhillite and philipsburgite.

Table 11. Comparison of goldhillite with philipsburgite and kipushite

Mineral	Goldhillite	Philipsburgite	Kipushite
Crystal chemical formula	$Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$	$Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$	$Cu_5Zn(PO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$
Symmetry	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	12.3573(5)	12.3291(6)	12.197(2)
b, Å	9.2325(3)	9.2189(4)	9.156(2)
c, Å	10.7163(4)	10.7011(5)	10.667(2)
β, °	97.346(4)	97.249(35)	96.77(2)
V, Å^3	1212.59(8)	1206.57	1182.939
$\rho_{calc.}$ (г/см$^{-3}$)	4.188	4.040	3.904
The strongest lines in the powder XRD pattern: d, Å (I, %)	4.09 (28) 3.41 (23) 2.57 (100) 2.17 (18) 1.95 (22) 1.54 (20)	12.2 (80) 4.05 (90) 3.405 (50) 2.666 (60) 2.559 (100) 1.534 (60)	12.2 (50) 4.03 (100) 3.386 (50) 2.970 (60) 2.554 (90) 1.531 (60)
Optical properties	Biaxial (–). Pleochroism: X light green, Y and Z medium green. n_α = 1.747(3) n_β = 1.794(3) n_γ = 1.796(3) $2V_{meas}$ = 17(3)°	Biaxial (–). Pleochroism: X pale green, Y and Z medium green. n_α = 1.729(2) n_β = 1.774(2) n_γ = 1.775(2) $2V_{meas}$ = 16(2)°	Biaxial (–). Pleochroism: X colorless, Y blue, Z bright blue. n_α = 1.693(2) n_β = 1.738(2) n_γ = 1.740(2) $2V_{calc}$ = 23°
Reference	This study	Peacor *et al.*, 1985	Piret *et al.*, 1985

Kipushite, philipsburgite and goldhillite crystallize in the similar morphology, in the form of translucent emerald green tabular crystals with a vitreous luster. Optically, all three minerals are biaxial, negative, and exhibit distinct pleochroism. Goldhillite is light green along the X axis, green along the Y and Z axes. Philipsburgite is pale green along the X axis, and also medium green along the Y and Z axes (Peacor et al., 1985). In kipushite, pleochroism is most pronounced: grains are colorless along the X axis,

blue along the *Y* axis, and bright blue along the *Z* axis (Piret et al., 1985). The refractive index values increase in the following sequence: kipushite → philipsburgite → goldhillite (Table 11). Thus, the minerals of the isomorphic series kipushite, philipsburgite, and goldhillite can also be distinguished by their optical characteristics.

The Raman spectrum of goldhillite also differs significantly from the spectra of kipushite and philipsburgite in terms of intense absorption bands of arsenate ions (in particular, in the ranges of 813–809 and 847–837 cm^{-1}) and weak absorption bands of phosphate groups (especially in the range of 975–970 cm^{-1}) (Table 10, Fig. 15).

Thus, in this work, a new mineral goldhillite was described, which is the arsenate end member of the isomorphic series of kipushite - philipsburgite – goldhillite; the main differences and methods for identification of these minerals were analyzed. Refinement of the crystal structure of the goldhillite ("philipsburgite") holotype sample and a detailed analysis of the hydrogen bond scheme were published in (Krivovichev et al., 2018); a description of goldhillite as a new mineral, as well as the results of a new study of philipsburgite (including study of the holotype sample) for its reapproval, were published in (Ismagilova et al., 2022).

Chapter 4.
High-temperature phase transformations of copper compounds with molybdenum, arsenic and phosphorus

4.1. Transformation of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, and szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ into cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$

Electron microprobe analysis. The chemical composition of the synthetic analogue of lindgrenite was determined qualitatively, as a result of which the contents of CuO and MoO_3 were found without any impurities, the resulting composition corresponded to the stoichiometry of lindgrenite.

The chemical composition of szenicsite from the Inca de Oro deposit, Atacama Region, Chile, was quantified on a polished sample. The distribution of chemical elements is even; S and a small amount of W and Pb were recorded as impurities. The formula coefficients were calculated from the sum of cations Cu+Pb+Mo+S+W=4, the content of hydroxyl groups was determined from the charge balance. Empirical formula is $Cu_3(Mo_{0.95}S_{0.05}O_4)(OH)_4$. The content of chemical elements, averaged over the results of 3 analyses, is given in Table 12.

Table 12. The chemical composition of szenicsite from the Inca de Oro deposit, Atacama Region, Chile

Oxides	Empirical composition, wt.%	Theoretical composition, wt.%
CuO	57.38	57.01
PbO	0.23	0
MoO_3	32.90	34.38
SO_3	0.92	0
WO_3	0.08	0
H_2O^*	8.66	8.61
Total	**99.86**	**100.00**

* According to the charge balance

Powder X-ray diffraction analysis. During powder X-ray diffraction analysis, the synthesized sample of copper molybdate was identified as lindgrenite according to ICDD card #01-078-3588 (Table A1), and the sample from the Inca de Oro deposit in Atacama Region, Chile (№ 88100 in the catalog Fersman Museum of Mineralogy) was identified as szenicsite according to PDF card #01-089-5644 (Table A9). The unit-cell parameters of lindgrenite and szenicsite are given at the end of this subsection (№ 4.1) in Table 13.

IR spectroscopy. IR spectra recorded from samples of szenicsite and lindgrenite are shown in Fig. 18. The main absorption bands of szenicsite and lindgrenite coincide, which is explained by the similar composition of the compounds. The absorption bands in the regions from 3600 to 2800 cm^{-1} and from 1650 to 1500 cm^{-1} correspond to vibrations of OH-groups, while for szenicsite the absorption band in the region from 3600 to 3200 cm^{-1} is highly split compared to lindgrenite. This difference is observed due to the presence of a larger number of symmetrically independent OH-groups in the crystal structure

of szenicsite relative to lindgrenite (one independent position of protonated oxygen in lindgrenite and three independent protonated oxygen positions in szenicsite). The absorption bands in the region from 1100 to 300 cm^{-1} correspond to the stretching vibrations of the Mo-O and Cu-O lattices (Jiang et al., 2011; Frost et al., 2008; Vilminot et al., 2006). The spectra of lindgrenite and szenicsite have some differences in the low-wavelength region corresponding to lattice vibrations. In general, both IR spectra are in good agreement with previously published data for lindgrenite (Vilminot et al., 2006).

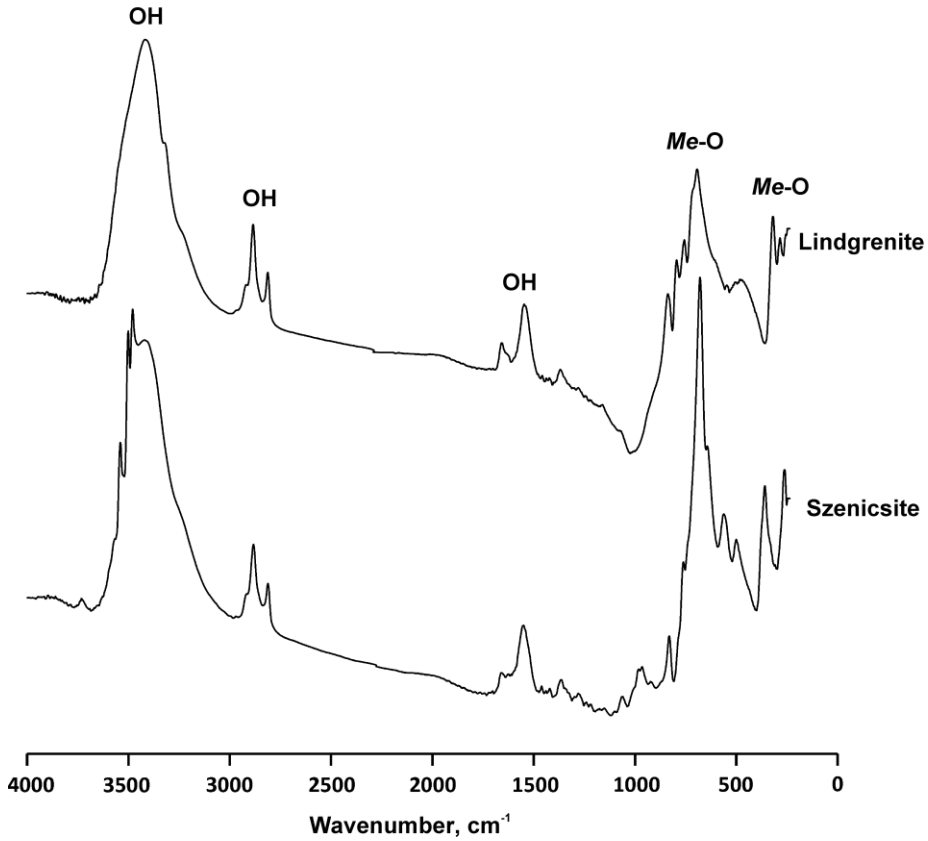

Fig. 18. IR-spectra of lindgrenite (upper) and szenicsite (lower).

Differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC and TGA). DSC and TGA were performed for synthetic lindgrenite (Fig. 19). According to the results of the analysis, two thermal effects were recorded, accompanied by a loss of mass. The first effect, recorded at the temperature of 200 °C, occurs due to dehydration, the weight loss in this case is 3.94 wt. %, which approximately corresponds to the water content in the crystal structure of lindgrenite (3.30 wt %). Upon further heating up to 850°C, an endothermic effect and a weight loss of 4.15% occur, that are most likely due to the decomposition of the compound into copper and molybdenum oxides. The results of the analysis of DSC and TGA curves obtained in this work are consistent with earlier studies of lindgrenite (Bao et al., 2006).

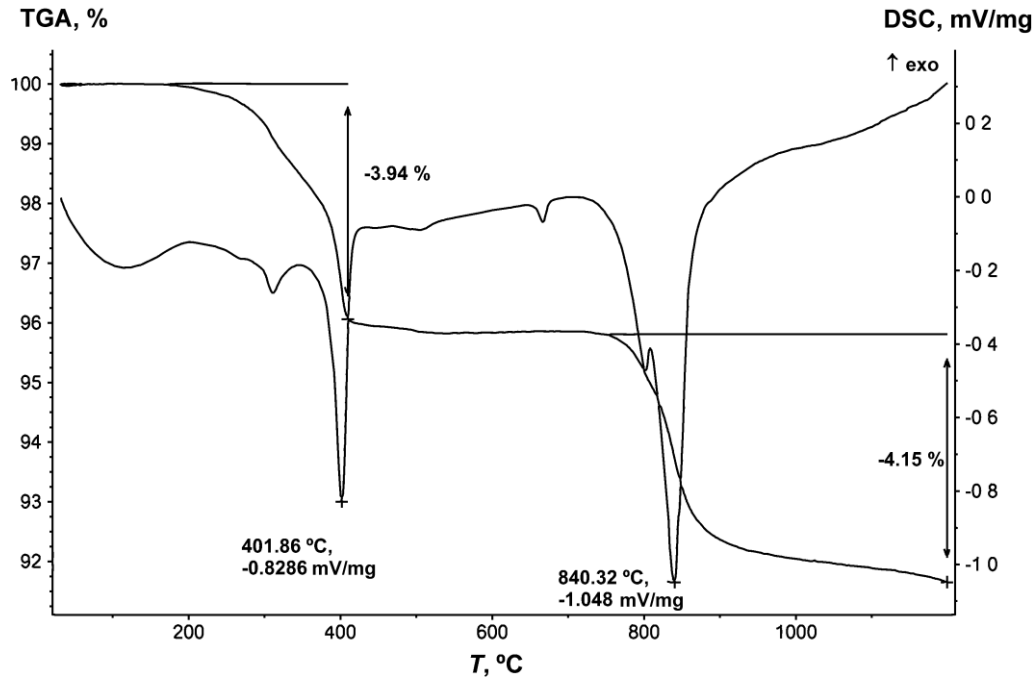

Fig. 19. TGA and DSC curves obtained for lindgrenite.

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTXRD). Samples of synthetic lindgrenite (Fig. 20 a) and natural szenicsite (Fig. 20 b) were heated and examined by the *in situ* powder HTXRD analyses in the temperature ranges from 25 to 800 and from 25 to 950 °C, respectively. In both cases, the temperature step was 25 °C.

HTXRD study showed that the diffraction patterns of lindgrenite and szenicsite change dramatically in the temperature range from 325 to 375 °C: the reflections of the initial phases weaken, and new reflections appear corresponding to cupromolybdite in both cases, as well as to tenorite in the case of szenicsite. Thus, the Cu:Mo ratio is 3:2 for both lindgrenite and cupromolybdite, and in the case of szenicsite it is 3:1, as a result of which the decomposition of these minerals occurs according to the following schemes:

1) Lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2 \xrightarrow{325-350°C} Cupromolybdite, Cu_3O(MoO_4)_2 + \uparrow H_2O$;

2) Szenicsite, $2Cu_3(MoO_4)(OH)_4 \xrightarrow{350-375\,°C} Cupromolybdite, Cu_3O(MoO_4)_2 + Tenorite, 3CuO + \uparrow 4H_2O$.

As can be seen from the study of szenicsite, cupromolybdite is stable up to 825 °C, after which it decomposes into oxides of copper and molybdenum.

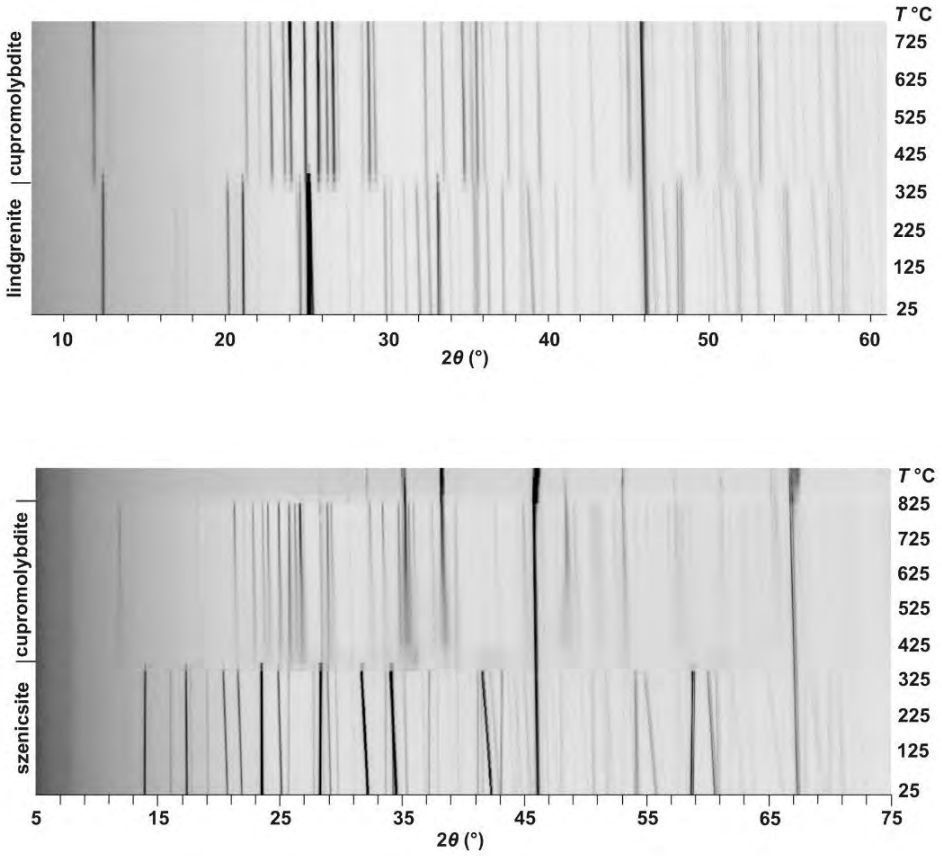

Fig. 20. Powder X-ray diffraction patterns recorded (**a**) for a lindgrenite sample: 25-325 °C - lindgrenite, 350-800 °C - cupromolybdite; and (**b**) for a sample of szenicsite: 25-375 °C - szenicsite, 350-825 °C - cupromolybdite with tenorite, above 825 °C - oxides of copper and molybdenum.

The transformation of lindgrenite into the orthorhombic phase $Cu_3O(MoO_4)_2$ upon heating to a temperature of 300–400°C was described earlier (Bao et al., 2006; Jiang et al. 2011), and the dehydration of szenicsite with the formation of cupromolybdite and tenorite was described for the first time in our work (Ismagilova et al., 2019). The HTXRD data are in good agreement with the results of TGA and DSC: the temperature of dehydration of lindgrenite with the formation of cupromolybdite, obtained using thermal X-ray diffraction, is 325-350 ºC, and according to TGA and DSC data, ~400 C°, while a small difference is explained by different heating kinetics.

Unit-cell parameters of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite are given in Table 13. In the first case, with increasing temperature, the symmetry increases from monoclinic (lindgrenite) to orthorhombic (cupromolybdite), which is consistent with the principle of symmetry increasing with temperature, described by Prof. S.K. Filatov (Filatov, 2011). In the second case, the symmetry does not change when heating (szenicsite is orthorhombic). Density of the phases with OH-groups, i.e. lindgrenite and szenicsite (4.311 and 4.280 g/cm^3, respectively), predictably lower than that of dehydrated modification – cupromolybdite (4.532 g/cm^3). Structural complexity of cupromolybdite ($I_{G,total}$ = 197 bits/cell, Z = 4) is lower than that of szenicsite ($I_{G,total}$ = 228 bits/cell, Z = 4), which is consistent with

the tendency for the formation of structurally simpler high-temperature phases compared to their low-temperature counterparts (Krivovichev, 2013b). However, the structural complexity of low-temperature lindgrenite ($I_{G,total}$ = 107 bits/cell, Z = 2) is much lower, which is explained by two times fewer formula units Z (Table 13).

Table 13. Unit-cell parameters of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite

Mineral	Lindgrenite	Szenicsite	Cupromolybdite
Chemical formula	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$	$Cu_3(MoO_4)(OH)_4$	$Cu_3O(MoO_4)_2$
T, °C	25-325	25-375	350-825
Symmetry	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$P2_1/n$	*Pnnm*	*Pnma*
a, Å	5.934	12.559	7.6638(1)
b Å	14.023	8.518	6.8670(1)
c, Å	5.608	6.072	14.5554(2)
β, °	98.5	90	90
V, Å^3	419.53	649.57	776.01
Z	2	4	4
$p_{calc.}$, g/cm^3	4.311	4.280	4.532
I_G, bits/atom	3.146	3.563	3.522
$I_{G,total}$, bits/cell	107	228	197
Reference	Hawthorne and Eby 1985	Stolz and Armbruster 1998; Burns 1998	Zelenski et al. 2012

4.2. Thermal behavior of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$

Electron microprobe analysis. The chemical composition of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ obtained during the synthesis was determined by electron microprobe analysis. The formula coefficients were calculated from the sum of cations (Cu + Mo = 4). The contents of elements in the oxide form were averaged over 29 measurements and are given in Table 14. The water content was determined according to X-ray diffraction analysis. The crystals are homogeneous, impurities and chemical zoning are not revealed. The empirical formula of the compound, calculated from the data of electron microprobe analysis, is presented as $Cu_{1.01}Mo_{2.99}O_{10}·H_2O$.

Table 14. Chemical composition of the synthetic compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$

Oxides	Empirical composition, wt.%	Theoretical composition, wt.%
CuO	15.16	15.03
MoO_3	81.11	81.57
H_2O^*	3.40	3.40
Total	**99.67**	**100.00**

* According to the X-ray diffraction data

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTXRD). Powder X-ray diffraction patterns of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ are presented at Fig. 21 (a,b) in a wide range of temperatures. At low temperatures (from –100 to 300 °C), only reflections of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ were recorded, and the diffraction pattern does not change significantly (Fig. 21 b). At higher temperatures (from 300 to 325 °C), the intensity of diffraction peaks significantly decreases (Fig. 21, a), after which the compound under study decomposes with the formation of MoO_3 [orthorhombic symmetry, *Pbnm*, a = 3.92(4) Å, b = 13.94(10) Å, c = 3.66(2) Å, ICDD # 00-035-0609] and α-$CuMoO_4$ [triclinic symmetry, *P*-1, a = 6.7880(3), b = 8.3717(4), c = 9.9036(3) Å, α = 96.889(3), β = 107.012(2), γ = 101.128(2)°, ICDD # 01-085-1530]. With heating at the temperatures > 700°C, the α-$CuMoO_4$ compound decomposes into copper and molybdenum oxides.

Differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC and TGA). The TGA and DSC curves are shown in Fig. 22. According to the analysis, two significant thermal effects were found in the temperature ranges (I) from 340 to 420 °C, accompanied by a weight loss of ~3.20 wt. % and (II) over 600°C, with a weight loss of ~22.67 wt. %. The first mass loss at ~3.20 wt. % corresponds to the content of H_2O in the compound under study (3.40 wt %), respectively, the first thermal effect is caused by dehydration and decomposition of the $CuMo_3O_{10}·H_2O$ compound. The second effect is probably caused by the decomposition of the high-temperature α-$CuMoO_4$ phase.

The TGA and DSC data generally agree with the results of the *in situ* powder HTXRD. Thus, it can be concluded that in the range from –100 °C to ~300 °C, the $CuMo_3O_{10}·H_2O$ compound is stable, and with further heating, the compound decomposes due to dehydration.

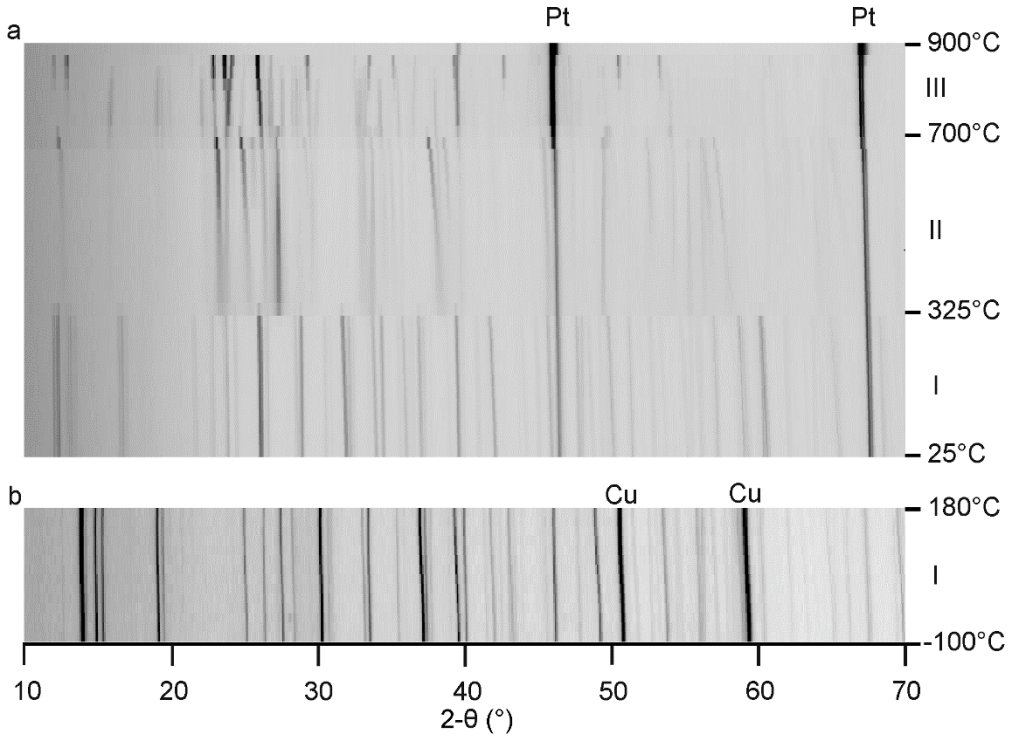

Fig. 21. Powder X-ray diffraction patterns of $CuMo_3O_{10}·H_2O$ (**a**) recorded in the temperature range from 25 to 900 °C, step 25 °C, radiation Co, Pt – the peaks of the platinum substrate; (**b**) recorded in the temperature range from -100 to 180 °C, step 25 °C, Cu - designation of the peaks of the copper substrate. Observed phases: I – $CuMo_3O_{10}·H_2O$, II – MoO_3 and α-$CuMoO_4$, III – copper and molybdenum oxides.

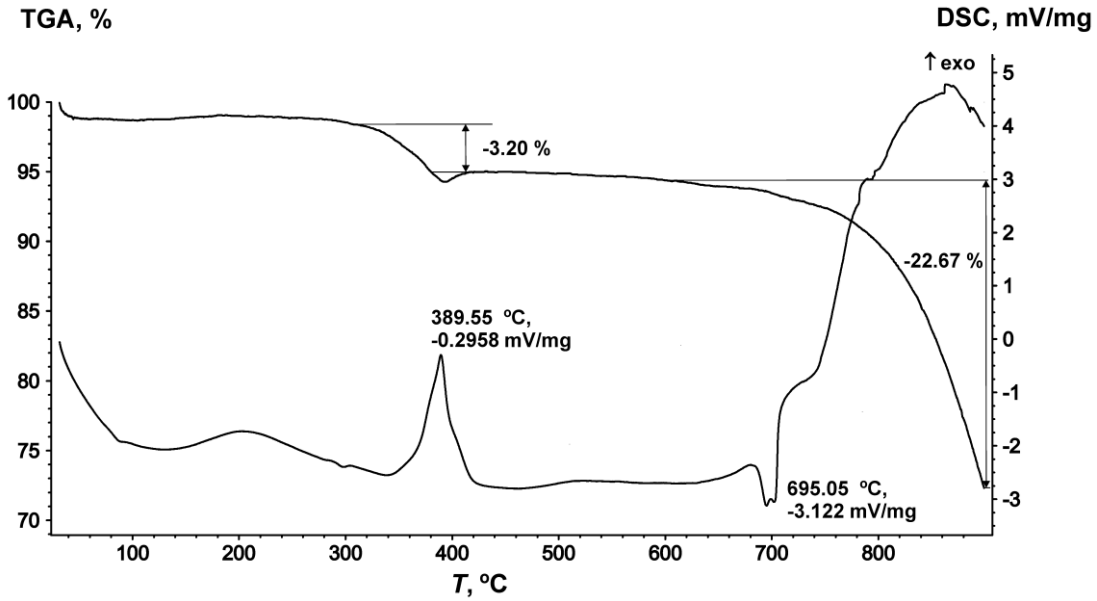

Fig. 22. TGA and DSC curves obtained for the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$.

4.3. The chain of transformations upon heating: euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ → olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH)$ → kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2$ → ericlaxmanite, $Cu_4O(AsO_4)_2$

Electron microprobe analysis. The chemical formula of euchroite was calculated from the sum of cations (Cu+As+P+Si+Sb=3). The contents of the elements, averaged over 6 analyzes, are presented in Table 15. The distribution of elements is homogeneous, no chemical zoning was revealed, the content of impurity elements P, Si and Sb is insignificant. As seen from Fig. 23, along the edges of the euchroite crystal, as well as along the cracks, dehydrated grains are observed, presumably represented by olivenite. The water content calculated from the electron microprobe analysis data from the mass deficiency (15.63 wt.%) is underestimated, probably due to sample dehydration as a result of exposure to the electron beam. To determine the empirical formula, the content of the OH-group was calculated from the charge balance, and the number of water molecules, according to structural refinement. The chemical formula of euchroite calculated from the data of electron microprobe analysis is $Cu_{1.95}(As_{0.98}P_{0.01}Si_{0.01}O_4)_{\Sigma 1.05}(OH)_{0.75}\cdot 3H_2O$.

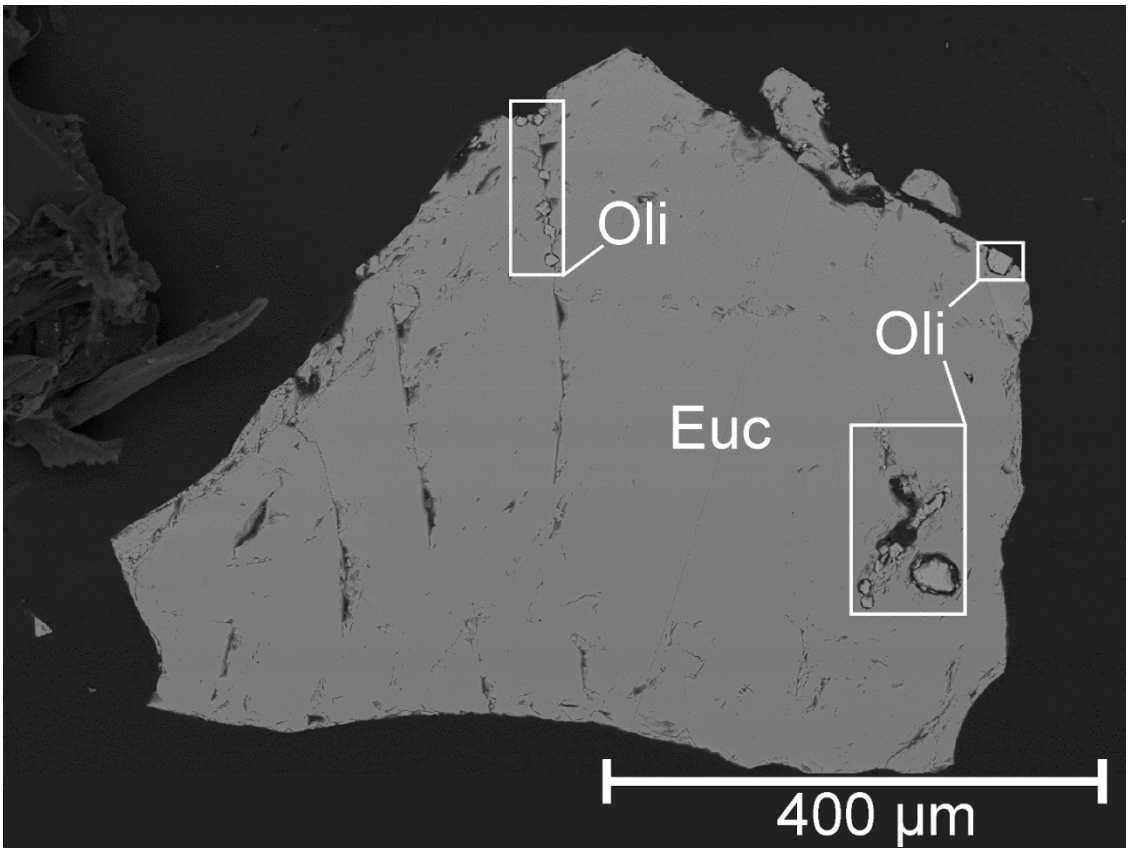

Fig. 23. Image of a grain of euchroite (Euc) in back-scattered electrons. Lighter dehydrated grains, presumably of olivenite (Oli), are visible along the edges and fissures of the euchroite, highlighted in white rectangles.

Powder X-ray diffraction analysis. Euchroite (ICDD #01-089-2694) was identified during powder X-ray diffraction analysis, in addition, weak reflections of orthorhombic olivenite ($I/I_0 < 2\%$)

were observed according to the ICDD card #01-072-0581 (Fig. 24, Table A10). The parameters of euchroite and olivenite are given at the end of this subsection (№ 4.3) in Table 16. A slight admixture of olivenite confirms the process of partial dehydration of the sample, established during electron microanalysis.

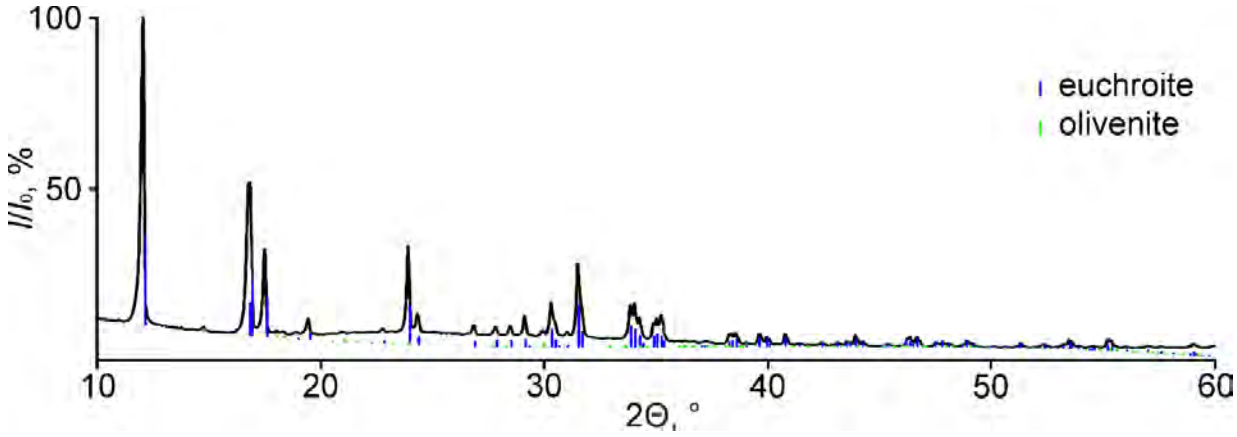

Fig. 24. Powder X-ray diffraction pattern of euchroite with a slight admixture of olivenite.

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTXRD). Powder X-ray diffraction patterns of euchroite and its dehydration products in a wide temperature range are shown in Fig. 25. According to the results of HTXRD, euchroite $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ is stable up to a temperature of ~120 °C. With further heating, euchroite transforms into an X-ray amorphous phase (in the temperature range from 120 to 200 °C), from which, with an increase in temperature above 200 °C, orthorhombic olivenite $Cu_2(AsO_4)(OH)$ crystallizes. Reflections of olivenite can be traced in the temperature range from 200 to 580 °C, however, at temperatures above 500 °C, their intensity noticeably decreases. When heated above 540°C, firstly weak and after 580°C more intense reflections of kozyrevskite $Cu_4O(AsO_4)_2$ appear, observing up to 780°C. With heating to a temperature above 680 °C, weak reflections of ericlaxmanite $Cu_4O(AsO_4)_2$ appear, their intensity rises with a further increase in temperature. In the temperature range from 780 to 900 °C, only reflections of ericlaxmanite were recorded. Ericlaxmanite is a triclinic polymorph of orthorhombic kozyrevskite (Pekov et al., 2014). Crystallographic parameters and temperature ranges for each of the phases are presented in Table 16

Thus, the stages of dehydration (1), dehydroxylation (2) and polymorphic transition from the orthorhombic modification of copper oxoarsenate to triclinic (3) were established by the *in situ* powder HTXRD analysis as a result of heating of euchroite:

1) Euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O \xrightarrow{120-200°C}$ Olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH) + \uparrow 3H_2O$;

2) Olivenite, $2Cu_2(AsO_4)(OH) \xrightarrow{540-580°C}$ Kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2 + \uparrow H_2O$;

3) Kozyrevskite, (orthorhombic) $Cu_4O(AsO_4)_2 \xrightarrow{680-780°C}$ Ericlaxmanite (tricliinic) $Cu_4O(AsO_4)_2$

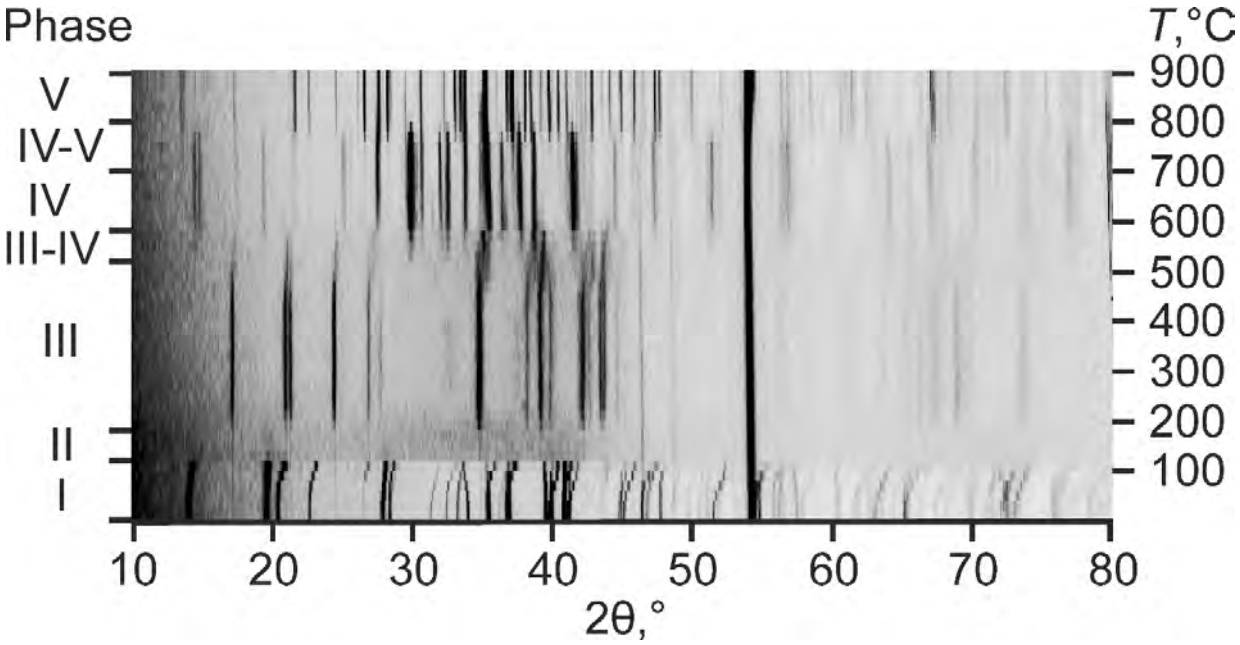

Fig. 25. Powder X-ray diffraction pattern of euchroite and its high-temperature modifications in a wide temperature range: I - euchroite (20-120 °C), II - X-ray amorphous phase (120-200 °C), III - olivenite (200-580 °C), IV - kozyrevskite (540-780 °C), V – ericlaxmanite (680-900 °C).

Table 16. Unit-cell parameters for the phases, obtained during heating of euchroite

Phase	Euchroite	Olivenite	Kozyrevskite	Ericlaxmanite
Chemical formula	$Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$	$Cu_2(AsO_4)(OH)$	$Cu_4O(AsO_4)_2$	$Cu_4O(AsO_4)_2$
T, °C	25-120	200-580*	540-780	680-900
Symmetry	Orthoothombic	Orthoothombic	Orthoothombic	Triclinic
Space group	$P2_12_12_1$	*Pnnm*	*Pnma*	*P*-1
a, Å	10.0350(8)	8.64	8.2581(4)	6.4271(4)
b Å	10.4794(8)	8.22	6.4026(4)	7.6585(4)
c, Å	6.1075(5)	5.95	13.8047(12)	8.2249(3)
α, °	90	90	90	98.396(4)
β, °	90	90	90	112.420(5)
γ, °	90	90	90	98.397(5)
V, Å^3	642.26	422.57	729.9	361.11
Z	4	4	4	2
$p_{calc.}$, g/cm^3	3.49	4.45	4.988	5.040
I_G, bits/atom	4.170	2.948	3.507	3.907
$I_{G,total}$, bits/cell	300	106	210	117
Reference	Krivovichev et al., 2016	Heritsch, 1938	Pekov et al., 2014	

* The X-Ray amorphous phase was observed in the temperature range 120-200 °C

Euchroite, olivenite, kozyrevskite, and ericlaxmanite are stoichiometric; the Cu:As ratio is 2:1 in these compounds.

As can be seen from Table 16, the density of the compounds increases in the order of phases appearing with heating: euchroite (3.49 g/cm^3) → olivenite (4.45 g/cm^3) → kozyrevskite (4.988 g/cm^3) → ericlaxmanite (5.040 g/cm^3). The symmetry of the compounds decreases during recrystallization with increasing temperature of kozyrevskite (orthorhombic system) to ericlaxmanite (triclinic system), which contradicts the principle of symmetry increasing with temperature (Filatov, 2011), and is probably an

exception to the general rule. At the same time, if we compare the structural complexity of kozyrevskite and ericlaxmanite, with increasing temperature, the value of structural complexity per atom (I_G, bits/atom) increases (3.507 for kozyrevskite and 3.907 for ericlaxmanite), and the structural complexity per cell ($I_{G,total}$, bits/cell) decreases (210 for kozyrevskite versus 117 for ericlaxmanite), which is consistent with the tendency for the formation of structurally simpler high-temperature phases compared to their low-temperature counterparts (Krivovichev, 2013b).

4.4. Stability of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III in the temperature range from 25 to 900 °C

Electron microprobe analysis. The chemical composition of the synthesized analogue of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III was determined qualitatively on unpolished grains laid out on carbon tape (Fig. 26). Thus, according to the results of electron probe microanalysis, the content of only Cu, As, and O was recorded in crystals of synthetic lammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III, impurity elements were not detected.

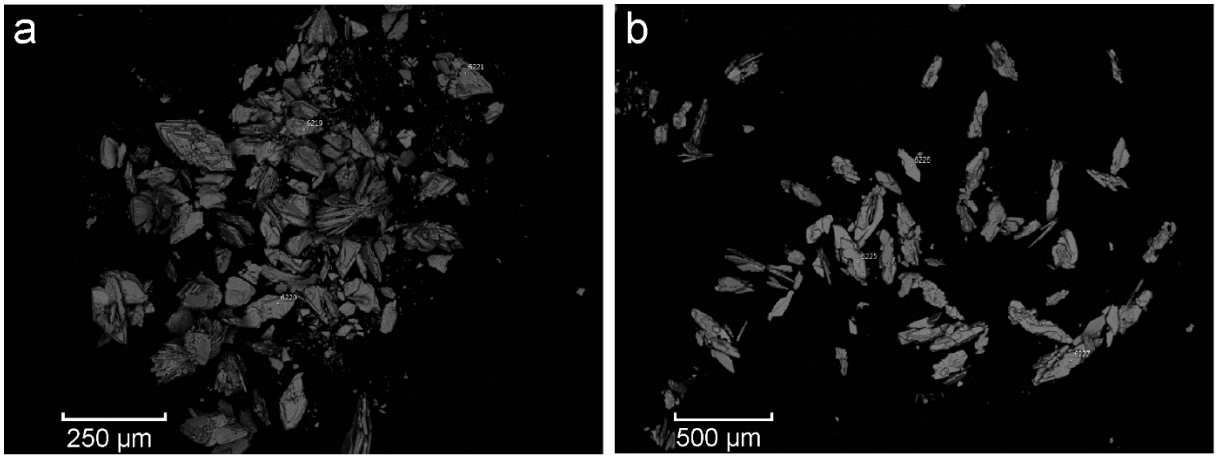

Fig. 26. Images of grains of the synthetic compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III (**a**) and lammerite analogue (**b**) in backscattered electrons.

***Powder X-ray diffraction analysis*.** These synthetic samples were identified using powder X-ray diffraction analysis as lammerite (ICDD # 01-084-0824, Table A3) and triclinic $Cu_3(AsO_4)_2$-III (ICDD # 00-078-1866, Table A4). The unit-cell parameters of lammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III are presented in Table 17 at the end of this subsection (№ 4.4).

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTXRD). *In situ* powder HTXRD analyses of $Cu_3(AsO_4)_2$-III and lammerite were carried out both in the temperature range from 25 to 900 °C. As can be seen in the diffraction patterns (Fig. 27), reflections belonging to the initial phases are traced throughout the entire survey. Thus, both modifications of the $Cu_3(AsO_4)_2$ composition are stable in the temperature range from 25 to 900°C.

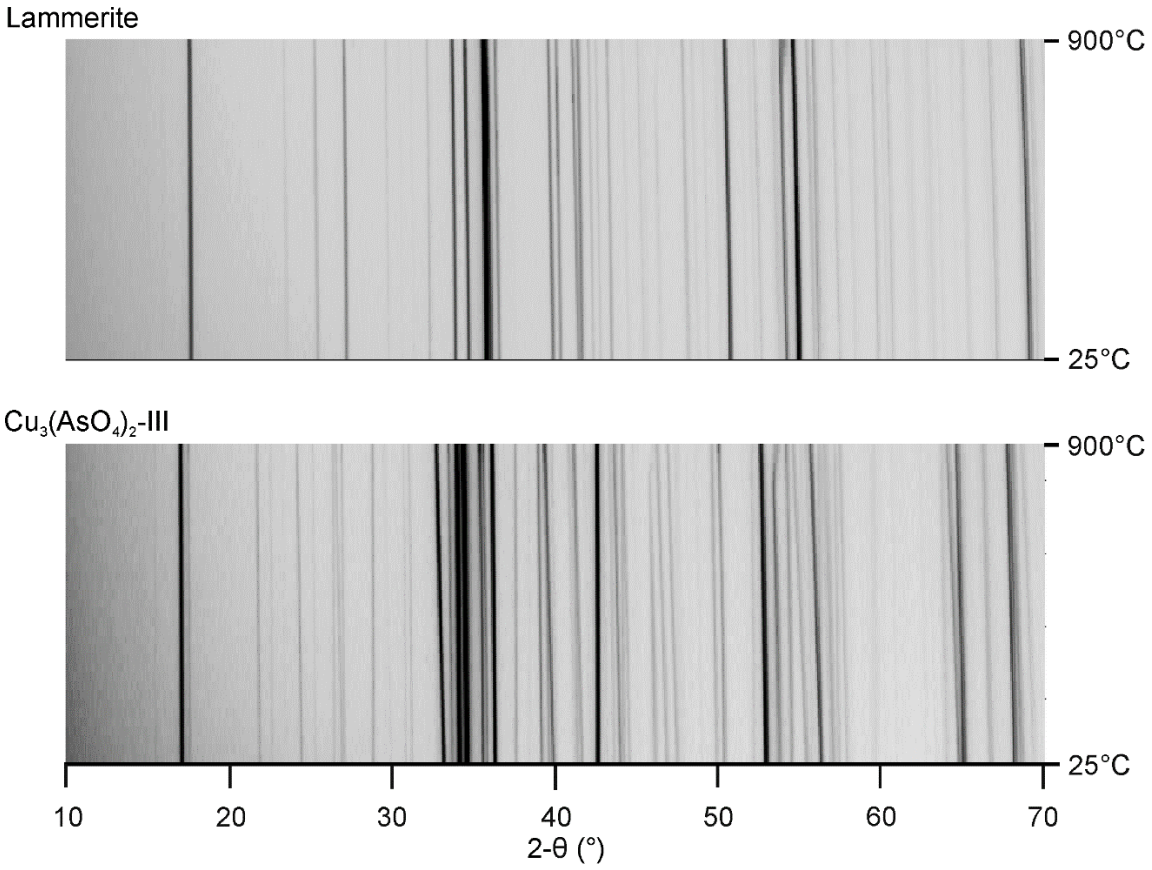

Fig. 25. Powder X-ray diffraction patterns of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$ in the temperature range from 25 to 900 °C.

Discussion of synthesis conditions and stability of the $Cu_3(AsO_4)_2$ modifications. It is interesting to note, that both compounds were obtained as a result of hydrothermal synthesis, and in some cases, when the experiment was repeated using the same synthesis scheme, either the monoclinic or the triclinic modification crystallized, and in some cases a mixture of $Cu_3(AsO_4)_2$ polymorphs was obtained. Lammerite formed most frequently (6 out of 12 experiments – pure lammerite; 4 experiments – lammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III in different ratios; 2 experiments – the only triclinic modification of $Cu_3(AsO_4)_2$-III). The scheme for obtaining synthetic lammerite is presented for the first time in this work, earlier crystallization of lammerite outside of nature was described only as a result of the decomposition of emerald green paint of the composition $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ on Persian wall paintings of the 19th-20th centuries (Holakooei et al., 2018).

The unit-cell parameters for all three modifications of the $Cu_3(AsO_4)_2$ composition: lammerite, paralammerite, and $Cu_3(AsO_4)_2$-III are given in Table 17.

Table 17. The unit-cell parameters for polymorphs of the $Cu_3(AsO_4)_2$ composition: lammerite, paralammerite, and $Cu_3(AsO_4)_2$-III

Phase	Lammerite	$Cu_3(AsO_4)_2$-III	Paralammerite
Chemical formula	$Cu_3(AsO_4)_2$		
T, °C	25-900	25-900	≤ 500*
Symmetry	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/a$	P-1	$P2_1/c$
a, Å	5.079(1)	5.046(2)	6.306(1)
b Å	11.611(2)	5.417(2)	8.643(1)
c, Å	5.394(1)	6.354(2)	11.310(1)
α, °	90	70.61(2)	90
β, °	111.72(2)	86.52(2)	92.26(1)
γ, °	90	68.43(2)	90
V, Å^3	295.513	151.98	615.95
Z	2	1	4
$p_{calc.}$, g/cm^3	5.265	5.12	5.06
I_G, bits/atom	2.777	2.777	3.700
$I_{G,total}$, bits/cell	72	36	192
Reference	Hawthorne, 1986	Effenberger, 1988	Starova et al., 2011

* We carried out single-crystal X-ray diffraction studies for a paralammerite crystal (Tolbachik, Kamchatka) from the author's personal collection in the temperature range from -173 to 500 °C, which showed its stability, and also, according to the data of G.L. Starova et al. (2011), paralammerite is stable in the temperature range from 400 to 650°C.

The structural complexity per atom (I_G) in the case of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III is 2.777 bits/atom, and in the case of paralammerite it is 3.700 bits/atom. At the same time, the structural complexity per unit-cell ($I_{G,total}$) in the case of paralammerite is the highest and is 192 bits/cell, in the case of lammerite it is 72 bits/cell, and in the case of $Cu_3(AsO_4)_2$-III it is two times lower than for lammerite - 36 bits/cell, which is directly proportional to the number of atoms per cell Z (Table 17).

Thus, only a single find of the structurally simplest triclinic modification $Cu_3[(As,V)O_4]_2$ (a natural analogue of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III) in fumarole environments has been described in nature (Pekov et al., 2020c), while a monoclinic lammerite of medium structural complexity is formed both as an exhalation mineral (Filatov et al., 1984) and as a supergene mineral (Keller et al., 1981). The most structurally complex modification of $Cu_3(AsO_4)$, paralammerite, is an endemic mineral in the fumaroles of NB GFTE, where its crystals are quite common, however, compared to lammerite, they are less abundant (Starova et al., 2011; Pekov et al., 2020c). As a result of hydrothermal synthesis, we obtained only structurally less complex lammerite and $Cu_3(AsO_4)$-III, and both modifications were stable in the temperature range of 25-900 °C.

4.5. Transformation of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, and the mixture of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ polymorphs: ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite

Powder X-ray diffraction analysis. In the results of powder X-ray diffraction analysis, among the synthesized samples of copper phosphates, an analogue of libethenite (ICDD # 01-084-0824, Table A5) and a mixture of analogues of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite (ICDD # 01-083-1823, 00-036-0408, 01-083-1207, respectively; Table A6). The unit-cell parameters of the listed copper phosphates and their high-temperature anhydrous modifications are given in Table 18 at the end of this subsection (№ 4.5).

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTXRD). Phase transformations during heating of the synthetic copper phosphates - libethenite and ludjibaite with an admixture of polymorphic pseudomalachite and reichenbachite were studied by *in situ* powder HTXRD analyses.

In a mixture of the polymorphs of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ obtained as a result of hydrothermal synthesis, the quantitative percentage of ludjibaite, pseudomalachite, and reichenbachite in the temperature range from 25 to 525 °C was determined by the Rietveld method using the Topas 4.2 software package (Bruker-AXS, 2009). As seen from Fig. 28, ludjibaite prevails in this sample, and upon heating, its amount gradually decreases from ~80% (at 25°C) to ~68% (at 525°C). At the same time, the amount of pseudomalachite increases from ~17% (at 25°C) to ~24% (at 425°C), and then again smoothly decreases to ~19% (at 525°C). An insignificant amount of reichenbachite (~2%) is observed in the temperature range from 25°C to 350°C, and it increases upon further heating to ~13% (at 525°C). Hereinafter, for simplicity, a mixture of synthetic analogues of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite is called “ludjibaite” according to the predominant phase.

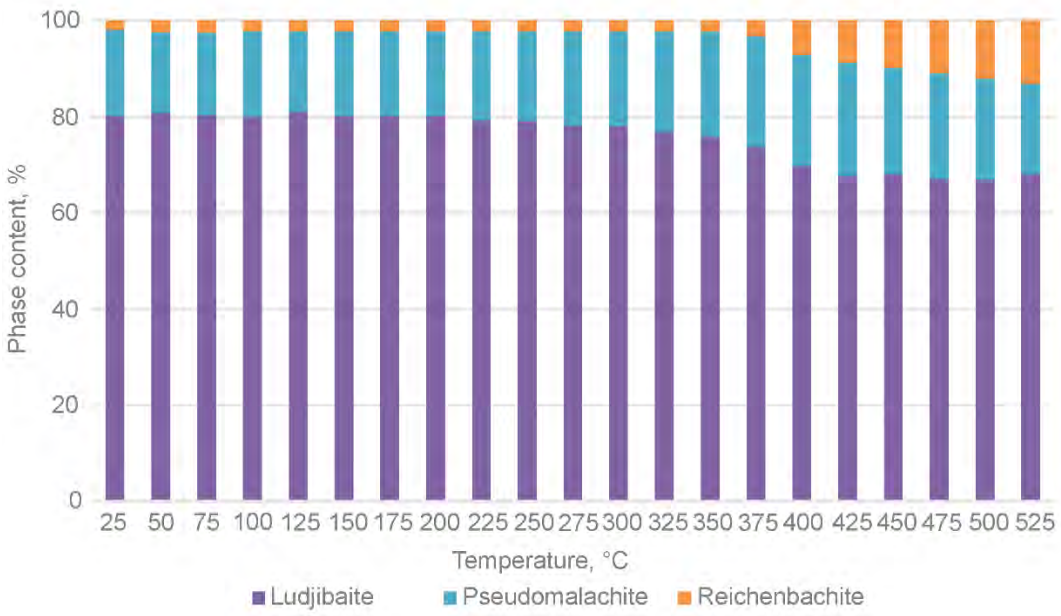

Fig. 28. The phase ratio of the polymorphic modifications of the $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ composition: ludjibaite, pseudomalachite, and reichenbachite in the temperature range from 25 to 525°C.

The process of dehydration (dehydroxylation) of ludjibaite and libethenite begins with heating to a temperature above 525 – 550 °C, proceeding in two stages (Fig. 29) according to the following scheme:

1) Libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH) \xrightarrow{550-575\ °C} Cu_3(PO_4)_2 + Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2 + Cu_4O(PO_4)_2 + \uparrow H_2O \xrightarrow{725-750\ °C} Cu_4O(PO_4)_2 + Cu_5O_2(PO_4)_2 + Cu_3(PO_4)_2 + \uparrow H_2O$

2) Ludjibaite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4 \xrightarrow{550-575\ °C} Cu_3(PO_4)_2 + Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2 + Cu_5O_2(PO_4) + Cu(PO_3)_2 + $ Tenorite, $CuO + \uparrow H_2O \xrightarrow{725-750\ °C} Cu_3(PO_4)_2 + Cu_5O_2(PO_4)_2 + Cu_4O(PO_4)_2 +$ Tenorite, $CuO + \uparrow H_2O$

Thus, in the case of libethenite (Fig. 29 a), the first stage of dehydroxylation is decomposition into a series of copper phosphates [$Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$]. At the second stage, the $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ compound decomposes into $Cu_5O_2(PO_4)_2$ and $Cu_4O(PO_4)_2$; while $Cu_3(PO_4)_2$ does not disappear, and the compound $Cu_4O(PO_4)_2$, stoichiometric to libthenite with the ratio Cu:P = 2:1, prevails. In the case of ludjibaite (Fig. 29b), a similar situation is observed with the predominance after dehydration of the compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$, which is stoichiometric to ludjibaite with a ratio of Cu:P = 5:2, and an insignificant admixture of tenorite CuO appears. The synthetic compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ is an analogue of the antipovite mineral (Siidra et al., 2022). Thre unit-cell parameters of the obtained copper phosphates are given in Table 18, and the unit-cell parameters of antipovite will be given in the next subsection (№ 4.6) for the comparison.

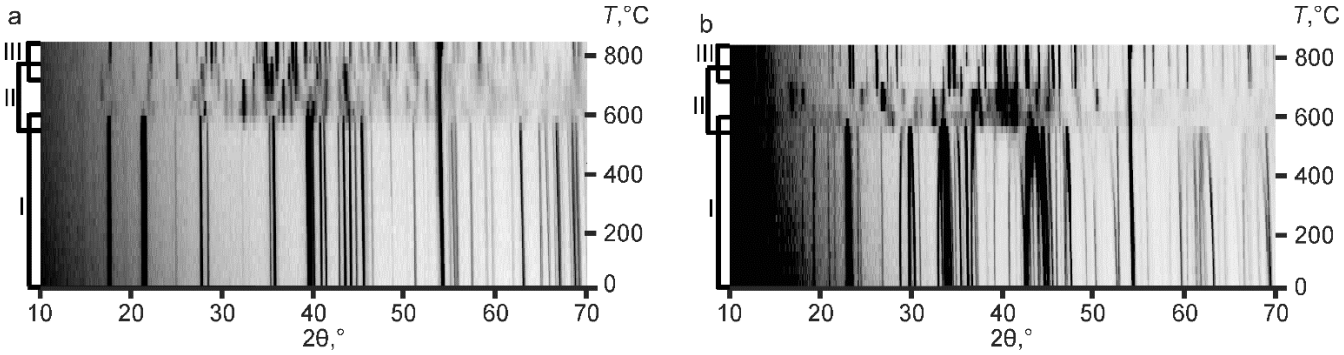

Fig. 29. Powder X-ray diffraction patterns of copper phosphates and products of their high-temperature transformation in a wide temperature range, (**a**): I (25-575 °C) - libethenite; II (550-750 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$; III (725-850 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$; (**b**): I (25-575 °C) – ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite; II (550-750 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ and tenorite CuO; III (725-850 °C) - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ and tenorite CuO.

Table 18. Copper phosphates, identified during heating of the ludjibaite and/or libethenite

	Initial phases			
Phase	Ludjibaite	Pseudomalachite	Reichenbachite	Libethenite
Chemical formula	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$			$Cu_2(PO_4)(OH)$
T, °C	25-575			
Symmetry	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*P*-1	$P2_1/a$	$P2_1/a$	*Pnnm*
a, Å	4.445	4.4728	9.186	8.062
b Å	5.873	5.7469	10.684	8.384
c, Å	8.668	17.032	4.461	5.881
α, °	103.62	90	90	90
β, °	90.35	91.043	92.31	90
γ, °	93.02	90	90	90
V, Å^3	219.574	437.730	437.461	397.507
Z	1	2	2	4
$p_{calc.}$, g/cm^3	4.354	4.368	4.340	3.995
I_G, bits/atom	3.654	3.567	3.567	2.948
$I_{G,total}$, bits/cell	84	164	164	106
Reference	Shoemaker et al., 1981	Shoemaker et al., 1977a	Anderson et al., 1977	Cordsen, 1978
	High-temperature modifications			
Chemical formula	$Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$	$Cu_3(PO_4)_2$	$Cu_5O_2(PO_4)_2$	$Cu_4O(PO_4)_2$
T, °C	550-750	550-850	550-850	550-850
Symmetry	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	*P*-1	*P*-1	*P*-1	*P*-1
a, Å	8.166(2)	4.8537(7)	7.603(6)	7.5393(8)
b Å	8.845(2)	5.2855(6)	5.304(4)	8.1021(9)
c, Å	5.934(1)	6.1821(8)	5.200(4)	6.2764(8)
α, °	102.54(2)	72.35(1)	111.66(4)	113.65(1)
β, °	94.37(2)	86.99(1)	90.19(4)	98.42(1)
γ, °	113.57(2)	68.54(1)	82.56(4)	74.19(1)
V, Å^3	377.05	140.35	193.02	337.6
Z	1	1	1	2
$p_{calc.}$, g/cm^3	2.699	2.712	2.796	2.726
I_G, bits/atom	4.158	2.777	3.146	3.907
$I_{G,total}$, bits/cell	145	36	53	117
Reference	Yamashita et al., 1995	Shoemaker et al., 1977b	Brunel-Lauegt and Guitel, 1977	Anderson et al., 1978

4.6. Experiments on heat treatment *ex situ*: cornubite and cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ and $Cu_5O_2(PO_4)_2$

Electron microprobe analysis. A qualitative chemical analysis was performed for the samples of cornubite, cornwallite, clinoclase and cornetite, the unpolished grains of which were laid out on carbon tape. According to the results of the analyzes, an insignificant admixture of FeO was recorded in cornubite (up to 2%), P_2O_5 in cornwallite (up to 4%), while clinoclase and cornetite, according to most of the recorded spectra, did not contain impurities, however the small amounts of SiO_2 (up to 2%) and/or Al_2O_5 (up to 3%) were found at single spectra.

Powder X-Ray diffraction with the calcination ex situ. The experiments with calcination were carried out for the samples of cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$, clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, and polymorphic to the composition of $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ cornubite and cornwallite. Grains of the listed minerals were studied *ex situ* by the X-ray diffraction Gandolfi method at room temperature before and after calcination.

The experiments of calcination of the samples was carried out according to the following scheme: heating for 2 hours from room temperature to 650 °C, calcination at a temperature of 650 °C for 2 hours, cooling to room temperature for 2 hours.

According to the results of the study, all samples of arsenates (cornubite, cornwallite, clinoclase) as a result of dehydration were transformed into a synthetic analogue of popovite $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, in which the Cu:As ratio is 5:2, as in cornwallite and cornubite. At the same time, in the case of clinoclase with a ratio of Cu:As ~ 3:1, reflections of tenorite were additionally recorded after calcination. Interestingly, cornetite with Cu:P ~ 3:1 also transformed into structurally similar to popovite $Cu_5O_2(PO_4)_2$ with an admixture of tenorite CuO. This compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Brunel-Lauegt and Guitel, 1977) is a synthetic analogue of the antipovite $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (Siidra et al., 2022), however, data on antipovite crystal structure have not yet been published. The unit-cell parameters of synthetic compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ and antipovite are compared in Table 19, where also the unit-cell parameters are given for popovite and examined hydrated minerals, cornubite, cornwallite, clinoclase, and cornetite. The conversion scheme based on the results of *ex situ* experiments is shown in Fig. 30.

Powder X-ray diffraction data of cornubite (ICDD # 00-041-1460), cornwallite (ICDD # 00-039-1357), clinoclase (ICDD # 01-072-1659), cornetite (ICDD # 01-079-1836), the analogue of popovite (ICDD # 01-084-8666) obtained during the calcination of cornubite, and $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (ICDD # 01-070-0569) are given in Tables A11, A12, A13, A14, A15 and A16, respectively. The comparison of the X-ray diffraction pattern of the synthesized compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ with the main reflections of antipovite (Siidra et al., 2022) is also provided in Table A16: almost all of the most intense reflections coincide.

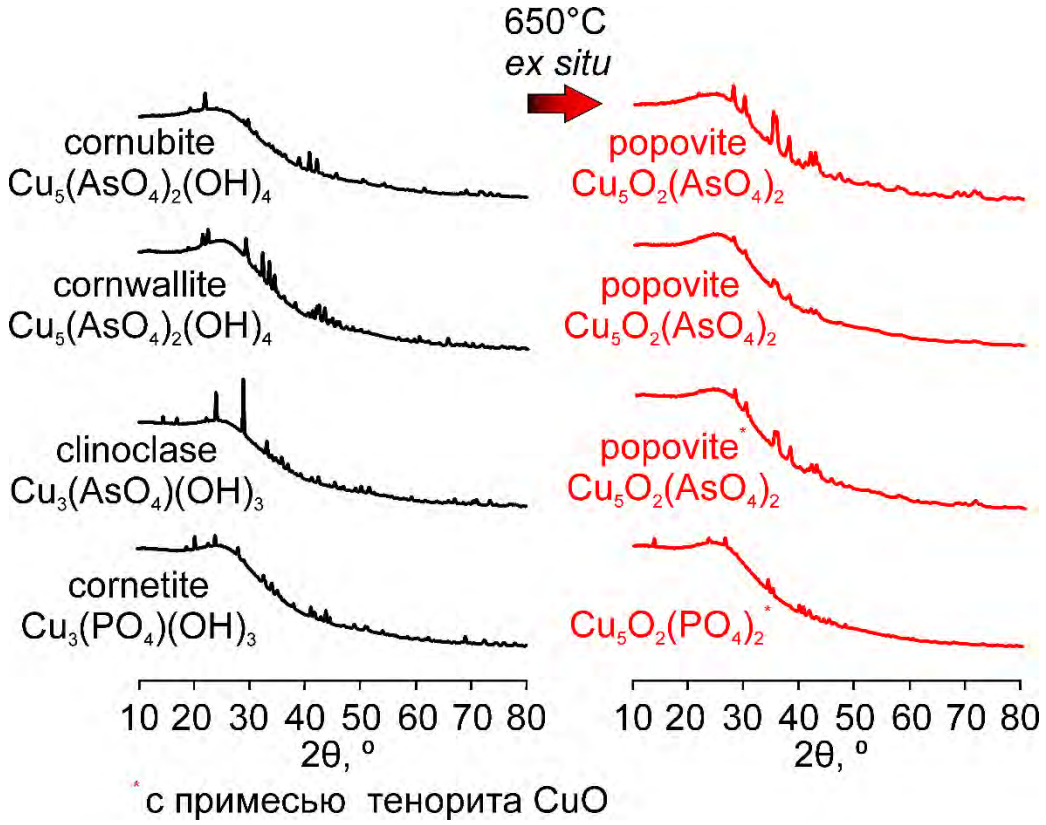

Fig. 30. Powder X-ray diffraction patterns of samples of cornubite, cornwallite, clinoclase, and cornetite before calcination (left, black) and after calcination at 650°C (right, red). All arsenates, upon calcination, transform into an analogue of popovite, and cornetite transforms into $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (analogue of antipovite); in the case of clinoclase and cornetite, a small admixture of tenorite CuO is also formed.

Table 19. The unit-cell parameters of the calcinated *ex situ* samples

	Before calcination			
Phase	Cornubite	Cornwallite	Clinoclase	Cornetite
Chemical formula	$Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$		$Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	$Cu_3(PO_4)(OH)_3$
Symmetry	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	*P*-1	$P2_1/c$	$P2_1/c$	*Pbca*
a, Å	6.121	4.600	7.257	10.854
b Å	6.251	5.757	6.457	14.053
c, Å	6.790	17.380	12.378	7.086
α, °	92.93	90	90	90
β, °	111.30	91.87	99.51	90
γ, °	107.47	90	90	90
V, Å^3	227.109	460.015	572.043	1080.837
Z	1	2	4	8
$p_{calc.}$, g/cm^3	4.852	4.727	4.419	4.137
I_G, bits/atom	3.567	3.567	3.807	3.807
$I_{G,total}$, bits/cell	82.042	164.084	213.212	426.424
Reference	Sieber et al., 1984	Arlt and Armbruster, 1999	Eby and Hawthorne, 1990	Eby and Hawthorne, 1989
	After calcination			
Phase	Popovite	$Cu_5O_2(PO_4)_2$*	Antipovite	

Chemical formula	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$		$Cu_5O_2(PO_4)_2$	
Symmetry	Triclinic	Triclinic	Triclinic	
Space group	*P*-1	*P*-1	*P*-1	
a, Å	5.1450	7.603(6)	5.2703(2)	
b Å	6.2557	5.304(4)	5.3020(3)	
c, Å	6.2766	5.200(4)	7.6883(4)	
α, °	100.064	111.66(4)	97.342(4)	
β, °	96.351	90.19(4)	90.441(4)	
γ, °	95.100	82.56(4)	111.361(4)	
V, Å^3	196.474	193.02	198.09	
Z	1	1	1	
$p_{calc.}$, g/cm^3	5.299	2.796	-	
I_G, bits/atom	3.146	3.146	-	
$I_{G,total}$, bits/cell	53	53	-	
Reference	Pekov et al., 2015	Brunel-Lauegt and Guitel, 1977	Siidra et al., 2022	

* Data for the synthetic compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ is also given in Table 18 because it was also obtained in the result of heating of ludjibaite and libethenite (Subsection 4.5).

4.7. Comparison of crystal structures of copper phosphates, obtained by high-temperature experiments, with natural copper arsenates

The anhydrous copper phosphates $Cu_5O_2(PO_4)_2$, $Cu_4O(PO_4)_2$, and $Cu_3(PO_4)_2$ obtained by heating of libethenite, cornetite, and a mixture of ludjibaite, reichenbachite and pseudomalachite turned out to be structurally similar to anhydrous fumarolic copper arsenates — popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, ericlaxmanite $Cu_4O(AsO_4)_2$, and an unnamed triclinic modification $Cu_3[(As,V)O_4]_2$, respectively (Fig. 31 a, b, c). The $Cu_5O_2(PO_4)_2$ compound is also a synthetic analogue of antipovite, the only anhydrous copper oxophosphate without additional cations and anions, the presence of which has been established in nature (Siidra et al., 2022).

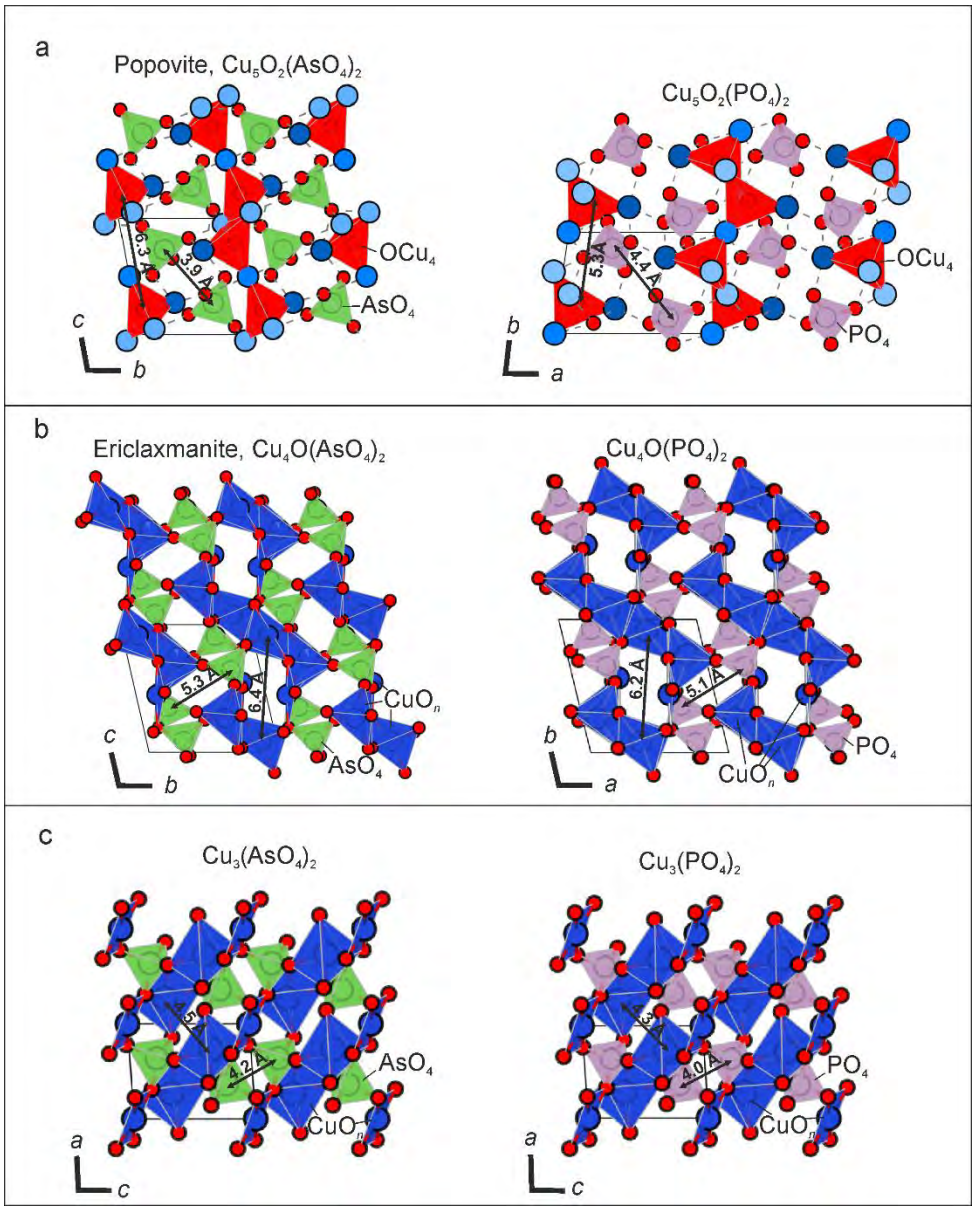

Fig. 31. Correlation of crystal structures of copper arsenates and their phosphate analogues: (**a**) popovite $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ and $Cu_5O_2(PO_4)_2$, (**b**) ericlaxmanite $Cu_4O(AsO_4)_2$ and $Cu_4O(PO_4)_2$; (**c**) triclinic modification $Cu_3(AsO_4)_2$-III (synthetic analogue of unnamed mineral $Cu_3[(As,V)O_4]_2$) and $Cu_3(PO_4)_2$.

Considering from the point of view of classical cation-centered crystal chemistry the crystal structures of the obtained compounds of the composition $Cu_5O_2(TO_4)_2$ (T = As, P) – $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (analogue of antipovite) and popovite $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ – have significant differences. Thus, the crystal structure of popovite is composed of corrugated layers of copper polyhedra, in the basis of which $Cu1O_5$ polyhedra are combined along the edges into endless chains, and the chains are interconnected into layers using $Cu2O_5$ square pyramids and $Cu3O_4$ squares. Corrugated layers are combined into a three-dimensional structure using arsenate tetrahedra (Pekov et al., 2015). In the case of the $Cu_5O_2(PO_4)_2$ compound, the layers are two-dimensional, not corrugated, and, although the same chains of $Cu1O_5$ polyhedra united along edges are located at the base of the layer, the chains themselves are combined into a single layer using $Cu2O_4$ squares, and the layers are combined into a three-dimensional lattice both with via phosphate tetrahedra and the $Cu3O_4$ squares doubled into a $Cu3_2O_6$ dimer (Brunel-Lauegt and Guitel, 1977). The unit-cell parameters of these two compounds also differ significantly (Table 19). However, considering the same crystal structures from the point of view of anion-centered approach of crystal chemistry (Krivovichev et al., 1999; Krivovichev et al., 2013a), it can be seen that both in the case of popovite and in the case of $Cu_5O_2(PO_4)_2$, the main structural units can be select chains of doubled O_2Cu_5 tetrahedra connected at the vertices, and TO_4 (T = As, P) tetrahedra located separately between the chains. At the same time, geometrical characteristics of crystal structures, such as the distance between oxygen atoms inside O1-O1 chains, the distance between Cu1-Cu1 chains or between T-T tetrahedra, as well as the angles between polyhedra in these two structures, are different in these two compounds (Fig. 31 a). Nevertheless, the similar arrangement of anion-centered chains and TO_4 tetrahedra, as well as the same measured structural complexity of the compounds (I_G = 3.146 bits/atom, $I_{G,\text{total}}$ = 53 bits/cell), may indicate a structural similarity between popovite and synthetic $Cu_5O_2(PO_4)_2$.

The structural similarity of ericlaxmanite and $Cu_4O(PO_4)_2$, as well as the similarity of the unnamed triclinic modification of $Cu_3[(As,V)O_4]_2$ and $Cu_3(PO_4)_2$, is more obvious when viewed from the point of view of classical cation-centered crystal chemistry.

In a pair of composition $Cu_4O(TO_4)_2$ (T = As, P)—ericlaxmanite and $Cu_4O(PO_4)_2$—copper-oxygen ribbons can be distinguished as the main structural unit (Pekov et al., 2014; Anderson et al., 1978). The ribbons, in turn, consist of chains connected along the edges and along the vertices of $Cu2O_5$ and $Cu3O_5$ tetragonal pyramids, and two such chains are combined into a ribbon using $Cu4O_5$ tetragonal pyramids doubled into a $Cu4_2O_8$ dimer. The ribbons form a three-dimensional framework via the verticles of TO_4 tetrahedra and $Cu1O_4$ squares (Fig. 31 b). Structural complexity of triclinic $Cu_4O(TO_4)_2$ compounds are the following: I_G = 3.907 bits/atom, $I_{G,total}$ = 117 bits/cell.

The motif of the crystal structures of the compounds $Cu_3(TO_4)_2$ (T = As, P), which are the triclinic modification of $Cu_3(AsO_4)_2$ (unnamed mineral $Cu_3[(As,V)O_4]_2$) and $Cu_3(PO_4)_2$ (Effenberger, 1988; Pekov et al., 2020c; Shoemaker et al., 1977b), is layered, the layers consist of vertex-connected

alternating $Cu1O_4$ squares and double trigonal $Cu2_2O_8$ dipyramids. The layers are combined into a single structure with the help of TO_4 tetrahedra (Fig. 31 c). Structural complexity of the $Cu_3(TO_4)_2$ compounds under consideration are following: I_G = 2.777 bits/atom, $I_{G,\text{total}}$ = 36 bits/cell.

Thus, anhydrous copper phosphates obtained by heating or calcination of copper phosphates with OH-groups turned out to be structurally similar to copper arsenates described among fumarole exhalations of the second cone of the NB GFTE (Pekov et al., 2014; 2015; Pekov et al., 2020c); and the one of them, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, is a synthetic analogue of the mineral antipovite $Cu_5O_2(PO_4)_2$. At the same time, an increased content of phosphorus among the fumarolic copper minerals of Tolbachik was previously noted in lammerite $Cu_3(AsO_4)_2$ (Filatov et al., 1984); and, in 2021-2022, four new minerals were discovered there: antipovite $Cu_5O_2(PO_4)_2$, karlditmarite $Cu_9O_4(PO_4)_2(SO_4)_2$ (Siidra et al., 2021a), milkovoite $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ (Siidra et al., 2021b), and paulgrothite $Cu_9Fe^{3+}O_4(PO_4)_4Cl_3$ (Siidra et al., 2021c), which are the only anhydrous copper phosphates known to date. Milkovoite is an isomorphic phosphate-arsenate analogue of kozyrevskite $Cu_4O(AsO_4)_2$. At the same time, analogues of kozyrevskite, ericlaxmanite, and popovite were also obtained as a result of our high-temperature experiments with hydrated copper arsenates (euchroite/olivenite, cornubite, cornwallite, and clinoclase). Thus, in environments of oxidizing fumaroles, similar to Tolbachinsky (Pekov et al., 2020a), with an increased content of phosphorus and copper in source rocks or in sublimation hot gases, there is some probability of crystallization of phosphate analogues of ericlaxmanite and triclinic modification $Cu_3[(As,V)O_4]_2$, natural analogues of compounds obtained during the heating of hydrated phosphates - libethenite, cornetite, ludjibaite and its polymorphs.

4.8. The results of research on high-temperature phase transformations of copper arsenates, phosphates and molybdates

The following high-temperature phase transformations of the minerals with OH-groups were established by means of *in situ* powder HTXRD analyses:

1) Lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (25-325 °C) → cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ (350-800°C)

2) Szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (25-375 °C) → cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ + tenorite CuO (350-825°C)

3) Euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ (25-120 °C) → X-ray amorphous phase (120-200 °C) → olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH)$ (200-580 °C) → kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2$ (540-780 °C) → ericlaxmanite, $Cu_4O(AsO_4)_2$ (680-900 °C)

4) Ludjibaite + pseudomalachite + reichenbachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (25-575 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ + antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + tenorite, CuO (550-750 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + $Cu_4O(PO_4)_2$ + tenorite, CuO (750-850 °C)

5) Libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$ (25-575 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ + $Cu_4O(PO_4)_2$ + $\uparrow H_2O$ (550-750 °C) → $Cu_4O(PO_4)_2$ + antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + $Cu_3(PO_4)_2$ (750-850 °C)

In the results of the experiments of calcination at 650°C and *ex situ* powder X-ray diffraction analysis, the following phase transformations were established:

1) Cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ → popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

2) Cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ → popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

3) Clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ → popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

4) Cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ → popovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$

In addition, *in situ* powder HTXRD analyses revealed the decomposition of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ at a temperature of 300–325 °C into MoO_3 and α-$CuMoO_4$; and also revealed that lammerite and $Cu_3(AsO_4)_2$-III polymorphs are stable in the temperature range from 25 to 900 °C.

Summarizing the data, it can be noted that minerals or synthetic analogues of minerals with OH-groups, which are characteristic of the oxidation zones of copper-polymetallic ores, were transformed into compounds with an additional oxygen anion as a result of dehydration (dehydroxylation). At the same time, all the obtained high-temperature phases with an additional oxygen anion (except for the phosphate analogue of ericlaxmanite), cupromolybdite, kozyrevskite, ericlaxmanite, popovite, and antipovite, are endemic and have been described in nature only among Tolbachik's fumaroles (Zelenski et al. 2012; Pekov et al. , 2014; Pekov et al., 2015; Siidra er at., 2022).

Cupromolybdite, the only anhydrous natural copper molybdate, has been described on the Yadovitaya fumarole in association with pyipite, vergasovaite, tenorite, euchlorine, and other copper minerals. The fumarole temperature at the time of sampling was 338°C (Zelenski et al. 2012).

A little later I.V. Pekov et al. (2014; 2015) found ericlaxmanite, kozyrevskite, and popovite in the same association with each other, as well as with lammerite, tenorite, and other fumarolic minerals (mainly arsenates and sulfates) among the exhalations of the Arsenatnaya fumarole. During sampling, the temperature of the fumarole reached 360–380°C. Crystallization of this association probably occurred from fumerol gases or as a result of gas-rock interaction at a temperature of at least 380°C (Pekov et al., 2014, Pekov et al., 2015). At the same time, according to the growth of crystals or crusts of kozyrevskite on ericlaxmanite, kozyrevskite is a later mineral from two polymorphs of the $Cu_4O(AsO_4)_2$ composition (Pekov et al., 2014).

During the decomposition of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ polymorphs (ludjibaite, pseudomalachite, and reichenbachite), the $_2$ stoichiometric phase $Cu_5O_2(PO_4)$ prevailed, and in the case of libethenite decomposition, the most intensive reflections belonged to the triclinic $Cu_4O(PO_4)_2$ phase with the ratio Cu: P = 2:1, which is stoichiometric with libethenite.

It is interesting to note that libethenite, being a isostructural phosphate analogue of olivenite, was transformed during dehydration according to a more complex two-stage scheme. The first stage of dehydration was associated directly with the decomposition of libethenite at a temperature of ~550-575 °C with the formation of a number of copper phosphates, and the second stage was associated with the decomposition of $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ into $Cu_4O(PO_4)_2$ and $Cu_5O_2(PO_4)$ at a temperature of ~750 °C. At the same time, the arsenate analogue of libethenite, olivenite, during dehydration at approximately the same temperature (~550 °C) recrystallized into an orthorhombic anhydrous stoichiometric with olivenite phase, kozyrevskite. Further heating of the sample led to the recrystallization of orthorhombic kozyrevskite into a polymorphic triclinic phase, ericlaxmanite, at a temperature of ~680–780°C. The ratio of Cu:As in all compounds of the series euchroite - olivenite - kozyrevskite - ericlaxmanite was 2:1, no additional phases were found. Curiously, no reflections of the orthorhombic $Cu_4O(PO_4)_2$ modification, which is phosphate analogue of kozyrevskite, were identified during heating of libethenite; as well as two stages of decomposition of olivenite with the formation of a number of copper arsenates were not recorded. That is, the nature of the dehydration of two isostructural compounds - olivenite arsenate and libethenite phosphate - differed significantly. However, as a result of heating both, libethenite and olivenite to temperatures above ~750°C, structurally similar $Cu_4O(PO_4)_2$- and ericlaxmanite, respectively, were formed as the main phase. It is all the more curious for the author that a phosphate analogue of kozyrevskite was not obtained as a result of high-temperature experiments due to the fact that arsenate-phosphate, isostructural to kozyrevskite, milkovoite $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ was recently discovered on the Arsenatnaya fumarole (Siidra et al., 2021). Perhaps, in the case of milkovoite, it is the arsenic content that stabilizes the crystal structure in the orthorhombic modification.

Previously, we also carried out similar studies on high-temperature transformations *in situ* and *ex situ* for copper vanadate with OH-groups and H_2O molecules, a synthetic analogue of volborthite

$Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Ismagilova et al., 2021). As a result of the experiments, analogues of all anhydrous modifications of copper vanadates known in nature (except for borisenkoite) were obtained: ziesite and blossite $Cu_2(V_2O_7)$, pseudolyonsite and mcbirneyite $Cu_3(VO_4)_2$, fingerite $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ and stoiberite $Cu_5(VO_4)_2O_2$, whichcoincided, in general, with the data on thermal X-ray diffraction of a natural sample of volborthite (Ginga et al., 2021). At the same time, in contrast to the copper arsenates, phosphates, and molybdates studied in the dissertation, synthetic volborthite was transformed into compounds with additional oxygen anions only as a result of prolonged heating (fingerite) or prolonged cooling (fingerite, stoiberite) (Ismagilova et al., 2021).

It is also interesting to note that volborthite occurs in the oxidation zones of copper-vanadium ores (Popova et al., 2015; Ginga et al., 2021) and on the surface of volcanic rocks (Zhitova et al., 2020). At the same time, anhydrous copper vanadates are characteristic of exhalations of oxidative-type volcanoes (Izalko and Tolbachik) (Zhitova et al., 2020; Pekov et al., 2018a,b). E.S. Zhitova et al. (2020) suggested a mechanism for the formation of paleofumarolic volborthite as a result of hypergene transformation of primary exhalation minerals, and the results of high-temperature experiments confirmed the close relationship between volborthite and fumarolic copper vanadates (Ismagilova et al., 2021). The results of this dissertation work also confirm the connection between the formation of analogues of fumarole minerals as a result of heating of copper arsenates, phosphates and molybdates, characteristic of hypergeneous mineral formation, in the atmospheric environment at temperatures from ~350 to ~800 °C.

Thus, based on the results of the current chapter, a second thesis statements to be defended was formed. Copper molybdates, arsenates and phosphates with hydroxyl groups, are transformed upon heating into analogues of minerals with additional oxygen anions characteristic of fumarolic high-temperature associations: (1) lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, and szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, into cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$; (2) olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH)$, into kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2$, followed by a transition to ericlaxmanite, $Cu_4O(AsO_4)_2$; (3) cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, and clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, into popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$; (4) cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ into antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, and (5) libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$, as well as a mixture of polymorphic modifications of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (ludjibaite, pseudomalachite, and reichenbachite) into an antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$, and phosphate analogue of ericlaxmanite, $Cu_4O(PO_4)_2$.

Chapter 5

The anisotropy of thermal expansion of copper molybdates, arsenates and phosphates

5.1.The anisotropy of thermal expansion of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$

Based on the results of powder HTXRD, the unit-cell parameters of copper molybdates were refined using previously published structural models: for lindgrenite in the temperature range from 25 to 325 °C (Hawthorne and Eby, 1985); for szenicsite in the temperature range from 25 to 350 °C (Stolz and Armbruster, 1998); for cupromolybdite in the temperature range from 375 to 800 °C (Kihlborg et al., 1971). Temperature dependences of the unit-cell parameters of lindgrenite, szenicsite, and cupromolybdite are shown in Fig. 32, the approximation equations are given below. The values of the unit-cell parameters of lindgrenite (Table B1), szenicsite (Table B2) and cupromolybdite (Table B3) refined over a wide temperature range, provided in the Appendix B.

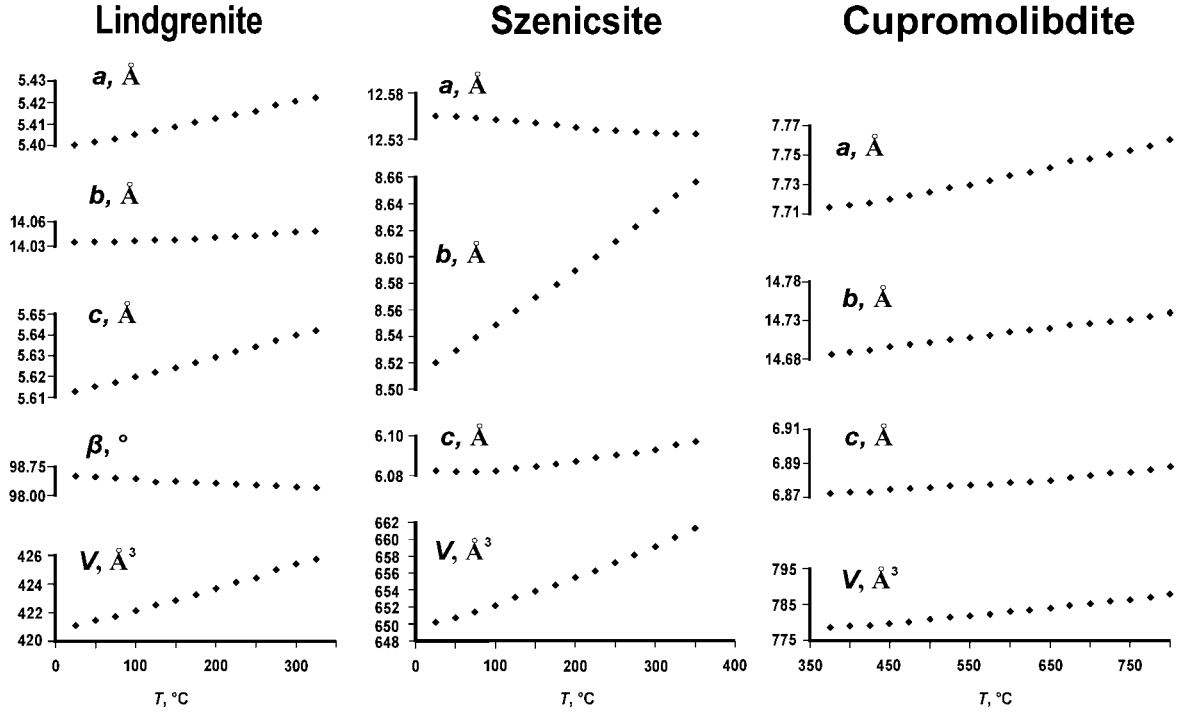

Fig. 32. The dependences of the unit-cell parameters of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite on temperature.

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of lindgrenite versus temperature:

$a = 5.3979 + 0.7447 \times 10^{-6} \times T$,

$b = 4.0350 + 2.9714 \times 10^{-6} \times T + 12.3130 \times 10^{-6} \times T^2$,

$c = 5.6149 + 0.9837 \times 10^{-6} \times T$,

$\beta = 98.525 - 1.033 \times 10^{-3} \times T$,

$V = 420.593 + 0.016 \times 10^{-3} \times T$;

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of szenicsite versus temperature:

$a = 12.5590 - 91.9080 \times 10^{-6} \times T + 0.0622 \times 10^{-6} \times T^2$,

$b = 8.5066 + 0.4240 \times 10^{-3} \times T$,

$c = 6.0775 + 3.4891 \times 10^{-6} \times T + 0.1205 \times 10^{-6} \times T^2$,

$V = 648.871 + 0.034 \times 10^{-3} \times T$;

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of cupromolybdite versus temperature:

$a = 7.6709 + 0.1092 \times 10^{-3} \times T$,

$b = 14.6400 + 0.1235 \times 10^{-3} \times T$,

$c = 6.8731 - 16.5760 \times 10^{-6} \times T + 0.0435 \times 10^{-6} \times T^2$,

$V = 770.194 + 0.022 \times 10^{-3} \times T$.

The thermal expansion coefficients (TEC) for lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite are presented in Table 20. The parameter α_V was calculated in two ways: (I) using the approximation equation $\alpha_V = f(T)$, and (II) as sum of TEC α_{11}, α_{22} and α_{33} along the three crystallographic directions. At the same time, both methods showed a close result within the error <1% (Table 20).

Table 20. The thermal expansion coefficients of copper molybdates ($\times 10^{-6}$ ºC^{-1})

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}*	α_V	$\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$**
Lindgrenite						
100	5.6	4.6	25.7	36.0	35.9	5.6
200	5.7	6.3	25.5	37.6	37.5	4.5
300	5.8	8.1	25.4	39.2	39.3	4.4
Szenicsite						
100	-6.3	49.6	4.5	47.9	47.8	7.9
200	-5.3	49.4	8.5	52.6	52.6	9.3
300	-4.4	49.1	12.4	57.2	57.1	11.2
Cupromolybdite						
450	14.1	8.4	3.3	25.8	25.8	4.3
600	14.1	8.4	5.2	27.7	27.7	2.7
750	14.1	8.4	7.1	29.6	29.6	2.0

* In the case of monoclinic lindgrenite, $\mu = 39.73^\circ$ (the angle between α_{33} and c), and in the case of szenicsite and cupromolybdite α_{33} is along c.

** In the case of szenicsite $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ characterizes quantitatively how many times the maximum expansion (α_{max}) is greater than the compression of the structure (α_{min})

According to Table 20, the most intense volumetric expansion is experienced by minerals with OH-groups, lindgrenite and szenicsite. At the same time, the thermal expansion coefficients obtained indicate that lindgrenite, szenicsite, and cupromolybdite expansion is anisotropic, $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ratios are

equal to 5.6, 9.3, and 4.3, respectively. The crystal structures of the three minerals are completely different, although they share some common features: (I) distorted configuration of copper-oxygen polyhedra due to the Jahn-Teller effect (Burns and Hawthorne 1996); (II) connection of symmetrically nonequivalent copper-oxygen polyhedra with each other through common O…O edges into chains or ribbons; (III) the presence of relatively regular MoO_4 tetrahedra and their connection with copper-oxygen polyhedra through common vertices. Since the copper polyhedra in all three minerals are subject to distortion, the anisotropy of thermal expansion can be related to the anisotropy of the distribution of weak (> 2 Å) and strong (< 2 Å) <Cu–O> bonds in the structure. To study the relationship between the <Cu–O> bond distribution and the observed thermal expansion anisotropy in the case of lindgrenite and szenicsite, we calculated the average <Cu–O> bond lengths in the direction of maximum thermal expansion α_{max} and in the perpendicular plane $\alpha_{min+med}$. In the case of cupromolybdite, taking into account the peculiarities and differences of its structural architecture, the average <Cu–O> bond lengths were calculated in the direction of least expansion α_{min} and in the perpendicular plane $\alpha_{max+med}$. All calculations were performed taking into account the multiplicity of independent Cu positions (Table 21).

Table 21. Average <Cu–O> bond lengths along the directions of maximum and minimum thermal expansion of lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite

Direction	<Cu–O>, Å		Direction	<Cu–O>, Å
	Lindgrenite	Szenicsite		Cupromolybdite
Along α_{max}	2.25	2.22	Along α_{max} and α_{med}	2.21
Along α_{min} and α_{med}	2.03	2.05	Along α_{min}	1.91
Reference	Hawthorne and Eby 1985	Stolz and Armbruster 1998		Kihlborg et al. 1971

Lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$. In the crystal structure of lindgrenite, copper occupies two nonequivalent octahedral positions Cu1 and Cu2 with a multiplicity of 1 and 2, respectively, and molybdenum occupies one tetrahedral position (Hawthorne and Eby 1985). As noted in Chapter 1, the crystal structure of lindgrenite consists of copper-oxygen chains stretched along the *c*-axis (Fig. 1 a, b). The chains are composed of alternating one $Cu1O_6$ octahedron with two $Cu2O_6$ octahedra; the octahedra are connected to each other through edges. The MoO_4 tetrahedra at the oxygen vertices link the copper-oxygen chains into a three-dimensional structure (Hawthorne and Eby 1985).

Fig. 33 shows the correlation of the figure of the thermal expansion tensor and the crystal structure of lindgrenite. The average <Cu–O> bond length in the direction of maximum thermal expansion α_{max} of lindgenite was calculated using the following scheme:

$<Cu–O>_{\alpha_{max}} = (2 \times (d_{<Cu2–O1>} + d_{<Cu2–O3>}) + 2 \times d_{<Cu1–O2>})/6$, and in the $\alpha_{min+med}$ plane calculation was similarly (Table 21, Fig. 33).

In the results of calculation, the average <Cu–O> bond length along direction of maximum thermal expansion α_{max} is equal to 2.25 Å, and in $\alpha_{min+med}$ plane the average <Cu–O> bond length is

equal to 2.03 Å (Table 21). Thus, it was shown that the thermal expansion of lindgrenite depends on the distribution of short and long <Cu–O> bonds caused by the Jahn-Teller effect. Chapter 1 gives an example of the nature of the thermal expansion of $NaCu_4(AsO_4)_3$ bradaczekite, for which a similar effect was noted (Krivovichev et al., 2001b, Filatov et al., 2009).

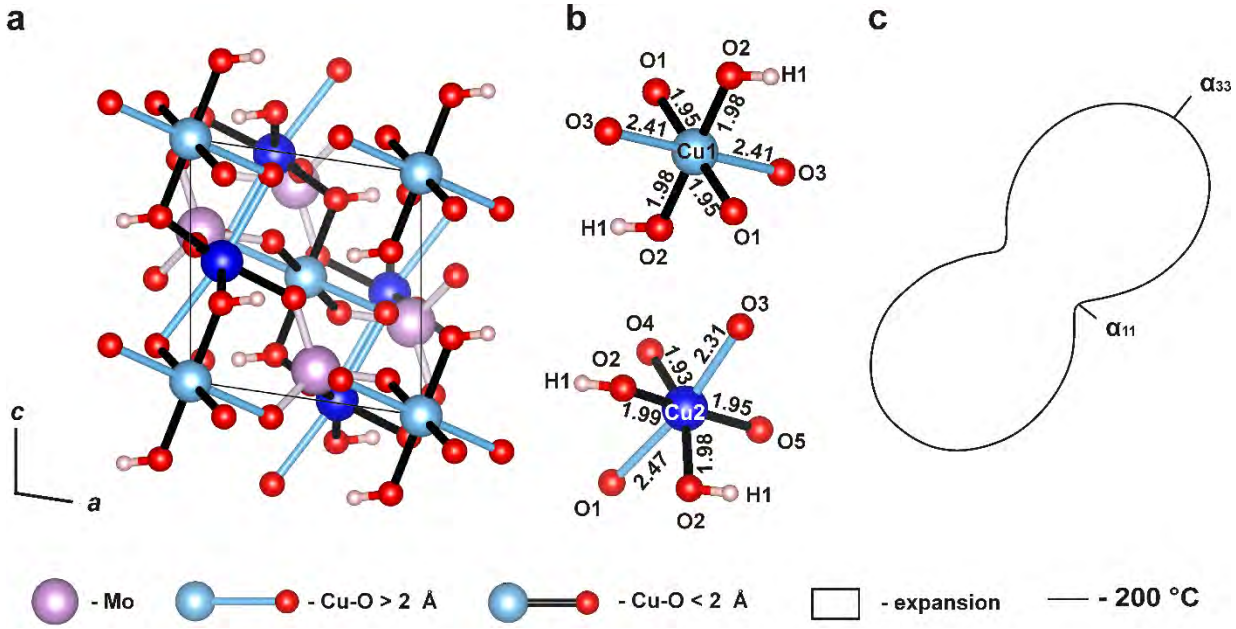

Fig. 33. The crystal structure of lindgrenite in the *ac* plane (**a**), copper octahedra (**b**) and the section of the figure of TEC in the *ac* plane (**c**).

Szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$. In the crystal structure of szenicsite, copper occupies three nonequivalent octahedral positions, molybdenum occupies one position (Stolz and Armbruster 1998). The multiplicity of positions Cu1, Cu2, and Cu3 are 8, 2, and 2, respectively. The $Cu2O_6$ and $Cu3O_6$ octahedra alternately form a chain along the *c* axis, and chains of $Cu1O_6$ octahedrons join these chains to the right and left (symmetrically), forming triple copper-octahedral ribbons (Fig. 1 c, d). In this case, all copper-oxygen octahedra inside the ribbon are connected to each other through common edges; and the ribbons are combined into a single three-dimensional crystal structure through common vertices with MoO_4 tetrahedra.

The distortion of the $Cu2O_6$ and $Cu3O_6$ octahedra is most pronounced: each of them has four short equatorial (~1.99 Å) and two long apical (~2.37 Å) <Cu–O> bonds. The $Cu1O_6$ octahedron contains two intermediate (~2.07 Å), two short (~1.99 Å), and two long (~2.30 Å) <Cu–O> bonds. The thermal expansion of szenicsite attracts especially attention due to the very strong anisotropy of thermal behavior ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ from 7.9 to 11.2) caused by a noticeable expansion along the *b* axis (α22 from 46.1 to 46.6 ºC-1) while simultaneously contracting along the a-axis (α_{22} from 46.1 to 46.6 $ºC^{-1}$) (Table 20).

Fig. 34 presents the correlation of the figure of the thermal expansion tensor of szenicsite with respect to the crystal structure. To analyze the behavior of the mineral with increasing temperature, we

considered the three-dimensional distribution of long (> 2 Å) and short (< 2 Å) <Cu–O> bonds using the same approach as for lindgrenite. The average <Cu–O> bond lengths along the α_{max} direction and in the $\alpha_{med+min}$ plane are 2.22 and 2.05 Å, respectively (Table 21). The direction of maximum thermal expansion α_{max} correlates with the direction of the longer average <Cu–O> bond, which is more prone to stretching. At the same time, in the crystal structure of szenicsite, in contrast to lindgrenite, long (>2 Å) <Cu–O> bonds of copper–oxygen octahedra of all types ($Cu1O_6$, $Cu2O_6$, and $Cu3O_6$) are directed approximately parallel. It is interesting to note that the <Cu–O> bond lengths along the α_{max} direction and in the $\alpha_{med+min}$ plane have very close values for lindgrenite (2.25 and 2.03 Å) and szenicsite (2.22 and 2.05 Å), while the thermal expansion coefficient α_{max} of szenicsite is almost two times more than in the case of lindgrenite (Table 21).

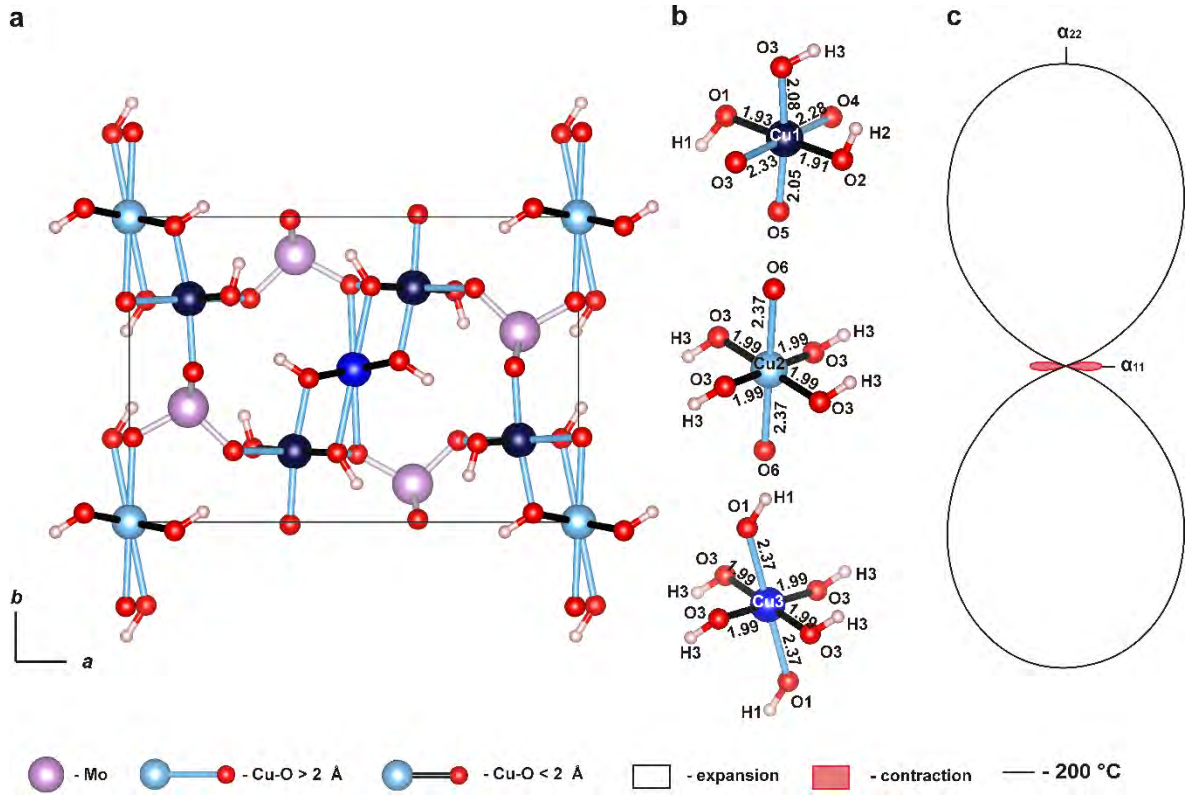

Fig. 34. The crystal structure of szenicsite in the *ab* plane (**a**), copper octahedra (**b**) and the section of the figure of TEC in the *ab* plane (**c**).

Fine deformations in the szenicsite crystal structure were additionally studied by the single-crystal X-ray diffraction analysis at different temperatures *in situ*. Data measurement and refinement information are presented in Table. 22. Structural data for each temperature, including coordinates and anisotropic thermal parameters for all atoms, are loaded into the CCDC/FIZ database in the form of cif-files under the numbers 2248690 (–173 °C), 2248691 (–123 °C), 2250014 (–73 °C), 2248692 (–23 °C) and 2248693 (27 °C).

Table 22. Data measurement and refinement information for szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, from the single-crystal X-ray diffraction analysis in a wide range of temperatures

Temperature, °C	-173	-123	-73	-23	27
	Crystal data				
Symmetry	Orthorhombic				
Space group	*Pnnm*				
a, Å	12.545(3)	12.538(4)	12.544(3)	12.529(5)	12.563(7)
b, Å	8.465(3)	8.478(3)	8.485(3)	8.500(4)	8.535(5)
c, Å	6.070(2)	6.068(8)	6.068(2)	6.075(3)	6.066(4)
V, Å^3	644.6(3)	645.0(4)	645.8(3)	647.0(5)	650.5(6)
Density, g/cm^{-3}	4.313	4.310	4.305	4.297	4.274
μ, mm^{-1}	11.668	11.660	11.645	11.624	11.562
	Data collection & refinement				
Radiation	Mo*Kα* (λ = 0.71073 Å)				
2*θ*, °	5.806-64.976	5.800-64.992	5.796-64.982	5.792-64.996	5.770-64.982
h, *k*, *l* ranges	-18 →18, -12 →3, -9 →8	-18 →18, -3 →12, -8→9	-18 →18, -3 →12, -9→9	-21→21, -3 →14, -10→10	-18 →9, -11 →12, -8→9
Total reflections collected	5185	5126	5061	6403	5021
Unique data (R_{int})	1263 (0.0243)	1261 (0.0251)	1261 (0.0236)	1259 (0.0254)	1237 (0.0311)
Data with $F > 4\sigma(F)$	1168	1160	1145	1133	1086
Weighting coefficients *a*, *b*	0.0173, 0.3361	0.0170, 0.2832	0.0193, 0.3379	0.0187, 0.3132	0.0249, 0.0000
Data/restrains/parameters	1263/374	1261/3/74	1261/3/74	1259/3/72	1237/3/74
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0160, 0.0395	0.0162, 0.0398	0.0170, 0.0423	0.0208, 0.0400	0.0194, 0.0447
R_1, wR_2 (all)	0.0181, 0.0401	0.0184, 0.0404	0.0194, 0.0431	0.0238, 0.0476	0.0253, 0.0467
GooF	1.132	1.146	1.099	1.241	1.063
Largest diff. peak and hole, $\bar{e}$Å^{-3}	0.91/-0.59	0.70/-0.70	0.62/-0.68	0.71/-1.71	0.74/-0.91

Bond lengths changes in the szenicsite crystal structure. The study of the <Cu–O> and <Mo–O> bonds changes for szenicsite upon heating revealed their anisotropic behavior (Fig. 35). The maximum elongation is observed for <Cu–O> bonds located along the *b* axis: <Cu1–O3>, <Cu1–O5>, <Cu2–O6> (x2), <Cu3–O1> (x2); the value of the increment for each of them is approximately ~0.01 Å in the temperature range from -173 to 27 °C (Fig. 34 b; Fig. 35). The behavior of the equatorial bonds located in the *ac* plane is less remarkable: four short bonds of very close length (~1.99 Å) in the $Cu2O_6$ and $Cu3O_6$ octahedra remain unchanged within the error (~0.001 Å), while in the $Cu1O_6$ octahedron two short equatorial bonds (<Cu1 –O1> and <Cu1–O2>) experience a slight contraction by ~0.002 Å (Fig. 34 b), at the same time, two long equatorial bonds (<Cu1–O6> and <Cu1–O4>) experience a slight elongation (0.001-0.003 Å) (Fig. 34 b; Fig. 35). A weak (~0.002 Å) contraction of bond lengths upon heating is observed for all MoO_4 tetrahedra.

A feature of the crystal structure of szenicsite is its unidirectional (parallel) distribution of long <Cu–O> bonds along the *b* axis (Fig. 34 a, b). A strong expansion of the crystal structure along the *b* axis causes compression in the perpendicular direction along the *a* axis, which explains the observed strong anisotropy of thermal expansion, while a much weaker expansion (α_{med}) is observed along the *c*

axis (Table 20). In this case, the maximum expansion α_{max} of szenicsite is almost 10 times more intense than the compression of the crystal structure ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~9.3), while the average thermal expansion in modulus of the coefficients is comparable to compression ($\alpha_{med}/\alpha_{min}$ ~1.6) and noticeably weaker than the maximum expansion (αmax/ αmed ~5.8).

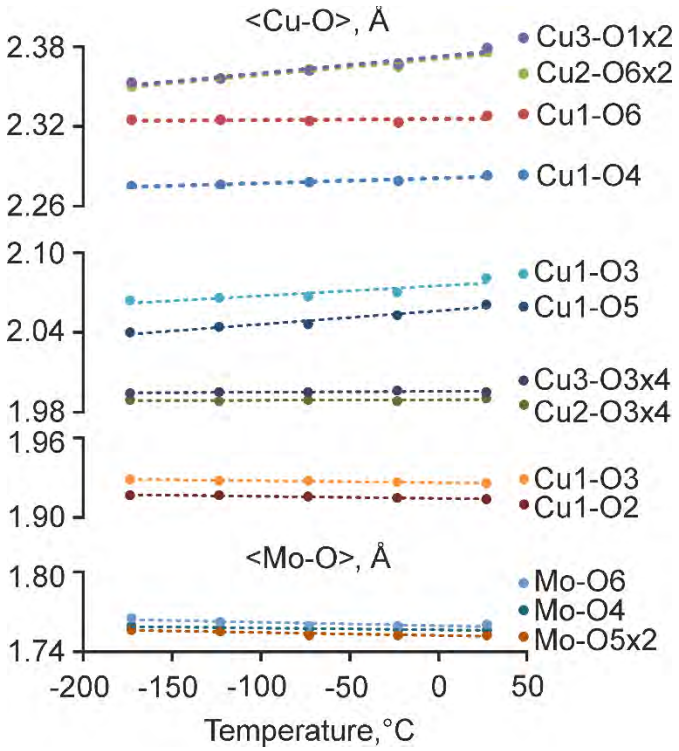

Fig. 35. Changes in <Cu–O> and <Mo–O> bond lengths in the szenicsite crystal structure with increasing temperature.

Cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$. The correlation of the crystal structure of cupromolybdite with the figure of the thermal expansion coefficients is presented in Fig. 36. In the crystal structure of cupromolybdite, copper occupies three independent positions Cu1, Cu2, and Cu3; molybdenum occupies two positions, Mo1 and Mo2; the multiplicity of each position is 4 (Kihlborg et al. 1971; Zelenski et al., 2012). As noted in Chapter 1, from the point of view of the classical cation-centered approach in the crystal chemistry, the crystal structure of cupromolybdite consists of MoO_4 tetrahedra and highly distorted CuO_n polyhedra: $Cu1O_6$ octahedra and $Cu2O_5$ square pyramids (Fig. 36 c). $Cu1O_6$ octahedra form endless chains along the *c* axis, while $Cu2O_5$ pyramids and $Cu3O_6$ octahedra join the chains along the edges, forming zigzag ribbons. The ribbons are combined into a three-dimensional crystal structure via common vertices of $Cu2O_5$ and $Cu3O_6$ copper polyhedra with MoO_4 tetrahedra (Fig. 1 e, f). An alternative approach to the crystal structure of cupromolybdite is its consideration in terms of anion-centered polyhedra formed around additional (unrelated to Mo) O atoms (Krivovichev and Filatov, 2001a; Krivovichev et al., 2013). From this point of view, the structure of cupromolybdite can be considered as consisting of chains of $O1Cu_4$ tetrahedra with common vertices, stretching along the *c*

axis (Fig. 36 b). At the same time, the two strong <Cu1–O1> bonds (1.73 Å) and two weak <Cu2–O1> and <Cu3–O1> bonds (2.20 and 2.48 Å, respectively) stand out inside each O1Cu$_4$ tetrahedron.

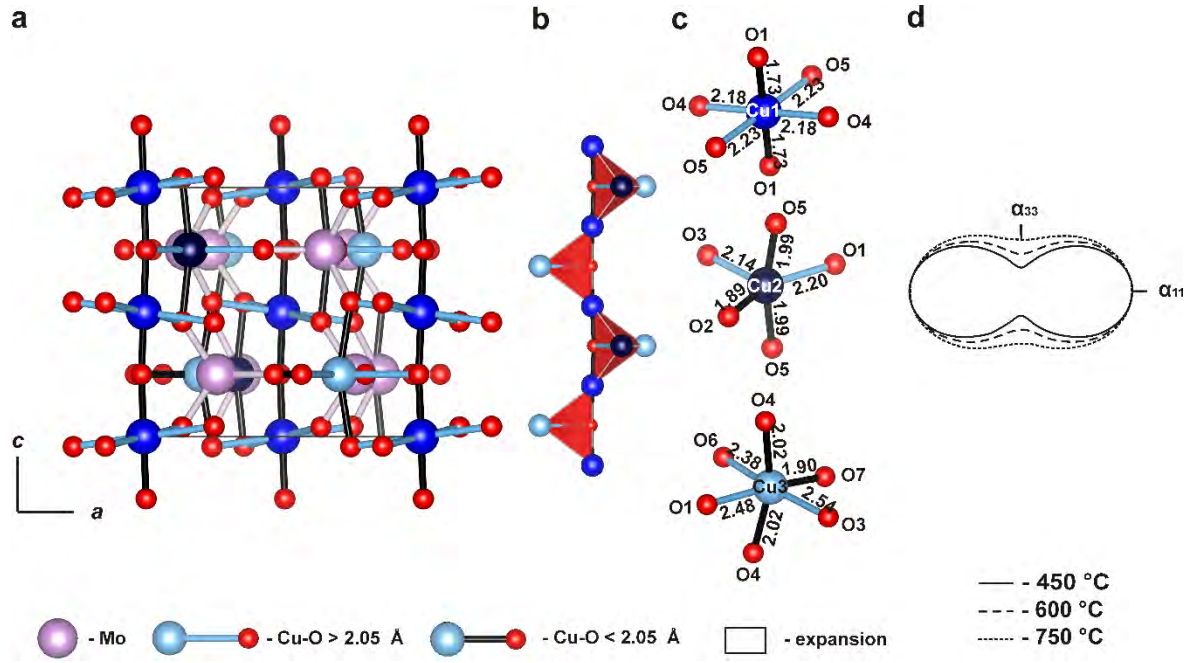

Fig. 36. The crystal structure of cupromolybdite in the *ac* plane (**a**), the anion centered chain (**b**), copper octahedra (**c**) and the section of the figure of TEC in the *ab* plane (**d**).

An analysis of the three-dimensional distribution of long and short <Cu–O> bonds in cupromolybdite shows that the short <Cu–O> bonds are predominantly oriented along the *c* axis, parallel to anion-centered chains, while longer <Cu–O> bonds are concentrated in the *ab* plane. Thus, for cupromolybdite, the average <Cu–O> bond lengths along the direction of minimum expansion α_{min} and in the perpendicular plane $\alpha_{max+med}$ can be estimated as 1.91 and 2.21 Å, respectively (Table 21). At the same time, the minimum thermal expansion of cupromolybdite occurs along the chains of the shortest <Cu–O> bonds, some of which are located at the base of anion-centered chains (Fig. 36), i.e. anion-centered chains and, in particular, OCu$_4$ tetrahedra are the second strongest (after MoO$_4$ tetrahedra) units in the structure of cupromolybdite.

Results of the study of anisotropy of thermal behavior for lindgrenite, szenicsite and cupromolybdite. In general, the pecularities of thermal expansion in copper molybdates can be understood via the consideration of the distribution of strong (short) and weak (long) <Cu–O> bonds in a three-dimensional crystal structure. Thus, for all three copper molybdates, there is a parallel or preferably unidirectional orientation of long <Cu–O> bonds in the crystal structure, which makes it possible to calculate the average <Cu–O> bonds length along specific crystallographic directions. It has been found that the observed <Cu–O> values correlate well with the observed thermal expansion anisotropy: the minimum thermal expansion occurs in the direction of strong (short) <Cu-O> bonds, and the maximum expansion is associated with the largest increment of weak (long) <Cu-O> bonds.

Additional O^{2-} anions in cupromolybdite act as coordination centers, forming anion-centered chains from OCu_4 tetrahedra. The strongest bonds within OCu_4 tetrahedra propagate parallel to chain elongation in the direction of minimum thermal expansion, thus showing that anion-centered structural motifs in cupromolybdite are the strongest after MoO_4 tetrahedra. This fact is consistent with previous observations and provides additional support for describing the crystal structures of minerals with additional O^{2-} anions in terms of anion-centered tetrahedra (Krivovichev et al., 2013). The results of our study of the high-temperature behavior of lindgrenite, szenicsite, and cupromolybdite were published by in the journal *Physics and Chemistry of Minerals* (Ismagilova et al., 2019).

5.2.The anisotropy of thermal expansion of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$

The unit-cell parameters of the $CuMo_3O_{10}·H_2O$ compound were refined according to the data of *in situ* powder low- and high-temperature X-ray diffraction (LTXRD and HTXRD) in the temperature range from -100 to 180 and from 25 to 300 °C, respectively (Table B4), as well as from the results of single-crystal X-ray diffraction analysis in the temperature range from -73 to 2°C. The temperature step in each case was 25 °C.

The values of the unit-cell parameters, refined by LTXRD and HTXRD, as well as single-crystal X-ray diffraction at different temperatures, lie on the same trend line, reflecting the nature of the thermal expansion of $CuMo_3O_{10}·H_2O$ (Fig. 37). the approximation equations for the dependences of the $CuMo_3O_{10}·H_2O$ unit-cell parameters versus temperature are given below Fig. 37, as well as the the thermal expansion coefficients (TEC) (Table 23). The same parameters given in the publication (Ismagilova et al., 2021) have minor differences, because the calculation for publication was made using the program Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014). However, since the TEV program does not calculate the approximation equation for volume and the coefficient of the volume expansion tensor α_V, the parameters were recalculated in the Theta to Tensor-TTT program (Bubnova et al., 2013) and given in the dissertation work. Parameter α_V, calculated by two methods: (I) according to the approximation equation and (II) as the sum of expansion coefficients in three directions $\alpha_V=\alpha_a+\alpha_b+\alpha_c$, coincided by 100%. The results of single-crystal X-ray diffraction analysis for each temperature are provided in Table 24.

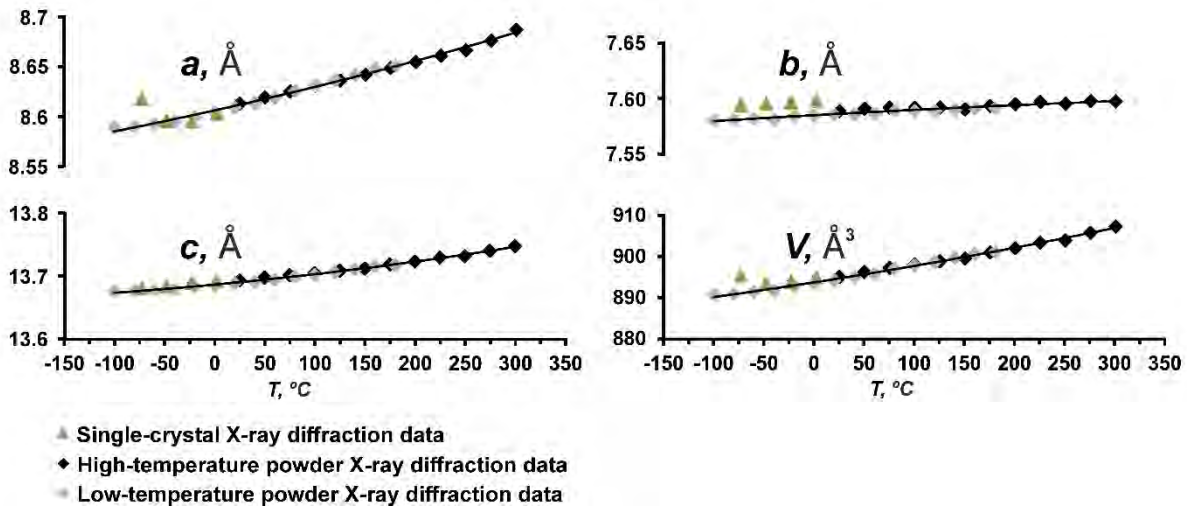

Fig. 37. The dependences of the unit-cell parameters of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ on temperature, obtained by single-crystal X-ray diffraction analysis, LTXRD and HTXRD.

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ versus temperature:

$a = 8.6063+0.00025\times T$,

$b = 7.5850 + 0.00005 \times T$,

$c = 13.6871 + 0.00018\times T$,

$V = 893.48 + 0.043\times T$.

Table 23. Thermal expansion coefficients ($°C^{-1}$), $\times 10^{-6}$ of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$,

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_V=\alpha_{11}+\alpha_{22}+\alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$
0	28.8	5.9	13.2	47.9	47.9	4.9
200	28.6	5.9	13.2	47.7	47.7	4.8

Table 24. Data measurement and refinement information for the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ from the single-crystal X-ray diffraction analysis in a wide range of temperatures

Temperature, °C	-73	-48	-23	2
	Crystal data			
Symmetry	Orthorhombic			
Space group	*Pnma*			
a, Å	8.617(1)	8.596(1)	8.595(1)	8.602(1)
b, Å	7.594(1)	7.595(1)	7.596(1)	7.598(1)
c, Å	13.681(1)	13.684(1)	13.689(1)	13.692(1)
V, $Å^3$	895.2(1)	893.4(1)	893.8(1)	894.9(1)
Density, g/cm^{-3}	3.928	3.936	3.9338	3.929
μ, mm^{-1}	6.496	6.509	6.506	6.499
	Data collection & refinement			
Radiation	Mo$K\alpha$ (λ = 0.71073 Å)			
2θ, °	5.588-59.978	5.596-59.996	5.6-60	5.592-59.988
h, k, l ranges	-12 → 10, -10 → 4, -19 → 9	-12 → 11, -10 → 4, -19 → 9	-13 → 12, -11 → 5, -21 → 9	-11 → 12, -4 → 10, -19 → 9
Total reflections collected	3435	3418	4269	3423
Unique data (R_{int})	1398 (0.0176)	1392 (0.0190)	1393 (0.0186)	1394 (0.0182)
Data with $F > 4\sigma(F)$	1290	1292	1286	1279
Weighting coefficients a, b	0.026000, 1.061000	0.025900, 0.166000	0.032237, 0.442543	0.029300, 0.0000
Data/restrains/parameters	1398/0/91	1392/0/91	1393/0/91	1394/0/91
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0206, 0.0487	0.0216, 0.0510	0.0225, 0.0543	0.0225, 0.0536
R_1, wR_2 (all)	0.0230, 0.0501	0.0240, 0.0520	0.0250, 0.0558	0.0253, 0.0551
GooF	1.015	1.116	1.039	1.112
Largest diff. peak and hole, $\bar{e}Å^{-3}$	0.62/-1.14	0.59/-1.31	0.68/-1.16	0.63/-1.25

Structural data for each temperature, including coordinates and anisotropic displacment parameters for all atoms, were uploaded to the CCDC/FIZ database as cif files 2050104 (–73 °C), 2050105 (–48 °C), 2050106 (–23 °C), 2050107 (2 °C). Single-crystal X-ray diffraction data show the stability of the structure of the studied compound in the temperature range from –73 to 2 °C.

Description of the crystal structure of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$. In the crystal structure of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ the molybdenum atoms occupy two symmetrically independent octahedral positions with the ratio Mo1:Mo2 equal to 1:2, the copper atom is also located in the octahedral coordination. At the same time, the MoO_6 and CuO_6 octahedra have a similar distortion: four relatively short <Me–O> bonds are observed in each octahedron, forming MeO_4 tetrahedra (<Cu–O> from 1.882 to 2.172 Å; <Mo-O> from 1.695 to 1.956 Å at -73 °C) and two relatively long <Me–O> bonds, "complementing" tetrahedra to octahedra (<Cu–O> ~ 2.977 Å, <Mo–O> from 2.180 to 2.274 Å at 73 °C). It should be noted that the distortion of the CuO_6 octahedra is more pronounced, probably as a result of the Jahn-Teller effect (Burns and Hawthorne, 1996). The environment of the Cu atom is considered as octahedral according to the established upper limit of distances in copper-oxygen polyhedra of 3 Å (Burns and Hawthorne, 1995a). In addition to bond length distortion, all octahedra also experience significant angular distortion. $Mo1O_6$ and $Mo2O_6$ octahedra, connecting along the edges, form trimolybdate chains$^{\infty}[\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]$, elongated along the *b* axis (Fig. 38 a). Each CuO_6 octahedron is connected to three trimolybdate chains through common oxygen atoms, thus linking the trimolybdate chains into a single three-dimensional framework. The crystal structure of $CuMo_3O_{10}·H_2O$ can also be considered as consisting of copper-molybdenum ribbons $^{\infty}\{CuMo_3O_{10}\}$ arranged parallel to the *a* axis. Such ribbons are formed by three edge-connected $Mo1O_6$ and $Mo2O_6$ octahedra (Mo1:Mo2 = 1:2), each of which, in turn, has a common vertex with one CuO_6 octahedron. Inside the ribbon, a zigzag chain formed by short (< 2 Å) <Me-O> bonds can be distinguished (Fig. 38 b). Such ribbons are interconnected through common edges of molybdenum octahedrons.

Water molecules are located in voids between trimolybdate chains and CuO_6 octahedra (Fig. 38 c). The oxygen atom of the water molecule (O8) is in a particular crystallographic position, while the positions of hydrogen atoms are disordered.

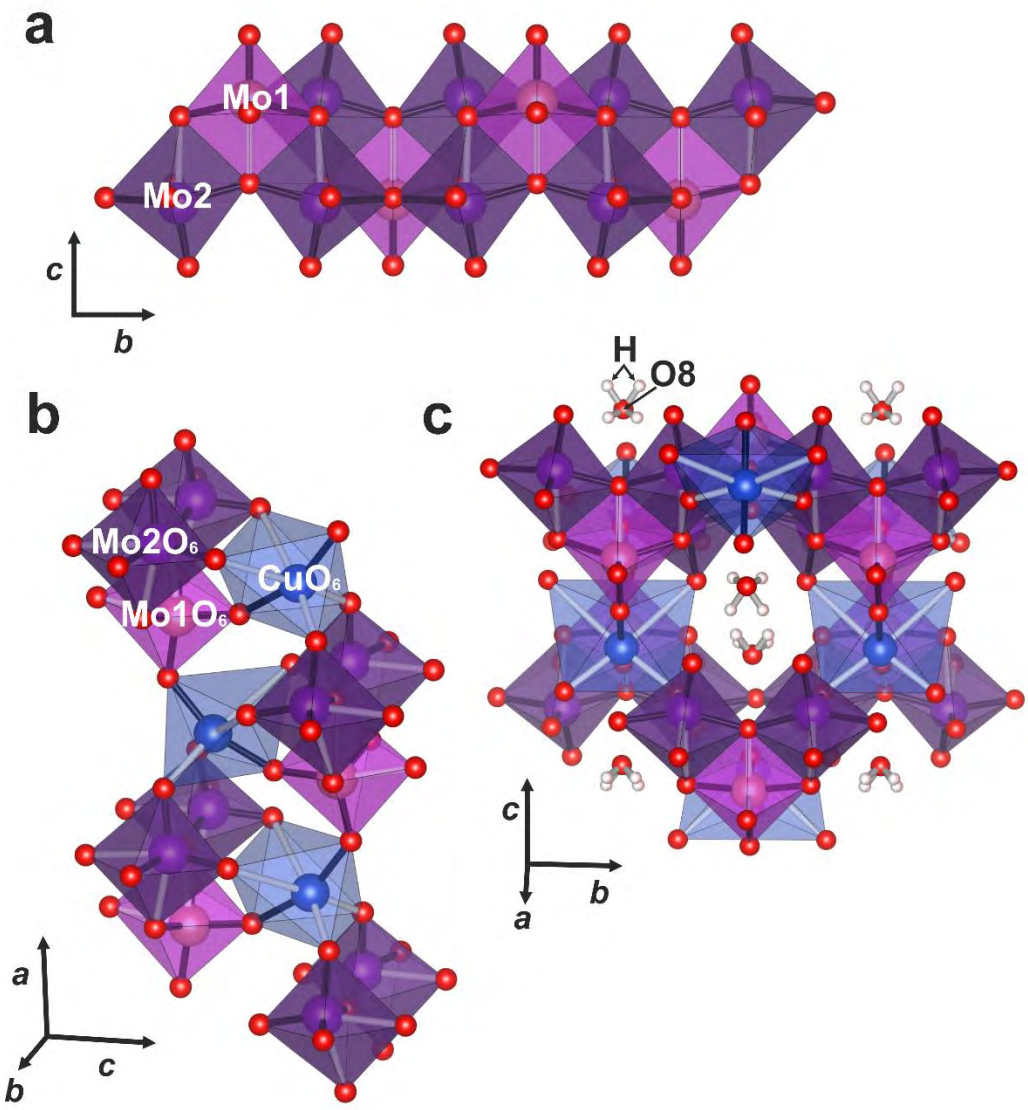

Fig. 38. Crystal structure of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$: (**a**) trimolybdate chains $^{\infty}[\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]$; (**b**) copper-molybdenum ribbons $^{\infty}[\{CuMo_3O_{10}\}^{2-}]$ with zigzag chains of short (< 2 Å) <*Me*–O> bonds (*Me* = Cu, Mo) depicted in black; (**c**) localization of H_2O molecules.

Character of the anisotropy of thermal expansion of the compound $CuMo_3O_{10}$. The crystal structure of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$ expands anisotropically with heating in the temperature range from –100 to ~300 °C (Fig. 37). The direction of maximum thermal expansion corresponds to the *a* axis, the minimum - to the *b* axis, i.e. parallel to the length of trimolybdate chains, which are a rigid structural unit. It should be noted that in the *ac* plane, which is perpendicular to the length of the trimolybdate chains, thermal expansion is strictly anisotropic (Fig. 39).

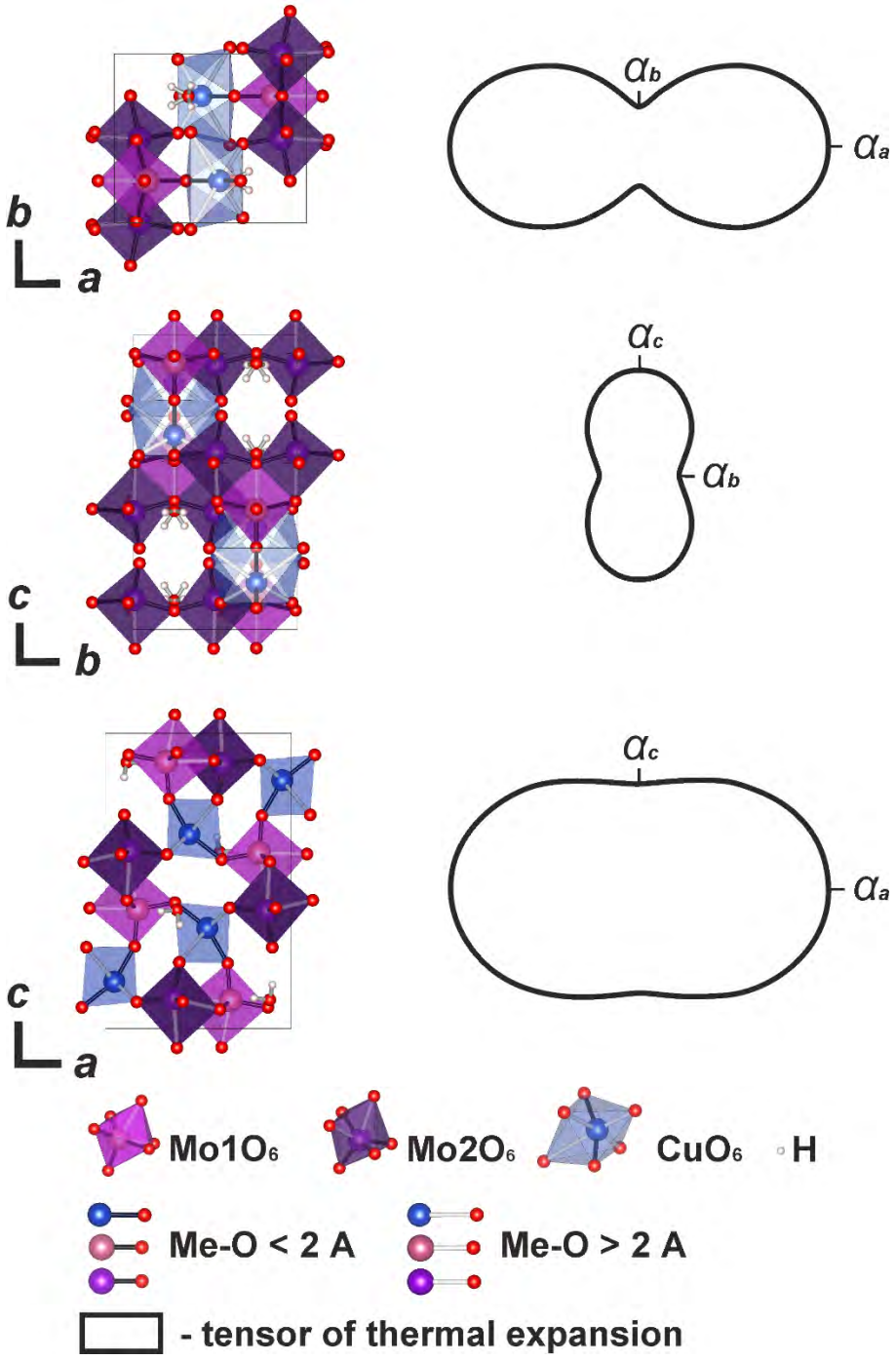

Fig. 39. Correlation of crystal structure and the section of the figure of TEC in different planes for the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$.

To interpret the anisotropy of the thermal behavior of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$, we performed a detailed analysis of changes in the structural and geometric parameters—interatomic bond lengths and angles—according to single-crystal X-ray diffraction data at different temperatures.

As a result of the analysis of changes in the <*Me*–O> bond lengths (*Me* = Mo, Cu) in the $Mo1O_6$, $Mo2O_6$, and CuO_6 octahedra, no significant changes were found that are in direct correlation with the thermal expansion of the studied compound. The most significant stretching of the <Cu–O4> bond length is accompanied by a leveling contraction of the opposite <Cu–O7> bond by the same value (0.029

Å). An increase in the <Cu–O5> bond length by 0.012 Å is partially offset by a decrease in the opposite <Cu–O3> bond by 0.004 Å.

Analysis of changes in interatomic angles was carried out for angles inside *Me*O_6 octahedra and angles on bridging (interpolyhedral) oxygen atoms (Fig. 40). The interatomic angles inside the CuO_6 octahedron and the interpolyhedral angles on the bridging oxygen atoms between the CuO_6 and MoO_6 octahedra are most strongly affected by thermal action. The angles inside the MoO_6 octahedra are slightly deformed with increasing temperature.

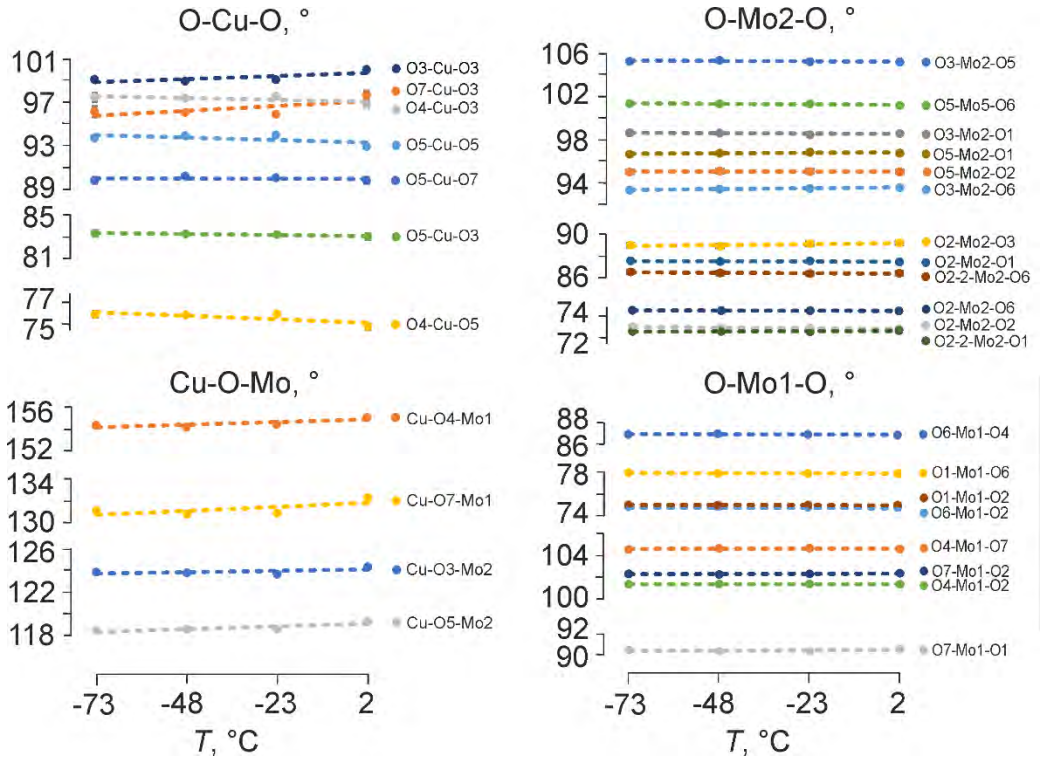

Fig. 40. Changes in the interatomic angles O–*Me*–O and Mo–O–Cu depending on temperature.

Dynamics of changes in the angles of the CuO_6 octahedron. As the temperature increases, the CuO_6 octahedra experience significant deformation. The O5–Cu–O5 angle decreases by 0.8°, while the opposite O3–Cu–O3 angle increases by 0.9°, however, for these deformations, there is no direct correlation with the anisotropy of thermal expansion. At the same time, a contraction of the O4–Cu–O5 angle by 1.1° is observed along the *a* axis, and, simultaneously, a more powerful extension of the opposite O3–Cu–O7 angle by 1.7°. In turn, the following angles shorten parallel to the *c* axis: O3–Cu–O5 by 0.3°; O4–Cu–O3 by 0.6°; O7–Cu–O5 by 0.4° and O4–Cu–O7 by 1.5°. Such structural deformations inside the CuO_6 octahedron together affect the anisotropy of thermal expansion in the *ac* plane, causing the structure to stretch along the *a* axis and significantly weakening the stretching along the *c* axis (Fig. 41 a, b, c).

Dynamics of changes in interatomic angles between CuO_6 and MoO_6 octahedra. The angles on the bridging oxygen atoms between the CuO_6 and MoO_6 octahedra experience tension to varying

degrees: Cu–O3–Mo2 by 0.5°, Cu–O4–Mo1 by 0.7°, Cu–O5–Mo2 by 0.8°, and Cu–O7–Mo1 by 1.2 °. These hinge deformations contribute to the "straightening" of the zigzag chain of short <*Me*–O> bonds inside the copper-molybdenum ribbon (Fig. 41 a). In this case, an increase in the Cu–O3–Mo2 and Cu–O7–Mo1 angles along the crystallographic axis *a* determines the direction of maximum thermal expansion (Fig. 41 a, b, c). The stretching of the Cu–O5–Mo2 and Cu–O4–Mo1 angles noted above contributes to the expansion of the structure along the *c* axis (the direction of the average thermal expansion coefficient). And the least thermal expansion is determined by the direction of trimolybdate chains, stretched parallel to the b axis, not experiencing significant structural deformations of bond lengths and interatomic angles (Fig. 40; Fig. 41 d, e, f).

Based on the results of the study, it was shown that trimolybdate chains are rigid structural blocks and determine the direction of the minimum expansion of the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$. At the same time, copper octahedra and joints between copper octahedra and trimolybdate chains are most significantly affected by high temperatures: CuO_6 octahedrons experience angular deformations, and joints are hinged, represented as a change in interpolyhedral angles on bridging oxygen atoms. These deformations determine the directions of the maximum (stretching of the O3–Cu–O7, Cu–O3–Mo2, and Cu–O7–Mo1 angles) and average (contraction of the angles O3–Cu–O5, O4–Cu–O3, O7–Cu–O5, and O4–Cu–O7 with simultaneous stretching of the angles Cu–O5–Mo2 and Cu–O4–Mo1) thermal expansion. The results obtained also indicate some structural flexibility of the junction of trimolybdate chains and the possibility of obtaining compounds in which copper is isomorphically substituted by another divalent cation, since temperature deformations are equivalent to chemical deformations associated with a change in the size of the cation. The results of the study of thermal deformations of $CuMo_3O_{10}·H_2O$ are published in the *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva* (Proceedings of the Russian Mineralogical Society) in Russian, the translated version is presented in *Geology of Ore Deposits* (Ismagilova et al., 2022b).

5.3. The anisotropy of thermal expansion of euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$

The dynamics of thermal expansion of euchroite was analyzed based on the results of *in situ* powder high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) in the temperature range from 25 to 120 °C and single-crystal X-ray diffraction analysis in the temperature range from -173 to 77 °C. The unit-cell parameters, refined according to the results of HTXRD, are given in Table B5. The results of HTXRD and single-crystal X-ray diffraction analysis are consistent with each other and show a general trend in the behavior of the crystal structure (Fig. 42).

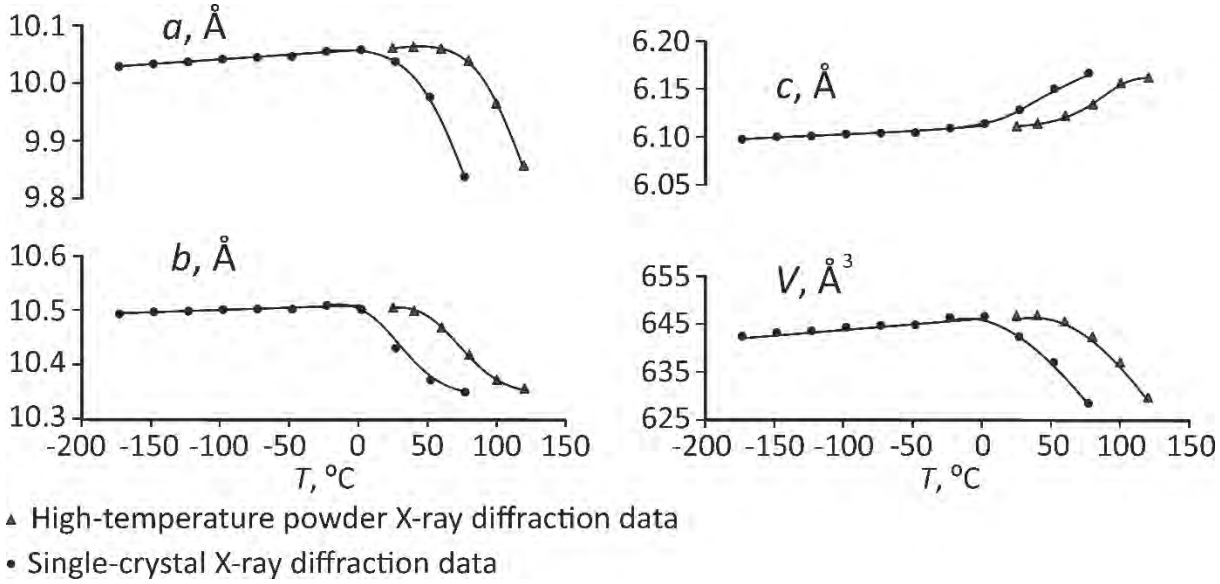

Fig. 42. The dependences of the unit-cell parameters of euchroite on temperature, obtained by single-crystal X-ray diffraction analysis and HTXRD.

On the graph of the dependence of the unit-cell parameters on temperature (Fig. 42), two intervals are clearly distinguished: (a) from -173 to ~2 °C and (b) from ~2 to 120 °C. The first interval is characterized by a weak expansion of the crystal structure and corresponds to the expansion, in fact, of euchroite. At the same time, in the plane of the crystallographic axes *a* and *c*, the thermal expansion is almost isotropic (Fig. 43 a, d, b, e): perpendicular to the wide side of the copper-octahedral ribbons (along the *a* axis), the greatest thermal expansion is observed, and parallel to the length of the ribbons (along the axis *c*) the average thermal expansion is observed. The smallest thermal expansion is observed parallel to the wide side of the copper octahedral ribbons (along the *b* axis). The second interval corresponds to the process of dehydration of euchroite and is characterized by strong compression along the *a* and *b* axes and the expansion along the *c* axis, while the maximum compression α_{min} is ~1.8 times higher in absolute value than the coefficient of maximum expansion α_{max}, and the average compression α_{med} is approximately comparable to the expansion α_{max} ($\alpha_{med}/\alpha_{max}$ ~ 1.1). Thus, the thermal expansion coefficients calculated for 60 °C do not correspond to euchroite, but to its partially dehydrated modification. In the process of dehydration, the crystal structure change noticeably: copper-octahedral ribbons stretch along the *c* axis, and the distance between them shortens (in the *ab* plane), which is

reflected by the figure of thermal expansion coefficients when correlated with the image of the crystal structure (Fig. 43 a, d, c, e). The coefficients of the thermal expansion tensor α_{11}, α_{22} and α_{33} calculated from the data of X-ray diffraction analysis and from the results of HTXRD are presented in Table 25. The approximation equations for the dependence of the unit-cell parameters of the euchroite and its partially dehydrated modification on temperature given below for the intervals from -173 to 2 °C and from 25 to 120 °C, respectively.

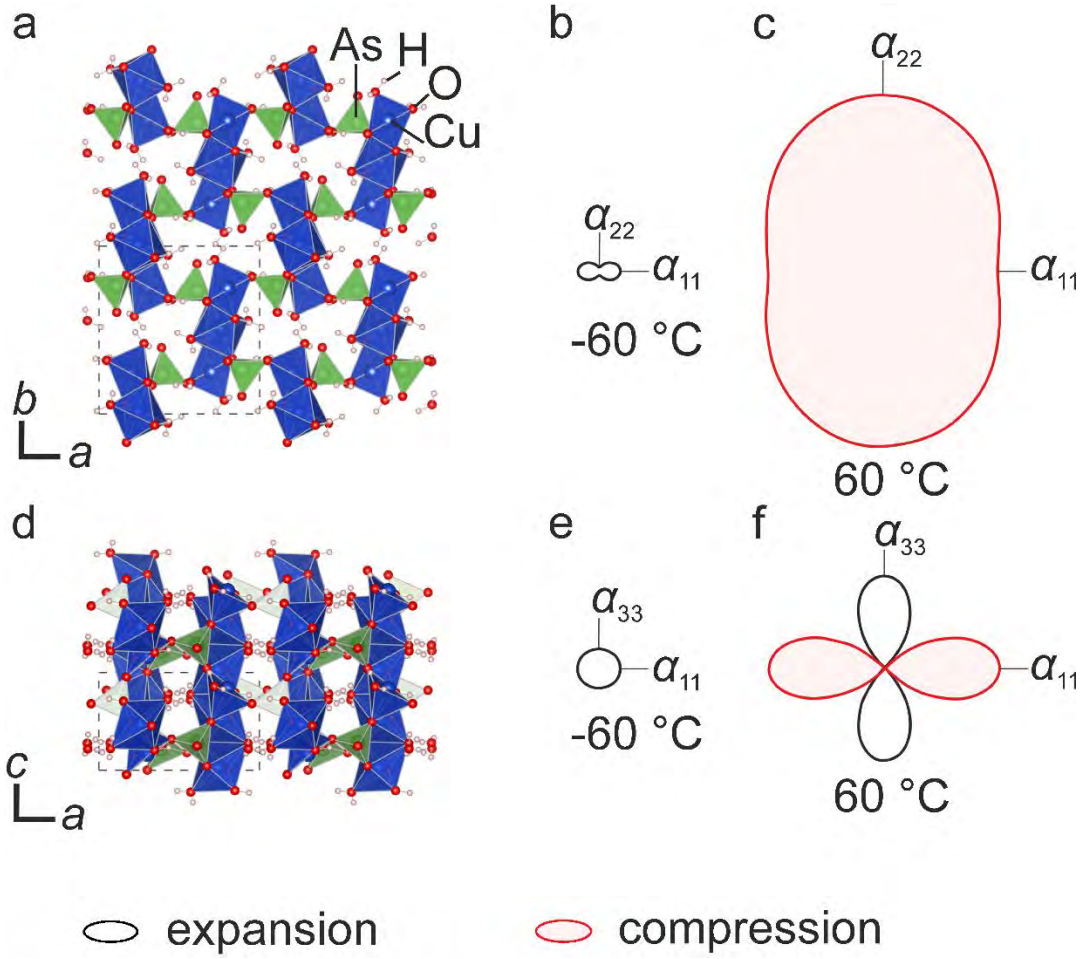

Fig. 43. The crystal structure of euchroite (**a, d**), and the corresponding section of the figure of TEC at -60 °C (**b**, **e**) and 60 °C (**c**, **f**).

Table 25. Thermal expansion coefficients (°C^{-1}), × 10^{-6} of euchroite (-60 °C) and its partially dehydrated modification (60 °C)

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_V=\alpha_{11}+\alpha_{22}+\alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$
-60	16.9	5.8	13.3	36.0	36	2.9
60	-101	-167	95	-173	-173	0.6*

* This value at 60 °C characterizes how many times the expansion of the crystal structure of the partially dehydrated modification of euchroite is greater than its compression; e.g. the compression along the *b* axis is almost twice as intensive as the expansion along the *c* axis.

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of euchroite versus temperature in the temperature range from -173 to 2 °C:

$a = 10.0561+0.00016\times T$,

$b = 10.5057 + 0.00006 \times T$,

$c = 6.1114 + 0.00008\times T$,

$V = 645.64 + 0.0226\times T$.

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of partially dehydrated modification of euchroite versus temperature in the temperature range from 25 to 120 °C:

$a = 9.984+0.00374\times T-0.0000397\times T^2$,

$b = 10.560- 0.00175 \times T$,

$c = 6.0922 + 0.00058\times T$,

$V = 652.8 + 0.0174\times T$.

Single-crystal X-ray diffraction analysis at different temperatures. Crystallographic parameters and refinement conditions are presented in Table 26. The process of dehydration, accompanied by the contraction of the structure in the *ab* plane (Fig. 42, Fig. 43), is clearly seen from the data of single-crystal X-ray diffraction analysis: the occupancy of the O8 and O7 positions (two of the three H_2O molecules) gradually decreases with heating, while the O8 position not observed at 77°C. The total number of water molecules, ideally equal to 3 in the crystal structure of euchroite $Cu_2(AsO_4)(OH)\ 3H_2O$, with the onset of the dehydration process, according to the results of X-ray diffraction refinement, is ~2.92 at 2 °C, ~2.69 at 27 °C, ~2.16 at 52 °C C, up to ~1.63 at 77 °C (Table 26). At the same time, the transformation of the crystal structure proceeds smoothly, the symmetry and the main structural motif of the euchroite are preserved throughout the entire stage of dehydration. Thus, as a result of structural transformation and the loss of one of the positions of oxygen atoms when heated to temperatures above 52–77 °C, it is more correct to call the sample under study as “partially dehydrated modification of euchroite”, and not actually “euchroite”. However, to simplify the narrative, we will use this term (“partially dehydrated modification of euchroite”) to name the compound in the temperature range corresponding to the entire stage of compound dehydration, including up to the complete loss of the one of three water molecules: from 2 to 77 °C.

The Fig. 44 presents the deformations in bond lengths and interatomic angles in the structure of euchroite and its dehydrated modification in the temperature range from -173 to 77 °C.

Table 26. Data measurement and refinement information for euchroite (from -173 to 2 °C) and its partially dehydrated modification (from 2 to 77 °C) from the single-crystal X-ray diffraction analysis in a wide range of temperatures

Temperature, °C	-173	-148	-123	-98	-73	-48	-23	2	27	52	77
$n{\cdot}H_2O$ *apfu*[*]	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.92	2.69	2.16	1.63
	Crystal data										
Symmetry	Orthorhombic										
Space group	$P2_12_12_1$										
a, Å	10.0282(2)	10.0327(2)	10.0362(1)	10.0406(1)	10.0438(1)	10.0453(2)	10.0543(1)	10.0369(3)	10.0369(3)	9.9756(6)	9.8388(6)
b, Å	10.4934(2)	10.4968(1)	10.4982(1)	10.5010(1)	10.5025(1)	10.5018(2)	10.5088(1)	10.4307(3)	10.4307(3)	10.3720(4)	10.3498(4)
c, Å	6.0979(1)	6.1006(1)	6.1012(1)	6.1034(1)	6.10420(5)	6.1046(1)	6.1096(1)	6.1283(1)	6.1283(1)	6.1501(2)	6.1663(2)
V, Å^3	641.68(2)	642.46(2)	642.83(1)	643.52(1)	643.90(1)	644.00(2)	645.53(1)	641.58(3)	641.58(3)	636.33(5)	627.91(5)
Z	4										
Density, g/cm^{-3}	3.489	3.485	3.483	3.479	3.477	3.476	3.468	3.433	3.433	3.358	3.275
μ, mm^{-1}	14.129	14.112	14.10	14.089	14.081	14.079	14.045	14.084	14.084	14.095	14.189
	Data collection & refinement										
Radiation	Cu*Kα* (λ = 1.54184 Å)										
2*θ*, °	12.208-152.93	12.204-152.752	12.2-152.69	12.196-152.552	12.194-152.486	12.192 - 154.23	12.184 - 153.8	12.238-153.364	2.238-153.36	12.31-153.206	12.412 - 153.57
h, *k*, *l* ranges	-11→12, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -12→13, -7→7	-11→12, -13→12, -7→7	-11→12, -12→13, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-12→11, -13→12, -7→7	-11→11, -12→13, -7→7	-10→11, -12→12, -7→7
Total reflections collected	8344	8353	8316	8324	8334	8356	8355	7992	7992	7754	7550
Unique data (R_{int})	1321 (0.0397)	1326 (0.0367)	1327 (0.0386)	1327 (0.0378)	1327 (0.03 92)	1331 (0.0381)	1331 (0.0390)	1319 (0.0499)	1319 (0.0499)	1301 (0.0681)	1279 (0.0725)
Data with $F > 4\sigma(F)$	1309	1313	1318	1314	1310	1314	1314	1318	1288	1253	1224
Weighting coefficients *a*, *b*	0.015200 0.538200	0.018200 0.402200	0.020000 0.523500	0.019300 0.049100	0.021600 0.063400	0.021200 0.159500	0.0202 0.0853	0.021700 0.434500	0.042300 2.895100	0.036700 5.071900	0.058400 2.143600
Data/restrains/parameters	1321/0/129	1326/0/128	1327/0/128	1327/0/130	1327/0/128	1331/0/130	1331/0/128	1319/7/127	1319/7/127	1301/0/114	1279/0/92
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0177, 0.0394	0.0167, 0.0395	0.0182, 0.0432	0.0161, 0.0370	0.0175, 0.405	0.0176, 0.0405	0.0172, 0.0391	0.0305, 0.0849	0.0305, 0.0849	0.0405, 0.1110	0.0394, 0.1138
R_1, wR_2 (all)	0.0182, 0.0395	0.0171, 0.0397	0.0186, 0.0433	0.0165, 0.0372	0.0180, 0.0407	0.0181, 0.0407	0.0174, 0.0392	0.0325, 0.0871	0.0325, 0.0871	0.0448? 0.1129	0.0444, 0.1189
GooF	1.124	1.121	1.133	1.105	1.115	1.094	1.085	1.143	1.143	1.253	1.219
Largest diff. peak and hole, *ē*Å^{-3}	0.50/-0.41	0.58/-0.36	0.53/-0.41	0.38/-0.38	0.44/ -0.35	0.39/-0.35	0.36/-0.34	0.94/-0.81	0.94/-0.81	0.86/-0.86	0.83/-0.73

[*] $Cu_2(AsO_4)(OH){\cdot}nH_2O$, where *n* – H_2O molecules per formula; and ideal formula of euchroite is $Cu_2(AsO_4)(OH){\cdot}3H_2O$.

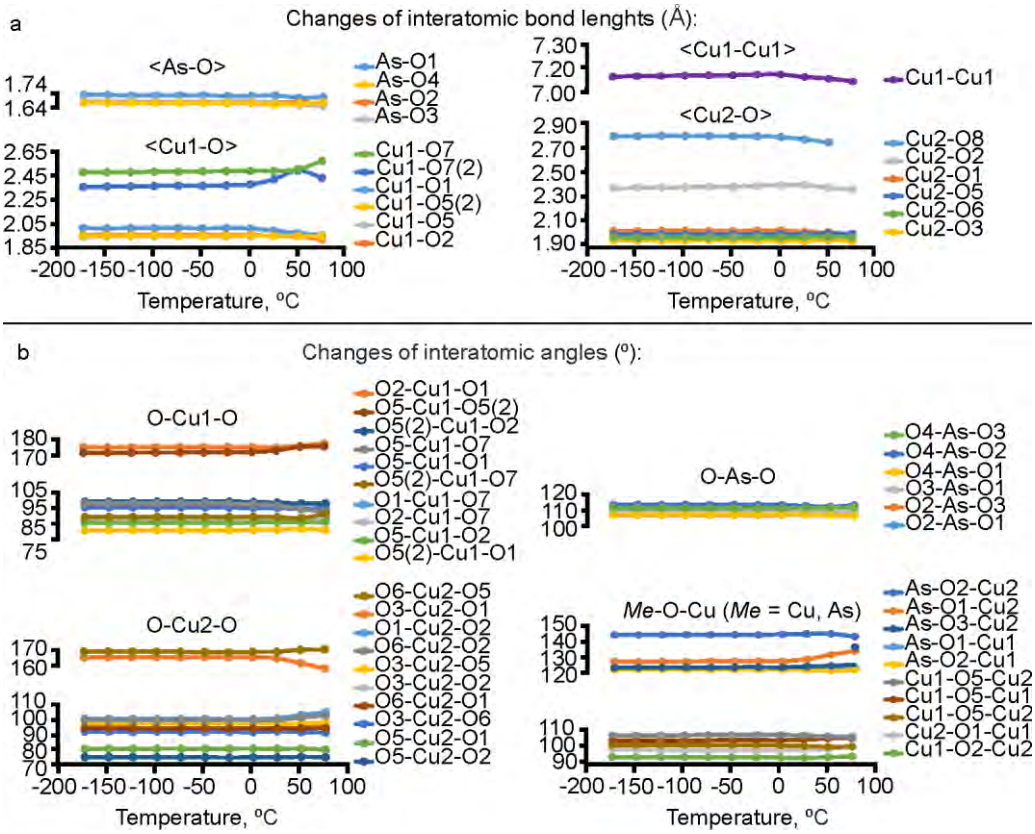

Fig. 44. Fine structural deformations upon heating in crystal structure of euchroite and its partially dehydrated modification: (**a**) bond lengths changes inside polyhedra AsO_4, $Cu1O_6$ and $Cu2O_n$ (n = 6, 5), and between copper-octahedral ribbons <Cu1–Cu1>; (**b**) changes of interatomic angles inside polyhedra $Cu1O_6$, $Cu2O_n$, AsO_4 and between them (*Me* = Cu, As).

Fine structural deformations of euchroite in the temperature range from -173 to 2 °C, in comparison with deformations in crystal structure with dehydration process are weak and insignificant. However, some trend is observed after detailed study of this deformations.

First of all, it is worth to note, that long bonds <Cu–O> (>2.1 Å) are parallel to *ac* plane in the crystal structure of euchroite, and the *ac* plane characterizes by almost isotropic thermal expansion ($\alpha_{med}/\alpha_{max}$ ~ 0.8), and short bonds <Cu–O> (<2.1 Å) are along the *b*-axis, which is parallel to the direction of minimum thermal expansion (α_{min}) of euchroite (Fig. 45). The average <Cu–O> bond lengths in the $\alpha_{med+max}$ (*ac*) plane and along the α_{min} direction (b axis) are 2.23 and 1.98 Å, respectively, according to the calculation by the method described in subsection 5.1 for lindgrenite. The results of X-ray diffraction analysis confirmed that the increase in long <Cu–O> bonds has the greatest effect on the anisotropy of euchroite thermal expansion in the low temperature range: two <Cu1–O7> bonds increase by 0.02 and 0.01 Å, respectively; <Cu2–O2> by 0.03 Å. In this case, the longest <Cu2–O8> bond (~2.7 Å), on the contrary, experiences a slight contraction by 0.008 Å, and the change in short <Cu–O> bonds (<2.1 Å) also does not exceed 0.008 Å. The change in the <As–O> bond lengths varies within the limits of errors (<0.004 Å), due to which the AsO_4 tetrahedra are rigid structural units in the euchroite crystal

structure. Angular deformations in the crystal structure of euchroite are insignificant (less than 0.7°) and do not significantly affect the anisotropy of thermal expansion.

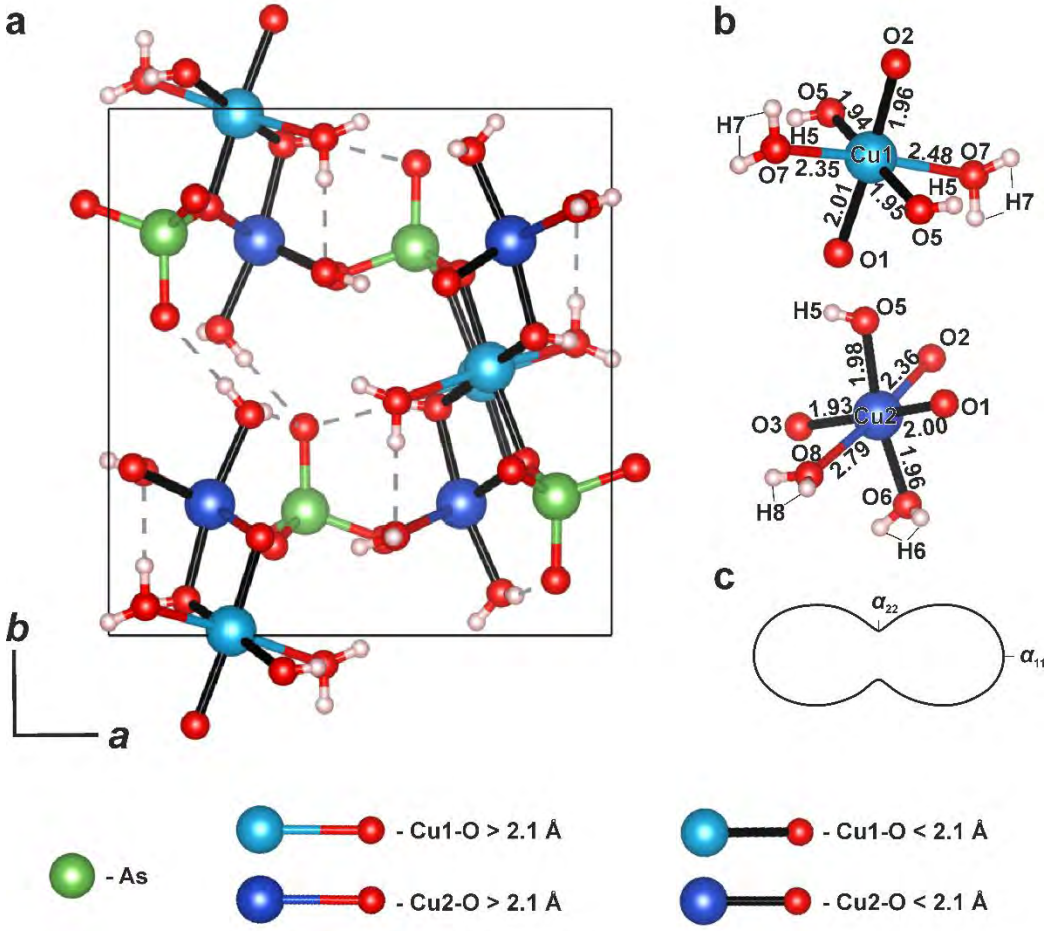

Fig. 45. Crystal structure of euchroite in the *ab* plane (**a**), copper octahedra (**b**) and the section of the figure of TEC in the *ab* plane in the temperature range from -173 to 2 °C (**c**).

Dynamics of changes of <Cu–O> and <As–O> bond lengths in the temperature range from 2 to 77 °C. In the process of euchroite dehydration, long (> 2.1 Å) bonds <Cu1–O7>, <Cu2–O8>, <Cu2–O2> also undergo significant changes. At the same time, two <Cu1–O7> bonds increase by 0.06 and 0.08 Å, respectively, while the <Cu2–O8> and <Cu2–O2> bonds decrease by 0.05 Å and 0.04 Å, respectively (Fig. 44 a). Thus, the total increment of the <Cu–O> bonds (located in the chain of $Cu1O_6$ octahedra) is greater than the contraction in this direction, as a result of which the copper-octahedral rutile-like chain is stretched parallel to the *c* axis.

Short (<2.1 Å) bonds <Cu1-O1> (by 0.055 Å) and <Cu1–O2> (by 0.038 Å) shorten parallel to the crystallographic axis *b*; and along the crystallographic axis *a*, a contraction of the <Cu2–O1> bond (by 0.035 Å) is observed, which together affects the compression of the structure perpendicular to the length of the copper octahedral chains (in the *ab* plane). The distance between the <Cu1–Cu1> atoms decreases in the temperature range from 2 to 77 °C, which characterizes the convergence of copper-octahedral chains during the dehydration of the compound (Fig. 44 a).

Dynamics of angle changes inside $Cu1O_6$, $Cu2O_n$, and AsO_4 polyhedra in the temperature range from 2 to 77 °C. The deformations of the interatomic angles inside the $Cu1O_6$ and $Cu2O_n$ polyhedra are most pronounced in the temperature range from 2 to 77 °C (Fig. 44b). In this case, the angles inside the AsO_4 tetrahedra experience relatively small deformations (<1.25°), which do not significantly affect the anisotropy of the thermal behavior of the crystal structure of the partially dehydrated euchroite modification. The most significant deformations occurring during dehydration in the crystal structure are shown in Fig. 46.

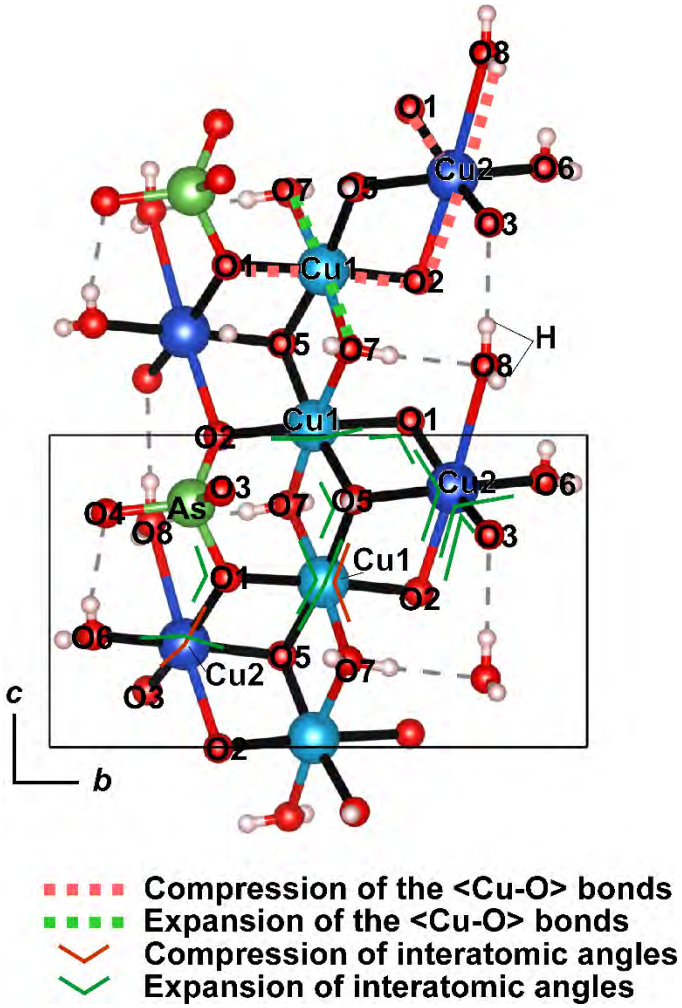

Fig. 46. Structural deformations occurring during the dehydration of euchroite in the temperature range from 2 to 77 °C.

For example, in the $Cu1O_6$ octahedron, the O5–Cu1–O7 angle subparallel to the *c* axis shortens by 4.7 °, while the $O5_2$–Cu1–O7 angle, which is symmetric to it, stretches by 2 °; moreover, the O5–Cu1–O5 angle stretches by 3.7 °. At the same time, parallel to the *b* axis, the O2–Cu1–O1 angle increments by 2.2 °, which has little effect on the thermal expansion anisotropy.

The $Cu2O_6$ octahedron, due to the loss of the O8 oxygen molecule during dehydration, changes its configuration to tetragonal-pyramidal, $Cu2O_5$ polyhedron (Fig. 47). Due to this rearrangement, the $Cu2O_n$ polyhedron experiences significant deformations: the O2–Cu2–O1, O2–Cu2–O6, and O2–Cu2–

O3 angles are “stretched” subparallel to the crystallographic *c* axis, their increment is 4.7, 3.3, and 2.7 °, respectively. At the same time, in the *ab* plane perpendicular to the copper-octahedral chains, the O5–Cu2–O6 angle also increases by 1.7 °, while the O1–Cu2–O3 angle significantly decreases by 7.6 °. As a result of such deformations, the initially short equatorial bonds move away from the top of the O2 polyhedron, turning into the base of the pyramid (Fig. 47), and the angle between the opposite equatorial bonds (O1–Cu2–O3) naturally contracts. Thus, the $Cu2O_6$ octahedron, on the one hand, “loses” one of the apical vertices subparallel to the *c* axis, and, on the other hand, simultaneously stretches in the same direction, but already in the form of the tetragonal pyramid $Cu2O_5$.

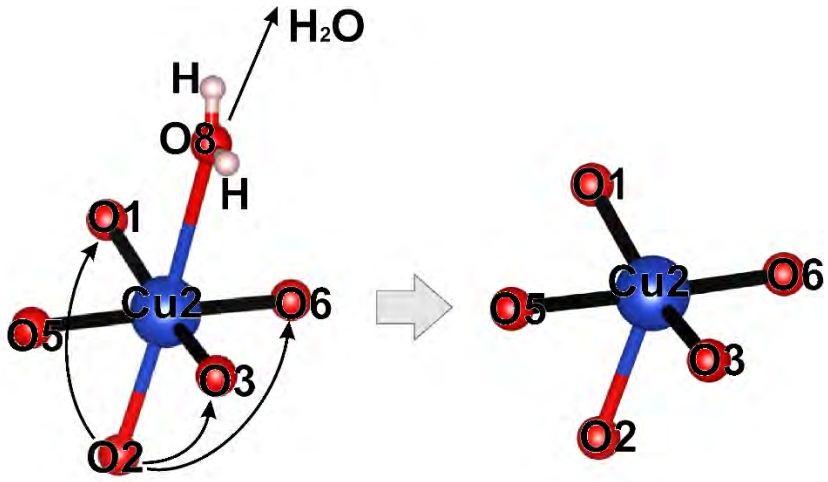

Fig. 47. Transformation of $Cu2O_6$ octahedron into $Cu2O_5$ pyramid as a result of dehydration.

Dynamics of changes in the angles between the polyhedra Cu1O₆, Cu2Oₙ, AsO₄ in the temperature range from 2 to 77 °C. Interpolyhedral angles experience hinged deformations in the process of euchroite dehydration (Fig. 44 b, Fig. 46). Thus, parallel to the *c* axis, the largest increment was recorded for the As–O1–Cu2 angle by 6.4 °. Besides, a slight compression of the As–O2–Cu2 angle by 1.3 ° in the same direction is leveled out by the same weak stretching of the Cu1–O5–Cu1 angle by 1.3 °. In addition, in the *cb* plane, the Cu2–O1–Cu1 angle expands by 2.2 °, while the Cu1–O5–Cu2 angle narrows by 1.3 °. Subparallel to the *a* axis, a slight extension of the As–O3–Cu2 angle (by 1.6 °) is observed.

Thus, according to the results of the single-crystal X-ray diffraction analysis, there is a tendency for the copper-octahedral rutile-like chain to stretch in the crystal structure of the partially dehydrated euchroite modification upon heating (Fig. 46), and this is caused by the following deformations:

1) a more significant increase in long bonds <Cu1–O7> subparallel to the *c* axis, compared with the contraction of long bonds <Cu2–O8> and <Cu2–O2> in the same direction, and short bonds <Cu1–O1>, <Cu1– O2> and <Cu2–O1> in the *ab* plane;

2) increment of interpolyhedral angles As–O1–Cu2 (to a greater extent) and Cu1–O5–Cu1 (to a lesser extent), as well as the angles O7–Cu1–O5 and O5–Cu1–O5 inside the $Cu1O_6$ octahedron.

In addition, during the dehydration of euchroite, the following deformations occur:

3) expansion of interatomic angles inside the $Cu2O_n$ polyhedron (n = 6 at T < 77 °C, n = 5 at T = 77 °C) along the *c* axis: O2–Cu2–O1, O2–Cu2–O6, O2–Cu2–O3 ; e.g. distancing of the equatorial plane (at T < 77 °C), or the base of the $Cu2O_n$ pyramid (at T = 77 °C) from the top of O2;

4) the loss of a water molecule also "brings together" neighboring structural copper-oxygen chains, which affects the reduction of the <Cu1–Cu1> distance.

The results of thermal expansion of euchroite and its partially dehydrated modification. According to the results of the single-crystal X-ray diffraction analysis and HTXRD, two stages are distinguished: (a) thermal expansion, in fact, of euchroite in the temperature range from -173 to ~2 °C, and (b) deformation of the crystal structure occurring due the process of euchroite dehydration in the temperature range from ~2 to 120 °C.

The thermal expansion anisotropy of euchroite itself (from -173 to ~2 °C) is determined by the arrangement of long and short <Cu–O> bonds in the three-dimensional crystal structure. Thus, the thermal expansion $\alpha_{med+max}$ in the *ac* plane is almost isotropic and is determined by the increment of long <Cu–O> bonds located in this plane; while in the direction of the least thermal expansion (parallel to the crystallographic axis *b*), only short <Cu–O> bonds are oriented, experiencing an insignificant increment.

With the beginning of the dehydration process of euchroite (from 2 to 120 °C), its crystal structure experiences significant deformations: stretching of copper-octahedral chains along the *c* axis with simultaneous compression of the crystal lattice in the perpendicular plane (*ab*), as well as the transformation of the copper octahedron $Cu2O_6$ into a tetragonal pyramid $Cu2O_5$ as a result of the disappearance of one water molecule (O8). The anisotropy of thermal expansion of the partially dehydrated modification of euchroite, on the one hand, is affected by changes in some <Cu–O> bond lengths, and, on the other hand, by angular deformations of O–Cu–O and hinged Cu–O–As, Cu–O–Cu. At the same time, the shortening of long <Cu2–O8> and <Cu2–O2> bonds, which occurs parallel to the direction of maximum expansion, does not prevent the stretching of copper-octahedral chains in this direction, as a result of which the anisotropy of thermal expansion of the partially dehydrated modification of euchroite is largely determined precisely by the angular and hinge deformations O–Cu–O, Cu–O–As, and Cu–O–Cu.

5.4. The anisotropy of thermal expansion of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III

In situ powder high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) of the lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$, and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III was carried out in the temperature range from 25 to 900°C (step 25°C). The unit-cell parameters of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III according to the results of powder X-ray diffraction are provided in Table B6 and Table B7, respectively. The dependences of the unit-cell parameters on temperature are shown on Fig. 48 for these compounds, the corresponding approximation equations are given below, the values of the thermal expansion coefficients are given in Table 27.

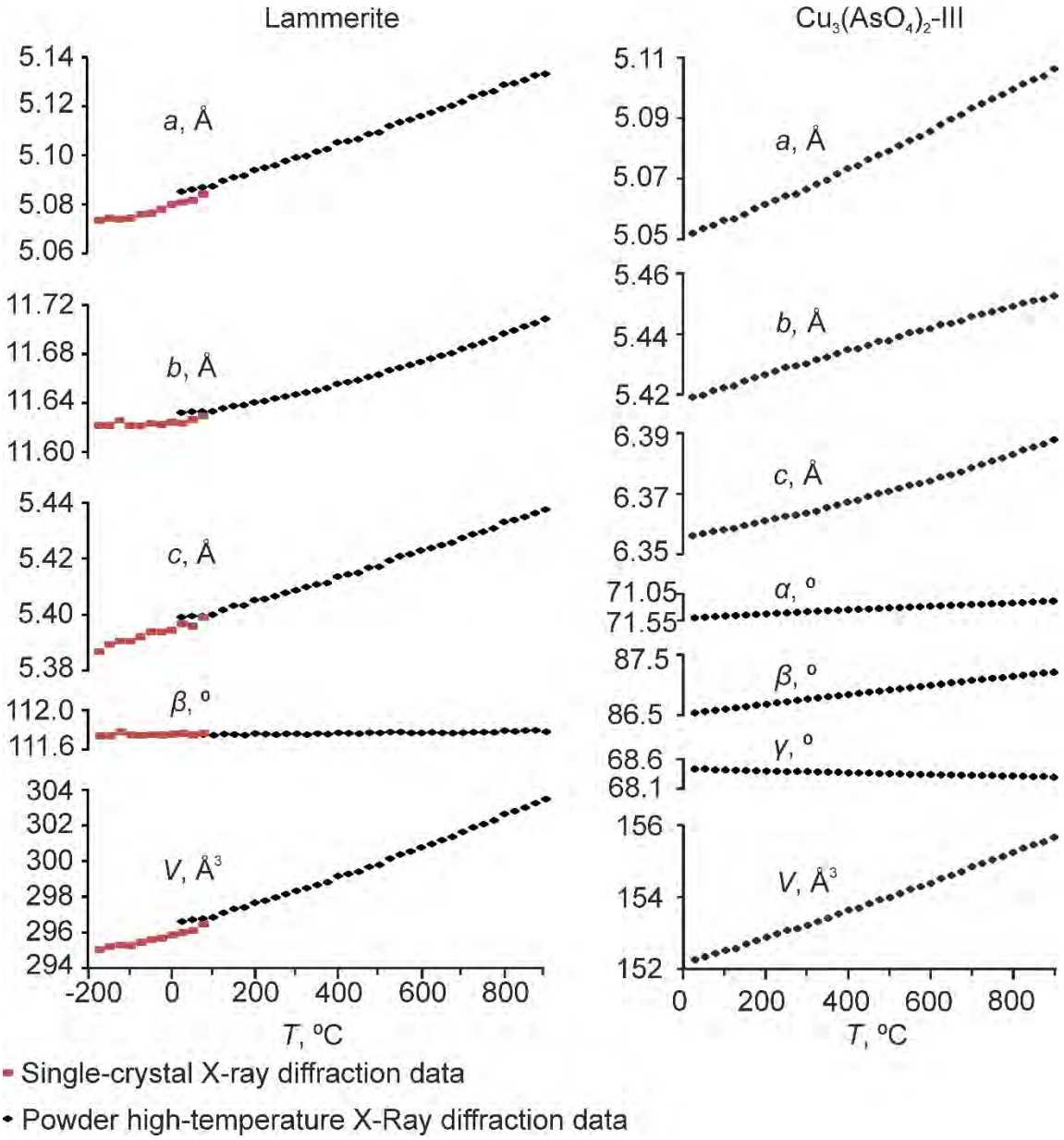

Fig. 48. The dependences of the unit-cell parameters of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III on temperature, obtained by single-crystal X-ray diffraction analysis and HTXRD.

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of lammerite versus temperature:

$a = 5.0822+0.00006\times T$,

$b = 11.6224 + 0.00009 \times T$,

$c = 5.3957 + 0.00005\times T$,

$\beta = 111.7477 + 0.00004\times T$.

$V = 296.013 + 0.00804\times T$.

The approximation equations for the dependences of the unit-cell parameters of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III versus temperature:

$a = 5.0488+0.000063\times T$,

$b = 5.4189- 0.000038 \times T$,

$c = 6.3537 + 0.000036\times T$,

$\alpha = 70.6065+0.000356\times T$,

$\beta = 86.5239+ 0.000784 \times T$,

$\gamma = 68.4348- 0.000148\times T$,

$V = 152.112+ 0.003863\times T$.

Table 27. Thermal expansion coefficients ($°C^{-1}$), $\times 10^{-6}$ of lammerite and the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III, and the angles μ_{a1}, μ_{b2} and μ_{c3} between the main vectors of TEC tensor α_{11}, α_{22}, α_{33}, and crystallographic axes a, b, c, respectively (°)

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$	μ_{a1}	μ_{b2}	μ_{c3}
Lammerite									
200	11.2	7.7	8.1	26.9	27	1.5	3.3	0	18.5
700	11.1	7.6	8.0	26.8	26.7	1.5	3.2	0	18.6
$Cu_3(AsO_4)_2$-III									
200	17.7	6.0	1.5	25.2	25.2	11.8	34.9	25.0	34.7
700	17.6	6.0	1.4	25.0	25.0	12.6	34.8	24.9	35.1

In the case of lammerite, the anisotropy of thermal behavior is weak, the $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ratio is ~1.5, while the thermal behavior of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III is characterized by a high anisotropic expansion, the $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ratio varies from 11.8 to 12.6 depending on the temperature (Table 27).

Character of thermal expansion of lammerite. In order to refine the crystal structure of lammerite at different temperatures and analyze its fine structural deformations, single-crystal X-ray diffraction analysis was also performed in the temperature range from -173 to 77 °C (step 25 °C).

The lammerite unit-cell parameters calculated from the results single-crystal of X-ray diffraction analysis, as well as the refinement and collection data are given in Table 28. The unit-cell parameters of lammerite based on the results of single-crystal X-ray diffraction analysis and powder HTXRD show a general trend of thermal expansion (Fig. 48).

Table 28. Data measurement and refinement information for lammerite from the single-crystal X-ray diffraction analysis in a wide range of temperatures

Temperature, °C	-173	-148	-123	-98	-73	-48	-23	2	27	52	77
	Crystal data										
Symmetry	Monoclinic										
Space group	$P2_1/a$										
a, Å	5.0735(3)	5.0743(3)	5.0739(3)	5.07434(17)	5.07603(16)	5.07626(17)	5.07798(19)	5.08000(17)	5.0808(2)	5.0817(2)	5.0842(2)
b, Å	11.6217(6)	11.6216(5)	11.6261(6)	11.6214(3)	11.6213(4)	11.6233(3)	11.6225(4)	11.6243(4)	11.6234(4)	11.6265(4)	11.6294(5)
c, Å	5.3868(3)	5.3894(2)	5.3906(3)	5.39057(15)	5.39211(19)	5.39394(19)	5.3938(2)	5.39441(19)	5.39685(19)	5.3959(2)	5.3990(2)
β, °	111.739(7)	111.742(5)	111.781(6)	111.749(4)	111.743(4)	111.753(4)	111.746(4)	111.755(4)	111.766(4)	111.750(5)	111.769(5)
V, Å^3	295.03(3)	295.21(2)	295.29(3)	295.259(17)	295.451(18)	295.595(19)	295.68(2)	295.860(18)	296.00(2)	296.11(2)	296.46(2)
Z	2										
Density, g/cm^{-3}	5.273	5.270	5.269	5.269	5.266	5.263	5.262	5.259	5.256	5.254	5.248
μ, mm^{-1}	25.368	25.353	25.346	25.349	25.332	25.320	25.312	25.297	25.286	25.276	25.246
	Data collection & refinement										
Radiation	Cu$K\alpha$ (λ = 1.54184 Å)										
2θ, °	15.25-150.15	15.248 - 150.1	15.242 - 150.066	15.248 - 150.11	15.248 - 150.024	15.246 - 149.984	15.246 - 149.906	15.244 - 149.776	15.246 - 149.746	15.242 - 149.656	15.238 - 149.49
h, k, l ranges	-5→6, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-5→6, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-5→6, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-6→5, -11→14, -6→6	-5→6, -11→14, -6→6
Total reflections collected	1435	1455	1427	1418	1412	1415	1406	1413	1409	1406	1403
Unique data (R_{int})	581 (0.0292)	578 (0.0281)	564 (0.0276)	560 (0.0270)	560 (0.0284)	561 (0.0274)	556 (0.0275)	554 (0.0282)	553 (0.303)	557 (0.0313)	554 (0.0457)
Data with $F > 4\sigma(F)$	561	557	550	535	535	538	528	523	522	533	517
Weighting coefficients a, b	0.060900, 0.309400	0.059100, 0.635200	0.052500, 0.778100	0.053800, 0.204300	0.052200, 0.409200	0.052400, 0.589000	0.057200 0.324700	0.062400, 0.377000	0.052200, 0.602500	0.055800, 0.758000	0.085700, 0.0000
Data/restrains/parameters	581/0/56	578/0/6	564/0/62	560/0/6	560/0/62	561/0/62	556/0/62	554/0/62	553/0/62	557/0/62	554/0/61
R_1 [$F > 2\sigma(F)$], wR_2 [$F > 2\sigma(F)$]	0.0339, 0.0922	0.0320, 0.090	0.0298, 0.0811	0.0286, 0.080	0.0294, 0.0809	0.0294, 0.081	0.0310, 0.0843	0.0318, 0.0871	0.0303, 0.0839	0.0324, 0.0888	0.0501, 0.1237
R_1, wR_2 (all)	0.0346, 0.0929	0.0328, 0.091	0.0308, 0.0817	0.0296, 0.081	0.0306, 0.0826	0.0302, 0.0826	0.0321, 0.0853	0.0331, 0.0886	0.0315, 0.0849	0.0334, 0.0898	0.0515, 0.1249
GooF	1.139	1.12	1.075	1.097	1.097	1.084	1.078	1.047	1.081	1.093	1.099
Largest diff. peak and hole, $\bar{e}$Å^{-3}	1.22/-1.33	1.12/-1.31	0.80/-1.07	0.81/-0.8	0.88/-0.87	0.76/-0.9	0.87/-0.83	0.82/-0.94	0.90/-0.82	0.91/-0.87	1.45/-1.52

The crystal structure of lammerite can be described as consisting of two types of chains, octahedral and octahedral-tetrahedral. Octahedral chains consist of $Cu2O_6$ octahedra (Fig. 49 a) connected along edges, while octahedral-tetrahedral chains are represented by $Cu1O_6$ octahedra alternating with AsO_4 tetrahedra in a ratio 1:2, respectively (Fig. 49 c). The chains are connected to each other through common oxygen vertices (Hawthorne F.C., 1986). The multiplicity of the $Cu2O_6$ octahedra is two times higher than the multiplicity of the $Cu1O_6$ octahedra. The $Cu1O_6$ octahedron is subject to "classical" distortion due to the Jahn-Teller effect; this octahedron is formed by two long (~2.9 Å) apical bonds $<Cu1–O>_{ap}$ and four short (1.92-1.97 Å at -177 °C) equatorial bonds $<Cu1–O>_{eq}$ in the perpendicular plane. The $Cu2O_6$ octahedron is less prone to distortion, as a result of which its apical bonds are 2.27 and 2.77 Å (at -177 °C), while its equatorial bonds vary from 1.95 to 2.02 Å (at -177 °C).

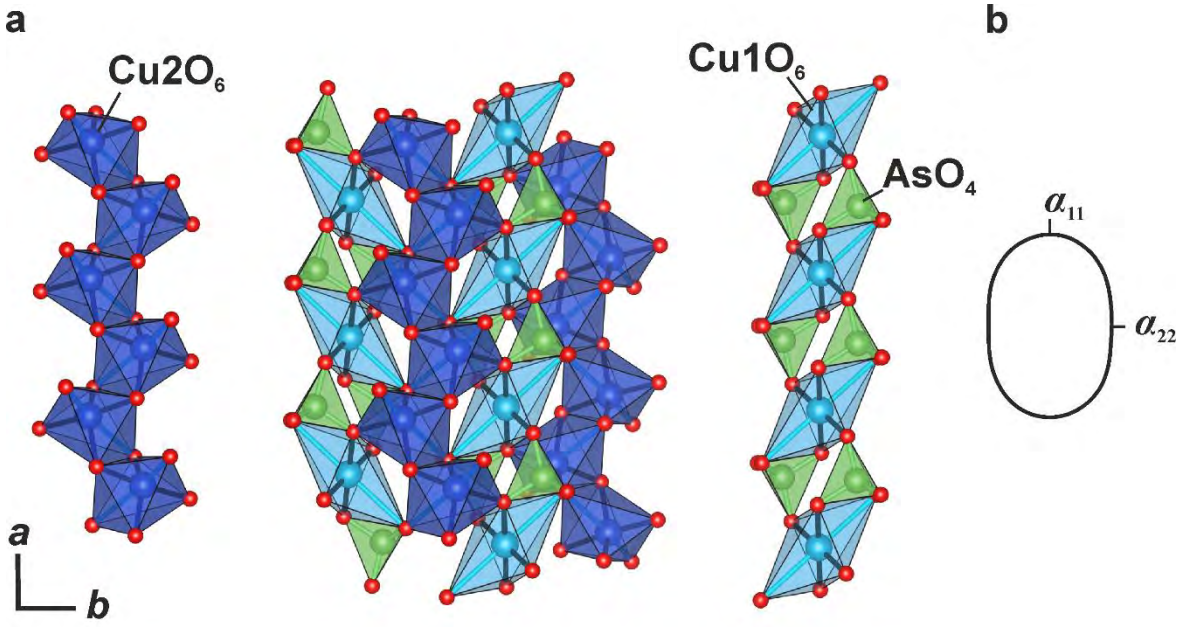

Fig. 49. The crystal structure of lammerite (**a**) and the section of the figure of TEC (**b**) in the *ab* plane.

The anisotropy of the thermal behavior of lammerite is weak, the greatest thermal expansion observed along the crystallographic axis *a*, parallel to the extension of copper-octahedral and octahedral-tetrahedral chains (Fig. 49); and, the smallest and average thermal expansion occure in the *bc* plane, the α_{med} and α_{min} values are approximately equal in intensity (Table 27).

The anisotropy of thermal expansion of lammerite is determined both by the most intense expansion of long (>2 Å) <Cu–O> bonds in copper-oxygen polyhedra (Fig. 50 a), and by deformations of intra- and interpolyhedral angles O–Cu–O, Cu–O –As and Cu–O–Cu (Fig. 50 b and c, respectively).

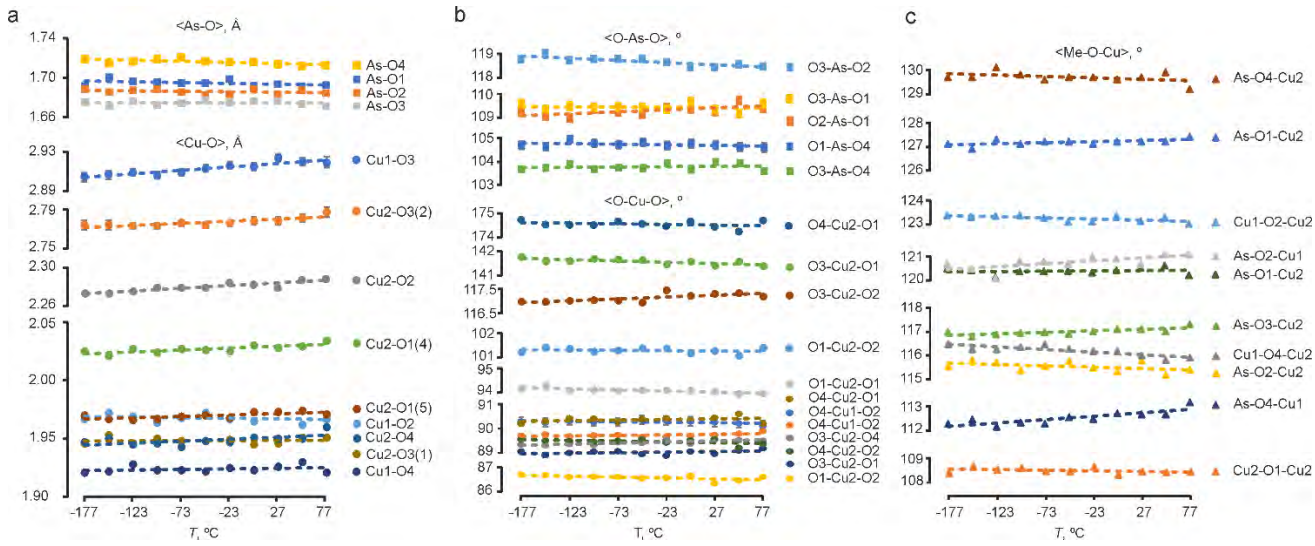

Fig. 50. Fine structural deformations upon heating in the crystal structure lammerite (**a**) bond lengths changes inside polyhedra AsO_4 and CuO_6; changes of interatomic angles (**b**) inside polyhedra CuO_6, AsO_4 and (**c**) between them (*Me* = Cu, As).

Dynamics of changes of <Cu–O> and <As–O> bond lengths in the lammerite structure. Bond lengths inside AsO_4 tetrahedra change insignificantly upon heating, sometimes expanding slightly, sometimes shrinking within the error value (~0.004 Å). Short bonds <Cu–O> almost do not experience deformations. The long <Cu2–O3(2)> bond experiences uneven deformations parallel to the crystallographic axis *b*; the final increment is ~0.013 Å in the temperature range from -177 to 77 °C. The long <Cu2–O1(4)> bond stretches along the crystallographic axis *a* by ~0.009 Å (Fig. 50 a; Fig. 51). The increment of the long <Cu2–O2> bond is ~0.015 Å, occurs parallel to the *c*-axis.

In addition, in the direction between crystallographic axes *a* and *b*, the significant increase by ~0.014 Å is observed for long <Cu1–O3> bonds, and in the direction between crystallographic axes *b* and *c*, long <Cu2–O3(2)> bond stretches by ~0.013 Å. Thus, the stretching of long <Cu–O> bonds is approximately uniform in all three crystallographic directions *a*, *b*, and *c* (Fig. 51), as a result of which the anisotropy of the thermal expansion of lammerite is weak ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ = 1.5).

Dynamics of changes of the angles inside polyhedral CuO_6 and AsO_4, and between them. The deformations of interatomic angles in the case of lammerite do not exceed 1°C. In this case, the deformations of the O–As–O angles vary within the error (up to 0.2–0.3°). In copper octahedra, the most pronounced contraction of the O3–Cu2–O1 angle by 0.4° occurs subparallel to the crystallographic axis *a*. However, in the same direction, the bridging angles between the $Cu1O_6$ and AsO_4 polyhedra are stretched: As–O2–Cu1 by 0.4° and As–O4–Cu1 by 0.9°, which probably affects the direction of the greatest thermal expansion. Along the crystallographic axis *b*, the As–O4–Cu2 angle experiences the greatest compression (by 0.5°), and in the bc plane, the bridging angle Cu1–O4–Cu2 between copper

octahedra decreases by 0.6° (Fig. 51). The remaining intra- and interpolyhedral angles are most weakly deformed upon heating (up to 0.3°).

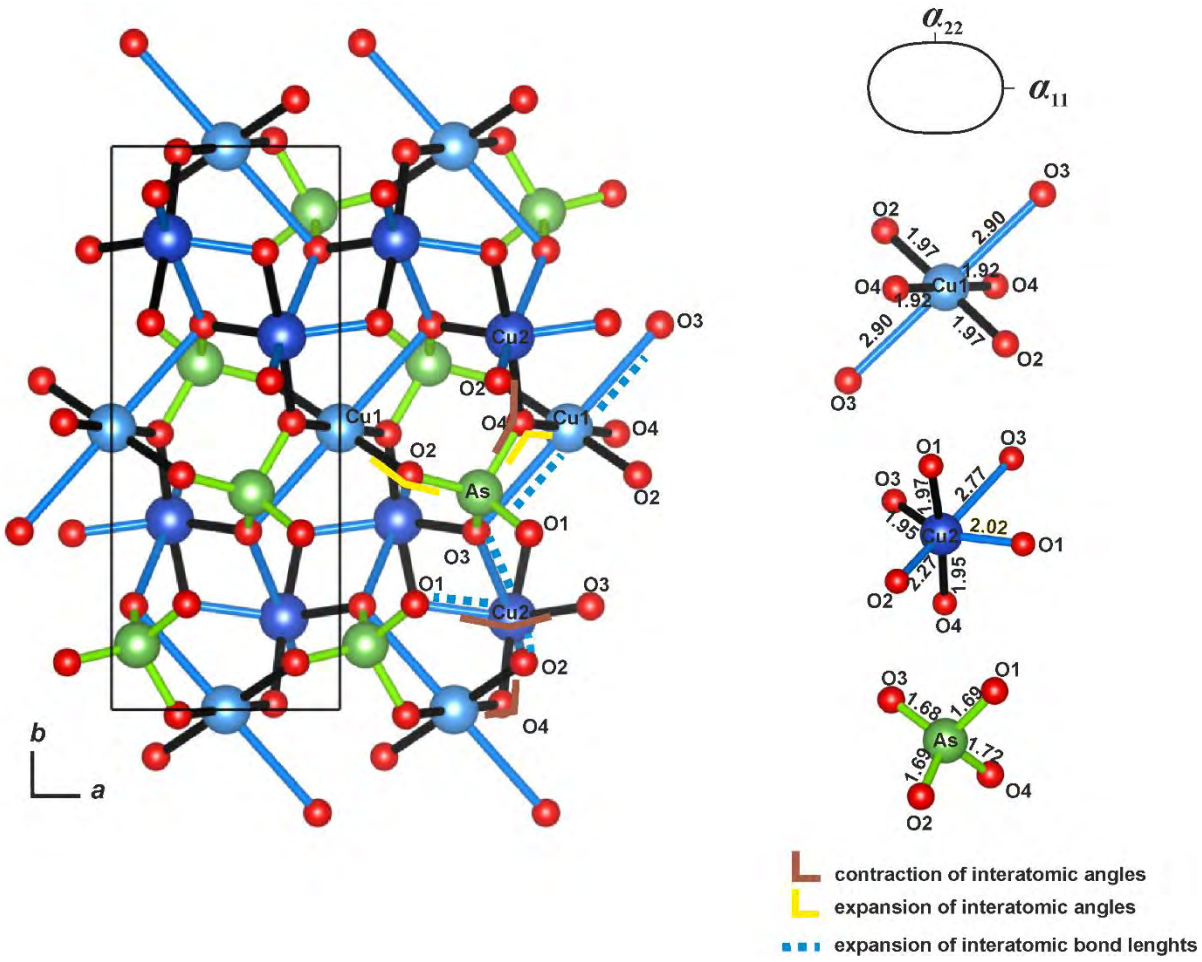

Fig. 51. Crystal structure of lammerite, structural deformations and the section of the figure of TEC in the *ab* plane.

Thus, the anisotropy of thermal expansion of lammerite is rather weak, which is due to the almost isotropically oriented distribution of long <Cu–O> bonds in the crystal structure, which are stretched along the crystallographic axes *a*, *b*, *c* and between them upon heating. In this case, the stretching of the As–O4–Cu1 and As–O2–Cu1 bridging angles along the *a* axis can determine the direction of the greatest thermal expansion, taking into account that only compression of the hinge angles As–O4–Cu2 and Cu1–O4–Cu2 was observed in the perpendicular plane (Fig. 51).

Character of thermal expansion of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III. In the crystal structure of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III, copper atoms form $Cu1_2O_8$ dimers and $Cu2O_4$ squares, while arsenic occupies one tetrahedral position. Copper polyhedra, connecting at the vertices, form layers along the plane between the crystallographic axis *b* and the bisector of the axes *a* and *c* (Fig. 52). The copper–oxygen layers are combined into a single framework via AsO_4 tetrahedra (Efenberg, 1988).

The thermal expansion of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III is high anisotropic, with the largest expansion α_{max} occurring perpendicular to the layering; while the coefficients α_{min} and α_{med} are close in value, i.e. thermal expansion in the *bc* plane (subparallel to the plane of the structural layers) is almost isotropic. In the triclinic compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III, the angles α, β, γ in the temperature range from 25 to 900 °C change by 0.3, 0.7 and -0.1 °, respectively. Thus, the most pronounced increment of the angle β from 86.5 to 87.2 ° causes significant shear deformations, which determine the direction of the maximum thermal expansion of the crystal structure along the perpendicular of the bisector *ac* opposite the angle β (Fig. 52 a), i.e. perpendicular to layering. An increase in the angle α (Fig. 52 b) from 70.6 to 70.9° and a decrease in the angle γ from 68.4 to 68.3° cause less pronounced shear deformations. Thus, the sharp anisotropy of the thermal expansion of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III can be due to shear deformations, which are most pronounced perpendicular to the layering. The study of the influence of the finest structural deformations (changes in bond lengths and interatomic angles) of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III on the character of thermal expansion turned out to be difficult due to the low quality of the synthesized crystals for the single-crystal X-ray diffraction analysis.

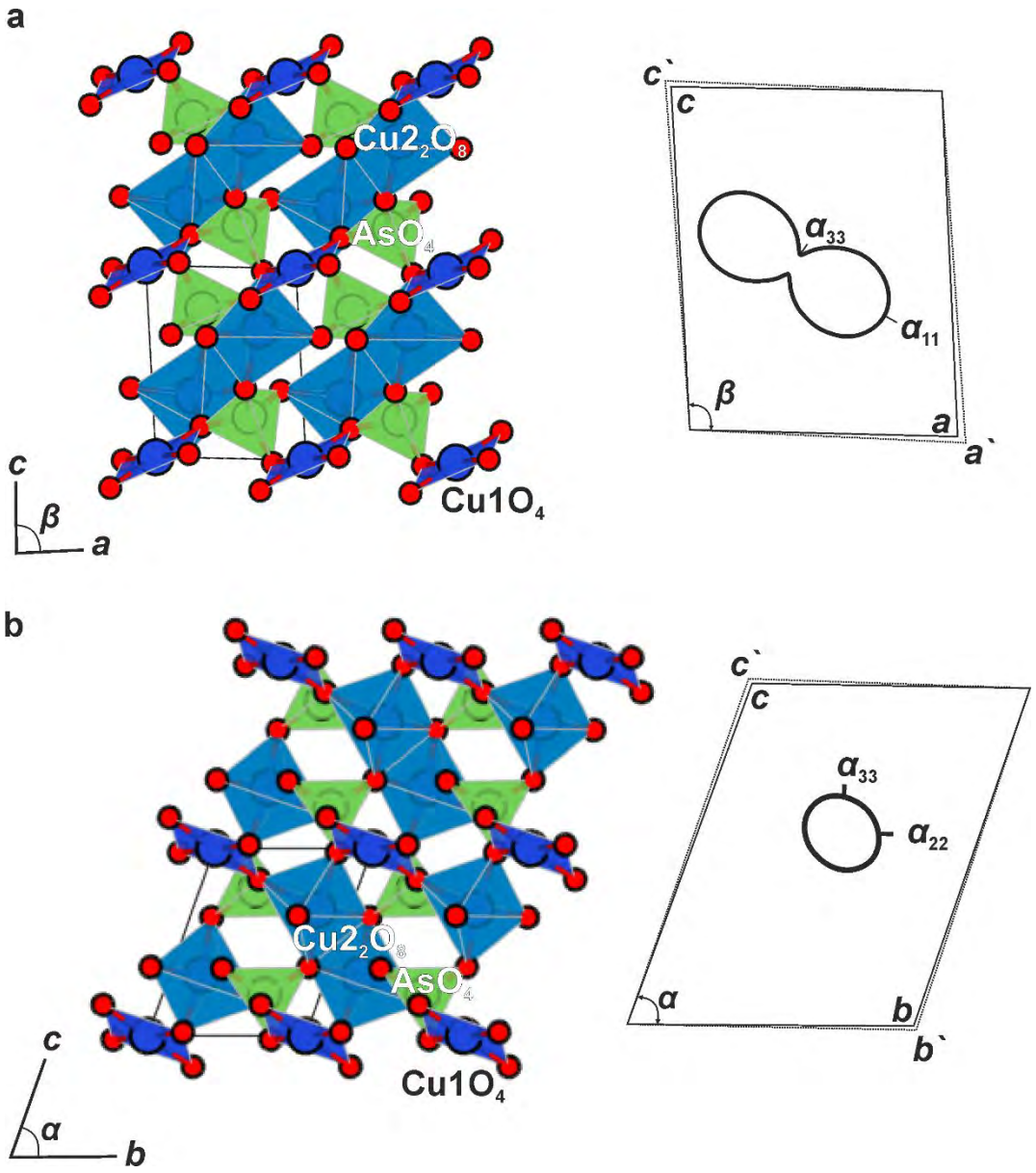

Fig. 52. Crystal structure, shear deformations, and figure of TEC of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III: (**a**) in the *ac* plane, perpendicular to the layering; (**b**) in the *cb* plane, subparallel to the layering.

5.5. The results of the research on anisotropy of thermal expansion of copper molybdates and arsenates

Comparison of the volumetric expansion of the studied compounds. The thermal expansion of the studied compounds is anisotropic, the modulus of the volume expansion coefficient α_V increases in the following order: the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III (α_V ~25×10^{-6} °C^{-1}) → lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$ (α_V ~27×10^{-6} °C^{-1}) → cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ (α_V ~28×10^{-6} °C^{-1}) → euchroite before the dehydration start, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot3H_2O$ (temperature range from -173 to 2 °C; α_V ~36×10^{-6} °C^{-1}) → lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (α_V ~38×10^{-6} °C^{-1}) → the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ (α_V ~48×10^{-6} °C^{-1}) → szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (α_V ~53×10^{-6} °C^{-1}). Thus, anhydrous lammerite, the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III, and cupromolybdite are characterized by the smallest volume expansion among the studied compounds, and the coefficient α_V for these three compounds differs by less than 8%. It should be noted that the coefficient α_V for euchroite in the range of low temperatures (from -173 to 2 °C) is close to the α_V value for lindgrenite, and with further heating, which causes the process of dehydration, the crystal structure of euchroite experiences volumetric compression, α_V ~ 173×10^{-6} °C^{-1}.

Comparison of the anisotropy of thermal expansion. The anisotropy of thermal behavior is most pronounced in the case of szenicsite, which experiences compression and expansion simultaneously in different directions. Among compounds that do not experience compression upon heating, the anisotropy of thermal expansion is most intense in the case of $Cu_3(AsO_4)_2$-III ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 12.6), which is associated with shear deformations perpendicular to the layering of the crystal structure of this compound. At the same time, polymorphic to it lammerite exhibits the lowest degree of thermal expansion anisotropy ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 1.5). The anisotropy of thermal expansion of euchroite in the range of low temperatures (from -173 to 2 °C) is comparable to that of cupromolybdite ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 2.9 and 2.7, respectively); and lindgrenite with $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ ~ 4.5 and 4.8, respectively).

Factors affecting the anisotropy of thermal expansion. In this chapter, it has been shown that for lindgrenite, $Cu_{3(}MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ and euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot3H_2O$ the long (>2 Å) and short (<2 Å) <Cu–O> bonds are nonuniformly oriented in the three-dimensional crystal structure, and the increment of long <Cu–O> bonds as a result of heating was much stronger than the increment of short ones. Together, these two factors influenced the nature of the anisotropy of thermal behavior: the strongest thermal expansion was observed along the direction of long <Cu–O> bonds, and the weakest thermal expansion was observed parallel to strong short <Cu–O> bonds. Thus, in the structure of szenicsite, the long <Cu–O> bonds turned out to be predominantly oriented along the one direction, which caused strong stretching in this direction and a high anisotropy of thermal expansion. At the same time, in the crystal structure of lammerite, the orientation of long <Cu–O> bonds is almost isotropic, as a result of which the anisotropy of thermal

expansion of lammerite is weak, arises mostly due to deformations of the interatomic angles O–Cu–O, Cu–O–Cu, and Cu–O–As. Thus, the stronger the anisotropy of the distribution of long and short <Cu–O> bonds, the more pronounced the anisotropy of thermal expansion. Similar data on the direct correlation between the anisotropy of thermal expansion and the orientation of long and short bonds in copper polyhedra were obtained by S.K. Filatov et al. (2009) for the arsenate of Cu and Na, bradachekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$.

With the start of the dehydration process, the crystal structure of euchroite experiences more pronounced deformations, although the main motif of the crystal structure and symmetry are preserved until the complete loss of one of the three water molecules, inclusive. The thermal expansion anisotropy of the partially dehydrated euchroite modification is determined to a greater extent by the change in interatomic angles inside the copper polyhedra and hinge deformations at the junction of copper polyhedra with each other and with arsenate tetrahedra, i.e., by changing the angles O–Cu–O, Cu–O–Cu, Cu–O–As. In addition, the increment of long <Cu1–O7> bonds inside rutile-like chains of $Cu1O_6$ octahedra also determines the direction of the largest thermal expansion, despite the contraction of long bonds of the $Cu2O_n$ polyhedron approximately in the same direction.

In the case of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$, no correlation was found between the thermal expansion of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ and the distribution of bond lengths in copper or molybdenum octahedra. The direction of the largest and average thermal expansion of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ crystal structure is determined by the angular deformations inside the copper octahedra and by the hinge deformations on the bridging oxygen atoms between the copper octahedra and the trimolybdate chains. Trimolybdate chains, in turn, are the least affected by high temperatures, and their length determines the direction of the minimum thermal expansion of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$.

In the studied Cu, Mo, and As compounds (lindgrenite, szenicsite, cupromolybdite, lammerite, euchroite, and the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$), arsenate tetrahedra, molybdenum polyhedra, their building blocks, and anion-centered chains are rigid structural units; and copper polyhedra and the junctions of such polyhedra with each other, with arsenate tetrahedra or trimolybdate chains, are the most flexible and susceptible to elevated temperatures. The described feature was reflected in the anisotropy of thermal behavior through different increments of long and short <Cu–O> bonds (Ismagilova et al., 2019) or changes in the interatomic angles O–Cu–O, Cu–O–Mo, Cu–O–Cu, and Cu–O–As (Ismagilova et al., 2022). At the same time, the anisotropy of thermal expansion of the triclinic modification $Cu_3(AsO_4)_2$-III is determined by shear deformations: the greatest expansion occurs perpendicular to the layering of the compound as a result of an increase in the angle β.

Conclusion

The main results of this dissertation work are briefly summarized here.

Based on the results of the first part of the work, devoted to the crystal chemistry of the minerals of the kipushite group, clarifications were made to the classification and systematics of the minerals of this group. Thus, the single-crystal X-ray diffraction analyses revealed a tendency for arsenic and phosphorus to be ordered over positions *T*1 and *T*2 of the crystal structure of kipushite group minerals. Ordering of this type is quite rare, more often in isomorphic series of arsenates-phosphates, phosphorus and arsenic replace each other indefinitely in any position. As a result of the detection of selective distribution of P and As over crystal-chemically nonequivalent positions, a new mineral, goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, was described, which is the arsenate end-member, and philipsburgite was redefined as an intermediate member of the isomorphic series with the formula $Cu_5Zn(AsO_4)(PO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$.

The second part of the work is devoted to the study of high-temperature transformations of hydrated copper phosphates, arsenates, and molybdates. To obtain most of the objects of study, synthetic analogues of minerals, 42 experiments on hydrothermal synthesis were carried out. In addition to phase transformations, high-temperature studies were also aimed at studying the nature of the anisotropy of thermal expansion of molybdates and copper arsenates. The results are summarized as the following conclusions:

1. Copper arsenates, phosphates and molybdates with OH-groups transform into analogues of fumarole minerals with additional oxygen upon heating: lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ and szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, into cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$, olivenite, $Cu_2(AsO_4)(OH)$ into kozyrevskite, $Cu_4O(AsO_4)_2$, cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ and clinoclase, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ into popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, cornetite, $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ into antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$.

2. Dehydration of libethenite, $Cu_2(PO_4)(OH)$ and mixtures of polymorphs of composition $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite, proceeds in two stages. Eventually, these compounds form a series of anhydrous phosphates structurally similar to fumarolic arsenates: antipovite, $Cu_5O_2(PO_4)_2$ (phosphate analogue of popovite), $Cu_4O(PO_4)_2$ (phosphate analogue of ericlaxmanite) and $Cu_3(PO_4)_2$ (phosphate analogue of unnamed mineral $Cu_3[(As,V)O_4]_2$).

3. The study also fixed the transformation of the orthorhombic modification of $Cu_4O(AsO_4)_2$ (kozyrevskite) into triclinic (ericlaxmanite) as a result of heating to a temperature ≥ 700 °C.

4. The dependence of the extent of anisotropy of thermal expansion on the mutual arrangement of short and long <Cu–O> bonds in the crystal structures of lindgrenite, szenicsite, cupromolybdite, euchroite, and lammerite has been revealed. Long <Cu–O> bonds experienced a larger increment, short, stronger <Cu–O> bonds changed little.

5. The nature of the thermal expansion of the partially dehydrated modification of euchroite and $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ is largely determined by the deformations of intra- and interpolyhedral angles O–Cu–O and Me–O–Cu. Since long <Cu–O> bonds in the crystal structure of lammerite are uniformly distributed in the three crystallographic directions, a small degree of anisotropy in this case is also determined by hinge deformations at the junction of copper polyhedra.

6. A pronounced anisotropy of thermal expansion was observed for the $Cu_3(AsO_4)_2$-III triclinic compound, which experiences shear deformations upon heating as a result of an increase in the angle β.

7. In the studied compounds, the CuO_n polyhedra and their joints turned out to be flexible, while the AsO_4 and MoO_4 tetrahedra, trimolybdate and anion-centered chains were rigid structural units with respect to thermal deformations.

Based on the results of the dissertation work, the following articles were published in scientific journals indexed in WoS/Scopus:

1. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ // Phys Chem Minerals, 2019. Vol. 46. P. 437–447. Doi:10.1007/s00269-018-1014-6

2. Ismagilova R. M., Rieck B., Kampf A. R., Giester G., Zhitova E. S., Lengauer C. L., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Ciesielczuk J., Mikhailova J. A., Belakovsky D. I., Bocharov V. N., Shilovskikh V. V., Vlasenko N. S., Nash B. P., Adams P. M. Goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$, a New Mineral Species, and Redefinition of Philipsburgite, $Cu_5Zn[(AsO_4)(PO_4)](OH)_6\cdot H_2O$, as an As-P Ordered Species // Mineralogical Magazine, 2022a. Vol. 86 (3). P. 436–446. Doi:10.1180/mgm.2022.36

3. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Shilovskikh V.V. High-temperature behavior of the $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$ compound // Geol. Ore Deposits, 2022b. Vol. 64. P. 676–686. Doi:10.1134/S1075701522080062 (in English) // Zapiski RMO, 2021. Vol. 2. P. 92–105. Doi:10.31857/S0869605521020076 (in Russian).

4. Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M. and Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite, $Cu_5Zn((As,P)O_4)_2(OH)_6\cdot H_2O$ // Physics and Chemistry of Minerals, 2018. Vol. 45. P. 917-923. Doi:10.1007/s00269-018-0972-z

Reference list

1. Adams R.D., Layland R., Payen C. $Cu_4(AsO_4)_2(O)$: A New Copper Arsenate with Unusual Low Temperature Magnetic Properties // Inorganic Chemistry, 1995. Vol. 34(22). P. 5397–5398.

2. Agilent Technologies. CrysAlisPro, Version 1.171.36.20, (release 27-06-2012). Santa Clara, California, USA, 2012.

3. Arlt T., Armbruster T. Single-crystal X-ray structure refinement of cornwallite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$: A comparison with its polymorph cornubite and the PO_4- analogue pseudo malachite // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1999. Vol. 10. № 10. P. 468-480.

4. Angus J.G.; Davis G.R. Base metal enrichment in volcanic sublimates and secondary alteration products from Vesuvius and Vulcano // Mineral. Mag., 1976. Vol. 40. P. 481–486.

5. Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E., Ruszala F.A. The crystal structure of synthetic $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, a polymorph of pseudomalachite. American Mineralogist, 1977. Vol. 62. P. 115-121.

6. Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E. The crystal structure of $Cu_4(PO_4)_2O$ // Journal of Solid State Chemistry, 1978. Vol. 25. P. 49-57.

7. 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(12). P. 730. doi:10.3390/min9120730

8. Bao R.L., Kong Z.P., Cu M., Yue B., Weng L.H., He H.Y. Hydrothermal synthesis and thermal stability of natural mineral lindgrenite // Chemical Research in Chinese Universities, 2006. Vol. 22. P. 679-683.

9. Belik A. A., Naumov P., Kim J., Tsuda S. Low-temperature structural phase transition in synthetic libethenite Cu_2PO_4OH // Journal of Solid State Chemistry, 2011. Vol. 184(11). P. 3128-3133. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.026

10. Berry L. G. Observations on chonichalcite, cornwallite, euchroite liroconite and olivenite // American Mineralogist, 1951. Vol. 36. P. 484-503.

11. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des, 2014. Vol. 14(7). P. 3576–3586. DOI: 10.1021/cg500498k

12. Braithwaite R.S.W. and Ryback, G. Philipsburgite from the Caldbeck Fells and kipushite from Montana, and their infrared spectra // Mineral. Mag., 1988. Vol. 52. P. 529–533.

13. Breithaupt J. F. A. Euchroït. Diprismatischer Oliven-Malachit // Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems, Arnoldischen Buchhandlung (Dresden) 1823, P. 266-267.

14. Britvin S.N, Dolivo-Dobrovolsky D., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer // Proc. Russian Miner. Soc, 2017. Vol. 146. P. 104-107. (In Russian).

15. Bruker-AXS. TopasV4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany, 2009.

16. Bruker-AXS. APEX2. Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, 2014.

17. Brunel-Lauegt, M. and Guitel, J.C. Structure cristalline de $Cu_5O_2(PO_4)_2$. Acta Crystallographica, 1977. Vol. B33. P. 3465-3468.

18. Brunel-Laugt M., Durif A. and Guitel J.C. Structure cristalline de $Cu_4(PO_4)_2O$ // Journal of SolidState Chemistry 1978. Vol. 25. P. 3947.

19. Brunner V., Junge K. Handbook of Laser Engineering / Ed. By A.P. Napartovich. M.: Energoatomizdat, 1991. 544 p. (In Russian).

20. Bubnova R., Firsova V., Filatov S. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT) // Glass Phys Chem 2013. Vol. 39(3). P. 347–350. doi:10.1134/S108765961303005X

21. Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination geometry pathways in Cu. 2+ oxysalt minerals // Canad Mineral. 1995a. Vol. 33. P. 889.

22. Burns P.C. and Hawthorne F.C. Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: a twinned monoclinic structure // Canadian Mineral. 1995b. Vol. 33. P. 885-888.

23. Burns P. C., Hawthorne F. C. Static and Dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalts minerals // Canadian Mineralogist. 1996. Vol. 34. P. 1089-1105.

24. Burns P.C. The crystal structure of szenicsite, $Cu_3MoO_4(OH)_4$ // Mineral Mag, 1998. Vol. 62. P. 461-469.

25. Buttgenbach H. Cornètite. In Les minéraux et les roches: études pratiques de cristallographie,pétrographie et minéralogie // Liège, H. Vaillant-Carmanne, 1916. P. 452–453

26. Bykova E. Y., Berlepsch P., Kartashov P. M., Brugger J., Armbruster T., Criddle A. J. Vergasovaite $Cu_3O[(Mo,S)O_4][SO_4]$, a new copper-oxy-molybdate-sulfate from Kamchatka // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1998. Vol. 78. P. 479-488

27. Cesàro G. Sur un nouveau mineral du Katanga // Annales de la Société Géologique de Belgique 1912. Vol. 39. P. B241-B242

28. Ciesielczuk J., Janeczek J., Dulski M. and Krzykawski T. Pseudomalachite–cornwallite and kipushite–philipsburgite solid solutions: chemical composition and Raman spectroscopy // European Journal of Mineralogy, 2016. Vol. 28. P. 555-569.

29. Cooper M. A., Hawthorne F. C. The crystal structure of geminite, $Cu^{2+}(AsO_3OH)(H_2O)$, a heteropolyhedral sheet structure // The Canadian Mineralogist, 1995. Vol. 33. P. 1111-1118.

30. Contreras R.A.; Pizarro M.; Köhler H.; Sáez C.A.; Zúñiga G.E. Copper stress induces antioxidant responses and accumulation of sugars and phytochelatins in Antarctic Colobanthus quitensis (Kunth) Bartl // Biol. Res., 2018. Vol. 51. P. 48.

31. Cordsen A. A crystal-structure refinement of libethenite // The Canadian Mineralogist, 1978. Vol. 16. P. 153-157.

32. Culicov, O., Stegarescu, A., Soran, M.-L., Lung, I., Opris, O., Ciorîta, A.; Nekhoroshkov, P. The Effect of Copper Salts on Bioactive Compounds and Ultrastructure of Wheat Plants // Molecules, 2022. Vol. 27. P. 4835. https://doi.org/10.3390/molecules27154835

33. Danisi R.M., Armbruster T., Lazic B. In situ dehydration behavior of zeolite-like cavansite: a single-crystal X-ray study // Am Mineral, 2012. Vol. 97. P. 1874–1880.

34. Danisi R.M., Armbruster T., Lazic B., Vulic P., Kaindl R., Dimitrijevic R., Kahlenberg V. In situ dehydration behavior of veszelyite $(Cu,Zn)_2Zn(PO_4)(OH)3.2H_2O$: a single-crystal X-ray study // Am Mineral 2013. Vol. 98. P. 1261–1269.

35. Dolomanov O.V., Bourhis L J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // J ApplCrystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339-341.

36. Dunn P. J., Rouse R. C. Freedite and thorikosite from Långban, Sweden, and Laurion, Greece: two new species related to the synthetic bismuth oxyhalides // American Mineralogist 1985. Vol. 70. P. 845-848.

37. Dunning, G.E., Cooper, J.F. Mineralogy of the Spring Creek area, Last Chance mining district, Plumas County, California // Axis, 2005. Vol. 1(1). P. 1-30.

38. Eby R.K., Hawthorne F.C. Cornetite: modulated densely-packed Cu^{2+} oxysalt // Mineralogy and Petrology, 1989. Vol. 40. P. 127-136.

39. Eby R.K., Hawthorne F.C. Clinoclase and the geometry of (5)-coordinate Cu^{2+} in minerals // Acta Crystallographica C, 1990. Vol. 46. P. 2291-2294.

40. Effenberger H. On the crystal chemistry of three copper(II)-arsenates: $Cu_3(AsO_4)_2$-III, $Na_4Cu(AsO_4)_2$, and $KCu_4(AsO_4)_3$ // Monatshefte für Chemie, 1988. Vol. 119(10). P. 1103-1112. doi:10.1007/BF00809262

41. Ehrenberg H., Weitzel H., Paulus H., Wiesmann M., Wltschek G., Geselle M., Fuess H. Crystal structure and magnetic properties of $CuMoO_4$ at low temperature (γ-phase) // J Phys Chem Solids, 1997. Vol. 58. №1. P. 153–160.

42. Elliott P., Kolitsch U., Willis A.C., Libowitzky E. Description and crystal structure of domerockite, $Cu_4(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_3 \cdot H_2O$, a new mineral from the Dome Rock Mine, South Australia // Mineralogical Magazine, 2013. Vol. 77. № 04. P. 509–522.

43. Etheredge K.M.S., Hwu S.-J. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Novel Mixed-Valence Copper(I/II) Phosphate, Cu_2PO_4 // Inorganic Chemistry, 1995. Vol. 34. № 20. P. 5013–5016.

44. Evans H.T. The crystal structures of cavansite and pentagonite // Amer Mineral 1973. Vol. 58. P. 412–424.

45. Feitosa de Carvalho T. A., Nobre F. X., de Lima Barros A., Ghosh A., de Almeida Lima e Silva A., Oliveira dos Santos Fontenelle R., de Morais Chaves Santos M.R. Elias de Matos, J. M. Investigation of optical, structural, and antifungal properties of lindgrenite obtained by conventional coprecipitation and ultrasound-assisted coprecipitation methods // Journal of Solid State Chemistry, 2021. Vol. 295. P. 121957.

46. Festa, R.A., Thiele, D.J. Copper: An essential metal in biology // Curr. Biol., 2011. Vol. 21. P. 877–883.

47. Filatov S.K., Gaidamako I.M., Glavatskikh S.F., Starova G.L., and Sorokin N.D., Exhalation lammerite, $Cu_3[(As,P)O_4]_2$ (Kamchatka) // Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1984. Vol. 279(1). P. 197–200. (In Russian).

48. Filatov S.K., Rybin D.S., Krivovichev S.V., Vergasova L.P. Thermal Expansion of New Arsenate Minerals, Bradaczekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$, and Urusovite, $Cu(AsAlO_5)$ // Geol Ore Deposit, 2009. Vol. 51. N 8. P. 827–832.

49. Filatov, S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. Crystallogr. Rep., 2011. Vol. 56. P. 953–961.

50. Figuschová M. Secondary copper minerals from Ľubietová // Abstract volume. Ložiskotvorné procesy Západn_ych Karpát, Bratislava, 1977. P. 135–137 (in Slovak)

51. Finney J. J. Refinement of the crystal structure of euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$ // Acta Crystallographica, 1966. Vol. 21. P. 437-440.

52. Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Effenberger H. The antiferromagnetic structure of triclinic copper(II) phosphate. J. Phys. Condens. Matter., 1990. Vol. 2. P. 1609–1617.

53. Francis C. A., Pitman L. C., Lange D. E. Szenicsite, a new mineral from Tierra Amarilla, Chile // The Mineralogical Record, 1994. Vol. 25. P. 76-76.

54. Frost R.L., Cejka J., Dickfos M.J. Raman and infrared spectroscopic study of the molybdate containing uranyl mineral calcurmolite // Journal of Raman Spectroscopy, 2008. Vol. 39. № 7. P. 779-785.

55. Fu R., Shen M., Ding Y., Li M., Li L., Ren Z., Wu Q. Electrocatalytic oxidation and sensitive determination of paracetamol based on nanosheets self-assembled lindgrenite microflowers // Electroanalysis, 2019. Vol. 32(5). P. 978-985.

56. Ghose S., Fehlmann M., Sundaralingam M. The crystal structure of clinoclase, $(Cu_3AsO_4)(OH)_3$ // Acta Crystallographica, 1965. Vol. 18(4). P. 777–787. doi:10.1107/s0365110x65001779

57. Ghose S., Leo S.R., Wan C. Structural chemistry of copper and zinc minerals: Part I. Veszelyite, $(Cu,Zn)_2ZnPO_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$: a novel type of sheet structure and crystal chemistry of copper-zinc substitution // Amer Mineral, 1974. Vol. 59. P. 573–581.

58. Ginga V.A.; Siidra O.I.; Ugolkov V.L.; Bubnova R.S. Refinement of the Crystal Structure and Features of the Thermal Behavior of Volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ from the Tyuya-Muyun Deposit, Kyrgyzstan // Zapiski RMO, 2021. Vol. 150. P. 115–133. (In Russian)

59. Golley P. and Williams R. Cornish Mineral Reference Manual // Endsleigh Publications (Truro), 1995. 104 pp.

60. Hausmann J. F. L. Pseudomalachit // Handbuch der Mineralogie, (Göttingen) 1813. Vol. 3. P. 1036-1041.

61. Hawthorne F.C., Eby R.K. Refinement of the crystal structure of lindgrenite // Neues Jb Miner Monat, 1985. Vol. 5. P. 234-240.

62. Hawthorne F.C. Lammerite, $Cu_3(AsO_4)_2$, a modulated close-packed structure // American Mineralogist, 1986. Vol. 71. P. 206-209.

63. Heritsch H. Die Struktur des Olivenites Cu_2OHAsO_4 // Zeitschrift fuer Kristallographie, 1938. Vol. 99. P. 466-479.

64. Hermann R.J. Journal für praktische Chemie, Leipzig, 1846. Vol.37. P. 184.

65. Holakooei P., Karimy A.-H., Nafisi G. Lammerite as a Degradation Product of Emerald Green: Scientific Studies on a Rural Persian Wall Painting// Studies in Conservation, 2018. V. 63(7). P. 391-402. doi:10.1080/00393630.2017.1419658

66. Horiba Jobin Vyon. LabSpec software 5.54.15. Horiba, Jobin Vyon, Japan, 2008.

67. Hughes J.M., Christian B.S., Finger L.W., Malinconico L.L. Mcbirneyite, $Cu_3(VO_4)_2$, a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador // Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1987. V.33(1–3). P. 183-190.

68. Hybler J., Ondrus P., CiSarova I., Petricek V., Veselovsky F. Crystal structure of lindackerite, $(Cu,Co,Ni)Cu_4(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2 \cdot 9H_2O$ from Jáchymov, Czech Republic // European Journal of Mineralo2003. Vol. 15. P. 1035-1042.

69. Hyršl J. Three polymorphs of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ from Ľubietová, Czechoslovakia // N. Jb. Miner. Mh., 1991. Vol. 6. P. 281-287.

70. Inosov D. S. Quantum magnetism in minerals // Advances in Physics, 2018. Vol. 67(3). P. 149–252. doi:10.1080/00018732.2018.1571986

71. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ // Phys Chem Minerals, 2019. Vol. 46. P. 437–447 https://doi.org/10.1007/s00269-018-1014-6

72. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A., Anikin L.P., Krzhizhanovskaya M.G., Nazarova M.A., Kupchinenko A.N., Zolotarev A.A., Kutyrev A.V., Bukhanova D.S., Kuznetsov R.A., Khanin D.A. Phase Evolution from Volborthite, $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$, upon Heat Treatment // Minerals. 2021. Vol. 11(12). P. 1312. https://doi.org/10.3390/min11121312

73. Ismagilova R. M., Rieck B., Kampf A. R., Giester G., Zhitova E. S., Lengauer C. L., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Ciesielczuk J., Mikhailova J. A., Belakovsky D. I., Bocharov V. N., Shilovskikh V. V., Vlasenko N. S., Nash B. P., Adams P. M. Goldhillite, $Cu_5Zn(AsO_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, a New Mineral Species, and Redefinition of Philipsburgite, $Cu_5Zn[(AsO_4)(PO_4)](OH)_6 \cdot H_2O$, as an As-P Ordered Species // Mineralogical Magazine, 2022a. Vol. 86 (3). P. 436–446. https://doi.org/10.1180/mgm.2022.36

74. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Shilovskikh V.V. High-temperature behavior of the $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ compound // Geol. Ore Deposits, 2022b. Vol. 64. P. 676–686 (in English). // Zapiski RMO, 2021. T. 2. C. 92–105 (In Russian). https://doi.org/10.31857/S0869605521020076

75. Isupov V.A. Binary Molybdates and Tungstates of Mono- and Trivalent Elements as Possible Ferroelastics and Ferroelectrics // Ferroelectrics, 2005. Vol. 321. P. 63-90.

76. Jahn, H.A. and Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy // Proceedings of the Royal Society A, 1937. Vol. 161, P. 220-235. http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1937.0142

77. Jiang W.J., Fang J., Fan Z.Y., Yang X.J., Lu Q.T., Hou Y.B. Synthesis of nano-sized tabular lindgrenite ($Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$) by aqueous precipitation // J Inorg Mater, 2011. Vol. 26(4). P. 438–442. https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2010.10750

78. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press, New York Oxford, 1997.

79. Jensen, M. Update on the mineralogy of the Majuba Hill mine, Pershing County // Mineralogical Record, 1993. Vol. 24. P. 171-180.

80. Kampf A. R., Mills S. J., Rumsey M. S., Dini M., Birch W. D., Spratt J., Pluth J. J., Steele I. M., Jenkins R. A., Pinch W. W. The heteropolymolybdate family: structural relations, nomenclature scheme and new species // Mineralogical Magazine, 2012. Vol. 76. P. 1175-1207.

81. Karmakar D., Yakhmi J. V. Spin interaction in mineral libethenite series: evolution of low-dimensional magnetism // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. Vol. 24. P. 436003.

82. Keller P., Paar W. H., Dunn P. J. Lammerit, $Cu_3[AsO_4]_2$, ein neues Mineral von Laurani, Bolivien //Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1981. Vol. 28. P. 157-164.

83. Kikuchi H., Fujii Y., Takahashi D., Azuma M., Shimakawa Y., Taniguchi T., Matsuo A., Kindo K. Spin gapped behavior of a frustrated delta spin compound euchroite // Journal of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 320. P. 012045.

84. Kobyashov J. S., Nikandrov S.N. Minerals of the Urals: mineral species and varieties // Yekaterinburg, Kvadrat, 2007, 127 p. (In Russian).

85. Konieczny P., Pelka R., Grzesiak-Nowak M., Szymańska A., Lasocha W., Wasiutynski T. Magnetic Properties of Transition Metal Molybdates // Acta Phys Pol A, 2014. Vol. 126(1). P. 250–251.

86. Kokinos M. and Wise W.S. Famous Mineral Localities: the Gold Hill mine, Tooele County, Utah // Mineralogical Record, 1993. Vol. 24. № 1. P. 11-22.

87. Krivovichev, S.V., Starova, G.L. and Filatov, S.K. ‘Face-to-face’ relationships between oxocentred tetrahedra and cation-centred tetrahedral oxyanions in crystal structures of minerals and inorganic compounds // Mineralogical Magazine, 1999. Vol. 63. P. 263-266.

88. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Crystal chemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedra // St. Petersburg State University, 2001a, 200 p. (In Russian).

89. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C. The Jahn-Teller distortion of copper coordination polyhedra in the alluaudite structural type: crystal structure of bradaczekite, $NaCu_4(AsO_4)_3$ // Zap Ross Mineral Obshch, 2001b. V. 130(5). P. 1-8.

90. Krivovichev S.V. Topology of microporous structures // Rev Mineral Geochem, 2005. Vol. 57. P.17–68.

91. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., and Filatov S.K. Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // Chem Rev, 2013a. Vol. 113. № 8. P. 6459–6535.

92. Krivovichev, S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Mineralogical Magazine, 2013b. Vol. 77. P. 275–326. DOI: 10.1180/minmag.2013.077.3.05

93. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Popova V.I. Hydrogen bonding and structural complexity in the $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ polymorphs (pseudomalachite, ludjibaite, reichenbachite): combined experimental and theoretical study // Structural Chemistry, 2016a. Vol. 27. P. 1715-1723.

94. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Pekov I.V. Hydrogen bonding system in euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)(H_2O)_3$: low-temperature crystal-structure refinement and solid-state density functional theory modeling // Mineralogy and Petrology, 2016b. Vol.110. p. 877-883.

95. Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M. and Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite, $Cu_5Zn((As,P)O_4)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ // Physics and Chemistry of Minerals, 2018. Vol. 45. P. 917-923. https://doi.org/10.1007/s00269-018-0972-z

96. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Kornyakov I.V. Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and Chemical Complexity of Minerals: an Update // Mineralogical Magazine, 2022. Vol. 86(2). P. 183–204.

97. Kugel' K.I. and Khomskiĭ D.I. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds // Sov. Phys. Usp., 1982. Vol. 25. P. 231.

98. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Austria. 2014.

99. Lasocha W., Surga W., Hodorowicz S., Schenk H. Crystal Structure of the Fibrillar Zinc Trimolybdate $ZnMo_3O_{10} \cdot 3.75\ H_2O$ by Powder Diffraction Methods // Cryst Res Technol, 1997. Vol. 32(3). P. 455–462.

100. Lebernegg S., Tsirlin A.A., Janson O., Rosner H. Two energy scales of spin dimers in clinoclase $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ // Phys Rev, 2013. Vol. B87. P. 1-13.

101. Le Bail, A. Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection. Powder Diffraction, 2005. Vol. 20 (4). P. 316–326.

102. Li C., Yang H. and Downs R.T. Redetermination of olivenite from an untwinned single-crystal // Acta Crystallographica Section E, 64, i60–i61 monoclinic structure. Canadian Mineralogist, 2008. Vol. 33. P. 885–888.

103. Lysenko A.B., Senchyk G.A., Lukashuk L.V., Domasevitch K.V., Handke M., Lincke J., Krautscheid H., Rusanov E.B., Kräme K.W., Decurtin S., Liu S.H. Composition Space Analysis in the

Development of Copper Molybdate Hybrids Decorated by a Bifunctional Pyrazolyl/1,2,4-Triazole Ligand // Inorg Chem. 2016. Vol. 55(1). P. 239–250.

104. Majzlan J., Števko M., Dachs E., Benisek A., Plášil J., Sejkora J. Thermodynamics, stability, crystal structure, and phase relations among euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH)\cdot 3H_2O$, and related minerals // Eur. J. Mineral., 2017. Vol. 29. P. 5-16.

105. Majzlan J., Plumhoff A., Števko M., Steciuk G., Plášil J., Dachs E., and Benisek A. Thermodynamic and structural variations along the olivenite–libethenite solid solution // Eur. J. Mineral., 2023a. Vol. 35. P. 157–169. https://doi.org/10.5194/ejm-35-157-2023.

106. Majzlan J., Števko M., Plášil J., Sejkora J., Dachs E. Thermodynamics of the Cu, Zn, and Cu-Zn phases: zincolivenite, adamite, olivenite, ludjibaite, strashimirite, and slavkovite // Journal of Geosciences, 2023b. Vol. 68(1). P. 67 – 80. http://doi.org/10.3190/jgeosci.367

107. Markl G., Keim M.F., Bayerl R. Unusual mineral diversity in hydrothermal vein-type deposit: The Clara mine, SW Germany, as a type example. The Canadian Mineralogist, 2019. Vol. 57. P. 427-456.

108. Mayo S.C., Thomas P.A., Teat S.J., Loiacono G.M., Loiacono D.N. Structure and non-linear optical properties of $KTiOAsO_4$ // Acta Crystallographica Section B Structural Science, 1994. Vol. 50(6). P. 655–662.

109. Medenbach O., Abraham K., Gebert W. Molybdofornacit, ein neues Blei-Kupfer-Arsenat-Molybdat-Hydroxid von Tsumeb, Namibia // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1983. P. 289-295.

110. Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N. Geochemical features of exhalations of the Great Fissure Tolbachik Eruption // M., Nauka, 1980, 235 p. (In Russian).

111. Mil'kov M.G., Voloshinov V.B., Volnyanskii M.D., Antonenko A.M. Acoustic properties of biaxial crystal of double lead molybdate Pb_2MoO_5 // Acoustical Physics, 2012. Vol. 58(2). P.172-179.

112. Mincheva-Stefanova I. Strashmirite, a new hydrous copper arsenate, Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva, 1968. Vol. 97(4). P. 470-477. (In Russian).

113. Minowa M., Itakura K., Moriyama S., Ootani W. Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1992. Vol. 320(3). P. 500–503.

114. Momma K. and Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J Appl Crystallogr. 2011. Vol. 44. N 6. P. 1272–1276.

115. Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Posteruptive metasomatism and ore formation // M., Nauka, 1983, 165 p. (In Russian).

116. Nagaev, É. L. Metamagnetism in Jahn-Teller magnets // Physics of the Solid State, 1997. Vol. 39(9). P. 1412–1414.

117. Nekrasova, D. O., Tsirlin, A.A., Colmont, M., Siidra, O.I., Arévalo-López, Á.M. and Mentré, O. From (S = 1) Spin Hexamer to Spin Tetradecamer by CuO Interstitials in $A_2Cu_3O(CuO)x(SO_4)_3$ (A = alkali) // Inorg. Chem., 2021. Vol. 60(23). P. 18185–18191.

118. Novikova N.E., Verin I.A., Sorokina N.I., Alekseeva O.A., Tseitlin M., Roth M. Structure of $KTiOAsO_4$ single crystals at 293 and 30 K // Crystallography Reports, 2010. Vol. 55(3). C. 412-423.

119. Ndoro T.O., Witika L.K. A Review of the Flotation of Copper Minerals // International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR), 2017. Vol. 34(2). P. 145-165

120. OriginLab Corporation. OriginLab 8.1. Northampton, Massachusetts, USA, 2009.

121. Palache C. Lindgrenite, a new mineral //American Mineralogist, 1935. Vol. 20. P. 484-491

122. Palache C., Berry L.G. Clinoclasite // American Mineralogist, 1946. Vol. 31(5-6). P. 243-258.

123. Poulsen S.J., Calvo C. Crystal structure of $Cu_3(AsO_4)_2$. Canad. J. Chem., 1968. Vol. 46. P. 917–927.

124. Peacor D.R., Dunn P.J., Ramik R.A., Sturman B.D., Zeihen L.G. Philipsburgite, a new copper zinc arsenate hydrate related to kipushite, from Montana // Can Mineral, 1985. Vol. 23. P. 255–258.

125. Peter M.A., Edwin L. Effect of chromated copper arsenate (CCA) on corrosion of metallic fasteners: Implications in boat building // Indian Journal of Chemical Technology, 2008. Vol. 15(2) P. 168-173.

126. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. Ericlaxmanite and kozyrevskite, two natural modifications of $Cu_4O(AsO_4)_2$ // Mineralogical Magazine, 2014. Vol.78. P. 1553-1569.

127. Pekov I V, Zubkova N V, Yapaskurt V O, Belakovskiy D I, Vigasina M F, Sidorov E G, Pushcharovsky D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Popovite, $Cu_5O_2(AsO_4)_2$ // Mineralogical Magazine, 2015. Vol. 79. P. 133-143.

128. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // Eur. J. Miner, 2018a. Vol. 30. P. 305–322.

129. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review // Acta Cryst. 2018b. Vol. B74. P. 502–518.

130. Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Shchipalkina 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 Geology and Geophysics, 2020a. Vol. 61(5-6). P. 675–688. doi:10.15372/RGG2019167

131. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Yu.D., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A new mineral borisenkoite, $Cu_3[(V,As)O_4]_2$, and the isomorphous series borisenkoite–lammerite-β in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Phys Chem Minerals, 2020b. Vol. 47(17). https://doi.org/10.1007/s00269-020-01081-y

132. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Polymorphism and Isomorphic Substitutions in the $Cu^{2+}{}_3(T^{5+}O_4)_2$ Natural System with T = As, V, or P // Geol. Ore Deposits 2020c, Vol. 62. P. 803–818. https://doi.org/10.1134/S1075701520080115 (In English). // Zapiski RMO, 2020. Vol. 149(1). P. 108-130. Doi:10.31857/S0869605520010104 (In Russian).

133. Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. Occurrence and crystal structure of kipushite, a new copper-zinc phosphate from Kipushi, Zaire // The Canadian Mineralogist, 1985. Vol. 23. P. 35-42

134. Piret P., Deliens M. Description de la ludjibaïte, un polymorphe de la pseudomalachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ // Bulletin de Minéralogie, 1988. Vol. 111. P. 167-171.

135. Plášil J., Škácha P., Sejkora J., Škoda R., Novák M., Veselovský F., Hloušek J. Babánekite, $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, from Jáchymov, Czech Republic - a new member of the vivianite group // Journal of Geosciences 2017. Vol. 62. P. 261-270.

136. Popova V.I., Popov V.A. New data on lammerite from Kamchatka// Doklady Earth Sci. 1997. Vol. 352(3). P. 374–375 (in Russian).

137. Popova V.I., Popov V.A., Kotlyarov V.A., Khvorov P.V., Shtenberg M.V. Volborthite and strengite – rare minerals from the Mednorudyanskoe malachite deposit (Urals) // Mineralogy, 2015. V. 3. P. 8–11. (In Russian).

138. Rídkošil, T. and Medek, Z. New finds of minerals at the locality Svätoduška near Ľubietová in Sarp central Slovakia // Časopis pro mineralogii a geologii, 1981. Vol. 26. P. 91 (in Czech)

139. Rigaku. PDXL: Integrated X-Ray Powder Diffraction Software, Version 2.8.4.0 (October 23, 2018). Tokyo, Japan, 2018.

140. Rudnick R.L. and Gao S. The Composition of the Continental Crust. In: Rudnick R.L., Ed., The Crust, Vol. 3, Holland H.D. and Turekian K.K., Eds., Treatise on Geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003, p. 1-64.

141. Sarp H., Černý R. Description and crystal structure of yvonite, $Cu(AsO_3OH)_2H_2O$ // American Mineralogist, 1998. Vol. 83. P. 383-389.

142. Sarp H., Černý R. Gilmarite, $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, a new mineral: its description and crystal structure // European Journal of Mineralogy, 1999. Vol. 11. P. 549-555

143. Sarp H., Černý R. Rollandite, $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$, a new mineral: its description and crystal structure // European Journal of Mineralogy, 2000. Vol. 12. P. 1045-1050.

144. Sarp H., Černý R. Theoparacelsite, $Cu_3(OH)_2As_2O_7$, a new mineral: its description and crystal structure // Archives des Sciences Genève, 2001. Vol. 54. P. 7-14.

145. Sarp H., Černý R., Babalik H., Hatipoglu M., Mari G. Lapeyreite, $Cu_3O[AsO_3(OH)]_2 \cdot 0.75H_2O$, a new mineral: Its description and crystal structure // American Mineralogist 2010. Vol. 95. P. 171-176.

146. Schwunck H.-M., Moser P. and Jung W. The copper(II) oxide phosphate $Cu_4O(PO_4)_2$ in a new, orthorhombic modification by oxidation of a Tl/Cu/P alloy // Zeitschrift fu¨r Anorganische und Allgemeine Chemie, 1998. Vol. 624. P. 1262-1266.

147. Sejkora J., Plášil J., Ondruš P., Veselovský F., Císarová I., Hloušek J. Slavkovite, $Cu_{13}(AsO_4)_6(AsO_3OH)_4 \cdot 23H_2O$, a new mineral species from Horní Slavkov and Jáchymov, Czech Republic: Description and crystal-structure determination // The Canadian Mineralogist, 2010. Vol. 48. P. 1157-1170.

148. Sieber N. H. W., Hofmeister W., Tillmanns E., Abraham K. Neue mineraldaten fur kupferphosphate und -arsenate von Reichenbach/Odw // Fortschritte der Mineralogie, 1984. Vol. 62. P. 231-232.

149. Sieber N.H.W., Tillmanns E., Medenbach O. Hentschelite, $CuFe_2(PO_4)_2(OH)_2$, a new member of the lazulite group, and reichenbachite, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, a polymorph of pseudomalachite, two new copper phosphate minerals from Reichenbach, Germany // American Mineralogist, 1987. Vol. 72. P. 404-408.

150. Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A. Chukanov N.V. and Ugolkov V. L. $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, the First Copper Oxychloride Vanadate: Mineralogically Inspired Synthesis and Magnetic Behavior // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59(4). P. 2136–2143.

151. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S., and Avdontseva E. Y. Karlditmarite, IMA 2021-003, in: CNMNC Newsletter 61// Eur. J. Mineral. 2021a. Vol. 33. P. 299-304. https://doi.org/10.5194/ejm-33-299-2021.

152. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S., and Kozin M. S. Milkovoite, IMA 2021-005, in: CNMNC Newsletter 61// Eur. J. Mineral. 2021b. Vol. 33. P. 299-304, https://doi.org/10.5194/ejm-33-299-2021.

153. Siidra O.I., Nazarchuk E.N., Pautov L.A., Borisov A.S., Zaitsev A.N., Avdontseva E.Y., Bocharov V.N. Paulgrothite, IMA 2021-004. CNMNC Newsletter 64 // Mineralogical Magazine. 2021c. Vol. 85. P. 178-182. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.93

154. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S., and Mirakov M. A. Antipovite, IMA 2022-064, in: CNMNC Newsletter 70// Eur. J. Mineral. 2022. Vol. 34. P. 591-601. https://doi.org/10.5194/ejm-34-591-2022, 2022.

155. Silver B. L and Getz D. ESR of $Cu^{2+}(H_2O)_6$. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 638. https://doi.org/10.1063/1.1681940

156. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELX // ActaCrystallogr A. 2015. Vol. 71. P. 3-8.

157. Shirose Y., Uehara S. Philipsburgite from the Yamato mine, Yamaguchi Prefecture, Japan // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2011. Vol. 106(3). P. 153–157. http://doi.org/10.2465/jmps.101021e

158. Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Refinement of the crystal structure of pseudomalachite // American Mineralogist, 1977a. Vol. 62. P. 1042-1048.

159. Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. Copper(II) phosphate // Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982), 1977b. Vol. 33. P. 2969-2972

160. Shoemaker G.L., Anderson J.B, Kostiner E. The crystal structure of a third polymorph of $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ // American Mineralogist, 1981. Vol. 66. P. 169-175.

161. Shores M. P., Bartlett B. M., Nocera D. G. Spin-Frustrated Organic-Inorganic Hybrids of Lindgrenite // Journal of the American Chemical Society, 2005. Vol. 127(51). P. 17986–17987.

162. Senchyk G.A., Lysenko A.B., Babaryk A.A., Rusanov E.B., Krautscheid H., Neves P., Valente A.A., Gonçalves I.S., Krämer K.W., Liu S.-X., Decurtins S., Domasevitch, K. V. Triazolyl−Based Copper−Molybdate Hybrids: From Composition Space Diagram to Magnetism and Catalytic Performance // Inorg Chem., 2014. Vol. 53(19). P. 10112–10121.

163. Spassky D., Ivanov S., Kitaeva I., Kolobanov V., Mikhailin V., Ivleva L., Voronina I. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure // Physica Status Solidi c, 2005. Vol. 2(1). P. 65–68.

164. Starova G. L., Vergasova L. P., Filatov S. K., Britvin S. N., Ananyev V. V. Lammerite-β, $Cu_3(AsO_4)_2$- a new mineral from fumaroles of the Great Fissure Tolbachic eruption (Kamchatka,

Russia) // Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchetstva 2011. Vol. 140(5). P. 46-51 (In Russian, with English abstract)

165. Steciuk G., Sejkora J., Čejka J., Plášil J., Hloušek J. Krupičkaite, $Cu_6[AsO_3(OH)]_6 \cdot 8H_2O$, a new copper arsenate mineral from Jáchymov (Czech Republic). Journal of Geosciences, 2021. Vol. 66. P. 37-50. http://doi.org/10.3190/jgeosci.318

166. Števko M., Sejkora J., Bačík P. Mineralogy and origin of supergene mineralization at the Farbište ore occurrence near Poniky, central Slovakia // Journal of Geosciences, 2011. Vol. 56(3). P. 273 – 298. DOI: http://doi.org/10.3190/jgeosci.098

167. Števko M. and Sejkora J. Nové nálezy sekundárnych minerálov na lokalite Ľubietová-Podlipa a Poniky-Drienok. Minerál, 2016. Vol. 24(6). P. 524-532 (in Slovak).

168. Stolz J. and Armbruster T. X-ray single-crystal structure refinement of szenicsite, $Cu_3MoO_4(OH)_4$, and its relation to the structure of antlerite, $Cu_3SO_4(OH)_4$ // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1998. P. 278-288.

169. Surga W., Hodorowicz S. Studies of fibrillar forms of Co(II) and Ni(II) trimolybdates // Pol. J. Chem. 1988. Vol. 62. P. 85-89.

170. Tarantino S. C., Zema M., Callegari A. M., Boiocchi M., Carpenter M. A. Monoclinic-to-orthorhombic phase transition in $Cu_2(AsO_4)(OH)$ olivenite at high temperature: strain and mode decomposition analyses // Mineralogical Magazine, 2018. Vol. 82(2). P.347–365. doi:10.1180/minmag.2017.081.048

171. Tian C., Wang E., Li Y., Xu L., Hu C., Peng J. A novel three-dimensional inorganic framework: hydrothermal synthesis and crystal structure of $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ // Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 839-843.

172. Tillmanns E., Hofmeister W., Petitjean K. Cornubite, $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, first occurence of single crystals, mineralogical description and crystal structure // Bulletin of the Geological Society of Finland, 1985. Vol. 57. P. 119-127.

173. Toman K. The symmetry and crystal structure of olivenite // Acta Crystallographica Section B, 1977. Vol. 33. P. 2628–2631.

174. Vergasova L.P., Filatov S.K. New mineral species in products of fumarole activity of the Great Tolbachik Fissure Eruption // Journal of Volcanology and Seismology, 2012. Vol. 6(5). P. 3-12. (In Russian).

175. Vignola P., Rotiroti N., Gatta G. D., Risplendente A., Hatert F., Bersani D., Mattioli V. Huenite, $Cu_4Mo_3O_{12}(OH)_2$, a new copper-molybdenum oxy-hydroxide mineral from the San Samuel mine, Carrea Pinto, Cachiyuyo de Llampos district, Copiapó Province, Atacama Region, Chile // The Canadian Mineralogist, 2019. Vol. 57. P. 467-474.

176. Vilminot S., Gilles A., Mireille R.-P., Françoise B.-V., Mohamedally K. Magnetic Structure and Magnetic Properties of Synthetic Lindgrenite, $Cu_3(OH)_2(MoO_4)_2$ // Inorg Chem, 2006. Vol. 45. № 26. P. 10938–10946.

177. Volkova L.M. Orthorhombic and triclinic modifications of the arsenate $Cu_4O(AsO_4)_2$ and isotypic phosphates $Cu_4O(PO_4)_2$: strongly frustrated antiferromagnetics // Physica Scripta, 2023. Accepted manuscript. DOI 10.1088/1402-4896/acb516

178. Voronina I.S. Synthesis and study of monocrystals of molybdates and tungstates of calcium, strontium and barium for Raman lasers. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of technical sciences. M., IOF RAS, NTsLMiT, 2006, 149 p. (In Russian).

179. Vinogradov A.P. Average contents of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust (Russian) // Geochemistry, 1962. V. 7. P. 555–571. (In Russian).

180. Vom Rath G. Bespricht Tridymit aus Neuseeland, Diaspor vom Greiner und Trippkeït, ein neues Mineral aus Chili // Verhandlungen des Naturhistorischen Vereines der Preussischen Rheinlande und Westphalens, 1880. Vol. 37. P. 207-212.

181. Walenta K., Belendorff K., Dunn P.J. Philipsburgit von Neublach im Wurttembergischen Schwarzwald. Aufschluss, 1985. Vol. 36. P. 319–323. (with English abstract).

182. White W.W.; Klein E.M. The composition of the oceanic crust // In Treatise on Geochemistry, 2nd ed.; Holland, H.D., Turekian, K.K., Eds.; Vol. 4: The Crust; Elsevier-Pergamon: Oxford UK, 2014; pp. 457–496.

183. Wottitz C. A., Moreno, G. A. Fijación química del preservante CCA-C en la madera de Pinus elliottii Parte 1: Influencia de la temperatura y de la humedad relativa. Maderas // Ciencia y Tecnología, 2011. Vol. 13(1). P. 85–103. doi:10.4067/s0718-221x2011000100008

184. Xiao F.-S., Sun J., Meng X., Yu R., Yuan H., Xu J., Song T., Jiang D. and Xu R. Synthesis and structure of copper hydroxyphospate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 // Journal of Catalysis, 2001. Vol. 199. P. 273281.

185. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konoplyova N.G., Panikirovskii T.L., Mikhailova, J.A., Bocharov, V.N., Krivovichev, S.V. and Ivanyuk, G.Y. Epifanovite, IMA 2016-063. CNMNC Newsletter No. 34, December 2016, page 1316 // Mineralogical Magazine, 2016. Vol. 80. P. 1315-1321.

186. Yamashita A., Kawahara A., Sasaki N. Synthetic copper monophosphate // Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1995. Vol. 51. P. 1483-1485.

187. Yang H., Jenkins R. A., Thompson R. M., Downs R. T., Evans S. H., Bloch E. M. Markascherite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, a new mineral species polymorphic with szenicsite, from Copper Creek, Pinal County, Arizona, U.S.A. //American Mineralogist, 2012. Vol. 97. P. 197-202

188. Zema M., Tarantino S.C., Callegari A.M. Thermal behaviour of libethenite from room temperature up to dehydration // Mineralogical Magazine, 2010. Vol. 74(3). P. 553. doi.org/10.1180/minmag.2010.074.3.553

189. Zemann J. Formel und Kristallstruktur des Trippkeits // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1951. Vol. 2(4). P. 417-423. doi:10.1007/bf01135291

190. Zelenski M. E., Zubkova N. V., Pekov I. V., Polekhovsky Y. S., Pushcharovsky D. Y. Cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // European Journal of Mineralogy, 2012. Vol. 201224. P. 749-757.

191. Zhitova E.S., Anikin L.P., Sergeeva A.V., Ismagilova R.M.; Rashidov V.A.; Chubarov V.M.; Kupchinenko A.N. Volborthite Occurrence at the Alaid Volcano (Atlasov Island, Kuril Islands, Russia) // Geol. Ore Deposits, 2021. Vol. 63. P. 735–748 [in English] // Zapiski RMO, 2020. Vol. 149. C. 78–95. (In Russian).

Supplementary information A

Table A1. Powder X-ray diffraction data for the synthetic lindgrenite, the ICDD # 01-078-3588 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
12.490(3)	7.0813(15)	19.23	0, 2, 0
17.021(12)	5.205(4)	1.83	0, 1, 1
17.63(2)	5.027(6)	1.40	1, 1, 0
20.240(4)	4.3838(8)	16.54	0, 2, 1
20.73(4)	4.281(8)	1.45	1, 2, 0
21.1331(16)	4.2005(3)	37.19	-1, 0, 1
24.682(6)	3.6041(8)	18.85	1, 1, -1
25.188(3)	3.5328(4)	100.00	1, 0, 1
25.435(4)	3.4990(5)	38.03	0, 4, 0; 1, 3, 0
27.759(6)	3.2111(7)	3.46	1, 1, 1
28.519(11)	3.1273(12)	2.42	1, 2, 1
29.956(5)	2.9804(5)	9.57	-1, 3, 1
30.346(3)	2.9430(3)	6.95	1, 4, 0
31.220(6)	2.8625(5)	7.18	0, 4, 1
32.080(4)	2.7878(3)	13.18	1, 3, 1
32.721(2)	2.7346(2)	14.41	0, 0, 2
33.2239(11)	2.69435(8)	33.35	2, 1, 0
33.403(4)	2.6803(3)	9.08	1, 4, -1
34.011(6)	2.6337(4)	4.24	0, 1, 2
35.520(3)	2.5252(2)	6.61	2, 1, 0
35.677(7)	2.5145(5)	8.72	1, 1, -2
36.344(4)	2.4699(2)	12.48	1, 5, 0
37.278(4)	2.4101(2)	11.79	2, 2, -1
38.348(5)	2.3453(3)	4.22	1, 2, -2
38.508(10)	2.3359(6)	2.99	0, 6, 0
39.084(3)	2.30281(15)	15.78	1, 5, -1
40.627(2)	2.21882(13)	9.32	2, 1, 1
41.744(8)	2.1620(4)	4.52	1, 1, 2
42.845(14)	2.1089(7)	1.18	1, 5, 1
43.228(5)	2.0911(2)	3.62	1, 6, 0
43.600(7)	2.0742(3)	1.29	2, 4, -1
45.807(5)	1.9793(2)	4.21	2, 3, 1
46.081(2)	1.96809(8)	37.79	2, 5, 0
46.687(4)	1.94396(16)	9.85	2, 4, 1
47.435(6)	1.9150(2)	12.44	1, 4, 2
48.089(3)	1.89050(12)	18.21	2, 3, -2
48.336(3)	1.88141(12)	18.37	1, 5, -2
49.959(5)	1.82405(18)	2.79	0, 7, 1

Table A2. Powder X-ray diffraction data for the compound $CuMo_3O_{10}·H_2O$, the ICDD # 01-073-4569 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.147(5)	7.264(3)	100.00	1, 0, 1
15.060(6)	6.826(3)	20.90	0, 0, 2
15.547(4)	6.6131(18)	13.19	0, 1, 1
19.276(3)	5.3427(9)	21.68	1, 0, 2
19.647(4)	5.2428(10)	6.03	1, 1, 1
25.217(5)	4.0977(9)	11.85	2, 0, 1
26.496(6)	3.9032(9)	6.33	0, 1, 3
27.39(4)	3.778(6)	0.63	0, 2, 0
27.688(4)	3.7383(5)	12.43	2, 1, 0
28.467(9)	3.6379(12)	3.84	2, 0, 2
30.3762(18)	3.4142(2)	42.55	0, 0, 4
30.892(7)	3.3585(8)	4.26	1, 2, 1
33.279(4)	3.1237(3)	9.26	2, 0, 3
33.652(2)	3.09010(18)	20.00	1, 2, 2
35.584(3)	2.9273(2)	3.68	1, 1, 4
36.08(3)	2.888(2)	0.89	2, 1, 3
37.2073(11)	2.80385(8)	39.37	3, 0, 1
37.513(2)	2.78182(14)	9.42	2, 2, 1
37.851(4)	2.7579(3)	2.21	1, 2, 3
39.149(14)	2.6698(9)	0.76	2, 0, 4
39.5901(12)	2.64126(8)	30.40	3, 0, 2
39.83(2)	2.6257(13)	0.89	3, 1, 1
40.1869(17)	2.60363(11)	13.98	1, 0, 5
41.564(7)	2.5210(4)	2.33	2, 1, 4
42.024(5)	2.4946(3)	7.22	3, 1, 2
42.605(9)	2.4622(5)	2.38	1, 1, 5
43.145(5)	2.4328(3)	3.48	1, 2, 4
43.298(5)	2.4246(3)	5.88	3, 0, 3
43.571(7)	2.4101(4)	2.63	2, 2, 3
45.64(7)	2.306(3)	14.95	3, 1, 3
47.94(2)	2.2018(9)	1.51	0, 3, 3
49.196(2)	2.14891(9)	19.57	4, 0, 0
51.732(7)	2.0503(3)	2.28	4, 0, 2
52.800(18)	2.0117(6)	2.25	2, 0, 6
53.804(4)	1.97689(13)	10.82	3, 0, 5
54.81(2)	1.9433(8)	0.58	2, 1, 6
56.088(13)	1.9025(4)	4.79	1, 2, 6
56.361(16)	1.8941(5)	2.24	0, 4, 0
57.161(18)	1.8698(5)	0.69	4, 2, 0
57.98(4)	1.8455(10)	0.32	1, 1, 7
58.4(7)	1.83(2)	0.97	2, 3, 4
58.84(4)	1.8210(11)	5.28	0, 4, 2
60.442(8)	1.7771(2)	3.31	2, 0, 7
62.09(8)	1.734(2)	0.26	3, 1, 6
62.267(11)	1.7300(3)	1.90	2, 1, 7
63.26(3)	1.7055(6)	1.04	5, 0, 1
63.99(3)	1.6882(8)	0.20	4, 0, 5
64.59(4)	1.6741(9)	0.09	1, 0, 8
65.039(11)	1.6639(3)	1.99	5, 1, 1

65.363(17)	1.6565(4)	0.72	0, 4, 4
66.319(9)	1.63534(19)	1.14	4, 2, 4
67.565(7)	1.60866(15)	4.43	2, 2, 7
69.402(16)	1.5712(3)	1.04	3, 1, 7
69.836(3)	1.56268(5)	7.32	4, 0, 6
70.212(5)	1.55537(9)	2.17	5, 2, 1
71.23(7)	1.5360(13)	0.93	4, 2, 5
71.474(4)	1.53147(7)	5.99	1, 2, 8
71.772(3)	1.52597(5)	6.38	5, 2, 2
72.905(5)	1.50546(9)	0.52	0, 5, 1
73.488(4)	1.49519(6)	1.94	1, 0, 9
75.149(12)	1.4669(2)	0.56	3, 0, 8
76.53(2)	1.4444(3)	0.98	4, 2, 6
77.784(9)	1.42466(13)	2.42	6, 0, 1
78.00(2)	1.4213(3)	1.35	5, 2, 4
78.532(17)	1.4133(3)	0.37	4, 4, 1

Table A3. Powder X-ray diffraction data for the synthetic lammerite, the ICDD # 01-084-0824 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
15.019(2)	5.8937(9)	30.36	0, 2, 0
19.03(4)	4.660(9)	0.50	0, 1, 1
20.093(2)	4.4155(5)	1.83	1, 1, 0
21.706(2)	4.0910(4)	10.88	1, 1, -1
23.2219(17)	3.8272(3)	14.27	0, 2, 1
25.464(8)	3.4951(11)	2.27	1, 2, -1
28.940(3)	3.0827(3)	23.95	0, 3, 1
29.649(3)	3.0106(3)	28.36	1, 3, 0
30.5729(14)	2.92166(13)	100.00	0, 4, 0
30.792(2)	2.9014(2)	34.14	1, 3, -1
31.244(3)	2.8605(3)	12.80	1, 1, 1
34.0357(19)	2.63192(14)	13.40	1, 2, 1
34.433(2)	2.60242(15)	12.42	1, 1, -2
35.373(4)	2.5354(3)	12.36	2, 0, -1
35.492(7)	2.5272(5)	9.39	0, 4, 1
36.117(10)	2.4849(7)	1.27	1, 4, 0
36.518(6)	2.4585(4)	2.15	0, 1, 2
37.091(3)	2.4218(2)	4.28	1, 4, -1
37.978(14)	2.3673(8)	0.94	2, 0, 0
38.779(9)	2.3202(5)	1.53	2, 2, -1
41.049(5)	2.1970(3)	3.94	1, 3, -2
41.605(10)	2.1689(5)	1.23	2, 0, -2
42.73(3)	2.1146(16)	0.47	0, 5, 1
43.201(2)	2.09239(11)	14.16	1, 5, 0
44.515(11)	2.0337(5)	1.39	2, 2, -2
44.808(8)	2.0210(4)	1.46	2, 3, 0
46.12(12)	1.967(5)	1.06	1, 4, -2
46.704(5)	1.9433(2)	29.18	0, 6, 0
47.53(3)	1.9114(10)	3.42	1, 1, 2
47.753(18)	1.9030(7)	3.58	0, 4, 2
48.830(15)	1.8635(5)	1.67	2, 1, 1
49.591(11)	1.8367(4)	0.85	2, 4, 0

Table A4. Powder X-ray diffraction data for the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III, the ICDD # 00-078-1866 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.832(4)	5.9677(15)	45.75	0, 0, 1
18.931(4)	4.6838(11)	2.83	1, 0, 0
19.597(9)	4.526(2)	1.07	0, 1, 1
21.162(4)	4.1949(7)	7.14	1, 1, 0
22.895(7)	3.8811(12)	2.41	1, 1, 1
23.326(9)	3.8103(15)	1.40	1, 0, -1
24.985(12)	3.5609(17)	1.96	1, 0, 1
28.7092(11)	3.10694(12)	30.18	1, 1, -1
29.5467(9)	3.02076(9)	43.21	0, 1, 2
29.9258(8)	2.98334(7)	100.00	0, 0, 2
31.4224(11)	2.84459(10)	17.81	1, -1, 0
32.519(8)	2.7512(7)	3.51	1, 1, 2
33.897(3)	2.6423(2)	11.34	1, 2, 1
34.484(4)	2.5987(3)	5.87	1, 0, -2
35.792(12)	2.5067(8)	1.61	1, 2, 0
36.017(4)	2.4916(2)	4.52	2, 1, 0
36.8254(10)	2.43868(6)	21.95	1, 0, 2
37.646(3)	2.38736(18)	2.04	2, 1, 1
38.004(5)	2.3657(3)	2.08	0, 2, 0
38.483(3)	2.3374(2)	1.96	2, 0, 0
40.451(9)	2.2281(5)	1.71	2, 0, -1
40.966(5)	2.2012(2)	2.67	1, 1, -2
42.265(7)	2.1366(4)	0.72	2, 2, 1
43.006(4)	2.10143(17)	2.56	0, 1, 3
44.924(14)	2.0161(6)	1.06	2, 1, 2
45.5608(12)	1.98936(5)	29.21	0, 0, 3
46.823(5)	1.9386(2)	1.37	2, 2, 2
47.677(9)	1.9059(3)	1.82	2, 0, -2
48.391(3)	1.87942(10)	8.83	1, 2, 3
48.924(16)	1.8602(6)	0.84	2, -1, -1
49.28(2)	1.8475(8)	0.62	2, 2, -1
49.737(7)	1.8317(2)	0.84	1, -2, -2
52.27(6)	1.749(2)	0.19	1, 3, 2
54.296(9)	1.6881(3)	0.32	2, 3, 1

Table A5. Powder X-ray diffraction data for the synthetic libethenite, the ICDD # 01-084-0824 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
15.271(3)	5.7974(10)	100.00	1, 1, 0
18.437(3)	4.8082(7)	58.78	0, 1, 1
18.682(4)	4.7457(9)	32.48	1, 0, 1
21.507(6)	4.1283(12)	3.69	1, 1, 1
23.9463(15)	3.7130(2)	34.18	1, 2, 0
24.543(3)	3.6241(5)	10.37	2, 1, 0
30.407(4)	2.9373(4)	5.89	0, 0, 2
30.8208(11)	2.89872(10)	55.10	2, 2, 0
33.9867(10)	2.63559(8)	23.20	1, 3, 0
34.1912(8)	2.62030(6)	33.05	1, 1, 2
34.4720(19)	2.59960(14)	8.52	2, 2, 1
35.1325(13)	2.55222(9)	10.79	3, 1, 0
35.583(2)	2.52096(15)	6.71	0, 3, 1
36.843(4)	2.4375(3)	4.68	3, 0, 1
37.3687(12)	2.40447(7)	17.68	1, 3, 1
37.9055(14)	2.37164(8)	10.99	2, 0, 2
38.425(2)	2.34078(14)	3.77	3, 1, 1
39.0688(8)	2.30366(4)	13.19	1, 2, 2
39.287(2)	2.29139(13)	1.89	2, 3, 0
39.458(5)	2.2818(3)	1.15	2, 1, 2
39.916(2)	2.25670(11)	2.11	3, 2, 0
43.181(5)	2.0933(2)	0.43	0, 4, 0
43.8260(15)	2.06400(7)	3.47	2, 2, 2
44.684(10)	2.0263(4)	0.33	1, 4, 0
45.055(7)	2.0105(3)	0.49	4, 0, 0
46.214(4)	1.96277(15)	1.53	1, 3, 2
46.393(7)	1.9556(3)	0.47	4, 1, 0
46.949(3)	1.93371(12)	1.37	3, 3, 0
47.108(3)	1.92758(11)	1.72	3, 1, 2
47.4207(14)	1.91558(5)	3.55	1, 4, 1
47.626(2)	1.90780(8)	2.23	0, 1, 3
47.735(2)	1.90371(8)	3.34	1, 0, 3
49.0456(19)	1.85585(7)	3.25	4, 1, 1
50.274(5)	1.81333(16)	0.94	4, 2, 0
50.416(5)	1.80856(18)	0.83	2, 3, 2
50.9332(11)	1.79141(4)	1.10	3, 2, 2
52.766(5)	1.73342(15)	0.94	4, 2, 1
53.6648(11)	1.70649(3)	8.38	0, 4, 2
55.256(2)	1.66107(6)	3.05	4, 0, 2
55.9884(16)	1.64105(4)	2.82	1, 5, 0
56.585(5)	1.62517(14)	1.17	2, 2, 3
56.894(2)	1.61706(6)	5.31	3, 3, 2
57.360(7)	1.60502(19)	0.63	0, 3, 3
57.935(8)	1.59046(19)	1.65	3, 4, 1
58.291(6)	1.58160(14)	5.46	3, 0, 3
58.681(7)	1.57201(16)	5.24	1, 3, 3
59.834(4)	1.54444(9)	3.90	4, 2, 2

Table A6. Powder X-ray diffraction data for the mixture of synthetic ludjibaite (**Ldj**), pseudomalachite (**Pmlc**), and reichenbachite (**Rbh**), the ICDD # 01-083-1823, 00-036-0408 and 01-083-1207 cards, respectively, were used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	Phase *(h, k, l)*
19.189(5)	5.3666(14)	2.99	Ldj (0, 1, -1), Rbh (0, 2, 0)
23.239(4)	4.4410(8)	100.00	Ldj (1, 0, 0), Rbh (0, 0, 1)
24.153(9)	4.2753(15)	2.25	Ldj (0, 1, 1), Pmlc (0, 0, 4)
24.483(10)	4.2186(17)	1.73	Ldj (0, 0, 2), Rbh (2, 1, 0)
26.831(16)	3.855(2)	2.62	Ldj (0, 1, -2)
28.769(7)	3.6005(8)	11.68	Ldj (1, -1, 0)
29.714(6)	3.4885(7)	12.76	Ldj (1, -1, 1), Rbh (2, 2, 0)
30.331(5)	3.4191(6)	11.39	Ldj (1, 1, 0), Rbh (0, 2, 1)
30.943(17)	3.3532(18)	3.12	Ldj (1, 1, -1)
32.901(3)	3.1586(3)	7.10	Ldj (1, -1, -1)
33.403(4)	3.1125(3)	5.77	Pmlc (1, 0, -4), Rbh (2, 1, -1)
33.710(3)	3.0849(2)	18.52	Ldj (1, 0, -2)
33.971(4)	3.0619(3)	7.13	Ldj (0, 1, 2), Pmlc (1, 0, 4)
34.293(3)	3.0340(2)	24.01	Ldj (1, 0, 2)
34.579(4)	3.0097(3)	3.63	Ldj (1, 1, 1), Rbh (2, 1, 1)
34.899(6)	2.9830(5)	2.31	Pmlc (1, 1, 3)
35.406(3)	2.9415(3)	8.83	Ldj (1, -1, 2), Rbh (3, 1, 0)
35.692(9)	2.9188(7)	1.54	Ldj (0, 2, -1), Pmlc (0, 1, 5)
36.148(3)	2.8831(3)	13.79	Ldj (1, 1, -2)
36.569(4)	2.8511(3)	11.08	Ldj (0, 2, 0)
37.087(8)	2.8126(6)	4.00	Ldj (0, 0, 3), Rbh (2, 3, 0)
37.271(8)	2.7992(6)	3.00	Ldj (0, 1, -3)
38.31(4)	2.726(3)	1.08	Pmlc (0, 2, 2)
39.081(13)	2.6743(9)	3.10	Ldj (0, 2, -2), Rbh (1, 3, -1)
40.712(18)	2.5714(11)	3.71	Ldj (1, -1, -2), Pmlc (0, 2, 3), Rbh (1, 4, 0)
41.48(3)	2.5261(17)	1.10	Ldj (0, 2, 1)
41.999(8)	2.4961(5)	1.51	Ldj (1, -2, 1), Rbh (3, 1, -1)
42.375(5)	2.4749(3)	6.35	Ldj (1, 1, 2), Pmlc (1, 1, -5)
42.615(4)	2.4616(2)	33.50	Ldj (1, -2, 0)
42.985(11)	2.4414(6)	3.34	Pmlc (1, 1, 5)
43.391(7)	2.4197(4)	2.89	Pmlc (1, 2, 0), Rbh (3, 1, 1)
43.930(7)	2.3914(4)	3.39	Ldj (1, 0, -3), Pmlc (1, 2, 1)
44.567(2)	2.35893(10)	33.43	Ldj (1, 1, -3), Rbh (2, 3, 1)
44.879(4)	2.34336(19)	8.86	Ldj (1, 2, 0)
45.096(15)	2.3327(7)	3.54	Ldj (1, -2, 2), Pmlc (1, 2, -2)
45.456(4)	2.3151(2)	5.20	Ldj (0, 1, 3), Pmlc (1, 2, 2)
45.946(10)	2.2918(5)	4.76	Ldj (0, 2, -3), Rbh (4, 0, 0)
46.910(12)	2.2473(5)	3.70	Ldj (1, 2, -2), Pmlc (2, 0, 0), Rbh (3, 2, 1)
47.494(4)	2.22123(16)	19.95	Ldj (2, 0, 0), Pmlc (1, 2, 3)
49.178(11)	2.1496(5)	3.53	Ldj (1, 2, 1), Pmlc (2, 0, 2)
50.179(11)	2.1095(4)	4.64	Ldj (0, 0, 4), Rbh (4, 2, 0)
52.236(10)	2.0319(4)	1.20	Ldj (2, 1, 0), Pmlc (2, 1, -2), Rbh (3, 3, 1)
52.500(7)	2.0224(2)	5.81	Ldj (1, 1, 3), Rbh (1, 2, -2)
52.781(6)	2.0124(2)	6.15	Ldj (1, 2, -3), Pmlc (2, 1, 2), Rbh (3, 4, 0)
54.247(2)	1.96197(7)	29.38	Pmlc (1, 2, 5)
54.541(8)	1.9522(3)	3.19	Ldj (0, 3, -1)
55.294(11)	1.9277(4)	1.19	Ldj (2, 1, 1), Rbh (4, 3, 0)
55.942(7)	1.9071(2)	2.77	Ldj (0, 3, -2), Pmlc (1, 0, 8), Rbh (2, 2, -2)

57.533(11)	1.8587(3)	0.57	Pmlc (0, 2, 7)
58.141(14)	1.8409(4)	0.83	Ldj (0, 1, 4), Rbh (1, 3, 2)
58.394(17)	1.8336(5)	1.98	Ldj (2, -1, -2)
59.23(2)	1.8102(6)	0.65	Ldj (2, -2, 1), Pmlc (0, 3, 3), Rbh (3, 1, -2)
59.596(7)	1.8000(2)	6.62	Ldj (2, -2, 0), Pmlc (0, 1, 9)
60.242(7)	1.78246(18)	2.45	Ldj (0, 3, -3), Rbh (0, 6, 0)
60.90(2)	1.7651(6)	0.84	Ldj (0, 3, 1), Pmlc (2, 2, 0), Rbh (2, 3, -2)
61.233(13)	1.7563(3)	2.90	Ldj (2, 0, -3), Pmlc (2, 2, -1)
61.71(2)	1.7441(6)	2.74	Ldj (2, -1, 3), Pmlc (2, 0, 6), Rbh (4, 3, 1)
62.244(18)	1.7306(4)	2.04	Ldj (2, 1, -3), Pmlc (2, 2, -2), Rbh (2, 3, 2)
63.171(5)	1.70777(12)	8.23	Ldj (2, 2, 0), Pmlc (1, 2, 7), Rbh (0, 4, 2)
63.70(3)	1.6950(6)	1.18	Ldj (1, -2, -3), Pmlc (2, 2, -3), Rbh (1, 4, -2)
64.504(18)	1.6762(4)	2.29	Ldj (1, -3, 3), Pmlc (1, 3, 3), Rbh (1, 4, 2)
65.991(8)	1.64254(17)	2.43	Ldj (1, 2, 3), Rbh (3, 5, -1)

Table A7. Powder X-ray diffraction data for the synthetic olivenite, the ICDD # 00-042-1353 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.697(2)	6.0223(8)	43.07	1, 1, 0
17.991(3)	4.9264(8)	4.97	0, 1, 1
18.259(4)	4.8547(10)	2.22	1, 0, -1
20.445(7)	4.3404(15)	0.61	0, 2, 0
20.987(4)	4.2294(9)	3.27	1, 1, 1
21.453(4)	4.1386(9)	0.93	2, 0, 0
23.1176(19)	3.8442(3)	8.11	1, 2, 0
23.800(2)	3.7355(3)	3.18	2, 1, 0
29.8730(14)	2.98850(14)	100.00	2, 2, 0
32.874(3)	2.7222(3)	6.10	1, 3, 0
33.587(7)	2.6661(6)	2.71	1, 1, -2
34.164(6)	2.6223(4)	6.22	3, 1, 0
34.513(10)	2.5966(7)	0.71	0, 3, 1
36.249(9)	2.4761(6)	4.86	1, 3, -1
36.633(8)	2.4510(5)	2.30	0, 2, 2
37.247(5)	2.4120(3)	2.12	2, 0, -2
37.469(3)	2.39826(19)	3.01	3, 1, -1
38.257(7)	2.3507(4)	0.93	1, 2, 2
38.772(5)	2.3206(3)	1.36	2, 1, 2
41.766(10)	2.1609(5)	0.87	0, 4, 0
43.235(19)	2.0908(9)	0.36	1, 4, 0
45.577(3)	1.98869(14)	1.86	3, 3, 0
46.040(7)	1.9698(3)	0.44	1, 4, 1
47.00(3)	1.9319(11)	0.13	0, 1, 3
47.842(5)	1.8997(2)	0.48	4, 1, -1
48.238(5)	1.8850(2)	1.00	3, 3, 1
49.247(8)	1.8487(3)	0.20	2, 3, -2
49.858(11)	1.8275(4)	0.16	3, 2, -2
50.546(10)	1.8042(3)	0.15	0, 2, 3
51.41(2)	1.7758(8)	0.17	4, 2, -1
52.290(13)	1.7481(4)	0.39	0, 4, 2
54.164(12)	1.6919(3)	0.97	1, 5, 0

Table A8. Powder X-ray diffraction data for the synthetic olivenite (**Oli**), cornubite (**Cnb**) and tenorite (**Tnr**), the ICDD # 00-087-0706, 00-041-1460 and 00-045-0937 cards, respectively, were used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	Phase *(h, k, l)*
14.713(5)	6.0159(19)	30.29	Oli (1, 1, 0)
16.475(5)	5.3762(18)	33.63	Cnb (1, 0, 0)
16.902(15)	5.241(5)	2.24	Cnb (1, 0, -1)
18.018(2)	4.9190(6)	96.20	Oli (1, 0, 1)
18.340(4)	4.8333(10)	22.08	Cnb (1, -1, 0), Oli (0, 1, 1)
18.749(2)	4.7289(6)	100.00	Cnb (0, 1, -1)
20.418(11)	4.346(2)	9.39	Cnb (1, -1, -1), Oli (2, 0, 0)
20.998(5)	4.2273(10)	35.70	Oli (1, 1, 1)
22.557(6)	3.9385(10)	3.81	Cnb (0, 1, 1)
23.016(5)	3.8610(8)	23.11	Oli (2, 1, 0)
23.837(10)	3.7298(16)	2.13	Oli (1, 2, 0)
24.783(3)	3.5895(4)	18.46	Cnb (1, 1, -1)
25.436(3)	3.4988(4)	62.22	Cnb (1, -1, 1)
25.883(12)	3.4394(15)	2.50	Cnb (1, 0, 1)
26.716(7)	3.3340(8)	15.25	Cnb (1, 0, -2)
28.576(4)	3.1211(5)	14.64	Cnb (0, 0, 2)
29.153(4)	3.0607(4)	15.27	Cnb (1, -2, 0)
29.8217(19)	2.99353(18)	47.76	Cnb (0, 1, -2), Oli (2, 2, 0)
30.395(6)	2.9383(5)	11.80	Cnb (0, 2, 0)
31.168(16)	2.8672(14)	21.23	Cnb (1, 1, -2)
32.38(2)	2.7625(17)	3.14	Tnr (1, 1, 0)
32.668(9)	2.7389(7)	24.05	Oli (3, 1, 0)
33.18(2)	2.6975(16)	9.94	Cnb (1, -2, 1)
33.448(5)	2.6768(4)	63.85	Cnb (2, 0, 0), Oli (2, 2, 1)
34.38(3)	2.606(3)	9.24	Cnb (2, 0, -2), Oli (3, 0, 1)
34.959(3)	2.5645(2)	52.55	Cnb (0, 1, 2)
35.470(7)	2.5287(5)	43.49	Tnr (0, 0, 2)
36.091(4)	2.4866(3)	84.78	Cnb (0, 2, 1), Oli (0, 3, 1)
36.630(4)	2.4513(3)	26.07	Cnb (2, -2, -1), Oli (2, 0, 2)
37.302(5)	2.4086(3)	18.48	Cnb (1, -1, 2), Oli (0, 2, 2)
37.456(7)	2.3990(4)	11.60	Oli (1, 3, 1)
37.829(11)	2.3763(7)	4.36	Cnb (1, 2, -1)
38.248(7)	2.3512(4)	18.43	Cnb (0, 2, -2), Oli (2, 1, 2)
38.721(10)	2.3235(6)	45.19	Cnb (1, 0, 2), Oli (2, 3, 0), Tnr (1, 1, 1)
39.098(6)	2.3020(3)	28.03	Cnb (2, -1, 1)
39.793(11)	2.2634(6)	2.67	Cnb (1, 0, -3)
40.335(10)	2.2342(5)	3.66	Cnb (2, 1, -2)
41.450(7)	2.1766(4)	7.92	Cnb (2, 1, 0), Oli (2, 3, 1)
42.979(15)	2.1027(7)	3.09	Oli (2, 2, 2)
43.222(6)	2.0914(3)	12.36	Cnb (2, 0, -3)
43.517(14)	2.0779(6)	5.85	Cnb (0, 0, 3), Oli (0, 4, 0)
45.03(2)	2.0115(9)	1.63	Oli (3, 1, 2)
45.71(2)	1.9831(9)	2.64	Oli (4, 1, 1)
46.04(2)	1.9698(10)	4.44	Cnb (1, 1, 2), Oli (1, 3, 2), Tnr (1, 1, -2)
46.412(8)	1.9548(3)	11.92	Cnb (0, 3, 0)
47.122(17)	1.9270(6)	3.84	Cnb (2, -3, 0), Oli (1, 0, 3)
48.734(9)	1.8670(3)	6.47	Cnb (0, 1, 3), Oli (3, 2, 2), Tnr (2, 0, -2)
49.837(13)	1.8282(5)	2.99	Cnb (3, -2, 0), Oli (2, 3, 2)
50.96(4)	1.7904(13)	2.36	Cnb (2, 2, -2)
52.076(11)	1.7548(4)	9.08	Oli (2, 1, 3)

52.328(11)	1.7469(4)	11.65	Cnb (2, -2, 2)
53.30(2)	1.7175(7)	2.64	Cnb (2, 0, 2), Oli (4, 1, 2), Tnr (0, 2, 0)
53.750(7)	1.7040(2)	6.89	Oli (5, 1, 0)

Table A9. Powder X-ray diffraction data for the szenicsite sample from Inca de Oro deposit, Atacama Region, Chile, the ICDD # 01-089-5644 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
13.953(6)	6.342(3)	15.82	2, 0, 0
16.045(6)	5.5194(19)	5.94	1, 0, 1
17.397(3)	5.0935(9)	22.63	2, 1, 0
17.759(14)	4.990(4)	3.41	0, 1, 1
19.099(12)	4.643(3)	4.67	1, 1, 1
20.699(3)	4.2878(7)	19.90	0, 2, 0
21.892(2)	4.0566(4)	20.12	1, 2, 0
23.5240(10)	3.77880(15)	100.00	3, 1, 0
25.133(2)	3.5404(3)	22.20	2, 2, 0
25.679(7)	3.4663(9)	7.18	3, 0, 1
27.746(7)	3.2127(7)	5.66	3, 1, 1
28.2729(12)	3.15395(14)	76.31	4, 0, 0
29.117(3)	3.0644(3)	16.48	2, 2, 1
29.769(4)	2.9988(4)	5.68	3, 2, 0
32.1663(16)	2.78053(14)	67.73	1, 3, 0
33.627(4)	2.6630(3)	6.82	4, 1, 1
34.264(2)	2.61498(16)	19.94	2, 1, 2
34.4825(15)	2.59887(11)	60.94	2, 3, 0
35.359(10)	2.5365(7)	7.92	4, 2, 0
36.86(2)	2.4363(13)	3.03	1, 2, 2
37.134(4)	2.4192(2)	10.38	5, 1, 0
37.937(7)	2.3698(4)	3.39	3, 1, 2
38.97(2)	2.3095(12)	1.40	2, 2, 2
40.107(4)	2.2465(2)	0.93	5, 1, 1
41.185(4)	2.19008(19)	10.43	4, 0, 2
41.574(4)	2.17049(18)	5.83	5, 2, 0
42.2493(7)	2.13735(3)	45.25	3, 2, 2
42.889(7)	2.1070(3)	5.82	1, 4, 0
44.054(15)	2.0539(6)	1.54	1, 3, 2
44.759(11)	2.0231(5)	1.91	2, 4, 0
45.400(19)	1.9961(8)	4.70	4, 3, 1
45.56(4)	1.9893(17)	0.89	1, 4, 1
46.916(3)	1.93506(13)	1.77	6, 1, 1
47.729(10)	1.9040(4)	1.69	3, 4, 0
48.021(8)	1.8931(3)	4.25	5, 1, 2
50.184(8)	1.8164(3)	1.60	3, 4, 1
50.668(4)	1.80020(14)	7.43	6, 2, 1
51.04(2)	1.7879(7)	0.47	3, 1, 3
51.685(6)	1.76714(18)	3.75	5, 2, 2
51.899(6)	1.7604(2)	3.04	2, 2, 3
52.286(6)	1.74822(17)	2.74	0, 4, 2
53.902(12)	1.6996(3)	4.03	4, 4, 1
54.101(4)	1.69379(12)	9.57	7, 1, 1
54.270(6)	1.68891(16)	10.44	2, 4, 2

Table A10. Powder X-ray diffraction data for the sample of euchroite (**Euc**) and olivenite (**Oli**) from Butrakhta, Republic of Khakassia, Russia, the ICDD # 01-089-2694 and 01-072-0581 cards, respectively, were used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	Phase *(h, k, l)*
12.055(4)	7.336(2)	100.00	Euc (1, 1, 0)
14.762(5)	5.996(2)	1.16	Oli (1, 1, 0)
16.8109(19)	5.2695(6)	52.52	Euc (0, 2, 0)
17.489(5)	5.0667(14)	28.91	Euc (2, 0, 0)
18.22(3)	4.866(8)	0.90	Euc (1, 2, 0), Oli (1, 0, 1)
19.435(10)	4.563(2)	5.69	Euc (2, 1, 0)
20.98(4)	4.231(7)	0.68	Oli (2, 0, 0)
22.760(6)	3.9039(10)	1.50	Euc (2, 0, 1)
23.899(2)	3.7203(3)	30.01	Euc (1, 2, 1), Oli (1, 2, 0)
24.335(3)	3.6546(5)	6.07	Euc (2, 1, 1)
24.47(8)	3.635(11)	3.21	Euc (0, 2, 1), Oli (0, 2, 0)
26.829(15)	3.3202(18)	3.39	Euc (1, 3, 0)
27.782(11)	3.2085(13)	3.45	Euc (3, 1, 0), Oli (2, 1, 1)
28.454(5)	3.1342(5)	4.67	Euc (2, 2, 1)
29.107(4)	3.0654(4)	8.29	Euc (0, 3, 1)
29.91(2)	2.985(2)	1.15	Oli (2, 2, 0)
30.286(4)	2.9487(4)	11.26	Euc (0, 1, 2)
30.442(9)	2.9339(8)	4.13	Euc (3, 0, 1)
30.45(2)	2.9330(19)	3.75	Euc (1, 3, 1)
30.989(18)	2.8834(16)	1.69	Euc (2, 3, 0)
31.4868(18)	2.83892(16)	28.38	Euc (3, 1, 1)
31.664(2)	2.82347(19)	8.84	Euc (1, 1, 2)
33.828(5)	2.6476(4)	11.87	Euc (0, 2, 2)
34.024(5)	2.6328(4)	12.92	Euc (0, 4, 0)
34.232(6)	2.6173(5)	7.11	Euc (2, 3, 1), Oli (1, 3, 0)
34.61(3)	2.590(2)	2.68	Euc (4, 1, 0), Oli (3, 1, 0)
34.883(5)	2.5699(3)	6.30	Euc (1, 4, 0)
35.029(3)	2.5595(2)	7.15	Euc (1, 2, 2)
35.223(3)	2.5459(2)	9.76	Euc (2, 1, 2)
38.247(4)	2.3513(2)	3.63	Euc (2, 4, 0)
38.387(5)	2.3430(3)	3.12	Euc (2, 2, 2)
38.565(4)	2.3326(2)	4.60	Euc (4, 0, 1), Oli (1, 2, 2)
39.025(14)	2.3061(8)	0.60	Euc (0, 3, 2)
39.611(3)	2.27338(19)	4.52	Euc (4, 1, 1)
39.941(3)	2.25533(16)	3.32	Euc (1, 3, 2)
40.766(3)	2.21161(17)	4.81	Euc (3, 1, 2)
41.384(9)	2.1800(4)	0.68	Euc (2, 4, 1)
42.397(13)	2.1302(6)	1.14	Euc (4, 2, 1)
43.103(15)	2.0970(7)	1.13	Euc (2, 3, 2), Oli (4, 1, 0)
43.519(11)	2.0779(5)	1.23	Euc (3, 2, 2)
43.895(5)	2.0609(2)	4.37	Euc (1, 5, 0), Oli (0, 4, 0)
44.214(8)	2.0468(3)	1.56	Euc (4, 3, 0)
46.219(6)	1.9625(2)	2.52	Euc (1, 1, 3)
46.368(7)	1.9566(3)	2.51	Euc (1, 4, 2)
46.668(5)	1.9447(2)	3.79	Euc (4, 0, 2), Oli (1, 0, 3)
47.509(6)	1.9122(2)	1.72	Euc (4, 1, 2)
47.799(6)	1.9013(2)	1.99	Euc (0, 2, 3), Oli (1, 4, 1)
48.075(7)	1.8910(3)	1.22	Euc (2, 0, 3), Oli (3, 3, 1)

48.77(9)	1.866(3)	0.59	Euc (1, 2, 3)
48.885(11)	1.8616(4)	1.85	Euc (2, 1, 3), Oli (2, 4, 0)
49.08(3)	1.8545(9)	0.84	Euc (2, 4, 2), Oli (3, 2, 2)
51.251(9)	1.7810(3)	1.37	Euc (2, 2, 3), Oli (2, 4, 1)
52.315(19)	1.7473(6)	0.97	Euc (5, 3, 0)
53.191(9)	1.7206(3)	1.31	Euc (3, 1, 3), Oli (4, 1, 2)
53.461(4)	1.71251(12)	3.16	Euc (3, 5, 1)
54.6(3)	1.678(8)	0.64	Euc (4, 3, 2), Oli (5, 1, 0)
55.197(4)	1.66269(12)	3.75	Euc (6, 1, 0), Oli (5, 0, 1)
57.77(4)	1.5947(11)	1.64	Euc (6, 2, 0), Oli (1, 5, 0)

Table A11. Powder X-ray diffraction data for the cornubite sample from Taror, Zarafshan Range, Tajikistan, the ICDD # 00-041-1460 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
19.169(6)	5.3723(17)	25.20	1, 0, 0
21.27(4)	4.847(10)	15.24	1, -1, 0
21.852(4)	4.7193(9)	87.30	0, 1, -1
22.769(15)	4.532(3)	15.73	1, -1, -1
28.70(2)	3.609(3)	16.13	1, 1, -1
29.764(7)	3.4828(8)	55.91	1, -1, 1
31.225(14)	3.3236(15)	9.90	1, 0, -2
33.845(12)	3.0731(10)	14.12	0, 0, 2
35.25(2)	2.9544(18)	14.08	0, 1, -2
36.253(15)	2.8751(11)	10.08	1, 1, -2
38.959(4)	2.6824(3)	78.04	1, -2, 1
40.999(3)	2.55429(19)	100.00	0, 1, 2
42.125(6)	2.4890(3)	54.07	0, 2, 1
45.804(11)	2.2986(5)	39.97	1, 0, 2
50.782(8)	2.0861(3)	25.39	2, 0, -3
54.101(9)	1.9669(3)	21.72	1, 1, 2
55.516(11)	1.9206(3)	7.08	2, -3, 0
58.886(19)	1.8197(5)	5.94	0, 1, 3
61.808(7)	1.74163(17)	24.94	2, -2, 2
68.672(15)	1.5859(3)	23.02	2, -1, -4
69.702(10)	1.56533(19)	20.61	0, 3, -3
71.807(5)	1.52536(10)	63.84	4, -1, -2
73.665(5)	1.49214(9)	39.13	3, -1, -4
80.745(16)	1.3809(2)	11.48	1, -2, -4
84.012(18)	1.3367(2)	5.12	2, -3, 3
86.716(11)	1.30288(13)	18.15	0, 3, 3
89.07(4)	1.2754(4)	2.06	0, 2, 4
94.28(2)	1.2202(2)	1.86	4, -4, -2
96.70(2)	1.1971(2)	2.94	2, -1, 4
100.76(2)	1.16126(19)	3.69	0, 1, 5
102.297(15)	1.14860(12)	5.85	4, -2, 2
105.64(3)	1.1227(2)	1.85	2, 0, -6
108.51(2)	1.10209(17)	1.53	4, -5, -1
118.015(9)	1.04347(5)	6.70	4, 0, -6
119.65(12)	1.0347(7)	2.61	4, 3, -3
125.063(2)	1.008154(10)	4.89	4, 2, 1

Table A12. Powder X-ray diffraction data for the cornwallite sample from Cornwall, Great Britain, the ICDD # 00-039-1357 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.25(6)	7.21(3)	27.01	2, 0, 0
18.824(8)	5.470(2)	8.80	1, 1, 0
21.453(16)	4.806(4)	37.11	2, 1, 0
22.400(9)	4.6052(17)	49.67	0, 0, 1
29.221(2)	3.5461(3)	72.77	1, 1, -1
32.273(3)	3.2184(2)	100.00	4, 0, -1
33.4597(15)	3.10742(13)	94.93	4, 0, 1
34.4273(8)	3.02262(7)	64.81	3, 1, 1
34.932(3)	2.9803(3)	10.20	5, 1, 0
36.113(10)	2.8859(8)	17.22	0, 2, 0
38.136(11)	2.7381(8)	22.96	2, 2, 0
39.57(17)	2.643(11)	4.90	4, 1, -1
40.47(3)	2.5865(16)	15.75	6, 1, 0
41.30(5)	2.536(3)	27.08	5, 1, -1
42.429(7)	2.4720(4)	61.31	6, 0, -1
43.501(6)	2.4139(3)	61.18	1, 2, 1
44.898(9)	2.3425(4)	26.67	2, 2, 1
46.089(12)	2.2851(6)	16.93	0, 0, 2
47.41(7)	2.225(3)	5.40	5, 2, 0
48.580(13)	2.1745(6)	8.75	8, 0, 0
49.52(6)	2.136(2)	1.65	4, 2, -1
50.050(15)	2.1146(6)	6.62	4, 2, 1
51.31(3)	2.0661(10)	3.73	2, 1, 2
53.17(11)	1.999(4)	2.46	6, 2, 0
56.8360(13)	1.87960(4)	9.37	2, 3, 0
58.368(6)	1.83445(17)	7.47	3, 3, 0
59.651(6)	1.79851(16)	10.15	5, 1, 2
60.589(4)	1.77323(12)	20.80	1, 3, -1
61.234(16)	1.7563(4)	7.41	7, 2, -1
62.195(8)	1.73186(19)	9.74	10, 0, 0
63.65(7)	1.6963(17)	2.28	3, 3, -1
64.188(10)	1.6836(2)	5.96	5, 3, 0
65.725(7)	1.64846(16)	25.62	4, 2, 2
67.306(10)	1.6142(2)	6.57	8, 2, 1
68.119(9)	1.59718(18)	5.83	7, 1, 2
68.832(6)	1.58264(13)	11.78	5, 2, 2
70.208(6)	1.55548(11)	11.66	8, 0, 2
71.924(11)	1.5232(2)	8.70	6, 3, -1
72.96(3)	1.5044(5)	3.08	9, 2, 1
75.452(14)	1.4619(2)	6.19	4, 0, -3
76.005(17)	1.4528(3)	4.33	9, 1, -2
76.963(11)	1.43751(17)	6.21	1, 4, 0
77.609(13)	1.4274(2)	6.62	2, 4, 0
79.05(2)	1.4055(3)	3.43	3, 4, 0
79.51(2)	1.3987(3)	3.15	12, 0, -1
81.468(7)	1.37077(10)	5.57	12, 0, 1

Table A13. Powder X-ray diffraction data for the clinoclase sample from Cornwall, Great Britain, the ICDD # 01-072-1659 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
14.334(6)	7.170(3)	11.42	1, 0, 0
16.844(7)	6.108(2)	9.11	0, 0, 2
22.192(4)	4.6478(9)	6.93	1, 1, -1
23.32(3)	4.425(5)	1.00	0, 1, 2
23.9464(13)	4.3118(2)	51.35	1, 0, 2
26.01(2)	3.975(3)	5.99	1, 1, -2
28.8953(9)	3.58523(11)	100.00	2, 0, 0
33.159(4)	3.1348(4)	23.03	2, 1, 0
34.032(10)	3.0566(9)	5.84	0, 0, 4
34.729(7)	2.9972(6)	6.40	1, 0, -4
35.16(2)	2.961(2)	3.48	2, 1, -2
35.843(4)	2.9070(3)	15.37	1, 2, -1
36.982(2)	2.82035(17)	11.31	1, 2, 1
37.779(5)	2.7630(3)	3.22	0, 1, 4
38.400(8)	2.7199(5)	2.35	1, 2, -2
39.307(3)	2.6596(2)	6.28	2, 1, -3
41.315(5)	2.5355(3)	7.73	2, 0, -4
42.4932(18)	2.46839(10)	11.83	1, 2, -3
43.843(12)	2.3960(6)	1.01	2, 2, 0
44.507(4)	2.36202(19)	2.63	2, 1, -4
45.499(4)	2.31312(17)	8.91	2, 2, -2
46.433(9)	2.2691(4)	1.93	3, 1, -1
47.028(6)	2.2420(3)	4.97	3, 1, 0
49.231(7)	2.1475(3)	5.26	2, 0, 4
50.2544(14)	2.10655(6)	10.49	3, 0, 2
50.762(6)	2.0869(2)	0.99	1, 1, 5
51.7110(19)	2.05112(7)	11.02	1, 3, 0
52.592(2)	2.01915(9)	3.22	1, 3, 1
54.425(10)	1.9561(3)	1.86	1, 1, -6
55.13(4)	1.9331(14)	0.61	0, 1, 6
55.793(4)	1.91183(13)	2.05	2, 0, -6
56.791(12)	1.8810(3)	0.48	1, 0, 6
58.079(12)	1.8428(3)	1.40	3, 2, 1
58.95(4)	1.8179(11)	0.28	1, 2, 5
59.340(3)	1.80706(9)	5.77	1, 1, 6
60.879(13)	1.7656(3)	0.08	3, 2, 2
61.900(5)	1.73929(13)	2.48	2, 3, -3
62.3(2)	1.729(5)	0.31	3, 2, -4
63.979(3)	1.68850(8)	2.74	3, 0, -6
64.595(10)	1.6741(2)	0.46	1, 3, 4
65.384(7)	1.65610(15)	1.12	2, 0, 6
66.067(3)	1.64090(6)	4.56	4, 0, 2
66.606(5)	1.62913(11)	1.97	2, 1, -7
67.1927(18)	1.61655(4)	8.55	4, 1, -4
67.841(9)	1.60292(19)	1.15	3, 3, -1
68.739(3)	1.58452(6)	2.51	3, 3, -2
69.732(4)	1.56475(7)	2.37	1, 4, -1
70.536(2)	1.54919(4)	6.09	1, 0, -8

Table A14. Powder X-ray diffraction data for the cornetite sample from Bwana M'Kubwa, Zambia, the ICDD # 01-079-1836 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
18.83(3)	5.467(9)	21.54	1, 1, 1
20.332(7)	5.0681(18)	99.10	2, 1, 0
22.744(12)	4.537(2)	36.77	1, 2, 1
24.011(4)	4.3004(7)	98.77	2, 2, 0
25.87(4)	3.996(6)	52.30	2, 1, 1
28.151(4)	3.6780(5)	79.90	1, 3, 1
29.178(5)	3.5513(6)	26.92	2, 3, 0
32.732(5)	3.1745(5)	67.57	2, 3, 1
33.051(3)	3.1447(3)	29.19	0, 4, 1
34.228(4)	3.0397(4)	66.40	1, 2, 2
35.264(5)	2.9531(4)	43.64	2, 0, 2
35.832(5)	2.9078(4)	19.00	2, 1, 2
38.155(5)	2.7367(4)	36.46	1, 3, 2
41.181(4)	2.5435(2)	42.93	1, 5, 1
41.337(3)	2.53429(15)	76.14	3, 0, 2
41.976(4)	2.4974(2)	54.58	2, 3, 2
43.084(3)	2.43613(14)	31.71	1, 4, 2
43.9945(14)	2.38812(7)	100.00	3, 2, 2
44.6939(17)	2.35262(9)	48.27	4, 3, 0
46.339(5)	2.2735(3)	0.91	2, 4, 2
47.3218(9)	2.22888(4)	10.15	0, 2, 3
48.384(11)	2.1828(5)	2.38	1, 6, 1
49.135(3)	2.15145(12)	35.43	1, 5, 2
51.115(4)	2.07339(14)	33.98	1, 3, 3
51.481(6)	2.0597(2)	25.73	4, 2, 2
54.248(5)	1.96199(17)	27.31	2, 3, 3
55.206(8)	1.9305(2)	7.43	1, 4, 3
56.124(7)	1.9015(2)	8.67	3, 2, 3
56.658(4)	1.88500(14)	10.80	4, 5, 1
58.115(3)	1.84171(8)	3.56	2, 6, 2
58.7349(9)	1.82399(3)	11.74	3, 3, 3
60.0938(10)	1.78647(3)	8.88	1, 5, 3
60.6362(7)	1.771988(18)	13.29	0, 0, 4
61.353(3)	1.75327(8)	2.67	0, 8, 0
61.9388(6)	1.738311(16)	13.71	6, 1, 1
62.5007(4)	1.724245(9)	27.06	1, 7, 2
63.5144(11)	1.69953(3)	7.76	6, 2, 1
63.986(2)	1.68831(6)	3.16	6, 3, 0
64.5760(9)	1.67455(2)	9.94	2, 8, 0
66.083(4)	1.64055(10)	9.92	1, 6, 3
67.1630(10)	1.61718(2)	8.87	3, 5, 3
68.567(3)	1.58801(6)	11.44	5, 1, 3
69.1591(6)	1.576074(11)	58.03	4, 7, 1
69.936(2)	1.56075(5)	9.98	5, 2, 3
70.706(3)	1.54595(5)	8.75	5, 5, 2
72.661(4)	1.50986(6)	34.46	1, 7, 3
73.938(10)	1.48741(17)	4.38	4, 0, 4
74.488(6)	1.47800(11)	13.69	4, 1, 4

Table A15. Powder X-ray diffraction data for the synthetic analogue of popovite, obtained in the result of calcination of cornubite at a temperature of 650 °C, the ICDD # 01-084-8666 card was used to identify reflections

2-theta	*d*, Å	I/I_0	*h*, *k*, *l*
21.47(2)	4.802(5)	8.29	0, 1, -1
25.58(7)	4.041(11)	18.06	1, 0, -1
27.824(5)	3.7204(6)	62.92	1, 1, 0
29.812(3)	3.4773(3)	64.05	1, 1, -1
30.505(4)	3.4001(4)	21.54	1, -1, -1
35.033(3)	2.9719(2)	100.00	0, 1, -2
35.520(3)	2.9325(2)	95.07	1, 1, 1
37.427(4)	2.7880(3)	20.92	1, 0, -2
37.8474(19)	2.75818(14)	69.93	1, -2, 0
39.549(4)	2.6440(3)	18.24	1, 1, -2
40.001(13)	2.6153(8)	6.79	1, -2, 1
40.898(3)	2.5603(2)	21.34	0, 1, 2
41.741(3)	2.51083(16)	56.06	1, 2, -1
42.568(2)	2.46425(12)	59.47	2, 0, -1
43.151(3)	2.43249(18)	33.89	1, -1, -2
43.772(12)	2.3996(6)	7.32	0, 2, -2
45.35(5)	2.320(2)	5.50	2, -1, -1
46.952(4)	2.2454(2)	17.85	2, 1, 0
48.521(7)	2.1770(3)	6.64	1, 2, -2
51.997(11)	2.0406(4)	9.98	0, 1, -3
53.101(9)	2.0012(3)	6.84	2, 1, 1
53.991(10)	1.9706(3)	12.27	2, -2, 1
54.621(19)	1.9496(6)	5.02	2, -1, -2
57.529(9)	1.8589(3)	14.92	2, -1, 2
58.55(2)	1.8291(7)	9.50	0, 1, 3
60.91(3)	1.7647(7)	4.40	1, -3, 2
62.318(14)	1.7288(4)	3.21	2, -2, 2
64.03(2)	1.6872(5)	7.73	2, 0, -3
65.420(11)	1.6553(2)	4.40	3, -1, -1
67.67(2)	1.6065(4)	7.95	2, -1, -3
68.252(14)	1.5944(3)	15.79	2, -3, -1
69.419(13)	1.5709(3)	13.68	3, 0, 1
71.298(10)	1.53479(19)	21.04	2, 3, -1
72.319(8)	1.51602(14)	11.18	2, -3, 2
76.65(2)	1.4424(4)	6.50	1, 4, -1
77.988(14)	1.4216(2)	4.52	0, 4, 1
79.177(19)	1.4036(3)	6.73	3, 0, 2
80.765(17)	1.3806(2)	2.94	3, -3, 0
83.006(15)	1.3499(2)	7.40	0, 3, -4
87.951(16)	1.28826(18)	1.84	3, 2, -3
88.65(3)	1.2802(3)	2.49	1, -4, -2
90.76(3)	1.2567(4)	2.60	2, -3, -3
91.27(6)	1.2512(6)	0.80	2, 4, 0
93.1375(15)	1.231755(15)	2.38	3, 3, 0
93.87(6)	1.2243(6)	1.00	3, 3, -2
94.44(3)	1.2187(3)	1.46	2, -2, -4
96.04(3)	1.2033(3)	1.01	4, -2, -1
100.325(16)	1.16492(13)	3.00	2, -3, 4

Table A16. Powder X-ray diffraction data for the compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ and the synthetic tenorite (**Tnr**), obtained in the result of calcination of cornetite at a temperature of 650 °C, the ICDD # 01-070-0569 and 00-041-0254 cards, respectively, were used to identify reflections; and data (Siidra et al., 2022) was used to comparison of the compound $Cu_5O_2(PO_4)_2$ with the main reflections of antipovite. The most intense reflections are in bold

This study				Antipovite (Siidra et al., 2022)	
2-theta	*d*, Å	I/I_0	Phase *(h, k, l)*	*d*, Å	I/I_0
13.619(14)	**7.544(8)**	**59.42**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,0)**		
23.501(9)	**4.3924(16)**	**36.95**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,1,0)**		
26.493(5)	**3.9038(7)**	**81.89**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,1,-1)**	**3.902**	**(31)**
27.29(5)	3.792(6)	21.74	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,1)		
28.516(7)	3.6319(9)	20.61	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-1,1)	**3.667**	**(34)**
34.225(2)	**3.03994(19)**	**100.00**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,0,1)**	**3.095**	**(100)**
35.046(3)	**2.9709(2)**	**58.22**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,1,-1)**	**2.974**	**(52)**
36.11(7)	2.886(5)	2.82	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,1,1)		
37.50(6)	2.783(4)	5.78	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-1,0), Tnr (1,1,0)		
38.153(7)	2.7369(5)	14.49	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-1,1)		
39.841(2)	**2.62535(13)**	**68.45**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-1,-1)**	**2.653**	**(87)**
40.5764(15)	**2.57972(9)**	**74.10**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,1,-2)**	**2.610**	**(34)**
41.6296(15)	**2.51725(9)**	**59.85**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,0,0), Tnr (0,0,2)**	**2.540**	**(21)**
42.821(6)	2.4503(3)	26.26	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,1,1)		
43.242(6)	2.4276(3)	21.54	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,2,0)		
44.212(3)	2.37694(13)	25.61	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,1,0)	**2.380**	**(16)**
45.228(2)	**2.32628(10)**	**39.25**	**$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,2), Tnr (1,1,1)**		
46.225(4)	2.27874(18)	22.29	$Cu_5O_2(PO_4)_2$(2,2,-1)		
48.151(9)	2.1927(4)	28.87	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-1,-1)		
50.020(16)	2.1158(6)	8.74	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,2,-2)		
51.909(9)	2.0438(3)	7.10	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-2,2)		
53.443(3)	1.98931(11)	4.41	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,0,-2)		
55.861(5)	1.90968(16)	11.06	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,2,1)		
56.836(9)	1.8796(3)	8.36	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,1,2), Tnr (2,0,-2)		
58.881(11)	1.8199(3)	3.87	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,-2,2)		
59.520(9)	1.8021(2)	6.61	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-1,-1)		
60.350(6)	1.77960(17)	14.36	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-1,2)		
60.915(13)	1.7647(4)	2.85	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,1,2)		
62.3132(15)	1.72891(4)	4.02	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (0,1,-3)		
62.94(2)	1.7134(5)	4.42	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,2,-2), Tnr (0,2,0)		
64.381(10)	1.6791(2)	7.70	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-1,3)		
66.091(6)	1.64036(12)	6.32	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-2,0)		
67.6406(9)	1.607109(18)	9.90	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,-2,3)		
68.180(10)	1.5959(2)	7.83	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (2,3,-2)		
69.105(12)	1.5771(2)	3.79	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-2,2), Tnr (2,0,2)		
70.170(8)	1.55622(15)	5.01	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,0,-3)		
72.812(2)	1.50715(4)	11.72	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (4,-1,-1),Tnr(1,1,-3)		
75.541(15)	1.4604(2)	8.85	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (1,2,2)		
76.36(2)	1.4471(4)	6.08	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (4,0,-2)		
77.873(9)	1.42333(14)	13.55	$Cu_5O_2(PO_4)_2$ (3,-1,3), Tnr (0,2,2)		

Supplementary information B

Table B1. The unit-cell parameters of lindgrenite, calculated in the temperature range from 25 to 300 °C

T, ˚C	*a,* Å	*b,* Å	*c,* Å	*β,* ˚	*V,* Å^3
25	5.4004(2)	14.0350(5)	5.6178(2)	98.504(3)	421.12(3)
50	5.4019(2)	14.0357(4)	5.6201(2)	98.478(3)	421.46(3)
75	5.4031(2)	14.0354(5)	5.6220(2)	98.449(3)	421.72(3)
100	5.4052(2)	14.0370(5)	5.6248(2)	98.424(3)	422.17(3)
125	5.4070(2)	14.0377(5)	5.6271(2)	98.393(3)	422.54(3)
150	5.4087(2)	14.0378(5)	5.6291(2)	98.366(3)	422.85(3)
175	5.4109(2)	14.0390(5)	5.6316(2)	98.341(3)	423.27(3)
200	5.4127(2)	14.0407(5)	5.6343(2)	98.315(3)	423.69(3)
225	5.4145(2)	14.0420(5)	5.6371(2)	98.288(3)	424.12(3)
250	5.4161(2)	14.0426(5)	5.6392(2)	98.264(3)	424.44(3)
275	5.4188(2)	14.0457(4)	5.6423(2)	98.243(3)	425.01(3)
300	5.4207(2)	14.0475(5)	5.6449(2)	98.219(3)	425.42(3)
325	5.4222(2)	14.0484(5)	5.6470(2)	98.199(3)	425.75(3)

Table B2. The unit-cell parameters of szenicsite, calculated in the temperature range from 25 to 300 °C

T, ˚C	*a,* Å	*b,* Å	*c,* Å	*V,* Å^3
25	12.5553(5)	8.5200(3)	6.0785(4)	650.17(5)
50	12.5539(5)	8.5290(3)	6.0778(4)	650.76(5)
75	12.5528(5)	8.5386(3)	6.0780(4)	651.47(5)
100	12.5509(5)	8.5484(3)	6.0783(4)	652.15(5)
125	12.5499(5)	8.5592(3)	6.0799(4)	653.08(5)
150	12.5472(5)	8.5693(3)	6.0807(4)	653.79(5)
175	12.5450(4)	8.5792(3)	6.0816(4)	654.53(5)
200	12.5429(4)	8.5899(3)	6.0833(4)	655.43(5)
225	12.5398(5)	8.6000(3)	6.0851(4)	656.22(5)
250	12.5385(5)	8.6114(3)	6.0864(4)	657.18(5)
275	12.5375(5)	8.6230(3)	6.0876(4)	658.13(5)
300	12.5363(5)	8.6345(3)	6.0892(4)	659.12(5)
325	12.5360(5)	8.6466(3)	6.0914(4)	660.26(5)
350	12.5356(5)	8.6572(4)	6.0932(4)	661.26(5)

Table B3. The unit-cell parameters of cupromolybdite, calculated in the temperature range from 375 to 800 ˚C

T, ˚C	*a,* Å	*b,* Å	*c,* Å	*V,* Å^3
375	7.7147(5)	14.6858(9)	6.8726(4)	778.64(8)
400	7.7160(3)	14.6890(5)	6.8732(2)	779.02(5)
425	7.7175(3)	14.6910(5)	6.8734(2)	779.29(5)
450	7.7203(3)	14.6956(5)	6.8749(2)	779.98(4)
475	7.7227(3)	14.6989(5)	6.8753(2)	780.44(4)
500	7.7250(2)	14.7014(4)	6.8759(2)	780.88(4)
525	7.7279(2)	14.7053(4)	6.8768(2)	781.49(4)
550	7.7299(2)	14.7074(4)	6.8774(2)	781.86(4)
575	7.7329(2)	14.7108(4)	6.8777(2)	782.39(4)

600	7.7362(3)	14.7147(4)	6.8788(2)	783.06(4)
625	7.7385(3)	14.7174(5)	6.8792(2)	783.48(5)
650	7.7416(3)	14.7197(5)	6.8799(2)	783.99(5)
675	7.7454(3)	14.7238(5)	6.8817(3)	784.81(5)
700	7.7474(4)	14.7256(6)	6.8831(3)	785.25(6)
725	7.7506(4)	14.7288(6)	6.8844(3)	785.91(6)
750	7.7530(4)	14.7307(6)	6.8848(3)	786.30(6)
775	7.7561(4)	14.7348(6)	6.8862(3)	786.99(7)
800	7.7605(4)	14.7400(6)	6.8884(3)	787.96(7)

Table B4. The unit-cell parameters of the compound $CuMo_3O_{10}\cdot H_2O$, calculated in the temperature range from -100 to 180 (according to LTXRD) and from 25 to 300 °C (according to HTXRD)

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
The results of the LTXRD				
-100	8.5886(3)	7.5802(4)	13.6758(5)	891.59(6)
-80	8.5897(3)	7.5806(4)	13.6766(5)	892.76(6)
-60	8.5921(3)	7.5816(4)	13.6772(5)	893.37(6)
-40	8.5944(3)	7.5814(4)	13.6788(5)	894.19(7)
-20	8.5994(3)	7.5841(4)	13.6840(5)	894.97(8)
0	8.6038(3)	7.5845(4)	13.6857(5)	894.88(6)
20	8.6088(3)	7.5856(4)	13.6883(5)	896.20(8)
40	8.6136(3)	7.5858(3)	13.6910(5)	897.18(8)
60	8.6187(3)	7.5863(3)	13.6944(5)	898.02(8)
80	8.6256(3)	7.5891(3)	13.6987(5)	898.61(6)
100	8.6312(3)	7.5887(4)	13.7024(5)	899.57(6)
120	8.6365(3)	7.5889(4)	13.7062(5)	899.45(8)
140	8.6416(3)	7.5899(4)	13.7110(5)	900.94(8)
160	8.6476(3)	7.5915(4)	13.7155(5)	902.01(8)
The results of the HTXRD				
25	8.6140(4)	7.5831(9)	13.6930(7)	894.4(1)
50	8.6191(4)	7.5685(6)	13.6967(7)	893.5(1)
75	8.6247(5)	7.5699(6)	13.6994(8)	894.4(1)
100	8.6296(4)	7.5738(5)	13.6990(7)	895.35(9)
125	8.6346(4)	7.5770(5)	13.7032(7)	896.52(9)
150	8.6397(4)	7.5815(6)	13.7041(7)	897.65(9)
175	8.6441(4)	7.5841(6)	13.7082(7)	898.7(1)
200	8.6498(4)	7.5857(6)	13.7127(7)	899.8(1)
225	8.6531(4)	7.5862(7)	13.7133(7)	900.2(1)
250	8.6590(4)	7.5853(7)	13.7182(7)	901.0(1)
275	8.6697(4)	7.5903(6)	13.7299(7)	903.5(1)
300	8.6813(5)	7.5925(6)	13.7385(8)	905.5(1)

Table B5. The unit-cell parameters of euchroite (including its partially dehydrated modification), calculated in the temperature range from 20 to 120 °C

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
25	10.0598(3)	10.5050(2)	6.1113(2)	645,84(3)
40	10.0619(3)	10.4993(2)	6.1143(2)	645,94(3)
60	10.0588(3)	10.4683(3)	6.1221(2)	644,65(3)
80	10.0385(3)	10.4185(2)	6.1341(2)	641,54(3)
100	9.9649(3)	10.3724(3)	6.1561(2)	636,3(3)
120	9.8579(8)	10.3566(6)	6.1617(4)	629,07(8)

Table B6. The unit-cell parameters of lammerite, calculated in the temperature range from 25 to 900 °C

T, °C	*a,* Å	*b,* Å	*c,* Å	*β,* °	*V,* Å^3
25	5.0852(3)	11.6321(3)	5.3991(3)	111.759(5)	296.61(3)
50	5.0861(3)	11.6329(3)	5.3995(3)	111.753(5)	296.72(3)
75	5.0869(3)	11.6330(3)	5.3995(3)	111.752(5)	296.77(3)
100	5.0874(3)	11.6332(3)	5.4000(3)	111.746(5)	296.84(3)
125	5.0896(3)	11.6356(3)	5.4017(3)	111.758(5)	297.10(3)
150	5.0910(3)	11.6375(3)	5.4032(3)	111.754(5)	297.32(3)
175	5.0917(3)	11.6383(3)	5.4033(3)	111.747(5)	297.40(3)
200	5.0940(3)	11.6405(3)	5.4052(3)	111.763(5)	297.67(3)
225	5.0950(3)	11.6415(3)	5.4056(3)	111.758(5)	297.79(3)
250	5.0959(3)	11.6437(3)	5.4066(3)	111.751(5)	297.96(3)
275	5.0977(3)	11.6453(3)	5.4078(3)	111.761(5)	298.15(3)
300	5.0991(3)	11.6469(3)	5.4087(3)	111.761(5)	298.33(3)
325	5.0997(3)	11.6486(3)	5.4099(3)	111.752(5)	298.49(3)
350	5.1015(3)	11.6502(3)	5.4108(3)	111.763(5)	298.66(3)
375	5.1025(3)	11.6522(3)	5.4113(3)	111.757(5)	298.81(3)
400	5.1053(3)	11.6556(3)	5.4136(3)	111.770(5)	299.16(3)
425	5.1058(3)	11.6571(3)	5.4144(3)	111.766(5)	299.28(3)
450	5.1066(3)	11.6586(3)	5.4149(3)	111.762(5)	299.41(3)
475	5.1087(3)	11.6613(3)	5.4168(3)	111.773(5)	299.68(3)
500	5.1093(3)	11.6632(3)	5.4171(3)	111.770(5)	299.79(3)
525	5.1120(3)	11.6668(3)	5.4193(3)	111.778(5)	300.14(3)
550	5.1135(3)	11.6688(3)	5.4209(3)	111.778(5)	300.37(3)
575	5.1145(3)	11.6710(3)	5.4216(3)	111.769(4)	300.54(3)
600	5.1160(3)	11.6735(3)	5.4229(3)	111.770(4)	300.76(3)
625	5.1174(3)	11.6763(3)	5.4238(3)	111.775(4)	300.96(3)
650	5.1190(3)	11.6786(3)	5.4248(3)	111.770(5)	301.18(3)
675	5.1202(3)	11.6807(3)	5.4257(3)	111.768(4)	301.36(3)
700	5.1218(3)	11.6843(3)	5.4274(3)	111.772(5)	301.63(3)
725	5.1239(3)	11.6870(3)	5.4287(3)	111.776(5)	301.89(3)
750	5.1252(3)	11.6895(3)	5.4296(3)	111.777(5)	302.07(3)
775	5.1261(3)	11.6926(3)	5.4308(3)	111.775(5)	302.28(3)
800	5.1288(3)	11.6968(3)	5.4331(3)	111.792(5)	302.65(3)
825	5.1294(3)	11.6993(3)	5.4338(3)	111.785(5)	302.80(3)
850	5.1307(3)	11.7025(3)	5.4349(3)	111.793(5)	303.00(3)
875	5.1326(4)	11.7052(3)	5.4362(3)	111.796(5)	303.25(3)
900	5.1332(4)	11.7087(3)	5.4375(4)	111.781(6)	303.48(3)

Table B7. The unit-cell parameters of the compound $Cu_3(AsO_4)_2$-III, calculated in the temperature range from 25 to 900 °C

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*α*, °	*β*, °	*γ*, °	*V*, Å^3
25	5.0521(4)	5.4192(4)	6.3562(3)	70.604(3)	86.533(5)	68.436(5)	152.28(2)
50	5.0536(4)	5.4198(4)	6.3568(3)	70.615(3)	86.559(5)	68.439(5)	152.36(2)
75	5.0547(4)	5.4213(4)	6.3576(3)	70.363(3)	86.575(5)	68.422(5)	152.45(2)
100	5.0563(4)	5.4223(4)	6.3581(3)	70.636(3)	86.596(5)	86.596(5)	152.53(2)
125	5.0567(4)	5.4229(4)	6.3585(3)	70.647(3)	86.618(5)	68.417(5)	152.58(2)
150	5.0582(4)	5.4245(4)	6.3595(3)	70.655(3)	86.637(5)	68.410(5)	152.71(2)
175	5.0601(4)	5.4257(4)	6.3602(3)	70.666(3)	86.661(5)	68.406(5)	152.80(2)
200	5.0616(4)	5.4266(4)	6.3611(3)	70.677(3)	86.678(5)	68.402(5)	152.90(2)
225	5.0630(4)	5.4278(4)	6.3618(3)	70.688(3)	86.702(5)	68.398(5)	152.99(2)
250	5.0644(4)	5.4291(4)	6.3626(3)	70.698(3)	86.721(5)	68.392(5)	152.08(2)
275	5.0649(5)	5.4295(4)	6.3629(3)	70.708(3)	86.744(5)	68.394(5)	153.13(2)
300	5.0665(4)	5.4302(4)	6.3636(3)	70.721(3)	86.766(5)	68.396(5)	153.23(2)
325	5.0682(4)	5.4316(4)	6.3642(3)	70.730(3)	86.785(5)	68.387(5)	153.33(2)
350	5.0695(4)	5.4324(4)	6.3655(3)	70.739(3)	86.806(5)	68.385(5)	153.42(2)
375	5.0716(5)	5.4336(4)	6.3663(3)	70.747(3)	86.823(5)	68.383(5)	153.54(2)
400	5.0734(5)	5.4349(4)	6.3673(3)	70.757(3)	86.842(5)	68.373(5)	153.65(2)
425	5.0744(5)	5.4352(4)	6.3679(3)	70.764(3)	86.861(5)	68.370(5)	153.70(2)
450	5.0764(5)	5.4363(4)	6.3691(3)	70.773(3)	86.882(5)	68.367(5)	153,82(2)
475	5.0779(5)	5.4377(4	6.3701(3)	70.780(3)	86.899(5)	68.360(6)	153.93(2
500	5.0792(5)	5.4378(4)	6.3708(3)	70.790(3)	86.920(5)	68.360(6)	153.99(2)
525	5.0810(5)	5.4392(4)	6.3718(3)	70.797(3)	86.937(5)	68.354(6)	154.10(2)
550	5.0827(5)	5.4405(4)	6.3728(3)	70.805(3)	86.956(5)	68.349(6)	154.22(2)
575	5.0840(5)	5.4411(4)	6.3734(3)	70.814(3)	86.975(5)	68.346(6)	154.29(2)
600	5.0857(5	5.4418(5)	6.3742(3)	70.823(3)	86.995(5)	68.343(6)	154.38(2)
625	5.0879(5)	5.4432(4	6.3755(3)	70.831(3)	87.015(5)	68.338(6)	154.52(2)
650	5.0897(5)	5.4436(5)	6.3763(3)	70.839(3)	87.041(5)	68.338(6)	154.60(2)
675	5.0912(5)	5.4444(5)	6.3772(4)	70.847(3)	87.056(5)	68.334(6)	154.70(2)
700	5.0934(5)	5.4459(5)	6.3786(3)	70.855(3)	87.079(5)	68.331(6)	154.84(2)
725	5.0949(5	5.4467(4)	6.3797(3)	70.861(3)	87.095(5)	68.327(6)	154.93(2)
750	5.0964(5)	5.4474(5)	6.3808(3)	70.870(3)	87.116(5)	68.328(6)	155.03(2)
775	5.0979(5	5.4483(5	6.3818(3	70.875(3)	87.127(5)	68.320(6)	155.12(2)
800	5.0996(5)	5.0996(5)	6.3830(3)	70.883(3)	87.147(5)	68.320(6)	155.23(2)
825	5.1014(5)	5.4503(5)	6.3845(3)	70.893(3)	87.167(5)	68.317(6)	155.35(2)
850	5.1028(5)	5.4511(5)	6.3854(3)	70.904(3)	87.185(5	68.310(6)	155.44(2)
875	5.1040(5)	5.4516(5)	6.3864(3)	70.916(3)	87.205(6)	68.312(6)	155.52(2)
900	5.1064(7)	5.4527(6)	6.3879(4)	70.922(4)	87.215(7)	68.297(8)	155.65(3)