

УДК 548.3

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета

РАЗВИТИЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ НОВЫХ ФУМАРОЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ, ОТКРЫТЫХ В 2014–2024 ГГ., И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

© 2025 г. О. И. Сийдра^{1,2,*}, Е. В. Назарчук¹, А. С. Борисов³, В. А. Гинга⁴, Д. О. Некрасова¹

¹Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

³Институт наук о Земле, Кильский университет, Киль, Германия

⁴Институт физики твердого тела, Университет Лейпцига, Лейпциг, Германия

*E-mail: o.siidra@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2024 г.

После доработки 07.12.2024 г.

Принята к публикации 25.12.2024 г.

Приведены результаты исследования новых безводных минералов, открытых авторским коллективом на fumarолах вулкана Толбачик (Камчатка) в последнее десятилетие. Рассмотрены условия синтеза аналогов fumarольных минералов и особенности их кристаллохимии. Основное внимание уделено минералам, содержащим сульфатный или ванадатный анион, открытие которых дало начало большим семействам неорганических соединений и материалов с богатой и интересной кристаллохимией. Отдельный раздел посвящен прогрессу в области терморентгенографии эксгалационных минералов. Описаны несколько необычных топотактических переходов кристалл-в-кристалл, впервые обнаруженных в монокристаллах вергасоваита и алеутита.

DOI: 10.31857/S0023476125020022, EDN: BZGKTD

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристаллохимические особенности новых fumarольных минералов, открытых авторским коллективом в 2014–2024 гг.

1.1. Сульфаты

1.1.1. Корякит

1.1.2. Германнит

1.1.3. Белоусовит и синтез структурных аналогов

1.1.4. Ительменит и развитие кристаллохимии ительменитового семейства

1.1.5. Саранчинаит и развитие кристаллохимии саранчинаитового семейства

1.1.6. Пунинит и развитие кристаллохимии пунинитового семейства

1.1.7. Гликинит

1.1.8. Рубидиевые аналоги хлоротионита и пийпита и Cs–Co-аналог лангбейнита

1.2. Ванадаты

1.2.1. Алеутит

1.2.2. Докучаевит

1.2.3. Синтетический аналог ярошевскита

1.2.4. Синтетический аналог алеутита

1.2.5. Синтетические аналоги аверьевита с внутриканальными комплексами CuCl и CuBr

1.2.6. Синтетический ванадатный аналог копарсита и его новый моноклинный полиморф

1.2.7. Общие структурные закономерности, выявленные в изученных оксованадат-хлоридах меди

2. Новые данные высокотемпературной рентгенографии эксгалационных минералов и их синтетических аналогов

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Фумаролы вулкана Толбачик на Камчатке являются уникальным минералогическим объектом. Сегодня здесь открыто более 150 новых минеральных видов – рекордное количество среди всех геологических объектов на Земле. Толбачик относится к вулканам Ключевской группы. Последние извержения на Толбачике произошли в 1975–1976 гг. (Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ)) [1, 2] и в 2012–2013 гг. (Толбачинское

трещинное извержение (**ТТИ-50**) [3]. Результатом первого извержения (**БТТИ**) стало образование серии шлаковых конусов. Конусы с наиболее богатой фумарольной минерализацией относятся к Северному прорыву БТТИ (рис. 1). В результате ТТИ-50 в 2012–2013 гг. также образовался ряд конусов, включая конус Набоко, ставший источником ряда новых минеральных видов, описанных авторами. Мировая минералогическая слава к фумаролам Второго и Первого шлаковых конусов БТТИ пришла в результате многолетнего исследования, проводившегося начиная с конца 70-х гг. прошлого столетия профессором кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского университета (СПбГУ) и затем ее заведующим С.К. Филатовым вместе с ведущим научным сотрудником Института вулканологии и сейсмологии ДВО АН СССР/РАН Л.П. Вергасовой [4, 5]. Систематическая кристаллохимия

эксталяционных минералов и родственных соединений разработана доцентом химического факультета Г.Л. Старовой и заведующим кафедрой кристаллографии, академиком РАН С.В. Кривовичевым (например, [6]). Значительно позднее минералогией шлаковых конусов интенсивно занялся профессор кафедры минералогии МГУ, член-корреспондент РАН И.В. Пеков (например, [7]), что привело, в частности, к большому числу открытий новых минералов.

О.И. Сийдра впервые принял участие в экспедиции на вулкан Толбачик летом 2014 г. Через год состоялась первая небольшая самостоятельная экспедиция О.И. Сийдры, Е.В. Назарчука, Е.А. Лукиной и Р.А. Каюкова. Далее состав таких экспедиций расширился, было привлечено большое количество студентов и аспирантов кафедры кристаллографии СПбГУ. Экспедиции проходили

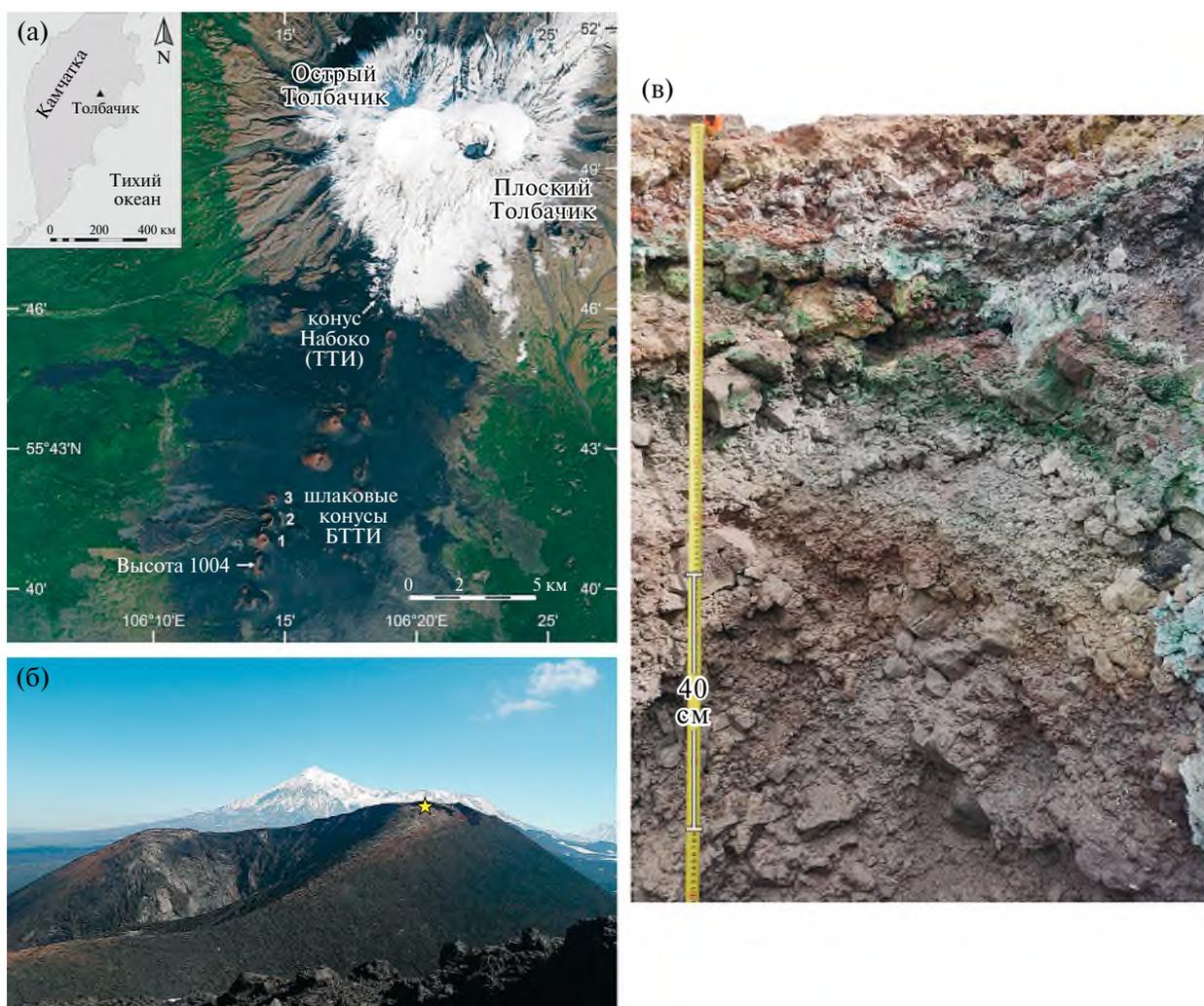


Рис. 1. Спутниковый снимок вулкана Толбачик и Толбачинского дола, цифрами обозначены шлаковые конусы Северного прорыва БТТИ и конуса Набоко ТТИ, откуда происходят описываемые минералы (а). Фотография Второго шлакового конуса и фумарольного поля с активными фумаролами Ядовитая и Арсенатная (обозначены звездочкой) (б). Разрез фумаролы Ядовитая по данным [10] (в).

ежегодно, а в некоторые годы было по несколько выездов на fumaroles. Кандидатские диссертации А.С. Борисова, В.А. Гинга, Д.О. Некрасовой базировались на каменном материале, отобранном в этих экспедициях, и были недавно успешно защищены. Минералогии fumarol и уникальным, сильно окислительным, условиям минералообразования посвящен целый ряд работ (например, [8–10]). Для более детального ознакомления с минералогией и геохимией fumarol читатели могут обратиться ко всем перечисленным выше источникам.

Систематические работы по изучению высокотемпературной рентгенографии эксгалиционных минералов из fumarol вулкана Толбачик, а также моделирование процессов минералообразования методом химического транспорта более 40 лет назад были начаты профессором кафедры кристаллографии СПбГУ С.К. Филатовым [11]. Применение метода порошковой терморентгенографии позволило установить пределы термической устойчивости десятков минералов, выявить температуры и последовательность фазовых переходов, а также изучить особенности их теплового расширения [12]. В работах С.К. Филатова и его учеников установлено, что большинство изученных эксгалиционных минералов неустойчиво в процессе нагревания, и в интервале температур 300–650°C они разлагаются с образованием тенорита CuO [4, 5]. При интерпретации анизотропии теплового расширения показано влияние сдвиговых и шарнирных деформаций [13]. Основные постулаты кристаллохимии соединений с анионоцентрированными тетраэдрами также разработаны в значительной степени

на основе большого массива полученных данных порошковой терморентгенографии fumarольных минералов (например, [14]).

Следующий этап в развитии метода терморентгенографии на кафедре кристаллографии СПбГУ связан с модернизацией приборной базы в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” и появившейся возможностью проводить эксперименты в более широком интервале температур от –173 до 1200°C. Несколько лет назад приобретение университетом современных монокристалльных дифрактометров Rigaku Synergy-S позволило выполнять не только порошковые, но и монокристалльные высокотемпературные исследования. Несколько интересных первых результатов такого высокотемпературного монокристалльного исследования fumarольных минералов приведены ниже.

Мотивацией к активным работам по синтезу аналогов fumarольных минералов, открытых на шлаковых конусах Толбачика (рис. 2), является чрезвычайно богатое разнообразие новых структурных типов, не имеющих аналогов не только среди минералов, но и среди неорганических соединений в целом. В большинстве fumarольных минералов основными компонентами (помимо анионных группировок) являются переходные металлы (в основном Cu²⁺), а также катионы щелочных металлов. Квантовые эффекты проявляются наиболее ярко в системах с низким значением спина, поэтому особое внимание уделяют соединениям двухвалентной меди (спин 1/2), где магнитоактивные ионы меди формируют подструктуры пониженной

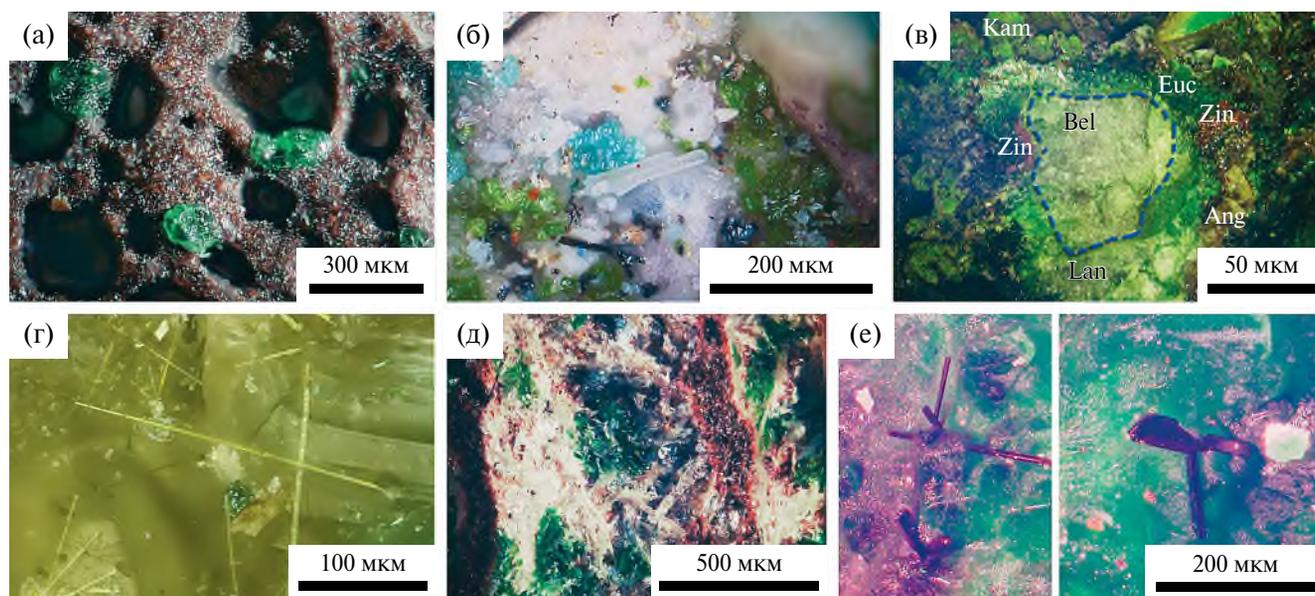


Рис. 2. Фотографии некоторых высокотемпературных fumarольных минералов, открытых авторским коллективом: пунинит $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (а), гликинит $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (б), белусовит $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ (в), паульгротит $\text{Cu}_9\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4\text{Cl}$ (г), корякит $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$ (д) и докучаевит $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ (е). Все фотографии сделаны авторами.

размерности с преобладающей магнитной фрустрацией между обменными взаимодействиями [15]. Минералы двухвалентной меди Cu^{2+} с дополнительными оксоанионами (например, [16–18]) являются значимой платформой для рассмотрения при низких температурах таких физических квантовых эффектов, как спин-поляризованный транспорт, магнитная фрустрация, спиновая жидкость, спин-кантинг [19]. Анионоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ представляют собой простейший фрустрированный комплекс, содержащий четыре спиновых треугольника. В целом ряде эксгалационных минералов оксоослей меди (аверьевите, камчатките, алюмоключевските, пийпите, ильинските и других минералах) магнитоактивные ионы формируют комплексы пониженной размерности. В некоторых из этих низкоразмерных систем основным состоянием материи является спиновая жидкость, а свойства этого состояния и его элементарных возбуждений близки к свойствам электронной жидкости в сверхпроводниках. Именно аспекты квантового низкоразмерного магнетизма в поведении материалов лежат в основе их использования в наиболее передовых технологиях, таких как квантовые компьютеры. Не менее важно понимать механизмы термического расширения и границы устойчивости фаз таких перспективных функциональных материалов. Интересны и перспективны аналоги фумарольных сульфатных минералов с щелочными катионами в плане изучения проводимости (например, [20, 21]).

Основные методы синтеза, использованные для получения разнообразных синтетических соединений, родственных фумарольным минералам, показаны на схеме (рис. 3). При выполнении экспериментальных работ по синтезу неизменно учитывают температурные условия образования минералов в природных условиях, что существенно сокращает

количество экспериментов и обеспечивает более быстрое получение желаемого материала, изоструктурного тому или иному минералу.

В обзоре приведены данные о кристаллохимии только минералов [22–47] (табл. 1), отобранных при полевых работах непосредственно авторским коллективом на протяжении последних 10 лет, а также синтетических аналогов, полученных в лаборатории кафедры. Помимо этого, впервые получен ряд соединений, родственных фумарольным минералам, описанным в предыдущие десятилетия [47–56] (табл. 2). В настоящей работе хотели подчеркнуть полноту выполненного спектра исследований описываемых минералов, начиная от непосредственного отбора каменного материала на фумаролах (например, [10]) до получения чистых синтетических аналогов, изучения их свойств (проводимости, магнетизма и других) (например, [53]) и рассмотрения в качестве потенциальных материалов и приложений в материаловедении. Показано развитие фумарольной тематики только одним из нескольких коллективов кафедры кристаллографии СПбГУ, занимающихся кристаллохимией эксгалационных минералов – направлением, заложенного на кафедре более 40 лет назад Л.П. Вергасовой и С.К. Филатовым и затем развитого С.В. Кривовичевым. В последние годы исследованием новых минералов и синтетических аналогов фумарольных минералов активно занялись молодые сотрудники кафедры А.П. Шаблинский и И.В. Корняков. Минералы, описанные с участием некоторых авторов настоящего обзора на материале, отобранном коллегами на фумаролах Толбачика (например, мархининит $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$ [57]), детально не рассмотрены. На фумаролах шлаковых конусов встречается большое число продуктов уникальной вторичной минерализации (продукты гидратации эксгалационных минералов). Такие минералы также остаются за скобками настоящей работы.



Рис. 3. Две стратегии синтеза аналогов фумарольных минералов (при синтезе моделируют температурные режимы образования минералов в фумаролах): метод химического газового транспорта наиболее продуктивен для получения кристаллов синтетических аналогов фумарольных минералов и изучения кристаллохимических особенностей, твердофазный синтез используется для получения объемных поликристаллических образцов и изучения свойств.

Таблица 1. Новые безводные минералы, открытые авторским коллективом в фуларолах Ядовитая и Арсенатная (Второй шлаковый конус БГИ) и фулароле Саранчайная (конус Набоко ГТИ) в 2014–2022 гг., и синтетические материалы, полученные на их основе

Минерал	Эмпирическая формула/ идеализированная формула	Литература	Новый структурный тип	Синтетический аналог/развитие структурного семейства	Пр. гр.	a, Å; α, град	b, Å; β, град с. Å; γ, град	V, Å ³	R ₁	Литература
Сульфаты щелочных и переходных металлов без дополнительных атомов кислорода										
Корякит	Na _{1,03} K _{0,93} (Mg _{1,89} Cu _{0,07} Ca _{0,04} Zn _{0,03}) _{22,03} (Al _{1,68} Fe _{0,20} Zn _{1,94} (S _{6,02} Si _{0,02}) _{26,04} O ₂₄ / NaKMg ₂ Al ₂ (SO ₄) ₆	[22]	+	–						
Германянит	Cu _{1,00} (Zn _{0,43} Cu _{0,31} Mg _{0,25}) _{20,99} S _{2,00} O ₈ / CuZn(SO ₄) ₂	[23]	+	–						
Майзланит	K _{1,99} Na _{1,98} Zn _{0,84} Ca _{0,77} Cu _{0,33} Mg _{0,16} (S _{3,94} Al _{0,06} Si _{0,01})O ₁₆ / K ₂ Na(ZnNa)Ca(SO ₄) ₄	[24]	+	–						
Белуосовит	K _{0,97} Rb _{0,01} Zn _{1,00} S _{1,01} O _{4,03} Cl _{0,97} / KZn(SO ₄)Cl	[25]	–	KZn(SO ₄)Cl KZn(SO ₄)Br RbZn(SO ₄)Cl RbZn(SO ₄)Br RbZn(SO ₄)I CsZn(SO ₄)Cl CsZn(SO ₄)Br CsZn(SO ₄)I TlZn(SO ₄)Cl TlZn(SO ₄)Br (NH ₄)Zn(SO ₄)Cl (NH ₄)Zn(SO ₄)Br	P2 ₁ /c	6.9324(16) 7.0420(5) 7.2692(5) 7.3573(1) 7.5036(10) 7.6854(5) 7.7892(7) 9.449(3) 7.341(2) 7.3746(12) 7.2019(3) 7.3255(2)	9.606(2); 96.524(5) 9.7207(7); 98.201(2) 9.6261(7); 95.524(2) 9.7091(2); 97.820(1) 9.8981(13); 99.175(4) 9.6794(7); 95.303(1) 9.791(1); 97.290(2) 8.311(2); 96.982(13) 9.622(3); 94.012(10) 9.7060(16); 96.370(6) 9.5479(4); 95.107(4) 9.6732(3); 97.505(3)	544.0(2) 570.71(7) 579.33(7) 606.86(2) 645.34(15) 625.85(8) 660.82(11) 732.2(4) 575.2(3) 596.19(16) 563.08(4) 597.43(3)	0.028 0.025 0.026 0.017 0.033 0.027 0.025 0.036 0.045 0.031 0.041 0.026	[26]

Продолжение таблицы 1.

Минерал	Эмпирическая формула/ идеализированная формула	Литература	Новый структурный тип	Синтетический аналог/развитие структурного семейства	Пр. гр.	$a, \text{Å}; \alpha,$ град	$b, \text{Å}; \beta,$ град	$c, \text{Å}; \gamma,$ град	$V, \text{Å}^3$	R_1	Литература
Игельменит	$(\text{Na}_{3,93}\text{K}_{0,05})_{\Sigma 3,98}\text{Mg}_{3,12}$ $(\text{Cu}_{2,19}\text{Zn}_{0,78}\text{S}_{22,97}\text{S}_{7,97}\text{O}_{32} /$ $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$	[27]	+	$\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ $\text{Na}_2\text{CuZn}_2(\text{SO}_4)_4$ $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ $\text{Rb}_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_4$ $\text{Rb}_2\text{Ni}_3(\text{SO}_4)_4$ $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_4$ $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SO}_4)_4$ $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$	$Pbca$ $Pbca$ $C2/c$ $P2_1/c$ $P2_1/c$ $P2_1/c$ $P2_1/c$ $P2_1/c$	9.531(7) 9.458(5) 13.6088(5) 9.3678(4) 9.2661(15) 9.0576(8) 5.399(2) 16.9563(11)	8.745(6) 8.811(4) 11.9627(5); 112.4500(10) 8.6386(3); 119.1660(10) 8.5703(13); 119.009(3) 9.9193(7) 18.340(7); 104.581(8) 9.3921(6); 95.066(2)	28.71(2) 28.850(15) 17.0791(7) 662.57(6) 644.95(18) 1425.1(2) 727.9(5) 1487.96 (18)	0.036 0.053 0.023 0.037 0.032 0.033 0.041 0.026	[28] [29] [30] [26] [32] [33] [29] [34] [35]	
Саранчиннит	$(\text{Na}_{1,81}\text{K}_{0,14}\text{Ca}_{0,01})_{\Sigma 1,96}$ $(\text{Cu}_{0,95}\text{Zn}_{0,03})_{\Sigma 0,98}\text{S}_{2,01}\text{O}_8 /$ $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	[31]	+	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ $\text{K}(\text{Na},\text{K})$ $\text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4$ $\text{NaKCu}(\text{SO}_4)_2$ $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ $\text{RbCu}(\text{SO}_4)_2$ $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	$P2_1$ (α -тип) $P2_1/c$ (β -тип) $C2/c$ (γ -тип) $P6_3$ (δ -тип) $P2_1/n$ (ϵ -тип)	8.9711(3) 107.155(1) 12.5085(9) 107.775(2) 15.9721(10) 16.034(3) 16.1865(14) 9.2521(4) 9.685(3)	15.5482(5); 107.155(1) 9.3166(7); 107.775(2) 9.4576(6); 93.6350(10) 9.560(2); 92.792(6) 10.0026(9); 92.149(2) 10.9671(5) 7.920(3); 91.416(8)	10.1421(3) 12.7894(10) 9.0679(6) 9.170(2) 9.3923(8) 9.9612(4) 12.141(4)	1351.73(7) 1419.28(19) 1367.02(15) 1403.9(5) 1519.6(2) 909.28(7) 931.0(5)	0.020 0.030 0.029 0.019 0.025 0.019 0.042	[32] [33] [29] [34] [35]
Сульфаты щелочных и переходных металлов с дополнительными атомами кислорода											
Пунинит	$(\text{Na}_{1,76}\text{K}_{0,08}\text{S}_{1,84})(\text{Cu}_{2,97}\text{Zn}_{0,04})$ $\text{S}_{3,01}(\text{SO}_4)_{3,02}\text{O}_{0,92} / \text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$	[36]	–	$\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ $[\text{Cu}_{0,07}\text{O}_{0,07}]$ $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ $[\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{0,2}]$	$C2/c$ $C2/c$ $C2/c$ $C2/c$ $P2_1/a$ $P\bar{1}$ $P\bar{1}$	17.3097(9) 18.575(11) 19.117(12) 19.820(3) 20.874(5) 11.5124(4); 113.0360(10) 11.5035(3); 112.980(2)	9.3982(5); 111.9360(10) 9.399(4); 113.97(6) 9.535(6); 110.68(3) 9.5757(12); 110.193(7) 19.406(4); 109.577(12) 15.2629(5); 90.5710(10) 15.2495(3); 90.635(2)	14.3982(7) 14.370(10) 14.235(9) 14.1374(15) 14.042(3) 17.0735(6); 101.9450(10) 17.0571(3); 101.944(2)	0.030 0.060 0.050 0.040 0.060 0.052 0.070	[37] [38] [39]	

Окончание таблицы 1.

Минерал	Эмпирическая формула/идеализированная формула	Литература	Новый структурный тип	Синтетический аналог/развитие структурного семейства	Пр. гр.	a, Å; α, град	b, Å; β, град	c, Å; γ, град	V, Å ³	R _i	Литература
Гликинит	Zn _{2,07} Cu _{0,97} S _{1,98} O ₉ / Zn ₃ O(SO ₄) ₂	[40]	–	(Zn,Cu) ₃ O(SO ₄) ₂ Cu ₆ O ₂ (MoO ₄) ₃ (SO ₄)	P2/m P2 ₁ /m	7.3156(6) 7.5208(4)	6.6004(5); 117.424(5) 93.471(5)	7.8941(7) 14.0019(7)	338.34(5) 721.09(6)	0.054 0.050	[28] [41]
Ванадаты щелочных и переходных металлов с дополнительными атомами кислорода											
Алеутит	(Cu _{1,94} Zn _{0,05} Ca _{0,01}) _{55,00} O _{2,11} [(As _{0,54} V _{0,42} Mo _{0,02} Fe _{0,02} Zr _{1,00} O _{23,93}) ₂ · (Cu _{0,46} K _{0,05} Pb _{0,02} Rb _{0,01} Cs _{0,01} Zn _{0,55} Cl _{1,07} / Cu ₅ O ₂ (AsO ₄)(VO ₄)](Cu _{0,5} □ _{0,5})Cl	[42]	+	Cu ₃ O ₂ (VO ₄) ₂ (KCl) _{0,5}	C2/m	18.180(3)	6.142(4); 91.246(3)	8.242(1)	920.2(3)	0.024	[43]
Докучаевит	(Cu _{1,72} Zn _{0,06} Fe _{0,02}) _{27,83} (V _{2,20} As _{0,61} Mo _{0,10} S _{0,06} P _{0,03} Si _{0,03}) Σ33.03 O _{13,96} Cl _{3,04} / Cu ₈ O ₂ (VO ₄) ₃ Cl ₃	[44]	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Фосфаты щелочных и переходных металлов с дополнительными атомами кислорода											
Антиповит	(Cu _{4,82} Zn _{0,03} Ca _{0,02}) _{24,87} (P _{1,06} As _{0,88} V _{0,05} S _{0,03} Si _{0,02} Zr _{2,05} O ₁₀ / Cu ₅ O ₂ (PO ₄) ₂	[45]	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Кардиг-марит	(Cu _{8,614} Zn _{0,175} Al _{0,053} Ca _{0,019} Fe _{0,157}) (P _{1,574} S _{1,814} As _{0,444} V _{0,109} Si _{0,059})O ₂₀ / Cu ₉ O ₄ (PO ₄) ₂ (SO ₄) ₂	[46]	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Мильковит	(Cu _{3,70} Zn _{0,07} Ca _{0,01} Ni _{0,01} Al _{0,01}) (P _{1,07} As _{0,82} V _{0,09} S _{0,07} Si _{0,03})O ₉ / Cu ₄ O(PO ₄)(AsO ₄)	[46]	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Паульгротит	(Cu _{1,66} Fe _{0,96} Al _{0,84} Zn _{0,07} Ni _{0,01} Mn _{0,02}) _{29,36} (P _{3,55} S _{0,14} V _{0,10} S _{0,10} As _{0,10} Zr _{2,0} O _{30,06} Cl _{0,72} / Cu ₉ Fe ³⁺ (PO ₄) ₄ O ₄ Cl	[47]	+	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2. Первые полученные синтетические аналоги ранее установленных минералов из фумарол вулкана Толбачик

Минерал	Идеализированная формула	Литература	Синтетический аналог/развитие структурного семейства	Пр. гр.	a, Å; α, град	b, Å; β, град	c, Å; γ, град	V, Å ³	R _i	Литература
Копарсит	Cu ₄ O ₂ [(As,V)O ₄ Cl]	[48]	α-Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl β-Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	Pbcm P2/n	5.458(6) 6.274(2)	11.183(1) 5.504(2); 90.389(3)	10.375(1) 9.181(3)	633.32(1) 317.07(1)	0.025 0.013	[49]
Вергасоваит	Cu ₃ O(MoO ₄)(SO ₄)	[50]	Cu ₃ O(MoO ₄)(SO ₄)	Pnma	7.4295(3)	6.8293(3)	13.5087(5)	685.41(5)	0.027	[51]
Ярошевскит	Cu ₉ O ₂ (VO ₄) ₄ Cl ₂	[52]	Cu ₉ O ₂ (VO ₄) ₄ Cl ₂	P1	6.472(4); 105.177(12)	8.343(6); 96.215(11)	9.206(7); 107.642(11)	447.6(5)	0.028	[53]
Хлоротионит	K ₂ Cu(SO ₄)Cl ₂	[54]	Rb ₂ Cu(SO ₄)Cl ₂	C2/c	7.4645(7)	16.0377(18); 116.327(6)	7.6580(8)	821.68(15)	0.019	[34]
Пийпит	K ₄ Cu ₄ O ₂ (SO ₄) ₄ (Na,Cu)Cl	[55]	Rb ₄ Cu ₄ O ₂ (SO ₄) ₄ (Cu ⁺ Rb _{0,17} Cl)	I4	14.171(14)	–	4.991(5)	1002(2)	0.042	[34]
Лантбейнит	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	[56]	Cs ₂ Co ₂ (SO ₄) ₃	P2 ₁ -2 ₁ -1	4.8810(7)	14.920(2)	17.164(3)	1249.9(3)	0.049	[35]

1. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ ФУМАРОЛЬНЫХ
МИНЕРАЛОВ, ОТКРЫТЫХ АВТОРСКИМ
КОЛЛЕКТИВОМ В 2014–2024 гг.

1.1. Сульфаты

1.1.1. Корякит

Минерал корякит $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$, названный в честь одной из коренных народностей Камчатки – коряков, обнаружен среди безводных сульфатных ассоциаций в июне 2016 г. в фумароле Ядовитая [22]. Позднее путем микронзондового анализа большого числа образцов из этой фумаролы установлено, что корякит не является экзотическим минералом и широко распространен в медь-сульфатных зонах [10] с температурой газов $\sim 300^\circ\text{C}$. Корякит кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.1124(11)$, $c = 22.704(7)$ Å, $V = 1294.0(5)$ Å³. В структуре корякита октаэдрическая позиция $M1$ заселена исключительно трехвалентными катионами Al^{3+} и Fe^{3+} , а позиция $M2$ преимущественно занята катионами Mg^{2+} . Тетраэдры SO_4 объединяются вершинами с октаэдрами $M^{3+}1O_6$ и $M^{2+}2O_6$, образуя трехмерный гетерополиэдрический каркас $[M^{2+}_2M^{3+}_2(\text{SO}_4)_6]^{2-}$ с каналами, упорядоченно заселенными Na^+ и K^+ (рис. 4).

Структура корякита относится к новому структурному типу. Однако каркас $[M^{2+}_2M^{3+}_2(\text{SO}_4)_6]^{2-}$

топологически схож с каркасами в структурах безводного сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (минерал миллозевичит) [58] и безводного сульфата железа $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$ (минерал микасаит) [59]. Замена части трехвалентных катионов в исходном электронейтральном каркасе $[M^{3+}_2(\text{SO}_4)_3]^0$ двухвалентными приводит к отрицательному заряду и служит предпосылкой для вхождения щелочных катионов в каналы, которые в миллозевичите и микасаите пусты. Такой структурный механизм хорошо известен в кристаллохимии силикатов, когда, например, структура нефелина может быть получена из структуры β -тридимита посредством ряда замещений кремния на алюминий с последующим внедрением щелочных катионов [60]. Корякит структурно схож с $\text{NaMgFe}^{3+}(\text{SO}_4)_3$ [61], а также родственен большому семейству материалов NASICON, активно используемых для разработки и производства натрий-ионных аккумуляторов [62]. Среди семейства NASICON представители с составом корякита сегодня неизвестны, что представляет большой интерес в перспективе для синтеза и получения аналога для последующего изучения свойств.

1.1.2. Германянит

Новый сульфат меди и цинка германянит $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$, относящийся к новому структурному типу, был обнаружен при исследовании медь-сульфатных ассоциаций в Саранчинаитовой фумароле

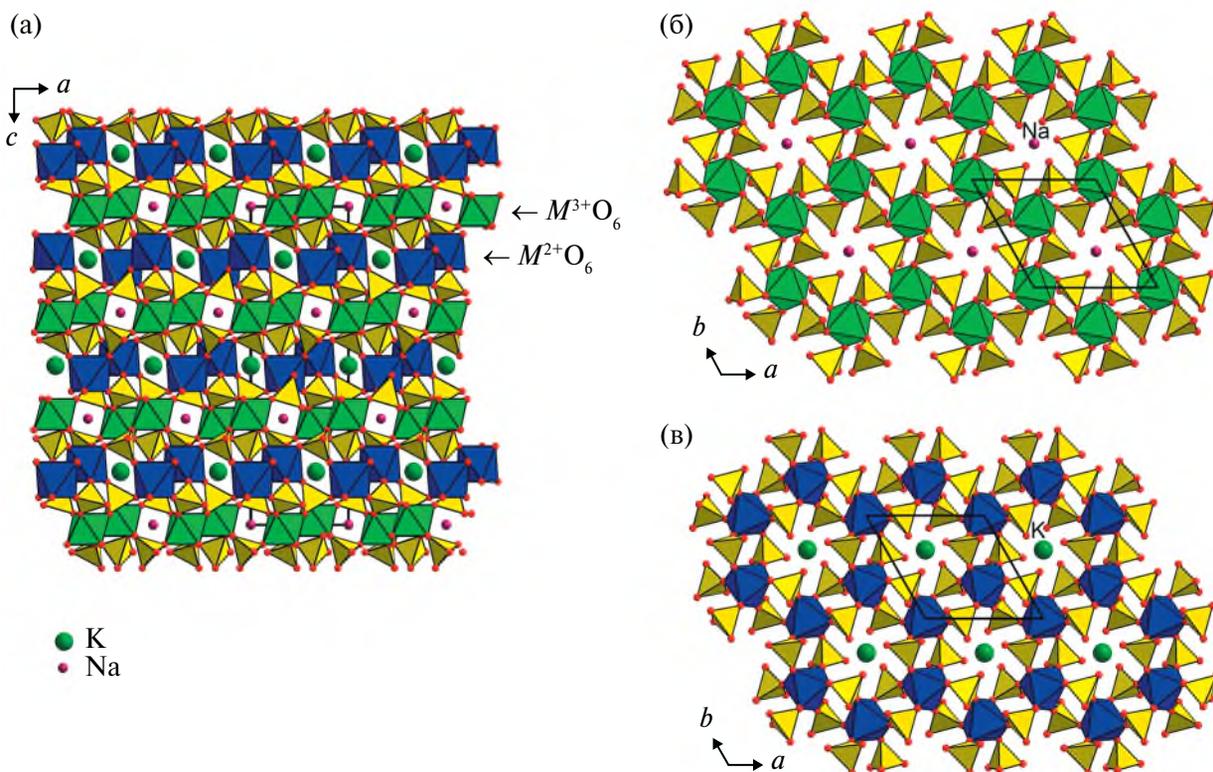


Рис. 4. Проекция структуры корякита на плоскость ac (а) [22]. Слои, слагающие каркас в структуре корякита (б, в). Сульфатные тетраэдры SO_4 здесь и далее обозначены желтым цветом.

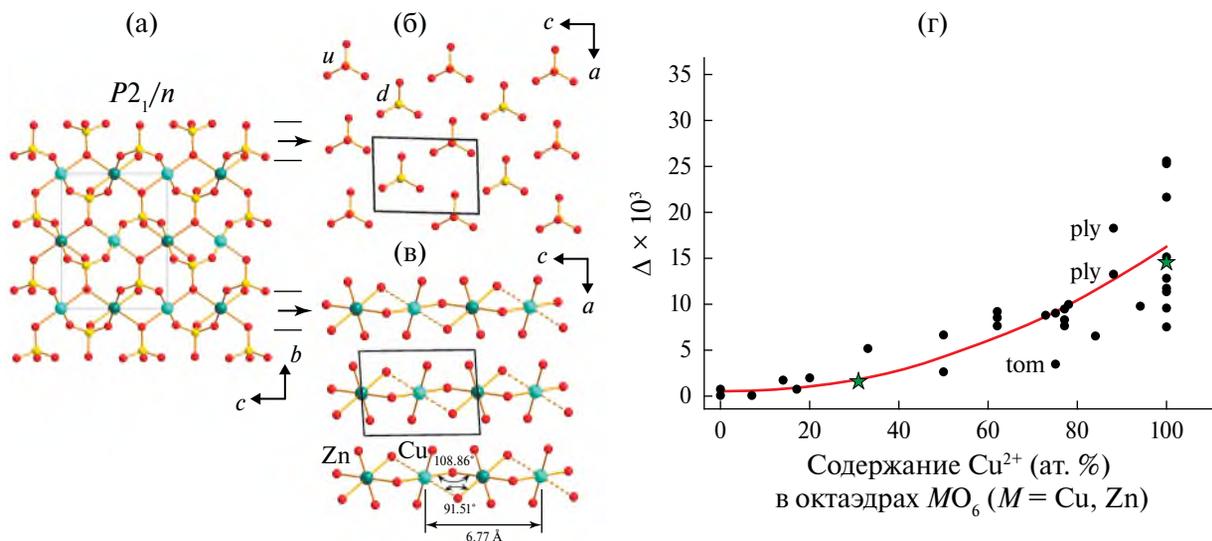


Рис. 5. Проекция структуры германянита вдоль оси *a* (а) [23]. Упаковка и ориентация (*u* – вверх (up); *d* – вниз (down)) сульфатных тетраэдров в структуре германянита (б). Цепочки из октаэдров CuO₄O₂ (длинные апикальные связи Cu—O_{ap} показаны штриховыми линиями) и октаэдров ZnO₆ (в). График, показывающий зависимость параметра $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$ от соотношения Cu : Zn в октаэдрической позиции в минералах оксосолей меди и цинка (г).

[23] конуса Набоко, ГТИ-50. Минерал назван в честь физика Германа Артура Яна (1907–1979), одного из двух первооткрывателей эффекта Яна–Теллера. Температура газа в месте отбора проб в июле 2014 г. составляла 600–620°C. Помимо описания кристаллической структуры германянита в [23] впервые уточнена структура халькокианита на природном образце из fumaroly Ядовитая. Предыдущие структурные исследования были выполнены на синтетических кристаллах (например, [63]).

Кристаллическая структура германянита (рис. 5) является моноклинным вариантом ромбического архетипа безводного CuSO₄ (минерал халькокианит). В структуре германянита ян–теллеровские октаэдры CuO₄O₂ [4+2], объединяясь по общим ребрам с октаэдрами ZnO₆, образуют цепочки, вытянутые вдоль оси *c* (рис. 5а). Тетраэдры SO₄ соединяют цепочки в трехмерный каркас (рис. 5б). Влияние эффекта Яна–Теллера на координацию катиона Cu²⁺ является причиной понижения симметрии от пр. гр. *Pnma* в случае халькокианита до *P2₁/n* в германянните. Синтетические аналоги германянита, как и изоструктурного ему дравертита CuMg(SO₄)₂ [64], сегодня не описаны. Изоструктурные германяниту соединения с частично замещенными цинком и медью могут быть интересны в качестве модельных систем для изучения феномена разбавленного магнетизма.

В рамках настоящей работы выполнен анализ влияния соотношения Cu : Zn на отклонение от правильной октаэдрической геометрии, так как деформация октаэдров CuO₄O₂ и ZnO₆ в структуре германянита различна. Параметр искажения Δ_{oct} , предложенный в [65], использован для 44 установленных октаэдрически координированных

позиций Cu и Zn в минералах, содержащих в составе оба металла одновременно. В расчет принимали все связи $M-O \leq 3 \text{ \AA}$ ($M = \text{Cu, Zn}$). Минералы со смешанно-лигандной координацией атомов Cu и Zn были исключены из рассмотрения. Рисунок 5г показывает, что степень искажения октаэдров, в которых преобладает медь, значительно отличается от степени искажения октаэдров с преобладанием цинка. Наибольшее значение $\Delta_{\text{oct}} = 35.5$ наблюдается для октаэдров, центрированных атомом Cu(1) в кристаллической структуре кецалькоатлита [66], которые характеризуются двумя очень длинными и слабыми связями Cu—O_{ap} = 2.83 Å каждая. Наименьшим параметром искажения, равным нулю, характеризуется октаэдр ZnO₆, содержащий исключительно цинк в сабелиите [67]. В германянните степень искажения октаэдров CuO₄O₂ $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3 = 14.71$, значительно меньшее значение $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3 = 2.07$ наблюдается для октаэдров ZnO₆ (рис. 5в). В халькокианите $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3 = 8.25$ для октаэдров CuO₆.

1.1.3. Белоусовит и синтез структурных аналогов

В 2018 г. коллективом описан новый сульфат-хлорид калия и цинка белоусовит KZn(SO₄)Cl [25], происходящий также из высокотемпературных ассоциаций fumaroly Ядовитая, Второй конус БТИ. Белоусовит назван в честь А.Б. Белоусова, ведущего научного сотрудника Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. В ходе последовавших за открытием этого минерала экспериментальных работ по синтезу [26] было показано, что белоусовит KZn(SO₄)Cl является архетипом для обширного морфотропного семейства изоструктурных синтетических соединений (табл. 1).

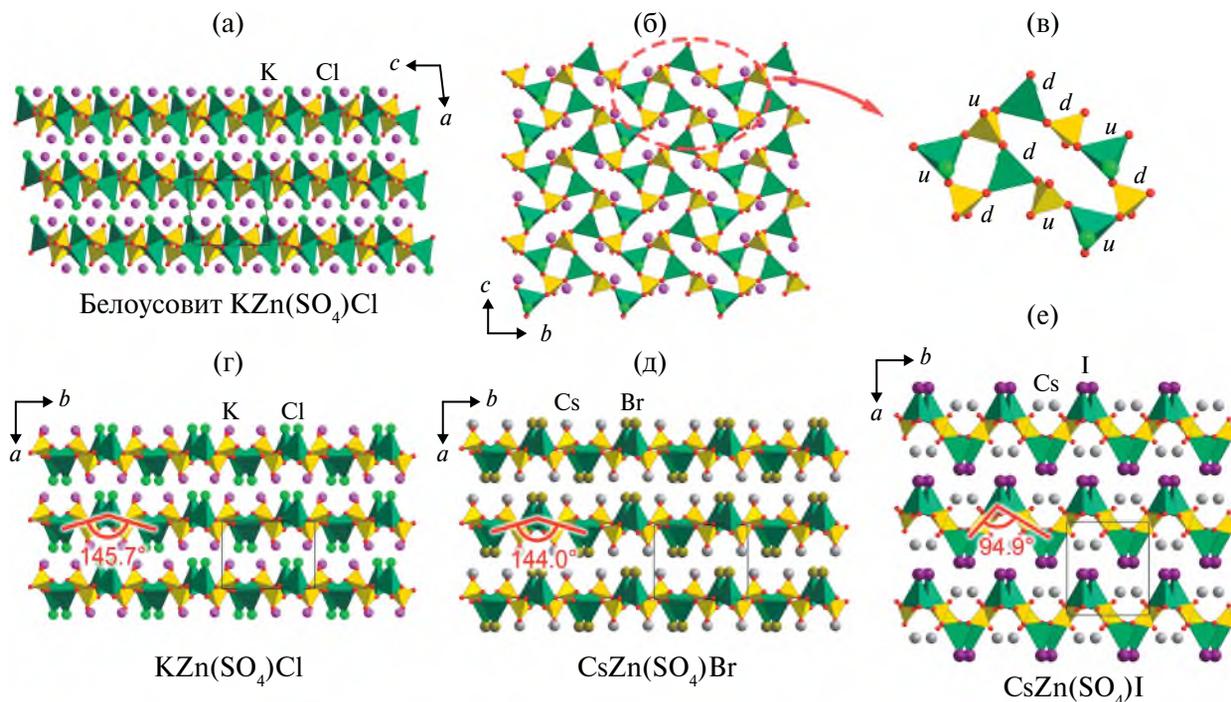


Рис. 6. Кристаллическая структура белоусовита (а), образованная слоями $Zn(SO_4)Cl$ апофиллитовой топологии (б) [25]. Слои, состоящие из восьми- и четырехчленных колец, включающих в себя разнонаправленные (u – вверх (up); d – вниз (down)) тетраэдры SO_4 и ZnO_3X (обозначены зеленым) (в). Увеличение угла гофрировки белоусовитового слоя (г–е) с ростом радиуса щелочного катиона (от К до Cs) и аниона галогена (от Cl до I) [26].

Формула этого семейства может быть записана в виде $A^+Zn(SO_4)X^-$, где $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ и NH_4^+ ; $X^- = Cl^-, Br^-$ и I^- . Все новые соединения кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$. В основе кристаллических структур белоусовита (рис. 6а) и структурно родственных ему соединений лежат слои, параллельные плоскости bc (рис. 6б). Слои $[ZnSO_4X]$ ($X = Cl, Br, I$) сложены сульфатными тетраэдрами и тетраэдрами ZnO_3X , соединенными общими вершинами, и могут быть представлены в виде четырехчленных и восьмичленных колец с чередующейся ориентацией тетраэдров ZnO_3X и SO_4 “вверх–вниз” (рис. 6в). Топология слоев $Zn(SO_4)X$ в семействе белоусовита очень схожа с топологией силикатных слоев в структурах минералов группы апофиллита [68] с той лишь разницей, что в случае апофиллита все силикатные тетраэдры четырехчленных колец имеют одинаковую ориентацию.

Структура соединения $CsZn(SO_4)I$, содержащего одновременно наибольшие по размеру одновалентный катион цезия и анион йода, характеризуется максимальной деформацией геометрии слоя $Zn(SO_4)X$. Как видно на рис. 6, слои в структуре существенно вытянуты вдоль оси a за счет удлинения мостиковых шарнирных связей $Zn-O-S$. Угол гофрировки ϕ изменяется от 144.0° в $CsZn(SO_4)Br$ до 94.9° в $CsZn(SO_4)I$ (рис. 6г–6е). Описанные деформации позволяют рассматривать структуру

$CsZn(SO_4)I$ в качестве отдельного, уникального представителя в морфотропной серии $A^+Zn(SO_4)X^-$.

1.1.4. Ительменит и развитие кристаллохимии ительменитового семейства

Еще одним прототипом нового обширного семейства синтетических соединений послужил ительменит $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$ [27], открытый в Саранчинитовой фумароле шлакового конуса Набоко извержения 2012–2013 гг. (ТТИ-50). Ительменит назван в честь коренной народности Камчатки – ительменов, когда-то населявших территорию вокруг вулкана Толбачик и других вулканов Ключевской группы. Международной минералогической ассоциацией ительменит был утвержден в 2015 г., а в дальнейшем были получены как синтетические аналоги самого ительменита, так и соединения, относящиеся к новым структурным типам и имеющие ительменитовую стехиометрию $A_2M_3(SO_4)_4$, где $A = K, Rb, Cs$; $M = Cu, Co, Ni, Cd$ (табл. 1).

Кристаллическая структура ительменита $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$ представляет собой каркас (рис. 7а) и содержит три независимые позиции двухвалентных катионов M^{2+} . В минерале первая позиция занята преимущественно Cu , а две другие – Mg . Два полученных синтетических ительменита [28] представляли собой две разновидности: с преобладанием магния в позициях $M2$ и $M3$; с преобладанием цинка в позициях $M2$ и $M3$. Структурная

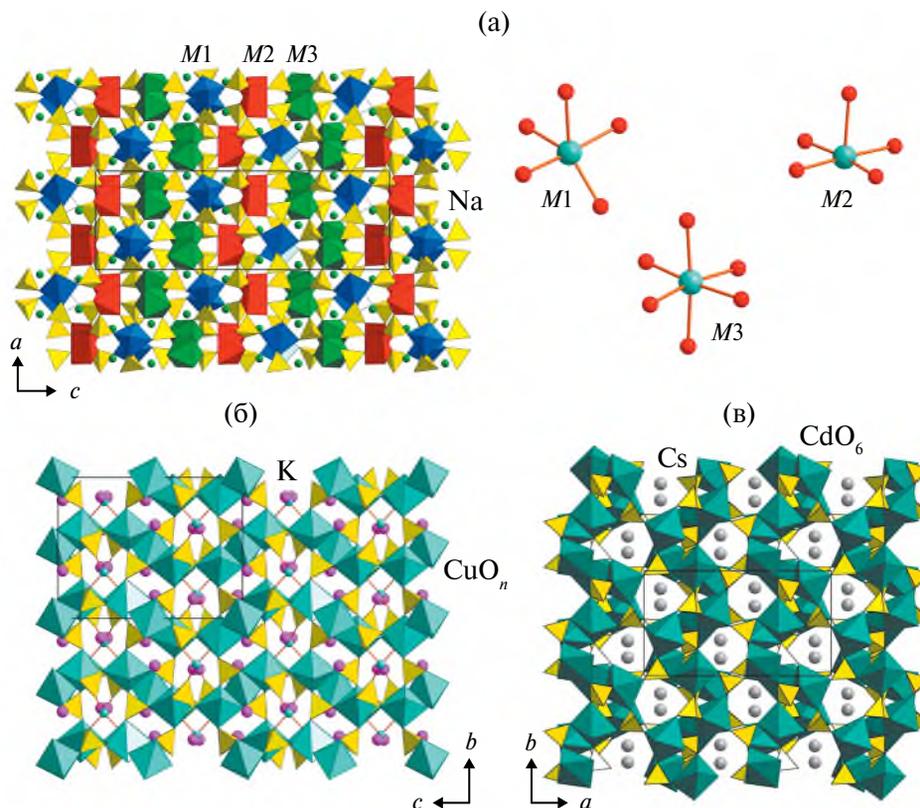


Рис. 7. Каркас кристаллической структуры ительменита $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ [27], состоящий из полиэдров MO_5 , MO_6 и сульфатных тетраэдров SO_4 (а). Примеры кристаллических структур новых соединений ительменитового семейства с общей формулой $\text{A}^+\text{M}_2\text{M}^{2+}_3(\text{SO}_4)_4$: $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ [29] (б), $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ [26] (в).

топология каркаса ительменита довольно простая, где каждый из полиэдров MO_5 и MO_6 объединяется по всем вершинам с сульфатными тетраэдрами, и образуется гетерополиэдрический каркас $[\text{A}^{2+}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$, в полостях которого располагаются катионы Na^+ .

При ительменитовой стехиометрии изначальных реагентов, заложенной в синтезе с целью получения новых аналогов минерала, первым “медным ительменитом”, т.е. содержащим исключительно катионы Cu^{2+} в позициях M , стал $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ [29], кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$). Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ содержит четыре независимых атома Cu с различным координационным окружением. В основе кристаллической структуры $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ также лежит каркас $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4]_2$ (рис. 7б), где каждый полиэдр CuO_n ($n = 4-6$) делит общие вершины с тетраэдрами SO_4 . Каждый тетраэдр SO_4 имеет три общих атома кислорода с Cu -центрированными полиэдрами и один – с калием. Катионы K^+ находятся в полостях каркаса $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$. Еще один моноклинный ительменит $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ [26] кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ (рис. 7в). Структура $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ представляет собой пористый каркас $[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$. Все катионы Cd^{2+} находятся

в характерном октаэдрическом координационном окружении атомами кислорода. Октаэдры объединяются через сульфатные тетраэдры, формируется каркас, в полостях которого располагаются атомы $\text{Cs}1$ и $\text{Cs}2$, чередующиеся вдоль оси a . Новое соединение $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_4$ (рис. 8а) кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $P2_12_12_1$) [30]. Из трех независимых атомов кобальта два ($\text{Co}1$ и $\text{Co}3$) имеют октаэдрическую координацию CoO_6 , а один ($\text{Co}2$) образует пятивершинник в виде квадратной пирамиды CoO_5 . Полиэдры CoO_5 и CoO_6 объединяются через общую вершину, формируя димеры $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]^{16-}$. Октаэдр CoO_6 остается изолированным. Сульфатные тетраэдры объединяют кобальтовые полиэдры в трехмерный каркас с полостями, в которых имеются две независимые позиции катионов Cs^+ . В структуре $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SO}_4)_4$, кристаллизующегося в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$), крупные катионы Cs^+ разрывают каркас на слои (рис. 8б).

Рубидиевые представители семейства $\text{Rb}_2\text{M}_3(\text{SO}_4)_4$, где $M = \text{Co}, \text{Ni}$, изоструктурны и кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$ [30]. Переходные металлы кобальт и никель также показывают октаэдрическую координацию, близкую к правильной. Октаэдры MO_6 соединены между собой через общие вершины

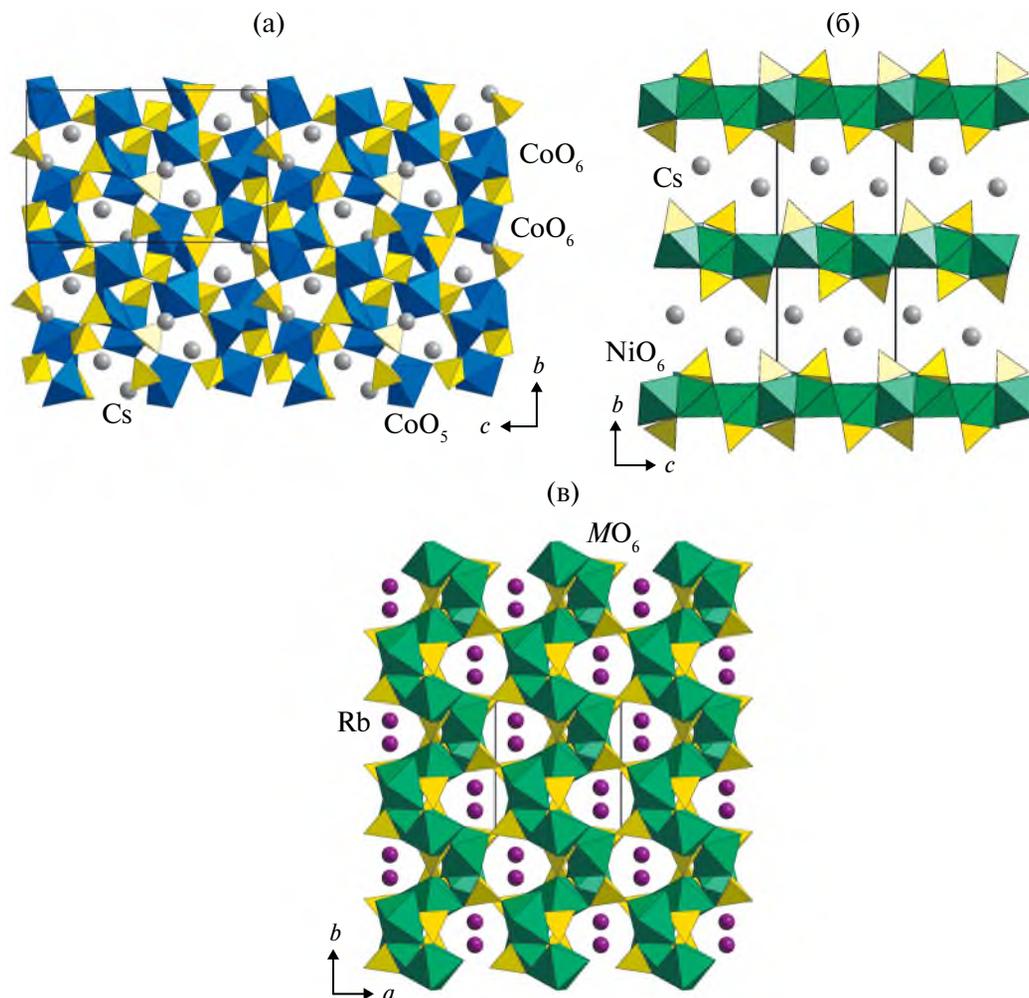


Рис. 8. Проекция кристаллических структур новых соединений ительменитового семейства [30]: $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_4$ (а), $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{SO}_4)_4$ (б), изоструктурных $\text{Rb}_2\text{M}_3(\text{SO}_4)_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) (в).

и образуют изолированные тримеры $[\text{M}_3\text{O}_{16}]^{26-}$. Сульфатные тетраэдры объединяют тримеры общими вершинами, формируя трехмерный каркас с каналами, заполненными катионами Rb^+ (рис. 8в).

1.1.5. Саранчинаит и развитие кристаллохимии саранчинаитового семейства

Новый fumarольный минерал саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [31] был открыт в той же высокотемпературной безводной сульфатной ассоциации, что и описанный выше ительменит, в fumarоле, названной Саранчинаитовой по обильным первым находкам данного минерала. Саранчинаит назван в честь профессора кафедры петрографии геологического факультета СПбГУ Г.М. Саранчиной (1911–2004), читавшей замечательные лекционные курсы по петрографии многим поколениям студентов-геологов, включая двух первых авторов этой статьи. Саранчинаит был утвержден комиссией по новым минералам в 2015 г. и также послужил прототипом нового семейства синтетических

безводных сульфатов (табл. 1). Описываемые ниже синтетические соединения имеют общую формулу $A^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и представляют собой яркий пример морфотропии – закономерного изменения топологии каркаса $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ при замещении (полном или частичном) позиций щелочного катиона с большим ионным радиусом.

Саранчинаит [31] и синтезированный позднее его прямой аналог [32] кристаллизуются в пр. гр. $P2_1$. Этот структурный тип обозначен как α -тип [34]. Топология каркаса $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_8]^{8-}$ (рис. 9а), образованного четырьмя независимыми атомами меди и восемью сульфатными тетраэдрами, новая среди неорганических синтетических соединений и минералов. Интересной структурной особенностью саранчинаита является формирование координационных полиэдров атомов меди с двумя дополнительными слабыми связями $\text{Cu}-\text{O}$ длиной $\sim 2.9\text{--}3.0 \text{ \AA}$ (рис. 9в). Было установлено, что после недельного нахождения на воздухе саранчинаит гидратируется и полностью переходит в кренкит

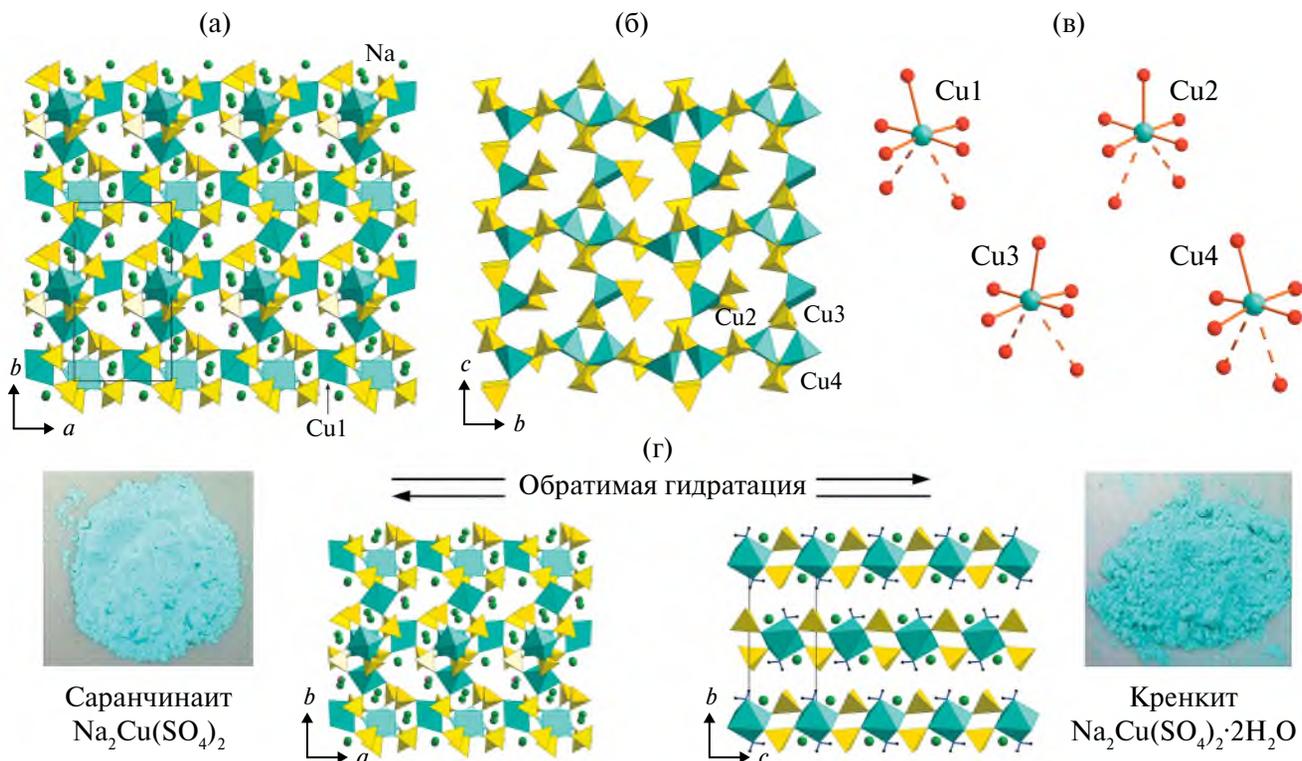
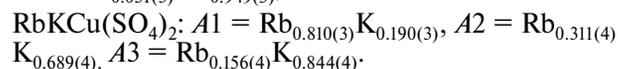
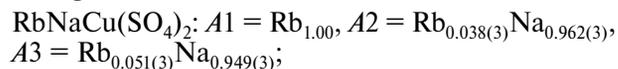


Рис. 9. Каркасная кристаллическая структура саррачинаита $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [31, 32] (а, б). Координационное окружение [4+1+(2)] четырех позиций меди (в). Гидратация на воздухе саррачинаита $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и трансформация в кренкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который при последующем нагреве переходит обратно в безводный $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [31] (г).

$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9г). Однако при последующем нагреве структура возвращается к исходной саррачинаитовой.

К β -типу в семействе саррачинаита относится каркасный сульфат $\text{K}(\text{Na}, \text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$, в структуре которого одна из четырех позиций щелочного катиона смешанная — заселена калием и натрием [33]. β -тип кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$. Кристаллическая структура содержит две независимые позиции атомов меди Cu1 и Cu2 в искаженной тетрагонально-пирамидальной координации CuO_5 . При рассмотрении более слабых связей (до 2.95 Å) оба полиэдра могут быть дополнены до CuO_7 в конфигурации [4+1+(2)] аналогично описанному выше случаю в саррачинаите. В этой структуре полиэдры меди соединяются как по вершинам, так и по ребрам с сульфатными тетраэдрами, образуя широкие ленты $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]_n$. Они соединяются друг с другом через общие атомы кислорода, формируя каркас (рис. 10а). Четыре “гостевые” внутрикаркасные позиции заняты (в зависимости от заселенности) только K^+ , смесью K^+ и Na^+ и только Na^+ , что хорошо согласуется с размером полостей. Подобное упорядочение между K^+ и Na^+ по двум катионным позициям описано далее в структуре $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$, а также в синтетическом аналоге эвхлорина $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ [37].

К третьему структурному типу (обозначаемому γ) в рассматриваемом семействе относятся три безводных сульфата $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ [29], $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ [34]. Эти соединения изоструктурны и кристаллизуются в пр. гр. $C2/c$. Отметим, что только в структуре $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ наблюдается полное упорядочение щелочных катионов по трем позициям, в то время как в Rb-содержащих соединениях позиции смешанные:



Один независимый атом Cu в этих структурах центрирует тетрагональную пирамиду CuO_5 и дополнен шестой относительно слабой связью Cu—O длиной от 2.567(3) (KNa) до 2.713(3) Å (RbK). Таким образом, окружение Cu^{2+} может быть описано как сильно искаженный октаэдр CuO_6 относящийся к типу [4+1+1]. Объединяясь с тетраэдрами SO_4 , октаэдры CuO_6 образуют пористый каркас $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]_n$ (рис. 10б). Он содержит каналы двух типов, различающиеся размером и параллельные оси c . В случае $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ более крупные каналы заняты атомами K, а мелкие — атомами Na2. В рубидиевых аналогах большие каналы заняты предпочтительно крупными катионами Rb^+ , тогда как меньшие заполнены в основном катионами Na^+ или K^+ .

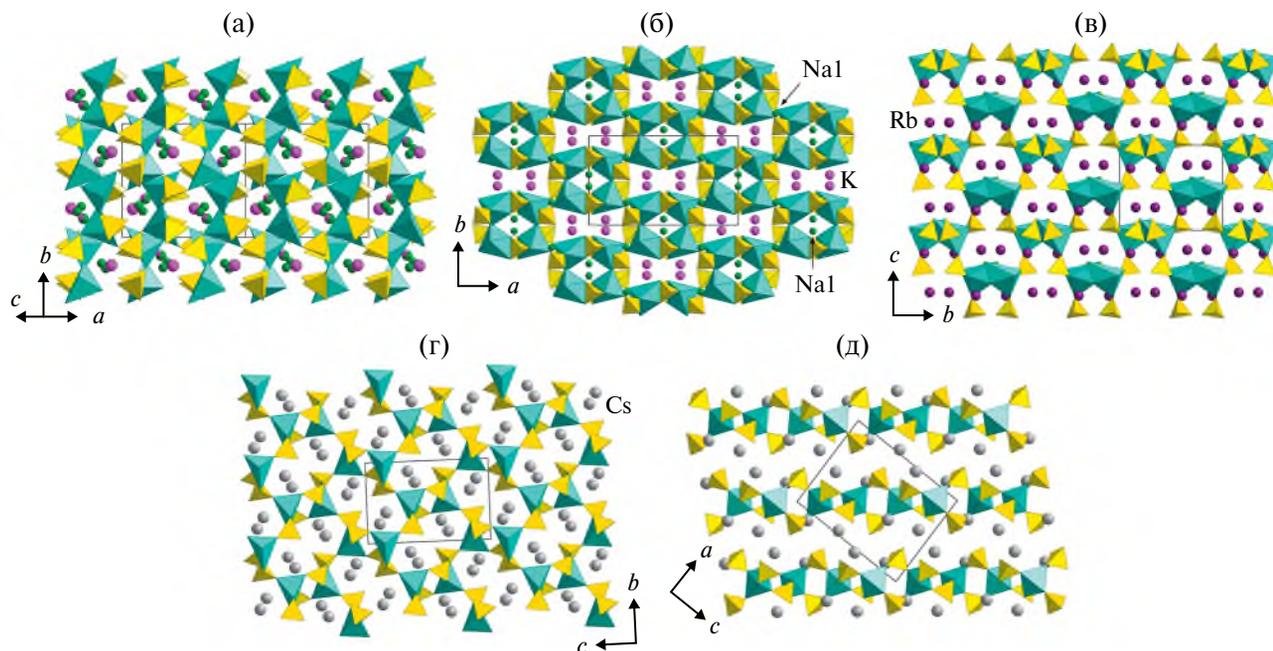


Рис. 10. Кристаллические структуры новых соединений саранчинаитового морфотропного ряда $A^+_2Cu(SO_4)_2$: проекции структур $K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$ [33] (а), $KNaCu(SO_4)_2$ [29] (б), $Rb_2Cu(SO_4)_2$ [34] (в), $Cs_2Cu(SO_4)_2$ [35] (г). Полиэдры CuO_n показаны голубым цветом, а сульфатные тетраэдры – желтым. Сферами показаны катионы щелочных металлов.

Безводный сульфат $Rb_2Cu(SO_4)_2$ [34] с полной заселенностью рубидием позиций щелочных катионов относится к типу δ со структурой, отличной от описанных выше смешанных соединений $Rb-Na$ и $Rb-K$. Тип δ кристаллизуется в пр. гр. $Pna2_1$. Координация Cu также представлена сильно искаженным октаэдром CuO_6 с конфигурацией $[4+1+1]$. Полиэдры CuO_6 имеют общие с сульфатными тетраэдрами грани и вершины и связываются в открытый каркас с трехмерной системой каналов, заселенных катионами Rb^+ . На проекции в плоскости bc (рис. 10в) хорошо видна ориентация всех сульфатных групп в одном направлении, вдоль оси 2_1 , что отражается в отсутствии центра инверсии. Топология каркаса $[Cu(SO_4)_2]^{2-}$ в структуре $Rb_2Cu(SO_4)_2$ относится также к новому структурному типу.

Цезиевый аналог саранчинаита $Cs_2Cu(SO_4)_2$ [35] (рис. 10г) принадлежит к пятому структурному типу ϵ (пр. гр. $P2_1/n$). Крупный катион цезия разрывает каркасную постройку, свойственную всем остальным представителям семейства. Такой характер перестройки структуры аналогичен наблюдаемой трансформации каркаса в слоистую постройку в $Cs_2Ni_3(SO_4)_4$ в ительменитовом семействе, описанном выше. Один независимый атом меди образует четыре очень прочные (2.0 \AA и менее) экваториальные связи с атомами кислорода, что приводит к образованию плоской координации CuO_4 . Она дополняется пятой, апикальной вершиной (длина связи $2.195(4) \text{ \AA}$), образуя пирамидальную координацию CuO_5 . Полиэдры CuO_5 связываются с сульфатными тетраэдрами и формируют пористые слои

$[Cu(SO_4)_2]^{2-}$ (рис. 10д). В межслоевом пространстве расположены катионы Cs^+ . Особенностью структуры $Cs_2Cu(SO_4)_2$ является объединение по общим ребрам полиэдров CuO_5 и тетраэдров SO_4 , такой характер сочленения выявлен впервые в кристаллохимии сульфатов [69].

1.1.6. Пунинит и развитие кристаллохимии пунинитового семейства

Описанные выше семейства включают в себя минералы и родственные им синтетические соединения, основу структуры которых составляют полиэдры, центрированные катионами металлов. Приведем первый пример морфотропного ряда в кристаллохимии анионоцентрированных соединений. Структурным прототипом этого семейства является серия моноклинных (пр. гр. $C2/c$) безводных сульфатов меди с общей формулой $A_2Cu_3O(SO_4)_3$, в числе которых и открытый авторами fumarol'ный сульфат пунинит $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$, а также известные ранее эвхлорин $NaKCu_3O(SO_4)_3$ и федотовит $K_2Cu_3O(SO_4)_3$. Новый минерал пунинит [36] был назван в честь профессора кафедры кристаллографии Ю.О. Пунина (1941–2014). В ходе экспериментальных работ по синтезу [38, 39] пунинитовый морфотропный ряд был дополнен (табл. 1) рубидиевым представителем $Rb_2Cu_3O(SO_4)_3[Cu_{0.07}O_{0.07}]$ (пр. гр. $C2/c$), а также цезиевыми “пунинитами”: моноклинным $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ (пр. гр. $P2/a$) и триклинными $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6$ (пр. гр. $P1$) и $Cs_4Cu_7O_3(SO_4)_6[Cu_{0.2}O_{0.2}]$ (пр. гр. $P1$).

Медь-оксидные подструктуры минералов и соединений пунинитового морфотропного ряда могут быть рассмотрены как производные от сплошного гипотетического слоя из тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, аналогичного тетрагональному слою в структуре глета PbO (рис. 11а). Комплексы из тетраэдров $[\text{OCu}_4]$ могут быть получены путем “вырезания” каждой второй цепочки из сплошного глетового слоя с последующим разворотом каждой из них на $\sim 45^\circ$ вокруг своей оси. Следующее за этим внедрение сульфатных тетраэдров в пространство между полученными цепочками завершает формирование гипотетического архетипа (рис. 11).

Структурами первого типа являются пунинит $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$, эвхлорин $\text{NaKCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ и федотовит $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (рис. 11б). Из оксоцентрированной цепочки можно удалить каждую вторую пару тетраэдров с образованием последовательно расположенных димеров $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$. В новом соединении $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3[\text{Cu}_{0.07}\text{O}_{0.07}]$ (рис. 11в) происходит частичное (s.o.f. = 0.07) (s.o.f. – site occupancy factor – заселенность позиции) заполнение атомами меди свободных позиций. Димеры

$[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ связываются в псевдоцепочки, объединяясь по граням со слабозаселенными оксоцентрированными комплексами. Расстояние между терминальными атомами меди в полностью заселенных димерах возрастает до 4.48 \AA , что можно рассматривать как “расталкивание” в сравнении с пунинитовым типом слоя. В моноклинном полиморфе $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ (пр. гр. $P2/a$) (рис. 11г) присутствуют два независимых комплекса $[\text{O}_6\text{Cu}_{14}]$, расстояние между которыми соизмеримо с димером $[\text{O}_2\text{Cu}_6]$. В его триклинном аналоге $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$) (рис. 11д) расстояния между комплексами составляют 4.38 \AA , а при переходе к разупорядоченному новому сульфату $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6[\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{0.2}]$ (рис. 11е) происходит расталкивание комплексов $[\text{O}_6\text{Cu}_{14}]$ (аналогичное рубидиевому) за счет слабозаселенных димеров до расстояния между терминальными атомами Cu 4.45 \AA .

1.1.7. Гликинит

Еще одним новым минералом, прототипом нескольких новых синтетических соединений, стал гликинит $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 12а), названный в честь

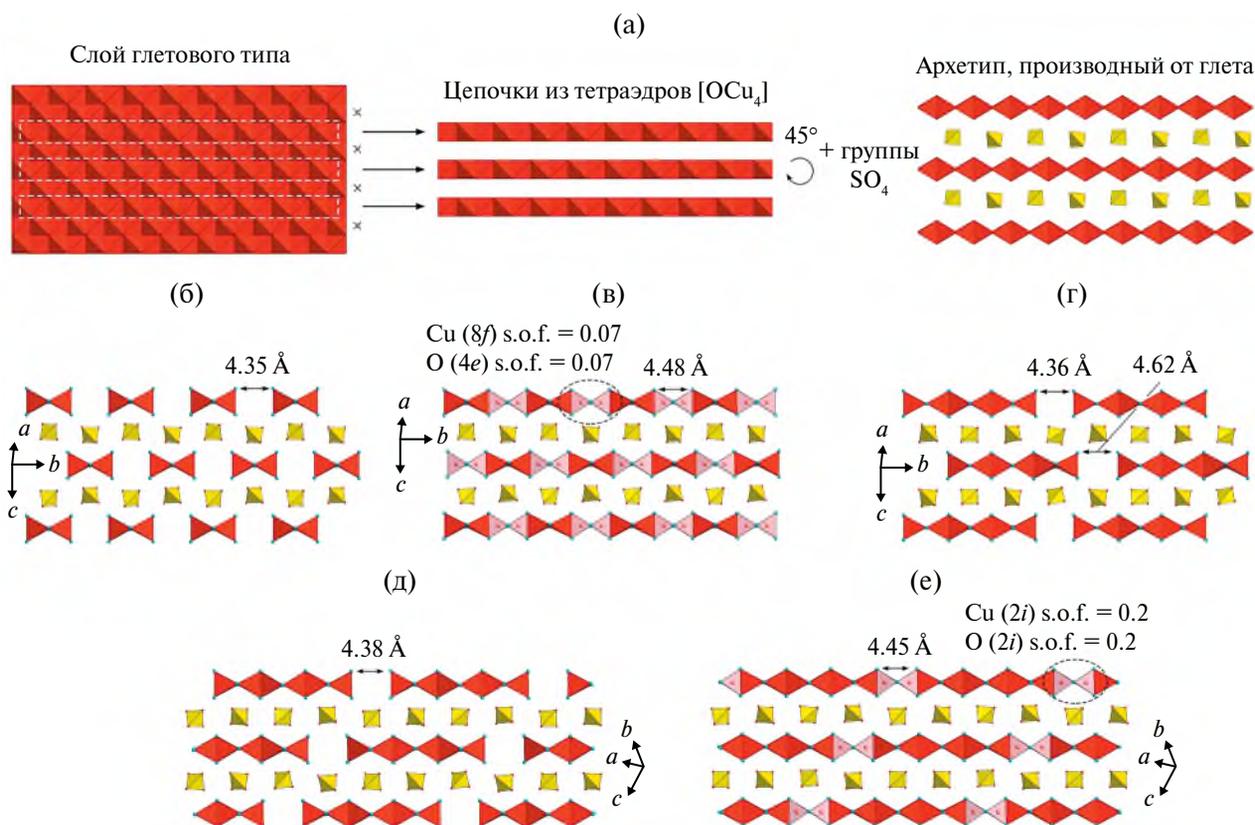


Рис. 11. Предполагаемая схема образования медь-оксидных подструктур из гипотетического глетового архетипа в пунинитовом морфотропном ряду (а) [39]. Изолированные димеры $[\text{Cu}_6\text{O}_2]^{4+}$ (тетраэдры OCu_4 обозначены красным цветом) в структурах пунинита, эвхлорина и федотовита (б). Врезка из дефектных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (полупрозрачные) в структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3[\text{Cu}_{0.07}\text{O}_{0.07}]$ [38] (в). Гексамерные изолированные комплексы в структурах $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ (пр. гр. $P2/a$) [38] (г) и $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6$ (пр. гр. $P\bar{1}$) [39] (д). Врезка из дефектных тетраэдров OCu_4 между гексамерными изолированными комплексами в структуре $\text{Cs}_4\text{Cu}_7\text{O}_3(\text{SO}_4)_6[\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{0.2}]$ [39] (е).

профессора кафедры кристаллографии А.Э. Гликина (1943–2012). Гликинит был описан в 2020 г. [40] в сульфатных ассоциациях из фумаролы Арсенатная (Второй конус БТТИ). Отметим значительную примесь меди в минерале, не отмеченную в идеализированной формуле. Позднее авторы синтезировали и описали практически полный аналог гликинита состава $(\text{Zn,Cu})_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (также содержащий значительное количество примеси меди) [28] и не содержащий цинка медный оксо-сульфат-молибдат $\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{SO}_4)$ [41] с двумя удвоенными параметрами по отношению к оригинальной гликинитовой ячейке (табл. 1), структурно родственны как гликиниту, так и вергасоваиту $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4)$ [50] (рис. 12б).

Кристаллическая структура гликинита (рис. 12а, 12б), как и его синтетического аналога [28], содержит три независимые позиции атомов Zn, находящихся как в октаэдрической, так и тригонально-бипирамидальной координации. Ввиду наличия коротких и прочных связей O–Zn в структуре гликинита выделяются тетраэдры OZn_4 . Эти тетраэдры связываются общими вершинами и образуют цепочки $[\text{OZn}_3]^{4+}$, аналогичные по своей топологии медь-кислородным цепочкам в структурах вергасоваита [50] и камчаткита $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ [36].

Кристаллическая структура нового соединения $\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{SO}_4)$ моноклиная (пр. гр. $P2_1/m$) [41] (рис. 12в). Она состоит из двух независимых

цепочек $[\text{OCu}_3]^{4+}$, вытянутых вдоль оси b , параллельной винтовой оси 2_1 , и окружена тетраэдрами TO_4 . В случае цепочки, образованной оксоцентрированными тетраэдрами O1Cu_4 , идет чередование тетраэдров S1O_4 (с заселенностью $\text{S}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}$) с тетраэдрами Mo2O_4 . Вторая цепочка, состоящая из тетраэдров O2Cu_4 , окружена тетраэдрами Mo1O_4 ($\text{Mo}_{0.95}\text{S}_{0.05}$) и Mo3O_4 .

Отметим, что при общем составе $M_3T_2O_9$ ($M_3\text{O}(\text{TO}_4)_2$) (где $M = \text{Cu, Zn}$; $T = \text{S, Mo}$) оксосоли меди и цинка проявляют примечательное структурное разнообразие. Корреляция между структурным родством конкретных представителей и их химическим составом на данный момент прослеживается с трудом. Можно предположить, что по крайней мере некоторые из описанных соединений обладают высокотемпературными полиморфами, которые метастабильны при комнатной температуре и не всегда успешно закаливаются. Вероятно, их можно стабилизировать следами примесей (например, за счет замещения $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$). Необходимо также учесть, что процессы химического транспорта и роста кристаллов, протекающие как в фумаролах, так и при моделировании в кварцевых ампулах, неравновесные. Это позволяет предположить, что образующиеся кристаллы могут быть метастабильными, а их состав и структура могут существенно зависеть от условий протекания процессов.

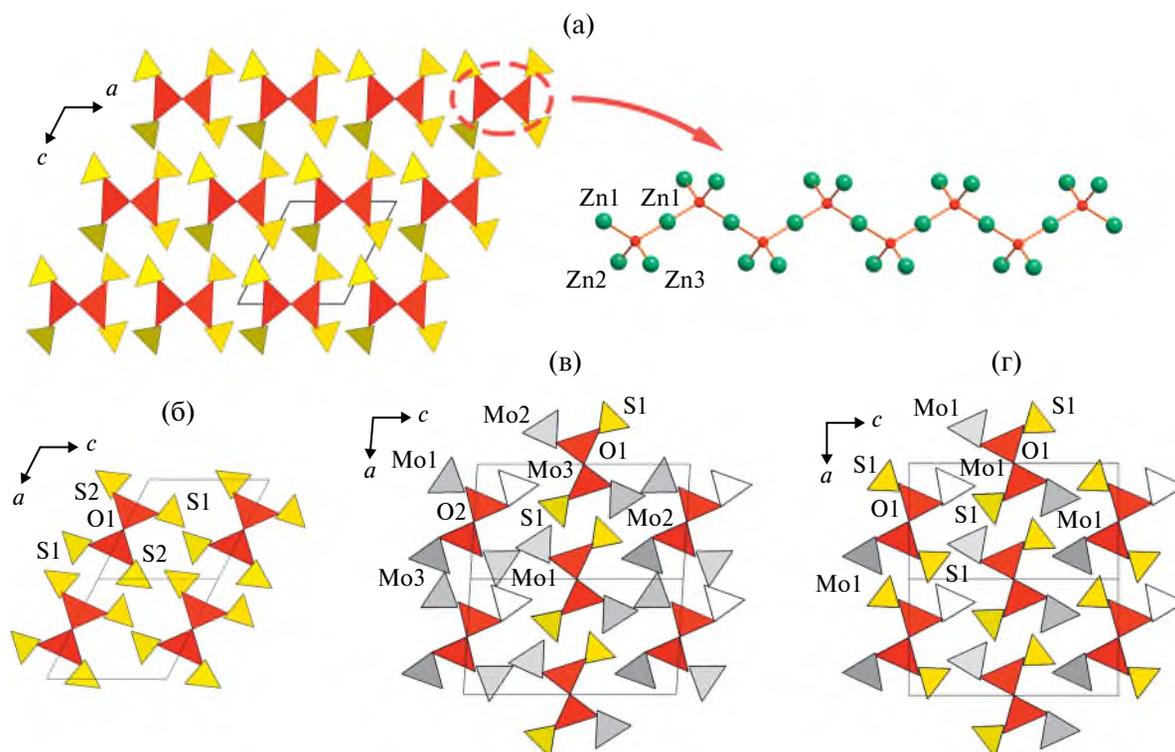


Рис. 12. Полиэдры в структуре гликинита $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ и цепочки $[\text{OZn}_3]^{4+}$ (а) [40]. Сравнение структурных архитектур гликинита $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (б), нового оксосульфат-молибдата $\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{SO}_4)$ (в) и вергасоваита $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4)$ (г) [41]. Серым цветом обозначены молибдатные тетраэдры MoO_4 .

1.1.8. Рубидиевые аналоги хлоротионита и пийпита и Cs–Co-аналог лангбейнита

В ходе экспериментальных работ по синтезу аналогов фузарольных сульфатов были получены соединения, структурно родственные не только новым, но и открытым ранее сульфатным минералам (табл. 2). К их числу относятся рубидиевые аналоги хлоротионита $K_2Cu(SO_4)Cl_2$ [54] и пийпита $K_4Cu_4O_2(SO_4)_4 \cdot (Na, Cu)Cl$ [55], а также Cs–Co-аналог лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ – одного из сульфатов, образующихся при наиболее высоких температурах в ассоциациях фузаролы Ядовитая [10].

Рубидиевый “хлоротионит” $Rb_2Cu(SO_4)Cl_2$ [34] имеет моноклинную симметрию (пр. гр. $C2/c$) в отличие от минерала, кристаллизующегося в ромбической сингонии (рис. 13а). Для одного независимого атома меди Cu^{2+} наблюдается смешанно-лигандная координация CuO_2Cl_2 с двумя дополнительными длинными связями $Cu–Cl$ по 3.2020(8) Å. Так же как и в минерале, в полученном новом соединении главной структурной особенностью является реберное сочленение полиэдров CuO_2Cl_2 с тетраэдрами SO_4 (расстояние

$Cu–S = 2.5785(10)$ и $2.593(1)$ Å для $Rb_2Cu(SO_4)Cl_2$ и хлоротионита соответственно). Возможной причиной понижения симметрии для $Rb_2Cu(SO_4)Cl_2$ относительно $K_2Cu(SO_4)Cl_2$ является замена катионов K^+ на катионы большего радиуса Rb^+ .

Рубидиевый аналог пийпита $Rb_4Cu_4O_2(SO_4)_4 \cdot (Cu^{+0.83}Rb_{0.17}Cl)$ изоструктурен минералу (рис. 13б) и кристаллизуется в пр. гр. $I4$ [34]. Катион Cu^{2+} в одной независимой позиции координируется четырьмя атомами кислорода в экваториальной плоскости и двумя апикальными атомами меди (длины связей $Cu–O = 2.395(8)$ и $3.086(11)$ Å), что приводит к формированию вытянутого октаэдра CuO_6 . Тетраэдры OSu_4 объединяются ребрами и образуют цепочки $[O_2Cu]^{2+}$, параллельные оси c и окруженные сульфатными группами. Пространство между полученными “стержнями” заполнено катионами Rb^+ . Между атомами Rb образуются каналы, заполненные линейными комплексами MCl_2^- , где позиция M смешанная и заселена одновалентной медью и рубидием: $Cu^{+0.83(7)}Rb_{0.17(7)}$. Помимо пийпита формирование подобных “гостевых” металл-хлоридных комплексов с медью характерно для фузарольных минералов аверьевита $Cu_5O_2(VO_4) \cdot nMCl_x$

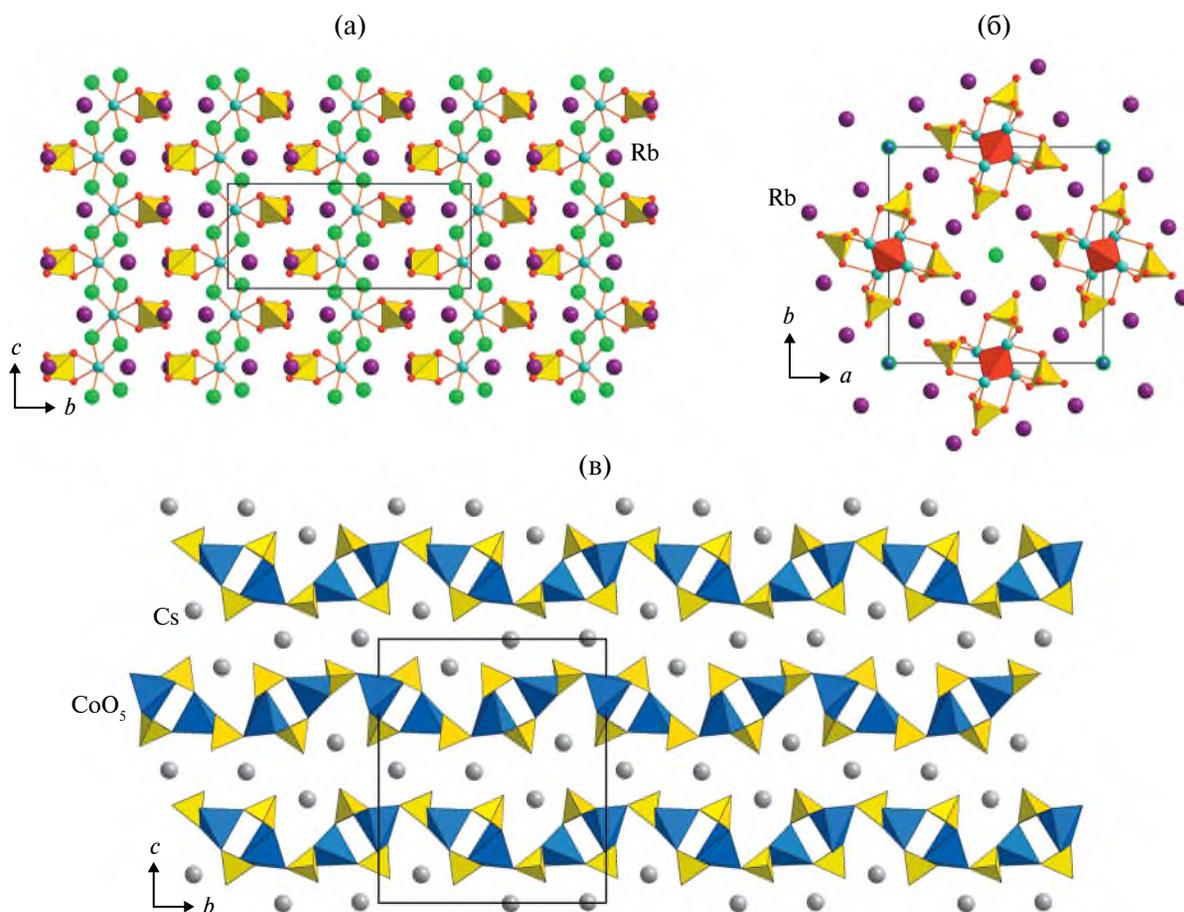


Рис. 13. Кристаллические структуры “Rb-хлоротионита” $Rb_2Cu(SO_4)Cl_2$ [34] (а), “Rb-пийпита” $Rb_4Cu_4O_2(SO_4)_4 \cdot (Cu^{+0.83}Rb_{0.17}Cl)$ [34] (б), а также $Cs_2Co_2(SO_4)_3$ [35] – представителя семейства соединений со стехиометрией лангбейнита $A_2M_2(SO_4)_3$ (в). Оксациентрированные тетраэдры OSu_4 обозначены красным цветом.

($M = \text{Cu, Cs, Rb, K}$) [70, 71] и алеутита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ [42].

Соединение $\text{Cs}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет стехиометрию лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, но кристаллическая структура (рис. 13в) принципиально иная [35]. Два независимых атома Со имеют координацию CoO_5 . Однако атом Со1 находится в треугольно-бипирамидальной координации, четыре короткие связи ($\sim 2.0 \text{ \AA}$) расположены вблизи одной плоскости. Атом Со2 имеет тетраэдрическую координацию — реализуются четыре короткие связи Со—О. Также присутствует дополнительная пятая длинная связь Со—О = $2.689(7) \text{ \AA}$. Таким образом, образуется полиэдр CoO_5 , который можно описать как переходный от тетраэдра к тригональной бипирамиде. Полиэдры CoO_5 объединяются с сульфатными тетраэдрами как через общие вершины, так и через общие ребра и формируют гофрированные слои $[\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$. В слоях имеются эллиптические полости, вблизи которых локализуются межслоевые катионы Cs^+ .

1.2. Ванадаты

Помимо впечатляющего разнообразия описанной выше сульфатной минерализации фумаролы Второго шлакового конуса БТТИ известны исключительной разнообразной ванадиевой минерализацией. В сильно окислительных условиях фумарол важную роль в обогащении исходного базальтового шлака ванадием играют сочетания парциального давления кислорода и высоких температур, что приводит к формированию минералов с разными степенями окисления ванадия (например, V^{4+} [72, 73], V^{5+} [52, 74]). Особенно широко представлены ванадаты (V^{5+}) меди, обладающие уникальными структурными архитектурами, которые представляют особый интерес при изучении низкоразмерного магнетизма комплексов из ионов Cu^{2+} со спином $1/2$ [17, 19, 53, 75].

Уникальной платформой для изучения явлений такого рода являются оксованадат-хлориды меди, многие из которых являются эндемиками фумаролы Ядовитая: ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ [76], смешанный арсенат-ванадат копарсит $\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As}, \text{V})\text{O}_4)\text{Cl}$ [48], аверьевит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu, Cs, Rb, K}$) [74], ярошевскит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [52], алеутит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ [42] и докучаевит $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ [44]. Последние два были открыты в ходе изучения эксгальционнной ванадиевой минерализации фумаролы Ядовитая. После анализа литературных данных обнаружилось, что структурные данные неизвестны ни для одного синтетического ванадат-хлорида меди и, соответственно, их свойства не были изучены должным образом. Было решено экспериментально исследовать кристаллизацию оксованадат-хлоридов меди в запаянных кварцевых ампулах по тройной диаграмме $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuCl}_2$ (рис. 14).

Чтобы проследить чувствительность исследуемой химической системы к максимальной температуре кристаллизации, были проведены две серии синтезов: группа синтезов А при $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ и группа синтезов В при $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$. Максимальные температуры ниже заявленных T_{max} приводили к образованию самого распространенного и стабильного соединения в системе — стойбериту $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$. Систематически выявлено, что важным фактором в постановке синтезов в данной системе является скорость остывания реакционной смеси, которая достигала 5.8 град/ч , что приводило к общей продолжительности одного синтеза 126 ч. Такая скорость остывания выше природной, наблюдаемой в эксгальционнной обстановке фумарол БТТИ. В ходе синтезов кристаллизовалось большое число фаз, в том числе новых, не описанных ранее в качестве синтетических соединений, но установленных авторами и коллегами в виде минералов. Среди них синтетические аналоги алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{KCl})_{0.5}$ [43] и ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [53], две полиморфные модификации синтетического ванадатного копарсита $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ [49], а также два новых синтетических аверьевита: $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2(\text{CuBr})$ и $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ [71]. Разница температур T_{max} сыграла существенную роль только для реакционных смесей с точной стехиометрией копарсита [49]. Используя схожую методику синтеза, но с добавлением As_2O_5 и V^{4+}O_2 , получили новый минералоподобный ванадил-арсенат меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ [77].

1.2.1. Алеутит

Эмпирическая формула алеутита, установленного из фумаролы Ядовитая, рассчитанная на основе $(\text{As} + \text{V} + \text{Mo} + \text{Fe}^{3+}) = 1.00$: $(\text{Cu}_{4.94}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 5.0} \text{O}_{2.11} [(\text{As}_{0.54}\text{V}_{0.42}\text{Mo}_{0.02}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 1.00} \text{O}_{\Sigma 3.93}]_2 (\text{Cu}_{0.46}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.02}\text{Rb}_{0.01}\text{Cs}_{0.01})_{\Sigma 0.55} \text{Cl}_{1.07}$. Химически алеутит является As—V-аналогом аверьевита [74, 78].

Кристаллическая структура алеутита содержит четыре независимые позиции Cu, занятых катионами Cu^{2+} с различным координационным окружением. Атом Cu1 координируется четырьмя атомами О, образуя почти плоский квадрат CuO_4 , который дополняется апикальным анионом Cl^- и одним анионом O^{2-} . В результате образуется удлинённый октаэдр CuO_4OCl . Атомы меди в позициях Cu2, Cu3 и Cu4 координируются пятью атомами кислорода каждый, в результате образуются правильные тригональные бипирамиды Cu_2O_5 и сильно искажённые тетрагональные пирамиды Cu_3O_5 и Cu_4O_5 . Помимо этого в кристаллической структуре алеутита присутствует внутриканальная позиция М, занимаемая дополнительными одновалентными (K, Rb, Cs) и двухвалентными катионами (Pb). В кристаллической структуре алеутита ванадий и мышьяк преимущественно упорядочены по двум неэквивалентным кристаллографическим позициям As1 и V1 (рис. 15).

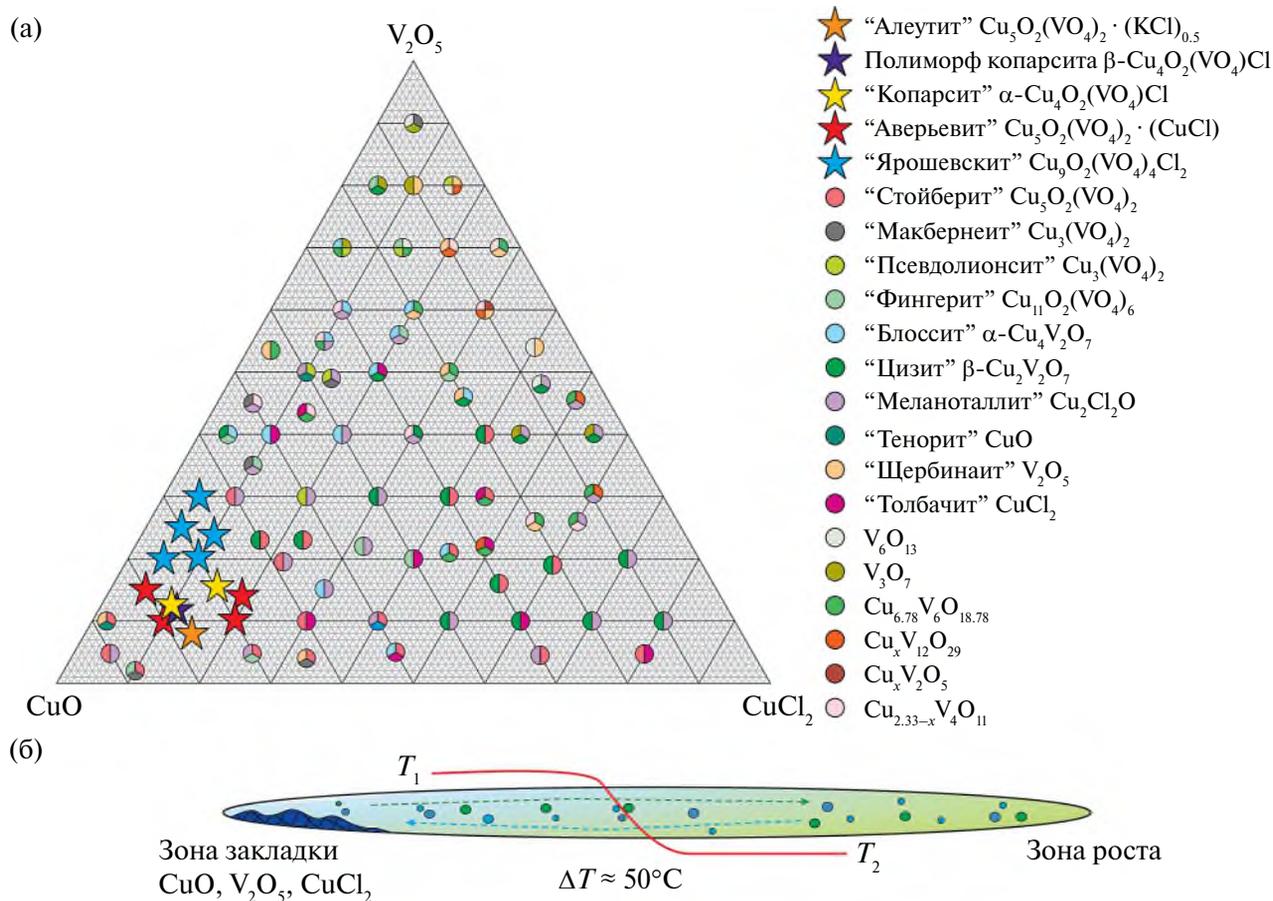


Рис. 14. Образование ванадатов в системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuCl}_2$, цвета соответствуют разным полученным фазам (а). Схематическое изображение роста кристаллов ванадатов меди методом химического транспорта в запаянной кварцевой ампуле (б).

Кристаллическая структура алеутита построена из лент $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, вытянутых вдоль оси b , по формуле схожих с аверьевитовыми слоями, но в отличие от аверьевита в алеутите оксоцентрированные тетраэдры объединяются как с помощью вершин, так и с участием ребер, т.е. алеутиновые комплексы $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ представляют собой вырезки из сетки кагеме. Тетраэдры $(\text{AsO}_4)^{3-}$ и $(\text{VO}_4)^{3-}$ расположены по принципу “грань-к-грань” по отношению к тетраэдрам $[\text{OCu}_4]^{6+}$ [14], образуя пористый электронейтральный каркас $\{\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)\}^0$ с каналами размером $\sim 5.81 \times 6.81 \text{ \AA}$, которые заселены хлоридными комплексами металлов (M) (рис. 16). Таким образом, алеутит можно отнести к большой группе соединений, называемых структурами солевого включения [42]. Принцип структурной организации в алеутите напоминает описанный ранее в фумарольном ванадат-хлориде меди и свинца — ленинградите $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ [76]. Состав “гостевых” комплексов в алеутите схож с составом в структуре аверьевита [74, 78]. Однако количество щелочных металлов в алеутите значительно меньше. Сильное искажение координационного окружения этих элементов в алеутите по сравнению с аверьевитом может быть объяснено присутствием в алеутите

катионов Pb^{2+} со стереохимически активной неподеленной электронной парой. Аналогичное явление наблюдается в минералах надгруппы алунита. Катион Pb^{2+} имеет сильно искаженное координационное окружение в структуре плюмбогуммита из-за присутствия стереохимически активной неподеленной электронной пары $6s^2$ [79], но атом К имеет симметричное окружение в структуре ярозита [80]. В структуре алеутита присутствует одна независимая атомная позиция M в отличие от двух M -позиций в аверьевите [78]. Структурная организация алеутита является следствием эксгалационного происхождения, когда оксиды металлов образуют металл-оксидную матрицу, включающую в себя гостевые металл-галидные комплексы.

1.2.2. Докучаевит

Докучаевит $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$, названный в честь основоположника почвоведения и профессора минералогии и кристаллографии СПбГУ В.В. Докучаева (1846–1903), также был найден в фумароле Ядовитая Второго шлакового конуса БТТИ. Минерал обнаружен на корках медно-сульфатных эксгалационных минералов камчаткита $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ и эвхлорина $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ в виде отдельных

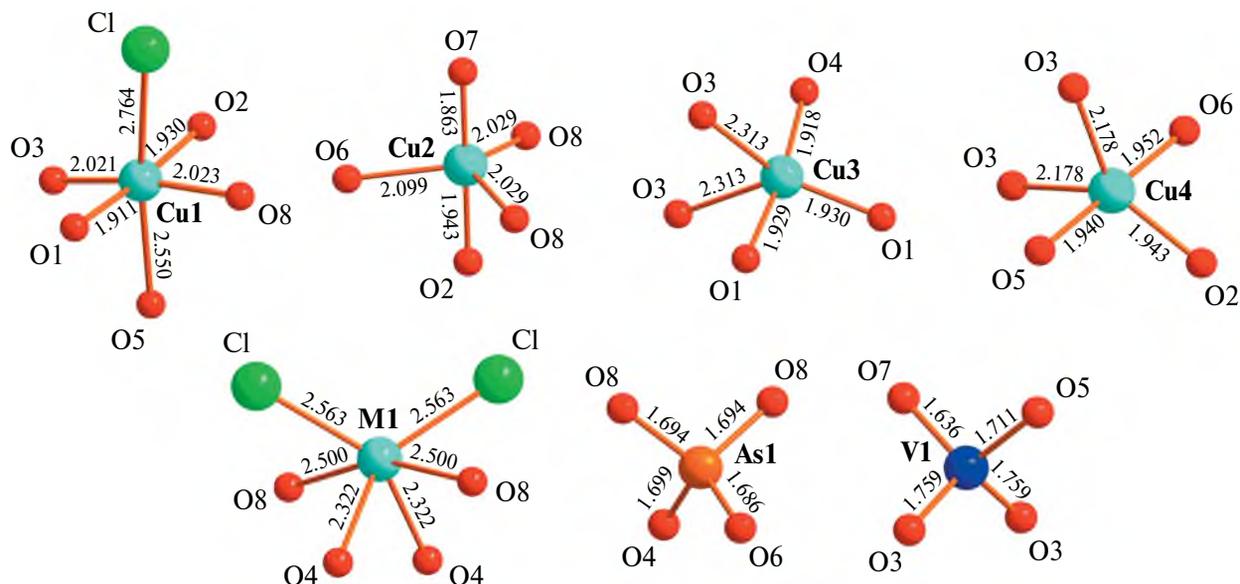


Рис. 15. Координация катионов в кристаллической структуре алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ [42].

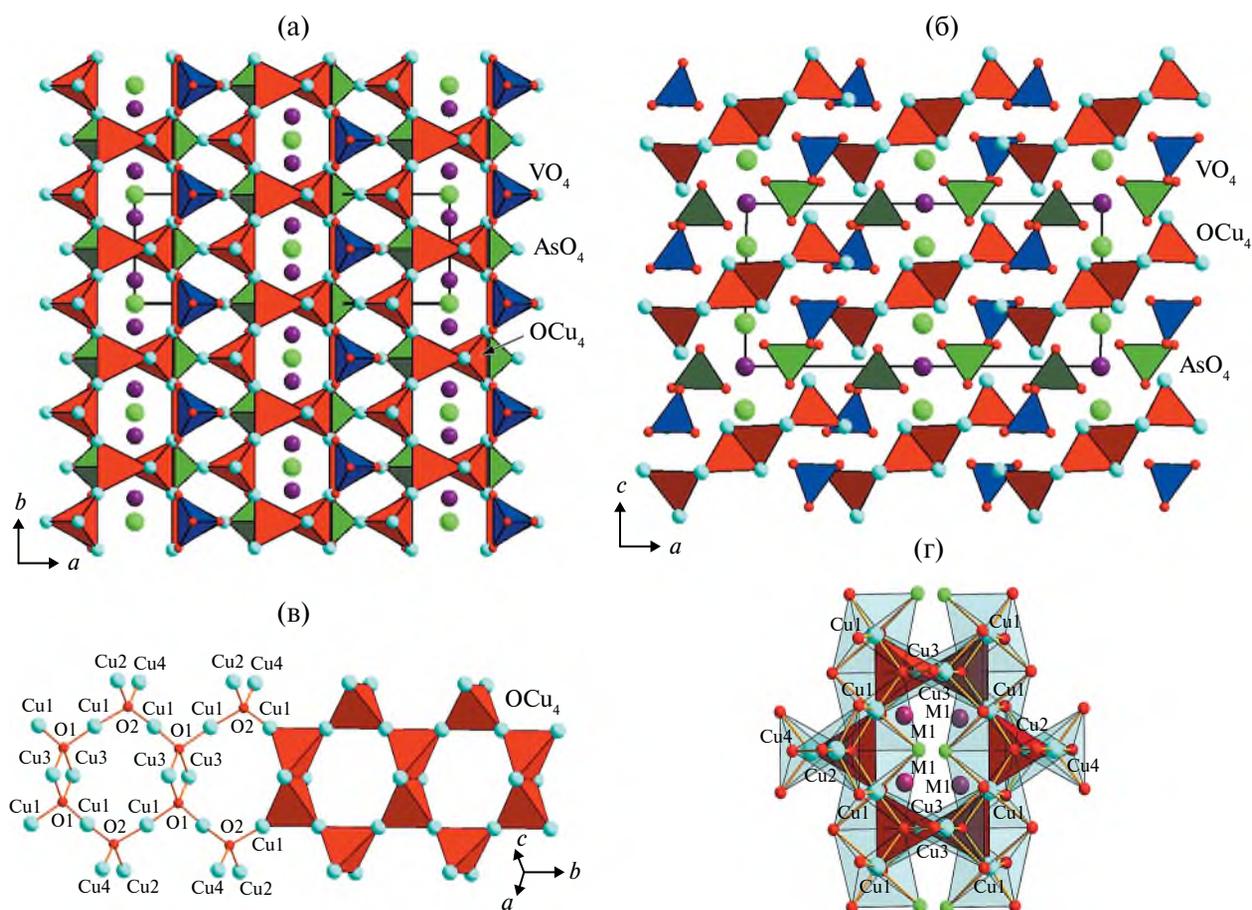


Рис. 16. Проекция кристаллической структуры алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ [42] вдоль осей c (а) и b (б): трехмерный каркас образован тетраэдрическими группами $[\text{OCu}_4]^{6+}$, $(\text{VO}_4)^{3-}$ и $(\text{AsO}_4)^{3-}$, каналы в каркасе заполнены катионами металлов в позиции M1 и анионами хлора. Оксоцентрированные ленты $[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$, вытянутые вдоль оси b (в). Фрагмент кристаллической структуры алеутита, показывающий взаимное расположение Cu-центрированных полиэдров и шестичленных колец $[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$ из тетраэдров $[\text{OCu}_4]$, объединенных через общие вершины и ребра (г).

призматических кристаллов. По данным количественного химического анализа эмпирическая формула докучаевита, рассчитанная на основе 17 анионов ($14\text{O} + 3\text{Cl}$), имеет следующий вид: $(\text{Cu}_{7.72}\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{0.05})_{\Sigma 7.83}(\text{V}_{2.20}\text{As}_{0.61}\text{Mo}_{0.10}\text{S}_{0.06}\text{P}_{0.03}\text{Si}_{0.03})_{\Sigma 3.03}\text{O}_{13.96}\text{Cl}_{3.04}$ [44].

Кристаллическая структура докучаевита относится к новому структурному типу и содержит восемь независимых позиций атомов Cu с различным координационным окружением [81]. Такое разнообразие координационных полиэдров меди в одной структуре исключительное. Все медные позиции, за исключением Cu5, демонстрируют смешанно-лигандную координацию. Атомы меди в позициях Cu3, Cu4 и Cu8 характеризуются сходной искаженной квадратно-пирамидальной координацией $[(4\text{O}) + \text{Cl}]$. Для Cu2 наблюдается тоже пятая координационная геометрия $[(2\text{O}) + (2\text{O} + \text{Cl})]$. Атомы меди в позициях Cu1 и Cu6 центрируют CuO_3Cl_2 полиэдры с координационным окружением $[(3\text{O} + \text{Cl}) + \text{Cl}]$ и $[(2\text{O}) + (\text{O} + 2\text{Cl})]$ соответственно. Атом Cu5 имеет сильно искаженное тригональное бипирамидальное координационное окружение $[3\text{O} + 2\text{O}]$. Позиция Cu7 соответствует редкой плоскостной квадратной смешанно-лигандной координации $[3\text{O} + \text{Cl}]$. В докучаевите также присутствуют три независимые тетраэдрические T-позиции, занятые преимущественно V^{5+} .

В кристаллической структуре докучаевита тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ объединяются общими медными вершинами, образуя цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$. Топология цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ в докучаевите очень похожа на силикатную цепочку $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ в пироксенах [68], где каждый тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ заменен оксоцентрированным тетраэдром $[\text{OCu}_4]^{6+}$. Цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ в докучаевите опять же являются вырезкой из идеальных кагоме-слоев в структуре аверьевита [74, 78]. Атомы меди в позициях Cu6 и Cu8, не являющиеся частью оксоцентрированных тетраэдров, образуют димеры, участвующие вместе с цепочками $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ в образовании трехмерного

каркаса. Внутри полостей каркаса располагаются тетраэдрические группы $(\text{VO}_4)^{3-}$ (рис. 17). Таким образом, структурную формулу докучаевита можно записать как $\text{Cu}_2[\text{Cu}_6\text{O}_2](\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ [44].

Докучаевит структурно и химически родственен ярошевскиту $\text{Cu}_3[\text{Cu}_6\text{O}_2](\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [52], в котором кристаллическая структура также основана на аналогичных “пироксеновых” цепочках $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$. Однако ярошевскит характеризуется более низким содержанием Cl и более высоким содержанием Cu на формульную единицу.

Увеличение содержания Cl приводит к увеличению параметра c от 9.1726(16) Å в ярошевските до 15.562(8) Å в докучаевите. Другим отличием докучаевита от ярошевскита является более разнообразное координационное окружение меди. Кроме того, пространство между цепочками $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ в ярошевските заполнено медь-центрированными димерными комплексами. В докучаевите возможны два варианта заполнения: Cu-центрированные многогранники, как в ярошевските, или только атомы Cl (рис. 17). Также различно расположение ванадатных тетраэдров в обоих минералах.

1.2.3. Синтетический аналог ярошевскита

По аналогии с природным ярошевскитом [52], который образуется в результате высокотемпературных эксгальционных процессов, был получен его синтетический аналог $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [53].

В кристаллической структуре синтетического аналога ярошевскита присутствуют шесть неэквивалентных позиций меди Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5 и Cu6 [53]. Последняя расщепляется на две подпозиции Cu6A и Cu6B. Возможной причиной наблюдаемого разупорядочения атомов меди в позиции Cu6 может быть скорость остывания реакционной смеси, которая высока в сравнении с природным процессом. Атомы меди Cu1, Cu3, Cu5 координируют атом кислорода O7, формируя

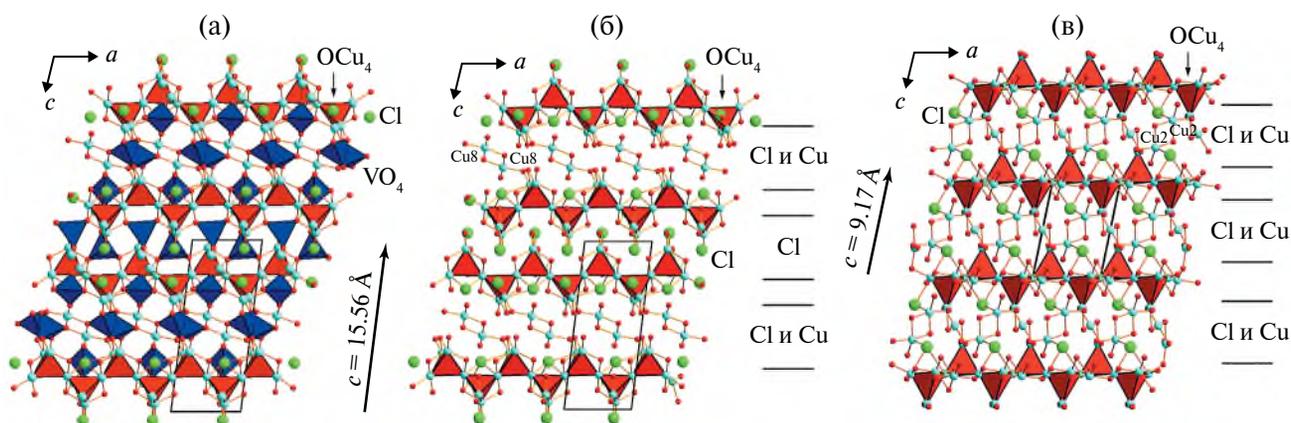


Рис. 17. Проекция кристаллической структуры докучаевита $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ вдоль оси b , показаны тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$ и оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (а) [44]. Сравнение кристаллических структур докучаевита (б) и ярошевскита $\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [52] (в): ванадатные группы не показаны для ясности восприятия, показано различие параметров c элементарных ячеек обоих минералов.

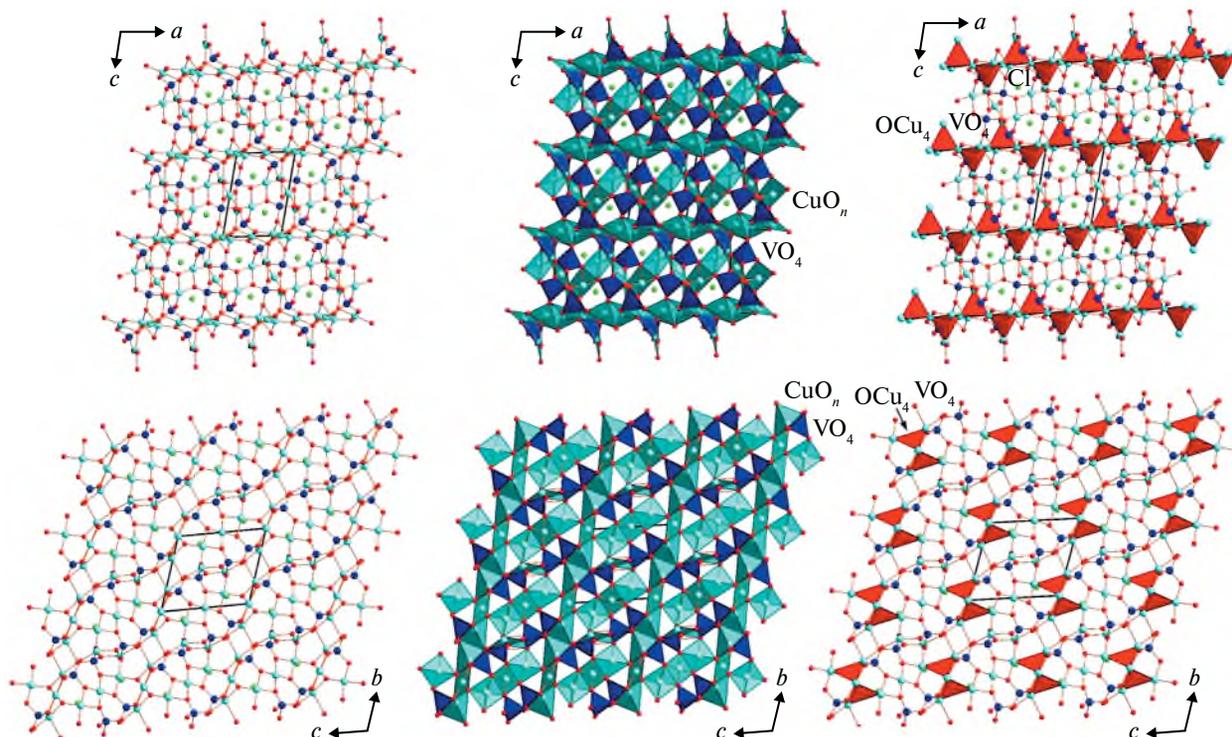


Рис. 18. Кристаллическая структура синтетического аналога ярошевскита: вдоль осей b и a (а), в виде катионоцентрированных полиэдров (тетраэдров $(VO_4)^{3-}$ и Cu-центрированных) (б), оксоцентрированных тетраэдров $[OCu_4]^{6+}$ (в) [53].

оксоцентрированные тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$ (рис. 18). Остальные атомы меди не участвуют в координации “дополнительных” атомов кислорода, центрируя при этом “стандартные” полиэдры с различной координационной геометрией, характерной для Cu^{2+} [81].

Оксоцентрированные тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$ в кристаллической структуре аналога ярошевскита объединяются друг с другом через общие вершины, формируя цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$, вытянутые вдоль оси a (рис. 18). Цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$ по топологии практически идентичны тем, что описаны выше в структуре докучаевита, и вместе с ванадатными группами $(VO_4)^{3-}$, дополнительными атомами меди, не входящими в оксоцентрированные комплексы, образуют трехмерный каркас (рис. 18). Так, структурная формула синтетического аналога ярошевскита может быть записана в виде $Cu_3[Cu_6O_2](VO_4)_4Cl_2$, в ней отражаются наличие и мотив оксоцентрированных комплексов [53].

1.2.4. Синтетический аналог алеутита

Условия синтеза аналога алеутита $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0,5}$ описаны в [43, 82]. Кристаллическая структура синтетического алеутита практически идентична структуре минерала, описанного выше. В ней содержатся независимые позиции атомов меди Cu1, Cu2, Cu3 и расщепленная на две подпозиции с низкой заселенностью позиция Cu4 (Cu4A и Cu4B). Координационное окружение позиций

меди, так же как в минерале, очень разнообразно [42]. Позиция хлора C11A характеризуется заселенностью s.o.f. = 0.19, тогда как для позиции C11B s.o.f. = 0.49.

Позиция M в кристаллической структуре аналога алеутита занята исключительно катионами K^+ , что подтверждают результаты микронзондового анализа. Атом калия координирует атомы кислорода и хлора, длины связей в диапазоне 2.880(3)–3.533(18) Å. Обе тетраэдрические позиции заселены V^{5+} . Длины связей и углы в тетраэдрах $(VO_4)^{3-}$ укладываются в диапазон ожидаемых значений для ванадатных структур [83].

Для тетраэдра $[O1Cu_4]^{6+}$ наблюдается только вершинный тип связи с соседним, тогда как для $[O2Cu_4]^{6+}$ осуществляются связи и через ребро, и через противоположные ему вершины. Объединенные таким образом оксоцентрированные тетраэдры образуют амфиболоподобные [84] ленты $[O_2Cu_5]^{6+}$ в плоскости ab . Между лентами $[O_2Cu_5]^{6+}$ располагаются изолированные ванадатные группировки $(VO_4)^{3-}$, формируя трехмерный пористый каркас, в каналах которого располагаются атомы хлора и калия.

1.2.5. Синтетические аналоги аверьевита с внутриканальными комплексами $CuCl$ и $CuBr$

Подробные описания синтезов аналогов аверьевита $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuX)$ представлены в [71, 82]. Кристаллическая структура $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuCl)$

практически идентична структуре минерала [74, 78] и характеризуется разупорядочением атомов по нескольким позициям. Позиция Cu2 разделена на две подпозиции Cu2A и Cu2B. Внутриканальные позиции меди также расщеплены. Электронейтральность внутриканальных хлоридных комплексов предполагает вхождение катионов Cu^{2+} в дополнение к одновалентным катионам меди. С повышением температуры существует вероятность высокой ионной подвижности в пустотах металлооксидного каркаса, которые выступают в структурах данного семейства в качестве “электронного резервуара” [71].

Соединение $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2(\text{CuBr})$ кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $C2/c$, демонстрируя характерное разупорядочение атомов меди во внутриканальной позиции и значительное увеличение параметра c элементарной ячейки до 19.8656(13) Å. Слои кагоме из ионов Cu^{2+} искажены ввиду понижения симметрии до моноклинной. Подобные перестройки кристаллической архитектуры с изменением симметрии были подробно рассмотрены для соединений структурного семейства аверьевита с общей формулой $\text{Cu}_5\text{O}_2(T^{5+}\text{O}_4)_2 \cdot (MX)$ (где $T^{5+} = \text{P}, \text{V}; M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) [71]. Семейство синтетических аверьевитов может быть также расширено за счет изоструктурных оксофосфат-галогенидов меди и различных щелочных катионов [71, 85]. Недавно для фосфатного аналога аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{CsCl})$ с помощью цезий-хлоридных комплексов был описан фазовый переход первого рода из центросимметричной пр. гр. $P\bar{3}m1$ в нецентросимметричную $P321$ [86]. Высокий интерес к синтетическим соединениям аверьевитового семейства связан с изучением квантового магнетизма в гексагональных слоях кагоме $[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$. Такая геометрия и взаимное расположение катионов Cu^{2+} приводят к фрустрации магнитных взаимодействий. Это означает, что спины не могут выстраиваться в обычную ферромагнитную или антиферромагнитную структуру даже при низких температурах. Магнитная фрустрация является ключевым фактором, обеспечивающим экзотические квантовые магнитные состояния. Другой привлекательной особенностью материалов на основе аверьевита в квантовом магнетизме является их способность поддерживать состояние квантовой спиновой жидкости, в которой спины электронов остаются динамически неупорядоченными даже при абсолютном нуле [87].

1.2.6. Синтетический ванадатный аналог копарсита и его новый моноклинный полиморф

Соединение $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ является структурным аналогом копарсита, тогда как $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ представляет собой новую моноклинную полиморфную модификацию минерала. Детали и различия экспериментов по постановке синтеза обоих соединений представлены в [49].

Координационное окружение катионов в кристаллических структурах обоих соединений на основе копарсита весьма схоже и согласуется с окружением в минерале [48]. Различие α - и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ наиболее наглядно проявляется при рассмотрении оксоцентрированных комплексов, лежащих в основе обеих кристаллических структур (рис. 19). Так, в кристаллической структуре $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ через общие ребра объединяются в цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, вытянутые вдоль оси c (рис. 20). В кристаллической структуре $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ объединяются через общие вершины и образуют слои $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, топология которых описана ранее в структурах долерофанита $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ [88] и францисита $\text{Cu}_3\text{BiO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$ [89]. В обеих структурах оксоцентрированные комплексы и ванадатные группировки $(\text{VO}_4)^{3-}$ образуют каркас с большими пустотами, занятыми атомами хлора (рис. 20). Весьма вероятно, что $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, известный пока только в качестве синтетического соединения, может образовываться в высокотемпературных фумаролах шлаковых конусов вулкана Толбачик.

В кристаллических структурах α - и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ имеют место различные варианты объединения оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$. В слое $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ в структуре $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ оксоцентрированные тетраэдры объединяются как через общие ребра $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, так и через общие вершины – атомы Cu. Аналогичная картина наблюдается в оксоцентрированном слое в кристаллической структуре долерофанита $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ [88]. В структуре $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ в цепочке $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ объединение тетраэдров осуществляется исключительно через ребра $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. В слоях $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ в структурах ильинскита $(\text{Na}, \text{K})\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ [90] и аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) [74, 78] тетраэдры объединяются исключительно через общие вершины. Выделение фундаментальных структурных блоков использовано недавно при описании и сравнении кристаллических структур ряда других фумарольных минералов [91].

1.2.7. Общие структурные закономерности, выявленные в изученных оксованадат-хлоридах меди

Рассмотренные минералы и синтетические оксованадат-хлориды меди проявляют впечатляющее разнообразие координационного окружения Cu^{2+} , чему способствует вхождение хлора. Структуры всех оксованадат-хлоридов меди могут быть описаны как состоящие из димеров $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ двух типов, в которых тетраэдры объединяются или через общее ребро, или через общую вершину (рис. 21). Так, в структурах ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ и доучаевита $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ образуются цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ [44, 52] (рис. 21a). В структурах копарсита $\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As}, \text{V})\text{O}_4)\text{Cl}$ [48, 49] и его ванадатного аналога $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ объединение тетраэдров через общее ребро приводит к образованию цепочек

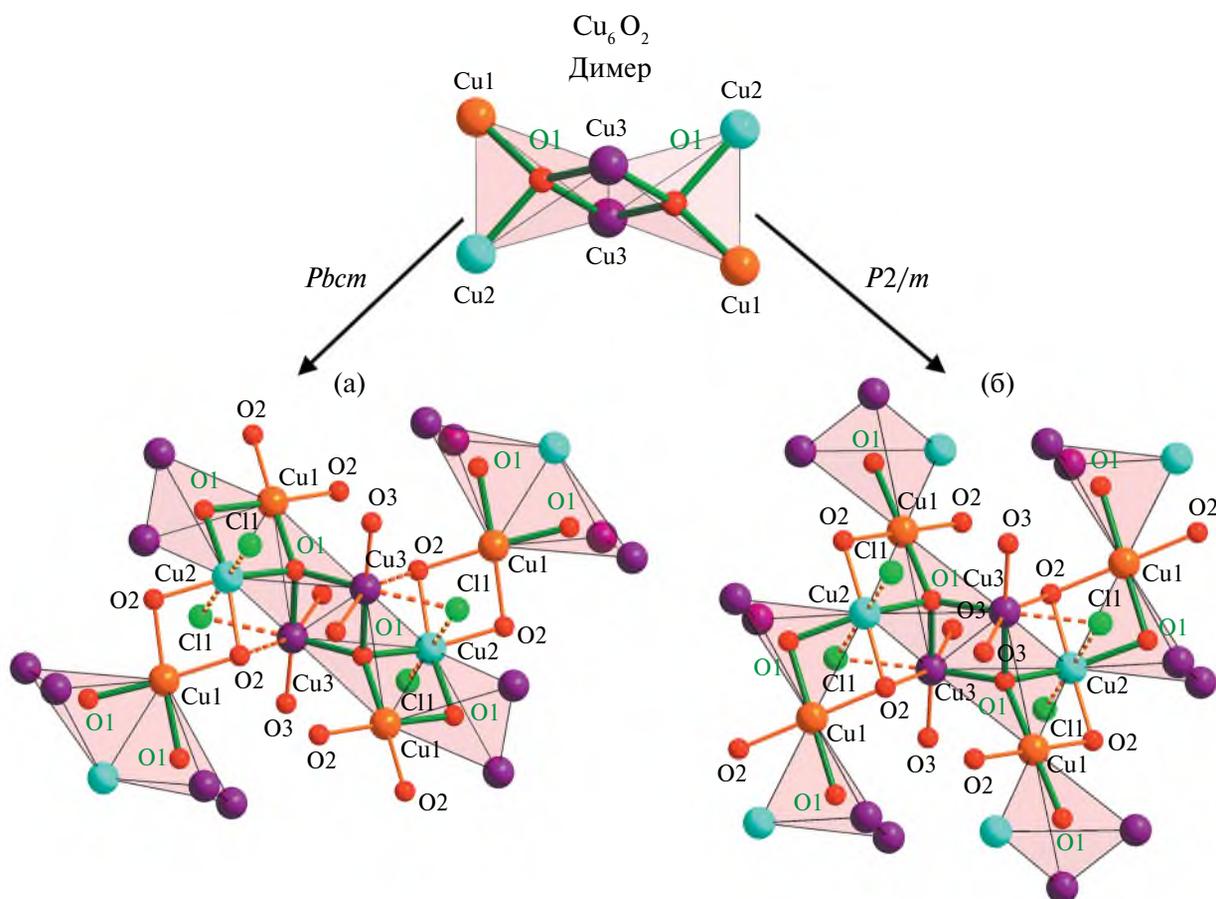


Рис. 19. Сочленение полиэдров Cu_1O_4 , $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_3\text{O}_5\text{Cl}$ в структуре $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (пр. гр. $Pbcm$) (а) и моноклинного полиморфа $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (пр. гр. $P2/m$) (б) [49]. В основе обеих упаковок лежат димерные звенья Cu_6O_2 (вверху) из оксоцентрированных тетраэдров OCu_4 , объединенных через общее ребро. Атомы O_1 находятся в *цис*- и *транс*-положениях в координационном окружении атомов Cu_1 и Cu_2 в структурах α - и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ соответственно. Выделены тетраэдры O_1Cu_4 .

$[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ (рис. 21б). В алеутите [42] объединение тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ двумя способами приводит к образованию ленты $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ (рис. 21в), а в $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ формируются слои $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ (рис. 21г). Слой $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ образуется в структуре аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuX})$ (рис. 21д).

2. НОВЫЕ ДАННЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ ЭКСГАЛЯЦИОННЫХ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Изученные минералы (табл. 3) по объемному коэффициенту теплового расширения (КТР) можно разделить на три группы: проявляющие слабое тепловое расширение ($\alpha_V < 30$), среднее ($30 < \alpha_V < 50$) и сильное ($\alpha_V > 50$).

Как правило, объемный КТР коррелирует с системами прочных связей в структурах эксгальционных минералов и их аналогов. Наименьшее объемное тепловое расширение обнаружено в

структурах минералов, содержащих дополнительные атомы кислорода, тетраэдрически координированные атомами меди. Тетраэдры OCu_4 объединяются только вершинами в структуре аверьевита, в структуре долерофанита дополнительно присутствует сочленение по ребрам [88] (рис. 22).

В обеих структурах [77, 92] тепловое расширение максимально в направлении, перпендикулярном плоскости слоя ($\alpha_{33} = 8.3$ и 18.1 для аверьевита и долерофанита соответственно). В аверьевите с ростом температуры тепловое расширение становится практически полностью изотропным. В долерофаните характер теплового расширения остается практически неизменным во всем температурном диапазоне. Анизотропия теплового расширения в плоскости слоя в структуре долерофанита обусловлена моно- и бидентатным объединением тетраэдров OCu_4 . Аверьевит устойчив до температуры 500°C , после чего переходит в стойберит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ с удалением молекул $[\text{4Cl}]$ из структуры. При температуре выше 725°C долерофанит, как

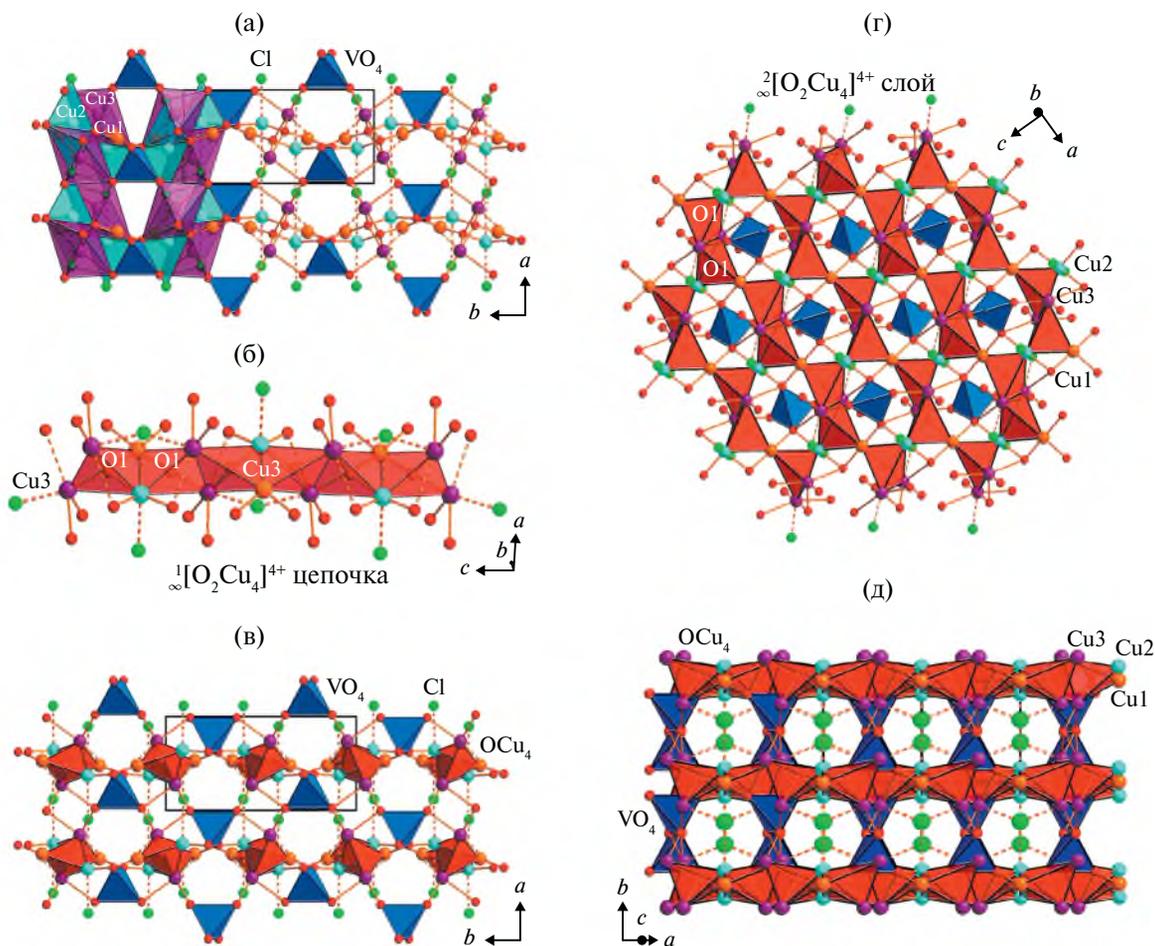


Рис. 20. Проекция кристаллической структуры $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ вдоль оси c (связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ показаны штриховыми линиями) (а) [49]. Цепочка $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, образованная тетраэдрами $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (б). Проекция кристаллической структуры $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ вдоль оси c с выделенными цепочками $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ (в). Слой $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ в структуре $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (г). Проекция кристаллической структуры $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ с каналами, заполненными анионами Cl^- (слабые связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ показаны штриховыми линиями) (д).

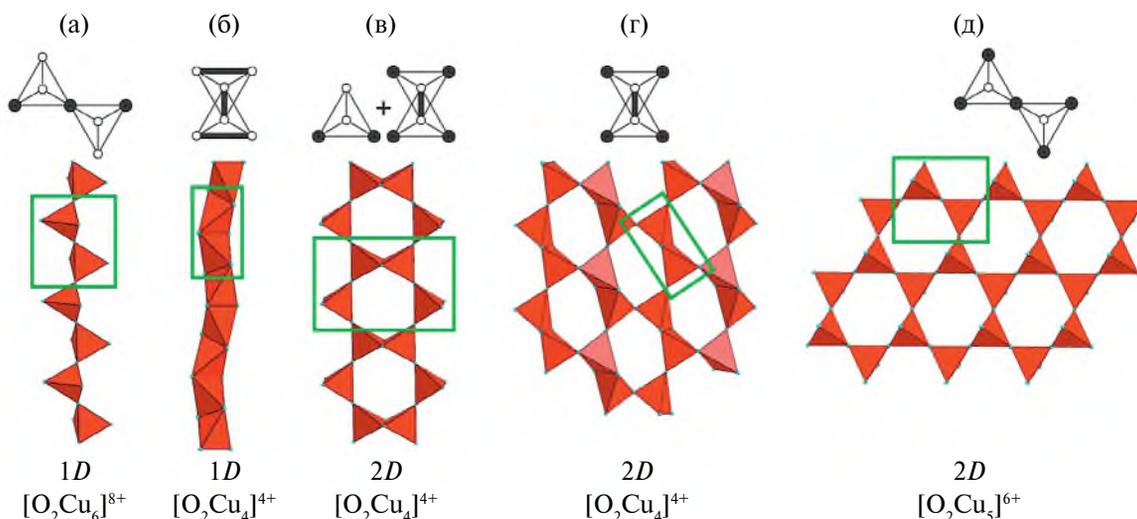


Рис. 21. Сравнение оксокомплексов из тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ в кристаллических структурах известных природных и синтетических оксованадат-хлоридов меди: ярошевските $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [52] и докучаевите $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ [44] (а), копарсите $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ [48, 49] (б), алеутите $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)(\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ (в) [42], моноклинном полиморфе копарсита $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ [49] (г), аверьевите $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2(\text{MX})$ (д) [74, 78]. Димеры выделены прямоугольниками. Вверху показаны диаграммы Шлегеля для тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, которые представляют собой проекции реберных сеток тетраэдров на плоскость [49].

Таблица 3. Характеристики теплового расширения и фазовых превращений изученных фумарольных минералов и синтетических структурных аналогов

Минерал/ синтетический аналог	Формула	Исследование выполнено на порошковом/ монокристалльном образце	Температурный интервал исследования, °С	Температура устойчивости, °С	Продукты разложения	Главные значения КТР, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹				Литература
						α ₁₁	α ₂₂	α ₃₃	α _γ	
Минералы и синтетические соединения без дополнительных атомов кислорода										
Халькокианит	Cu(SO ₄)	Монокристалл	25–625	375	Тенорит CuO	7.36	31.85	2.36	43.2–42.8	[92]
Синт. аналог ительменита	Na ₂ CuMg ₂ (SO ₄) ₄	Порошок	50–680	620	Тенорит CuO	13.3–13.2	15.0–(-1.3)	2.2–66.3	31–78	[28]
Саранчиннит	Na ₂ Cu(SO ₄) ₂	Порошок	25–900	475	Тенорит CuO Тенардит Na ₂ (SO ₄)	17.1–28.5	16.0–6.2	8.8–37.6	42–72	[31]
Кренкит	Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Порошок	25–900	170–200	Саранчиннит Na ₂ Cu(SO ₄) ₂	44.6	24.2	6.4	75.4	[31]
Минералы и синтетические соединения с дополнительными атомами кислорода										
Долерофанит	Cu ₂ O(SO ₄)	Монокристалл	25–725	725	Тенорит CuO	-2.14	12.21	18.1	6.31–6.28	[92]
Синт. аналог аверьевита	Cu ₃ O ₂ (VO ₄) ₂ ·(ACl)	Порошок	25–800	500	Стойберит Cu ₃ O ₂ (VO ₄) ₂	0.96–8.69	0.96–8.69	8.30–8.27	10.22–25.65	[77]
Синт. аналог алеутита*	Cu ₅ O ₂ (VO ₄) ₂ ·(CuCl)	Монокристалл	25–800	500	Стойберит Cu ₃ O ₂ (VO ₄) ₂	0.96–8.69	0.96–8.69	8.30–8.27	10.22–25.65	[43]
“Ванадиевый копарсит” α-Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	Монокристалл	25–550	550	?	12.10	6.81	5.75	24.60–24.70	[49]
“Ванадиевый копарсит” β-Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	Монокристалл	25, 125, 225	925	?	0.07	11.78–11.75	9.08–9.06	20.92	[49]
Камчаткит	KCu ₃ O(SO ₄) ₂ Cl	Монокристалл	25–325	315	Тенорит CuO	24.96	2.73	87.22	35.9–35.7	[92]
Ярошевскит	Cu ₉ O ₇ (VO ₄) ₄ Cl ₂	Порошок	25–800	480	490–610°С Стойберит, Cu ₃ O ₂ (VO ₄) ₂ и Фингерит Cu ₁₁ O ₂ (VO ₄) ₆ 620–780°С Стойберит Cu ₃ O ₂ (VO ₄) ₂	49.2–48.4	9.0–8.4	-16.2–(-16.4)	42.0–40.4	[77]
Эвхлорин	KNaCu ₃ O(SO ₄) ₃	Порошок	25–625	625	Тенорит CuO	25–70.5	18.0–39.6	1.7–(-0.2)	45–110	[93]
Вергасоваит*	Cu ₃ O(S,Mo)O ₄ (MoO ₄)	Монокристалл	25–675	675	Купромоллибдит Cu ₃ O(MoO ₄) ₂	18.48– 18.71	10.0–18.7	24.91–25.32	34.1–62.1	[51]
Синт. аналог вергасоваита	Cu ₃ O(S,Mo)O ₄ (MoO ₄)	Монокристалл	25–875	425	Тенорит CuO	56–71	28–58	72–84	156–212	[51]

*Выявлен топотактический фазовый переход.

и большинство эксгалационных сульфатов меди, разлагается с образованием тенорита.

Вдвое больший объемный КТР демонстрируют синтетические полиморфы копарсита α - и β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ [49]. В структуре β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ объединяются в шестичленные кольца, формируя слои $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, параллельные плоскости *ac*. Между слоями располагаются атомы хлора и тетраэдры VO_4 . Максимальное тепловое расширение β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ отмечается в направлении, перпендикулярном этим слоям ($\alpha_{22} = 11.8$) (рис. 23). Как и в структуре долерофанита, анизотропия расширения зависит от способа объединения полиэдров.

В структуре α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ оксоцентрированные тетраэдры объединяются и образуют цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, между которыми располагаются атомы хлора и полиэдры VO_4 . Направление наименьшего теплового расширения ($\alpha_{33} = 5.75$) соответствует направлению цепочек, а наибольшего ($\alpha_{11} = 12.1$) – направлению связей $\text{Cu}-\text{Cl}$. С повышением температуры координация атомов меди имеет тенденцию к образованию наиболее устойчивой и жесткой конфигурации в виде квадрата.

В среднюю по объему КТР группу вошло большинство изученных минералов (табл. 3): камчаткит $\text{KCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}$ [92], ярошевскит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [77], халькокианит CuSO_4 [92], саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [31], эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ [93] и ительменит $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ [28]. Отметим, что в эту группу вошли как минералы с дополнительными атомами кислорода, так и без них.

В аспекте фазовых превращений наиболее интересна термическая эволюция ярошевскита (рис. 24). В диапазоне температур 25–800°C выделяются четыре этапа трансформации минерала. В первом интервале (25–480°C) на дифрактограмме присутствуют только отражения ярошевскита. Во втором интервале температур (490–550°C) постепенно исчезают пики ярошевскита и появляются отражения стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ [83] и фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ [94]. В третьем интервале (560–610°C) наблюдаются фазы только этих двух оксованадатов меди, а в четвертом (620–780°C) устойчивым оказывается только стойберит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$. Таким образом, при термическом разложении ярошевскита наблюдаются два процесса: переход CuCl_2 в газовую фазу и термический гидролиз.

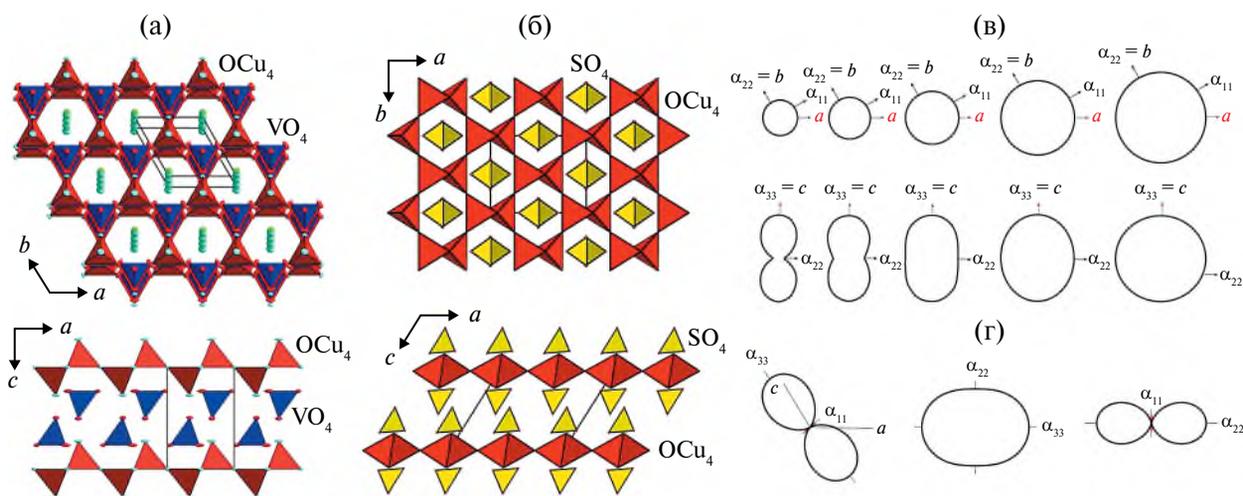


Рис. 22. Проекция кристаллических структур аверьевита (а) и долерофанита (б) на плоскости *ab* и *ac* (показаны тетраэдры OCu_4 , VO_4 , SO_4) [77, 88]. Изменение сечений тензоров теплового расширения с ростом температуры в аверьевите (в) и долерофаните (г).

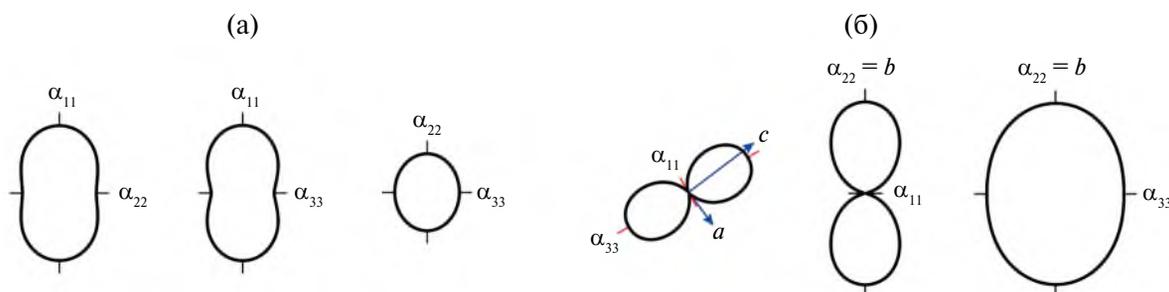


Рис. 23. Сечения тензоров теплового расширения α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (а) и β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (б) в температурном интервале 25–550°C [49]. Проекция обеих кристаллических структур показаны на рис. 20.

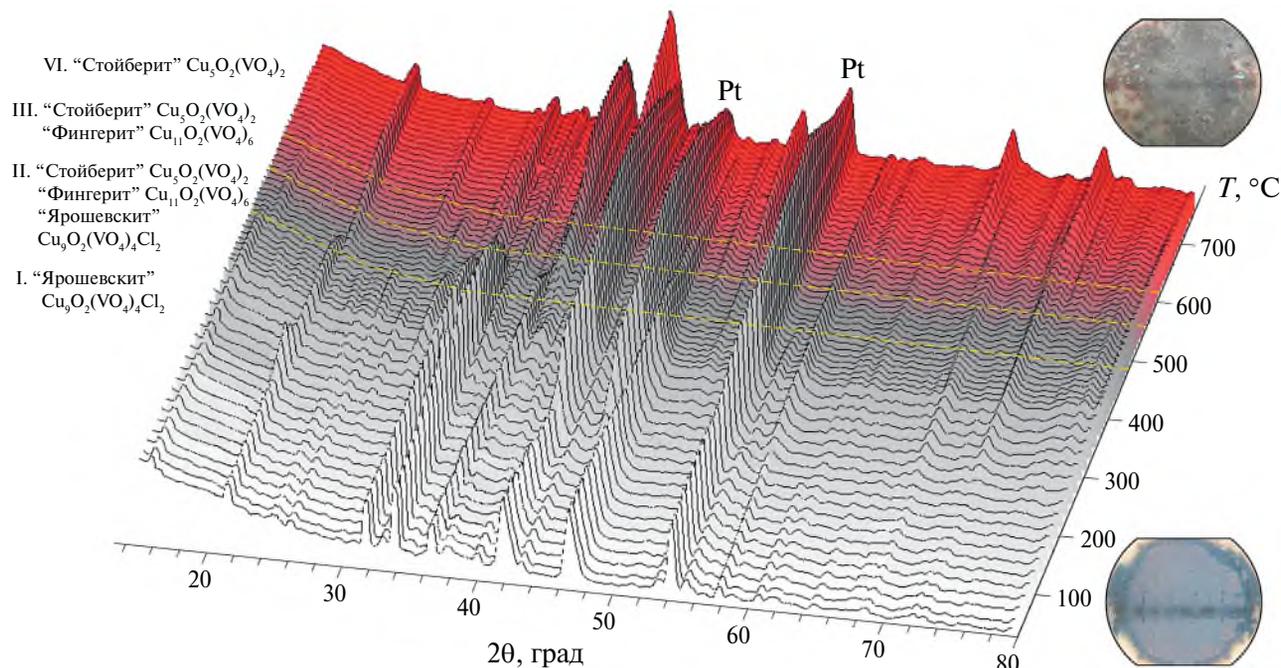


Рис. 24. Эволюция порошковых дифрактограмм ярошевскита с ростом температуры [77]. Слева подписаны продукты разложения.

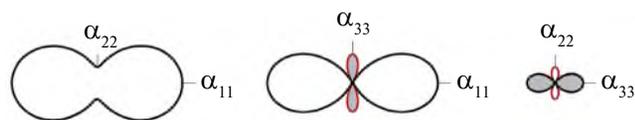


Рис. 25. Сечения тензоров теплового расширения синтетического аналога ярошевскита с ростом температуры в интервале 25–800°C [77]. Проекция и фрагменты кристаллической структуры ярошевскита показаны на рис. 18.

Структура ярошевскита (рис. 18) построена из цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$, связанных между собой тетраэдрами VO_4 и атомами хлора. При нагревании отмечается сжатие структуры ярошевскита ($\alpha_{33} = -16.3$) параллельно оси c , что свидетельствует о сближении цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$. Максимальное расширение ($\alpha_{11} = 48.8$) происходит вдоль направления, близкого к направлению оси a . Таким образом, смещение цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ обеспечивает более симметричное расположение. КТР остаются практически неизменными во всем интервале температур (рис. 25).

Комплексы из оксоцентрированных тетраэдров лежат также в основе структур эвхлорина [95] и камчаткита [96]. Организацию структуры камчаткита (рис. 26) можно описать по принципу “гость-хозяин” [36], где нейтральные “гостевые” комплексы KCl находятся внутри каркаса, образованного медными и сульфатными полиэдрами. При нагревании камчаткит устойчив до температуры 315°C [92]. Тепловое расширение минерала анизотропно: один из КТР уменьшается ($\alpha_{11} = 24.41 \rightarrow 24.26$), а два других, α_{22} и α_{33} , остаются неизменными вплоть до распада. Тепловое расширение минимально вдоль направления α_{22} , соответствующего ориентации

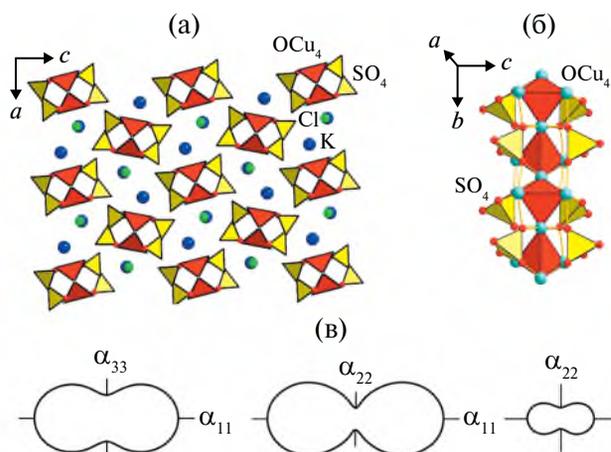


Рис. 26. Проекция кристаллической структуры камчаткита (а) и цепочки $[\text{Cu}_3\text{O}]^{4+}$, обрамленной сульфатными тетраэдрами (б). Изменение сечений тензоров теплового расширения с ростом температуры в камчатките (в) [92].

цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$. Оно почти в 3 раза слабее, чем в направлениях, перпендикулярных осям этих цепочек. Особенности теплового расширения камчаткита объясняются присутствием шарнирного механизма релаксации. При увеличении температуры жесткие стержни из обрамленных сульфатными группами оксоцентрированных цепочек поворачиваются друг относительно друга за счет изменения слабых связей в полиэдрах калия KO_n .

Эвхлорин устойчив до температуры 650–675°C [93], выше которой он распадается на тенорит и не идентифицированную пока фазу. Сильно анизотропный характер (рис. 27) теплового

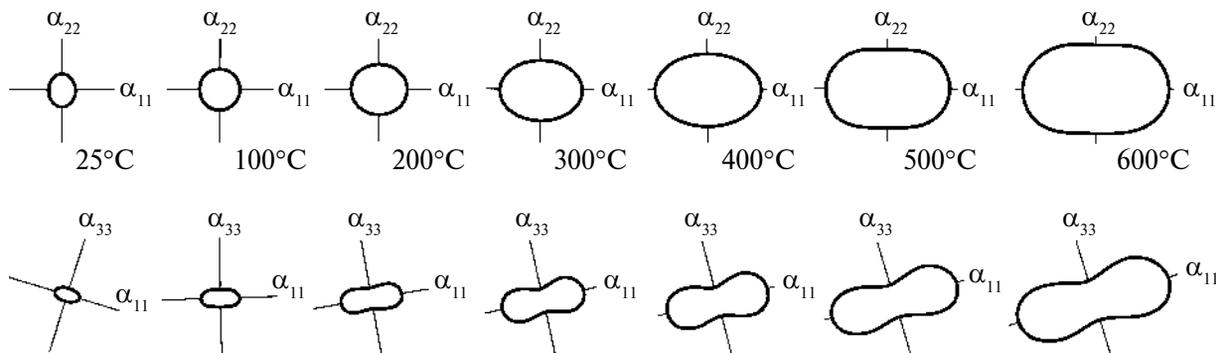


Рис. 27. Изменение сечений тензоров теплового расширения эвхлорина с ростом температуры [93].

расширения эвхлорина сохраняется вплоть до распада. Наиболее сильное расширение ($\alpha_{11} = 25\text{--}70.5$) наблюдается перпендикулярно слоям $\{\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$, построенным из димеров $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$, обранных сульфатными тетраэдрами. Была замечена интересная особенность теплового расширения эвхлорина. Фигура КТР с повышением температуры вращается против часовой стрелки относительно кристаллографических осей. С повышением температуры на 100°C этот поворот уменьшается от $\sim 1^\circ$ до $\sim 0.1^\circ$ при наиболее высоких температурах перед разложением минерала.

В характере теплового расширения минералов, в структуре которых нет дополнительных атомов кислорода, важную роль играет разница в жесткости полиэдров меди и серы. Особенности теплового расширения халькокианита [92] могут быть объяснены анизотропией расширения искаженных эффектом Яна–Теллера октаэдров CuO_6 (рис. 28). С повышением температуры длины связей $\text{Cu}\text{--}\text{O1}$ и $\text{Cu}\text{--}\text{O2}$ увеличиваются ($\Delta = 0.03$ и 0.02 \AA), а связей $\text{Cu}\text{--}\text{O3}$ незначительно уменьшаются ($\Delta = -0.008 \text{ \AA}$). Медные полиэдры образуют цепочки, вытянутые вдоль оси b , а удлинение связей $\text{Cu}\text{--}\text{O1}$ и $\text{Cu}\text{--}\text{O2}$ объясняет наибольшее тепловое расширение ($\alpha_{22} = 31.85$) вдоль этого направления.

В структуре саранчинаита $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [31] объединение полиэдров CuO_7 и сульфатных тетраэдров приводит к образованию каркаса $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_8]^{8-}$, который построен из слоев, расположенных перпендикулярно биссектрисе угла моноклинности. Тепловое расширение минерала сильно анизотропно, а характер расширения меняется с увеличением температуры. Наибольшее расширение структуры наблюдается в направлении биссектрисы угла β ($\alpha_{11} = 17.1\text{--}28.5$), тогда как наименьшее расширение происходит в направлении, перпендикулярном диагонали элементарной ячейки ($\alpha_{33} = 8.8\text{--}37.6$). С ростом температуры характер расширения изменяется от практически изотропного до сильно анизотропного (рис. 29).

Одним из структурообразующих факторов для вторичных гидратированных минералов является

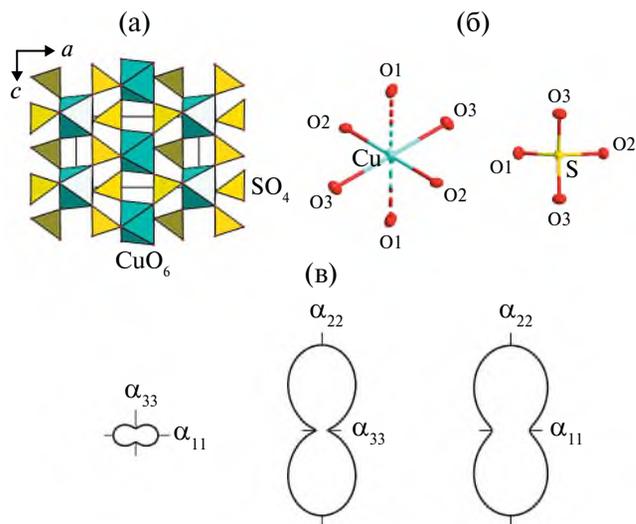


Рис. 28. Проекция кристаллической структуры халькокианита (а). Координация атомов меди в структуре халькокианита (б). Изменение сечений тензоров теплового расширения с ростом температуры в халькокианите (в) [92].

процесс дегидратации, как правило, с большими объемными КТР. В процессе дегидратации при температуре $170\text{--}200^\circ\text{C}$ кренкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [97] переходит в саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Отметим, что формулы этих минералов различаются только двумя молекулами воды. В структуре кренкита (рис. 9) тетраэдры SO_4 и искаженные эффектом Яна–Теллера октаэдры $\text{CuO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ объединяются и образуют цепочки $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, расположенные вдоль оси c . Наибольшее расширение ($\alpha_{11} = 44.6$) наблюдается перпендикулярно, а минимальное ($\alpha_{33} = 6.4$) – параллельно осям цепочек.

Изучение теплового расширения вергасоваита [50, 51] и синтетического аналога алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ [43] методами высокотемпературной монокристаллической дифракции привело к обнаружению необычных для неорганических безводных соединений топотактических фазовых переходов в монокристаллах. Вергасоваит является смешанным оксосульфат-молибдатом меди

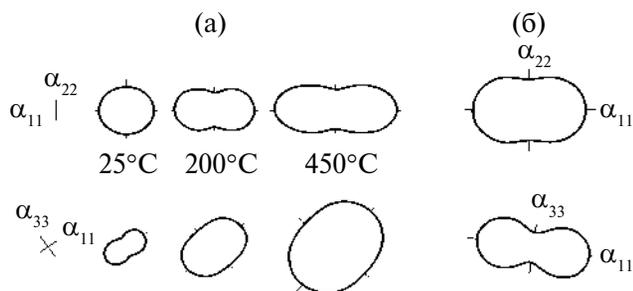


Рис. 29. Изменение сечений тензоров теплового расширения саранчинаита (а) с ростом температуры в интервале 25–450°C и кренкита (б) в интервале 25–200°C [31]. Проекция и фрагменты кристаллической структуры показаны на рис. 9.

[51]. В его структуре выделяются две тетраэдрические позиции, одна из которых полностью заселена серой, а вторая смешанная с низкой заселенностью атомами серы ($\text{Mo}_{0.947(4)}\text{S}_{0.053(4)}$). При повышении температуры кристалл вергасоваита постепенно изменяет окраску от темно-зеленой (25°C) до ярко-красной (825°C) (рис. 30). Отметим, что при нагревании до 625°C цвет кристалла остается неизменным, а при 650°C кристалл приобретает красноватый оттенок. При температуре 700°C на поверхности кристалла сохраняются четко различимые грани призмы. При 725°C внешняя форма кристалла сохраняется, поверхности граней выглядят рыхлыми, а при 750°C появляется капля расплава. Реконструкция обратного пространства кристалла вергасоваита (рис. 30) показывает, что в интервале температур 25–675°C нет превращений. При температуре 700°C появляется сфера из дополнительных пятен, свидетельствующая о начале трансформации кристалла. Наблюдается резкий скачок параметров элементарной ячейки. В интервале до 675°C параметры заселенности тетраэдрических позиций не меняются. Средние длины связей в сульфатном и молибдатном тетраэдрах при температуре 675°C составляют: $\langle \text{Mo}-\text{O} \rangle = 1.7390$, $\langle \text{S}-\text{O} \rangle = 1.4571$ Å. При температуре 700°C с потерей серы средние длины связей в обоих тетраэдрических позициях составляют 1.7473 и 1.7321 Å, что соответствует связям Mo–O. То есть при температуре 700°C в тетраэдрических позициях располагаются исключительно катионы Mo^{6+} , что свидетельствует о топотактическом переходе (т.е. изменении состава кристалла с сохранением первичной морфологии и облика). В процессе топотактического перехода вергасоваит переходит в купромолибдит [98]. Процесс трансформации происходит быстро, а кристалл не теряет внешней формы. При температурах 675 и 700°C кристалл демонстрирует дифракционную картину хорошего качества, а полученные данные позволяют уточнить структуру минерала до разумных показателей: $R1 = 5.29\%$, $S \sim 1.05$, $R_{\text{int}} = 4.42\%$ и $R1 = 4.01\%$, $S \sim 1.05$, $R_{\text{int}} = 4.30\%$ по массивам дифракционных данных, полученным при 675 и 700°C

соответственно. На температурных зависимостях параметров элементарной ячейки вергасоваита (рис. 31) можно наблюдать резкие скачки в интервале 675–700°C. При температуре 675°C параметры ячейки: $a = 7.5241(8)$, $b = 6.8411(6)$, $c = 13.7591(14)$ Å, $V = 708.22(12)$ Å³. При 700°C параметры следующие: $a = 7.7513(7)$, $b = 6.8987(6)$, $c = 14.6894(15)$ Å, $V = 785.50(13)$ Å³.

Тепловое расширение вергасоваита (рис. 32) сильно анизотропно [51], а характер теплового расширения опять же обусловлен жесткостью оксоцентрированных комплексов тетраэдров OCu_4 , объединяющихся в цепочки. В плоскостях ab и bc при температурах, близких к комнатной, тепловое расширение структуры минимально вдоль удлинения цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$, но постепенно увеличивается с нагревом. В плоскости ac КТР до температуры 650°C не меняет своих значений.

Отметим, что с ростом температуры синтетический вергасоваит не претерпевает топотактический фазовый переход. Тепловое расширение синтетического вергасоваита также сильно анизотропно. В диапазоне 150–350°C структура сжимается (отрицательное тепловое расширение), после чего наблюдается ее расширение. Основные коэффициенты тензора (табл. 3) почти в 3 раза выше по сравнению с минералом.

Структурные изменения при нагревании природного вергасоваита и его синтетического аналога очень схожи, однако точки их разложения сильно различаются. Наиболее вероятным объяснением является стабилизация структуры минерала за счет примесей Zn и V в присутствии Cu и Mo соответственно. Для термического разложения вергасоваита можно предложить следующую реакцию: $2\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4) = \text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2 + \{\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{OSO}_4\}$, в скобках указаны соединения, образующие расплав.

Другой пример топотактического перехода кристалл-в-кристалл с изменением состава обнаружен при изучении термического поведения синтетического аналога алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ [43]. В результате нагревания кристалл изменяет цвет с практически черного на темно-бордовый. В диапазоне температур 25–525°C внешний вид кристалла не изменяется, а при 625°C на поверхности кристалла появляется капля расплава. При температуре 725°C форма кристалла сохраняется, но грани выглядят слегка размытыми, и визуальная площадь капли расплава становится больше. При последующем нагреве выше 725°C дифракционные отражения полностью исчезают, что свидетельствует об аморфизации.

Реконструкция обратного пространства показывает только плавные изменения в кристалле в диапазоне 25–550°C. При 575°C появляются дополнительные отражения, указывающие на начало трансформации. Затем при температуре 600°C резко изменяется метрика ячейки, при этой температуре синтетический аналог алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

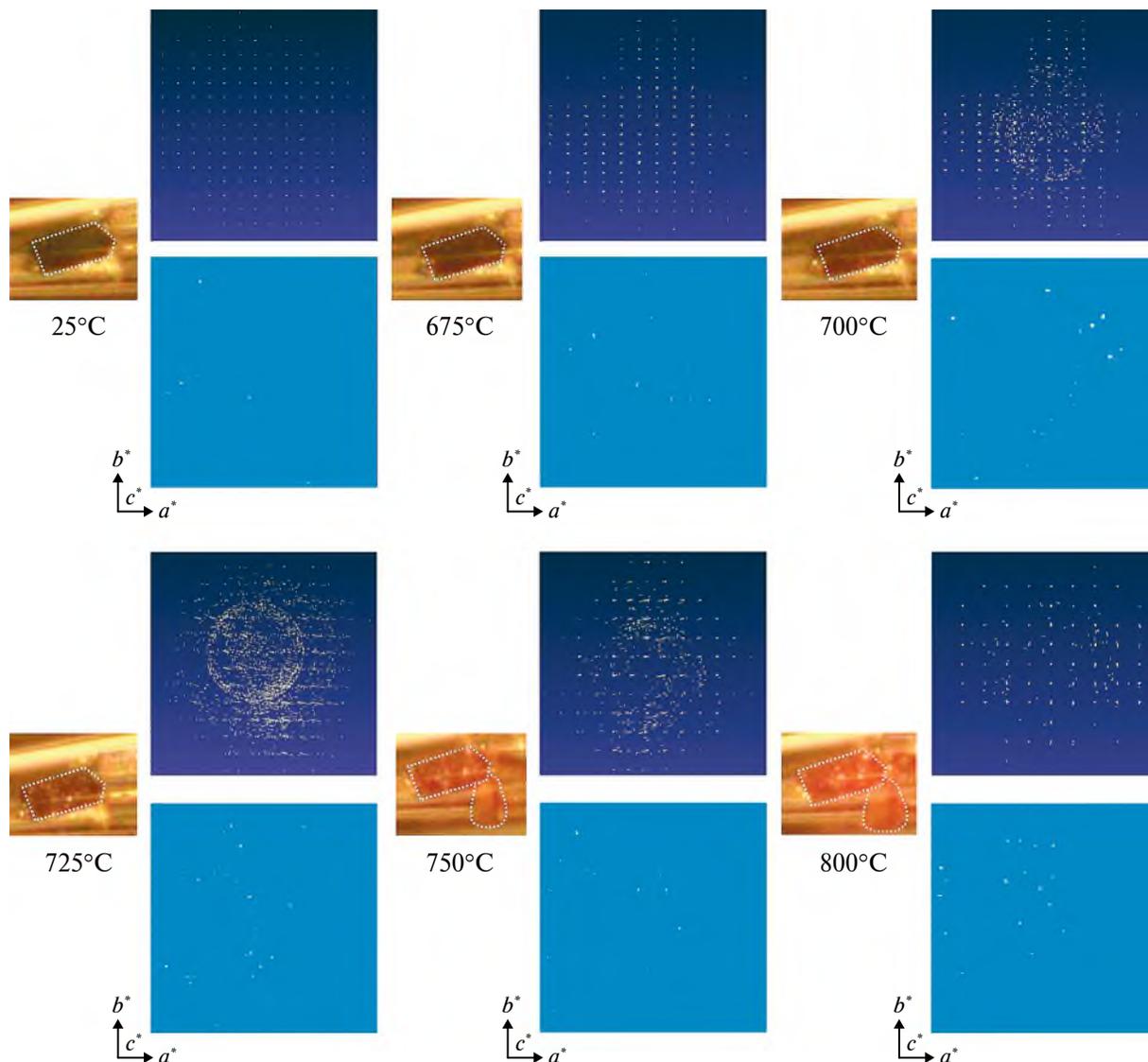


Рис. 30. Реконструкция обратного пространства вергасоваита в интервале температур 25–800°C [51]. Для каждой картины обратного пространства представлены фотография кристалла вергасоваита при разных температурах и пример дифракционной картины. Отметим изменение цвета кристалла с ростом температуры и появление капли расплава.

превращается в синтетический аналог стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ [99]. Процесс этого перехода из одного кристалла в другой сопровождается потерей KCl , он происходит настолько быстро, что кристалл сохраняет свою первоначальную форму. Отметим при этом сходство топологии оксоцентрированных лент $[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$ в алеутите и стойберите. С ростом температуры и удалением комплексов $[\text{ACl}]$ из структуры синтетического аналога алеутита происходит существенное сжатие лент вдоль оси b .

Тепловое расширение алеутита сильно анизотропно (табл. 3). Направление максимального теплового расширения ($\alpha_{22} = 16.54$) лежит в плоскости лент $[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$ и соответствует ребрам $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}$ в тетраэдрах $[\text{OCu}_4]^{6+}$. При нагревании в структуре алеутита наблюдается тенденция к

смещению цепочек $[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$ в более симметричную конфигурацию. Анизотропия изменения длин связей в смешанно-лигандных полиэдрах меди и калия указывает на процессы постепенного удаления хлора из кристаллической структуры. Тепловое расширение структуры алеутита может быть описано в терминах сдвиговой деформации для моноклинных кристаллов [100, 101]. Изменения угла β составляют 0.126° , 0.008° , 0.017° и 0.131° в температурных диапазонах 25–400, 425–500, 525–575°C и во всем интервале 25–575°C соответственно. Наблюдаемое увеличение угла β в параллелограмме ac сопровождается расширением вдоль биссектрисы острого угла (ось α_{11}) и в перпендикулярном направлении α_{33} , соответствующем направлению биссектрисы тупого угла.

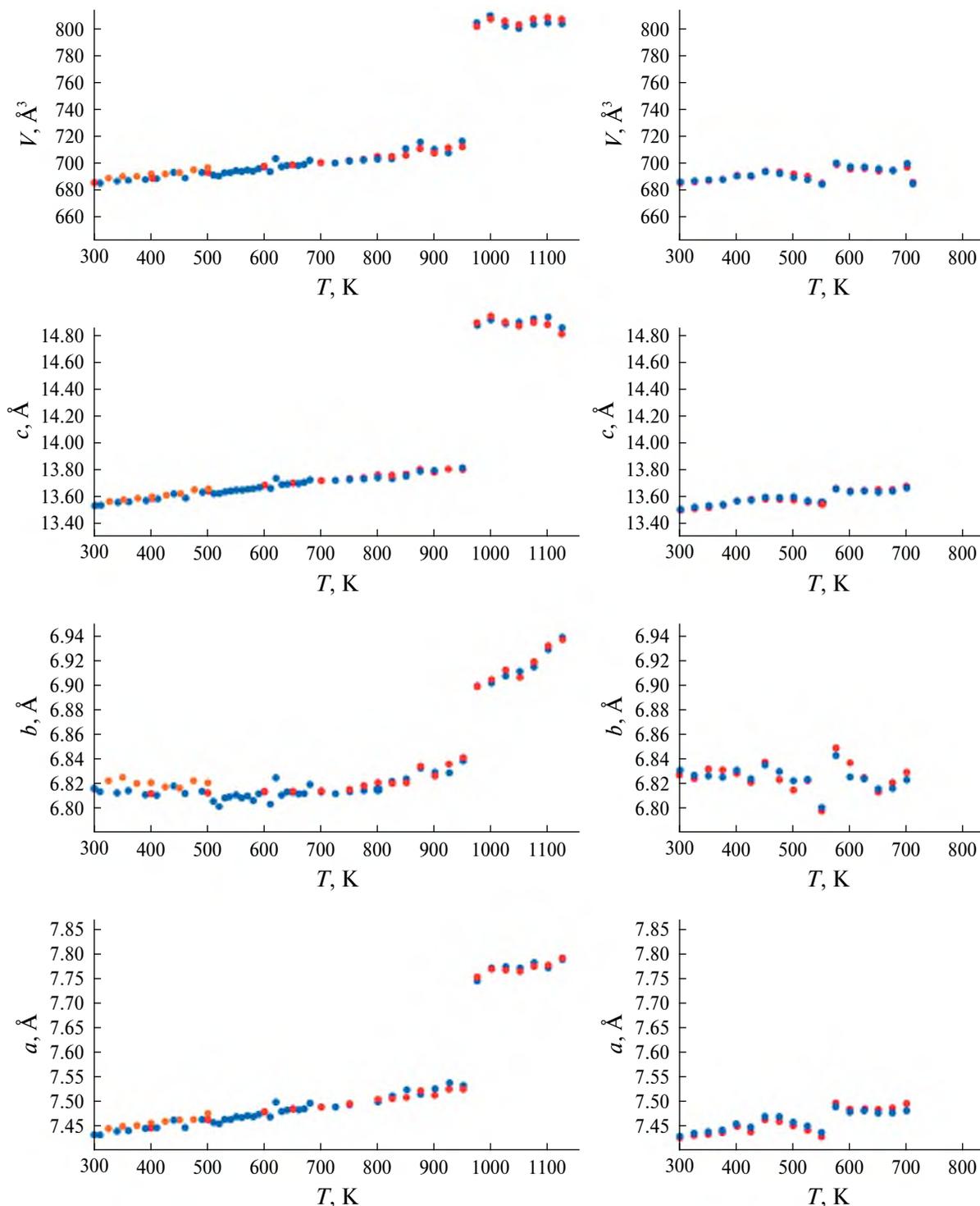


Рис. 31. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки вергасоваита (а) и его синтетического аналога (б) [51]. Разными цветами показаны точки, полученные в ходе повторных экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование минералогии и свойств фумарольных минералов, открытых авторским коллективом в последние 10 лет, привело к следующим основным результатам в области кристаллохимии.

С участием авторского коллектива открыто 22 новых минеральных вида на фумаролах шлаковых конусов вулкана Толбачик на Камчатке. Кристаллические структуры более чем половины новых минералов относятся к новым структурным типам.

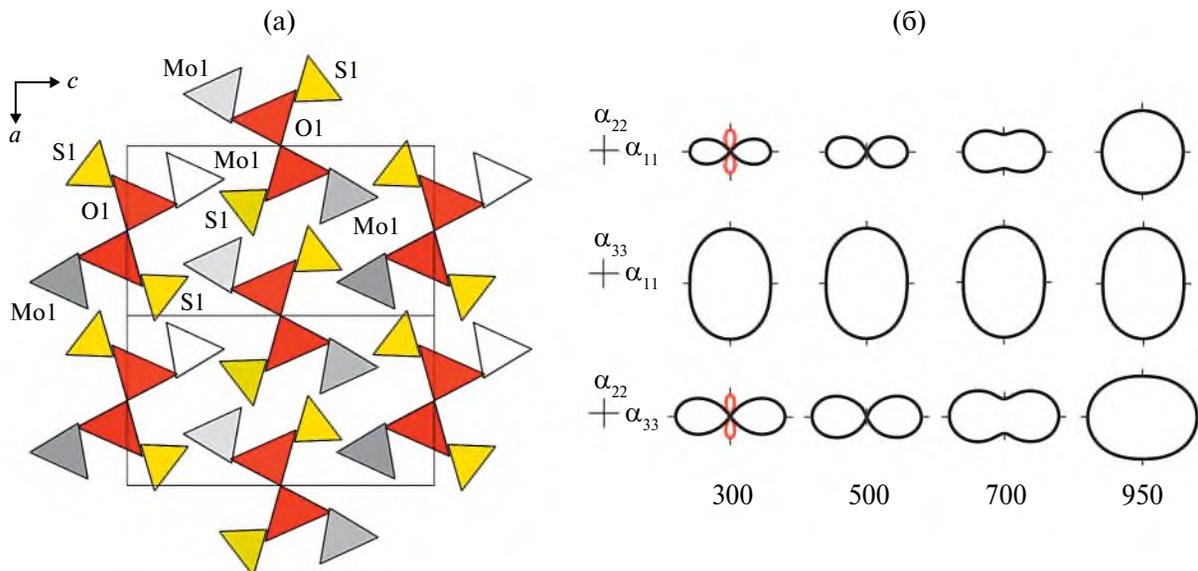


Рис. 32. Проекция кристаллической структуры вергасоваита (а). Изменение сечений тензоров теплового расширения вергасоваита с ростом температуры (б) [51].

Значительно расширена кристаллохимия безводных сульфатов. Установлено, что основным трем типам стехиометрии для безводных сульфатов двухвалентных переходных металлов (Cu, Zn, Co, Ni) и щелочных металлов без дополнительных атомов кислорода отвечают всего три семейства: саранчинаитовое $A_2^+M^{2+}(SO_4)_2$, ительменитовое $A_2^+M_3^{2+}(SO_4)_4$ и лангбейнитовое $A_2^+M_2^{2+}(SO_4)_3$. Первые два семейства были неизвестны в неорганической химии до открытия и описания саранчинаита и ительменита. Установлены новые морфотропные ряды, демонстрирующие закономерное изменение каркасной структуры с увеличением ионного радиуса катиона щелочного металла и разрывом каркаса до слоистых построений для цезиевых представителей в некоторых случаях. Работы по кристаллохимии этих семейств получили развитие в других авторских коллективах как в России (например, [102]), так и за рубежом (например, [20]).

Синтезирован и структурно охарактеризован необычный для кристаллохимии анионоцентрированных соединений морфотропный ряд в пунинитовом семействе оксосульфатов меди с дефектными оксоцентрированными комплексами.

Выявлен ряд новых типов координационных полиэдров катиона Cu^{2+} для сульфатов меди и оксосолей меди в целом. Так, например, впервые отмеченная в саранчинаите семерная координация CuO_7 [4+1+(2)], оказалась достаточно распространенной в безводных сульфатах при дальнейшем рассмотрении и синтезе новых минералоподобных фаз. Впервые описан целый ряд медь-сульфатных комплексов. Например, реберный тип сочленения тетрагональной пирамиды CuO_5 и сульфатного тетраэдра.

Впервые синтезированы оксованадат-хлориды меди с использованием фуमारольных минералов в качестве структурных прототипов. Во всех новых оксованадатах медь-оксидная подструктура представлена комплексами различной размерности, построенными из оксоцентрированных тетраэдров OCu_4 . Подобраны условия синтеза соединений этого класса. Детально изучены магнитные свойства новых синтезированных соединений, позволившие отнести все новые оксованадаты к фрустрированным магнетикам. Наличие специфических магнитных свойств только у соединений, содержащих комплексы из тетраэдров OCu_4 , в дополнение к термическим свойствам подтверждает правильность описания таких соединений исключительно в терминах анионоцентрированной кристаллохимии. Обнаруженные явления в области низкоразмерного магнетизма и их связь со структурой оксованадат-хлоридов меди будут подробно рассмотрены в отдельном обзоре.

Анизотропия теплового расширения ряда новых минералов и наличие сдвиговых деформаций являются яркими свидетельствами того, что в структурах минералов наряду с сульфатными и ванадатными тетраэдрами присутствуют жесткие комплексы, построенные из оксоцентрированных тетраэдров.

Впервые выявлены топотактические переходы кристалл-в-кристалл при изучении вергасоваита и синтетического аналога алеутита. Изучена динамика процессов. Вероятно, дальнейшие терморентгенографические исследования фуमारольных минералов с применением монокристаллических рентгеновских методов позволят зарегистрировать новые проявления этого пока что редкого феномена и обозначить новую веху развития высокотемпературной кристаллохимии на кафедре

кристаллографии в Санкт-Петербургском государственном университете.

Бесценен вклад в синтетическую часть работы доцента кафедры неорганической химии МГУ, доктора химических наук Д.О. Чаркина, за что авторы выражают ему огромную благодарность и надеются на дальнейшее сотрудничество. Авторы благодарят всех сотрудников Ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” за всестороннюю помощь и содействие в выполнении рентгеновских исследований на протяжении последних 10 лет. Благодарим рецензентов И.В. Пекова и С.М. Аксенова за ценные замечания, которые помогли улучшить текст обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Главатских С.Ф., Набоко С.И.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 185 с.
2. *Федотов С.А.* Большое трещинное Толбачинское извержение. Камчатка 1975–1976. М.: Наука, 1984. 637 с.
3. *Belousov A., Belousova M., Edwards B. et al.* // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2015. V. 307. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.06.013>
4. *Вергасова Л.П., Филатов С.К.* // *Вулканология и сейсмология.* 2012. № 5. С. 3.
5. *Вергасова Л.П., Филатов С.К.* // *Вулканология и сейсмология.* 2016. № 2. С. 3.
6. *Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф.* // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. С. 155.
7. *Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В. и др.* // *Геология и геофизика.* 2020. Т. 61. С. 826. <https://doi.org/10.15372/GiG2019167>
8. *Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2018. V. 30. P. 305. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2718>
9. *Iveson A.A., Humphreys M.C.S., Jenner F.E. et al.* // *J. Petrol.* 2022. V. 63. P. egac087. <https://doi.org/10.1093/petrology/egac087>
10. *Borisov A.S., Siidra O.I., Vlasenko N.S.* // *Chemie der Erde – Geochem.* 2024. V. 84. P. 126179. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2024.126179>
11. *Филатов С.К., Вергасова Л.П.* // *Мінералогічний журн.* 1983. Т. 3. С. 84.
12. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
13. *Домнина М.И., Филатов С.К., Зюзюкина И.И., Вергасова Л.П.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1986. Т. 22. С. 1992.
14. *Krivovich S.V., Mentré O., Siidra O.I. et al.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 6459. <https://doi.org/10.1021/cr3004696>
15. *Rousochatzakis I., Richter J., Zinke R., Tsirlin A.A.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. P. 024416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.024416>
16. *Fujihala M., Koorikawa H., Mitsuda S. et al.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2015. V. 84. P. 073702. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.073702>
17. *Inosov D.S.* // *Adv. Phys.* 2018. V. 67. P. 149. <https://doi.org/10.1080/00018732.2018.1571986>
18. *Pomjakushin V., Podlesnyak A., Furrer A., Pomjakushina E.* // *Phys. Rev. B.* 2024. V. 109. P. 144409. <https://doi.org/10.1103/physrevb.109.144409>
19. *Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Markina M.* // *npj Quant. Mater.* 2018. V. 3. P. 18. <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0090-7>
20. *Singh S., Neveu A., Jayanthi K. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 11169. <https://doi.org/10.1039/D2DT01830F>
21. *Gao Y., Zhang H., Liu X.-H. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. P. 2101751. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101751>
22. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Vlasenko N.S.* // *Mineral. Mag.* 2020. V. 84. P. 283. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.69>
23. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A. et al.* // *Mineral. Petrol.* 2018. V. 112. P. 123. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0520-4>
24. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Shilovskikh V.V.* // *Mineral. Mag.* 2019. V. 84. P. 153. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.68>
25. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Lukina E.A. et al.* // *Mineral. Mag.* 2018. V. 82. P. 1079. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.084>
26. *Borisov A.S., Charkin D.O., Zagidullin K.A. et al.* // *Acta Cryst. B.* 2022. V. 78. P. 499. <https://doi.org/10.1107/S2052520622003535>
27. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Agakhanov A.A. et al.* // *Mineral. Mag.* 2018. V. 82. P. 1233. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.089>
28. *Nekrasova D.O., Siidra O.I., Zaitsev A.N. et al.* // *Phys. Chem. Mineral.* 2021. V. 48. P. 6. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01132-4>
29. *Borisov A.S., Siidra O.I., Kovrugin V.M. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. P. 237. <https://doi.org/10.1107/S1600576720015824>
30. *Nekrasova D.O., Mentré O., Siidra O.I. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 7878. <https://doi.org/10.1039/D1DT04202E>
31. *Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V. et al.* // *Mineral. Mag.* 2018. V. 82. P. 257. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.037>
32. *Kovrugin V.M., Nekrasova D.O., Siidra O.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. P. 1233. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01658>
33. *Siidra O.I., Charkin D.O., Kovrugin V.M., Borisov A.S.* // *Acta Cryst. B.* 2021. V. 77. P. 1003. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010350>
34. *Siidra O.I., Nekrasova D.O., Charkin D.O. et al.* // *Mineral. Mag.* 2021. V. 85. P. 831. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.73>
35. *Siidra O., Nekrasova D., Blatova O. et al.* // *Acta Cryst. B.* 2022. V. 78. P. 153. <https://doi.org/10.1107/S2052520622000919>
36. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2017. V. 29. P. 499. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2619>

37. *Nekrasova D.O., Tsirlin A.A., Colmont M. et al.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 184405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.184405>
38. *Nekrasova D.O., Tsirlin A.A., Colmont M. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 18185. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02808>
39. *Borisov A.S., Siidra O.I., Pimshin I.D. et al.* // Struct. Chem. 2025. <https://doi.org/10.1007/s11224-025-02450-5>
40. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Nekrasova D.O. et al.* // Mineral. Mag. 2020. V. 84. P. 563. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.33>
41. *Борисов А.С., Сийдра О.И., Чаркин Д.О. и др.* // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. С. 136344. https://doi.org/10.26902/JSC_id136344
42. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Polekhovskiy Y.S.* // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 847. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.42>
43. *Ginga V.A., Siidra O.I., Tsirlin A.A., Setzer A.* // In preparation.
44. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N. et al.* // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 749. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.41>
45. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Pautov L.A. et al.* // CN-MNC Newsletter 70. Eur. J. Mineral. 2022. V. 34. P. 591. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-591-2022>
46. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Pautov L.A. et al.* // CN-MNC Newsletter 61. Eur. J. Mineral. 2021. V. 33. P. 299. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-299-2021>
47. *Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Pautov L.A. et al.* // CN-MNC Newsletter 64. Eur. J. Mineral. 2022. V. 34. P. 1. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-1-2022>
48. *Vergasova L.P., Starova G.L., Krivovichev S.V. et al.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 911.
49. *Ginga V.A., Siidra O.I., Tsirlin A.A., Setzer A.* // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 24573. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c03694>
50. *Bykova E.Y., Berlepsch P., Kartashov P.M. et al.* // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1998. V. 78. P. 479.
51. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O. et al.* // Am. Mineral. 2024. V. 109. P. 471. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8753>
52. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E. et al.* // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 107. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.1.10>
53. *Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 2136. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02565>
54. *Giacovazzo C., Scandale E., Scordari F.* // Z. Kristallogr. 1976. B. 144. S. 226. <https://doi.org/10.1524/zkri.1976.144.16.226>
55. *Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 714.
56. *Mereiter K.* // Neues Jb. Miner. Monat. 1979. S. 182.
57. *Siidra O.I., Vergasova L.P., Krivovichev S.V. et al.* // Mineral. Mag. 2014. V. 78. P. 1687. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.7.12>
58. *Dahmen T., Gruehn R.* // Z. Kristallogr. 1993. V. 204. P. 57. <https://doi.org/10.1524/zkri.1993.204.12.57>
59. *Christidis P.C., Rentzeperis P.J.* // Z. Kristallogr. 1976. V. 144. P. 341. <https://doi.org/10.1524/zkri.1976.144.16.341>
60. *Abbott R.N.* // Am. Mineral. 1984. V. 69. P. 449.
61. *Slater P.R., Greaves C.* // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 1469. <https://doi.org/10.1039/JM9940401469>
62. *Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 2821. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>
63. *Wildner M., Giester G.* // Mineral. Petrol. 1988. V. 39. P. 201. <https://doi.org/10.1007/BF01163035>
64. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. et al.* // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 323. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2596>
65. *Wildner M.* // Z. Kristallogr. 1992. V. 202. P. 51. <https://doi.org/10.1524/zkri.1992.202.1-2.51>
66. *Burns P.C., Pluth J.J., Smith J.V. et al.* // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 604. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0424>
67. *Olmi F., Sabelli C., Trosti-Ferroni R.* // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 1331. <https://doi.org/10.1127/ejm/7/6/1331>
68. *Liebau F.* Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding and Classification. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 347 p.
69. *Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. P. 1. <https://doi.org/10.1515/9781501508660-003>
70. *Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Аняньев В.В.* // Докл. АН СССР. 1998. Т. 359. С. 804.
71. *Kornyakov I.V., Vladimirova V.A., Siidra O.I., Krivovichev S.V.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 1833. <https://doi.org/10.3390/molecules26071833>
72. *Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L. et al.* // Mineral. Mag. 2014. V. 78. P. 1699. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.7.13>
73. *Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Britvin S.N. et al.* // Can. Mineral. 2007. V. 45. P. 921. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.4.921>
74. *Starova G.L., Krivovichev S.V., Fundamenskiy V.S., Filatov S.K.* // Mineral. Mag. 1997. V. 61. P. 441. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.406.09>
75. *Biesner T., Roh S., Pustogow A. et al.* // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. L060410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.L060410>
76. *Siidra O.I., Krivovichev S.V., Armbruster T. et al.* // Can. Mineral. 2007. V. 45. P. 445. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.3.445>
77. *Ginga V.A., Siidra O.I., Firsova V.A. et al.* // Phys. Chem. Mineral. 2022. V. 49. P. 38. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01213-6>
78. *Кривовичев С.В., Филатов С.К., Вергасова Л.П.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2015. Т. 144. С. 101.

79. Mills S.J., Kampf A.R., Raudsepp M., Christy A.G. // *Mineral. Mag.* 2009. V. 73. P. 837.
https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.5.837
80. Mills S.J., Nestola F., Kahlenberg V. et al. // *Am. Mineral.* 2013. V. 98. P. 1966.
https://doi.org/10.2138/am.2013.4587
81. Burns P.C., Hawthorne F.C. // *Can. Mineral.* 1996. V. 34. P. 1089.
82. Гинга В.А. “Кристаллохимия и свойства природных и синтетических ванадатов меди” Дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 2022.
83. Shannon R.D., Calvo C. // *J. Solid State Chem.* 1973. V. 6. P. 538.
https://doi.org/10.1016/S0022-4596(73)80012-X
84. Hawthorne F.C., Oberti R. // *Rev. Mineral. Geochem.* 2007. V. 67. P. 1.
https://doi.org/10.1515/9781501508523-002
85. Winiarski M.J., Tran T.T., Chamorro J.R., McQueen T.M. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 4328.
https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03464
86. Liu C., Chang T., Wang S. et al. // *Chem. Mater.* 2024. V. 36. P. 9516.
https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01342
87. Lacroix C., Mendels P., Mila F. *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory.* Berlin: Springer, 2011. 682 p.
88. Effenberger H. // *Monatsh. Chem.* 1985. V. 116. P. 927.
https://doi.org/10.1007/BF00809186
89. Pring A., Gatehouse B.M., Birch W.D. // *Am. Mineral.* 1990. V. 75. P. 1421.
90. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Vergasova L.P. // *Mineral. Petrol.* 2013. V. 107. P. 235.
https://doi.org/10.1007/s00710-012-0238-2
91. Pekov I.V., Britvin S.N., Krivovichev S.V. et al. // *Am. Mineral.* 2021. V. 106. P. 633.
https://doi.org/10.2138/am-2020-7611
92. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Filatov S.K. et al. // *Phys. Chem. Mineral.* 2023. V. 50. P. 11.
https://doi.org/10.1007/s00269-023-01236-7
93. Siidra O.I., Borisov A.S., Lukina E.A. et al. // *Phys. Chem. Mineral.* 2019. V. 46. P. 403.
https://doi.org/10.1007/s00269-018-1011-9
94. Hughes J.M., Hadidiacos C.G. // *Am. Mineral.* 1985. V. 70. P. 193.
95. Scordari F., Stasi F. // *Neues Jb. Miner. Abh.* 1990. V. 161. P. 241.
96. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Вараксина Т.В. // *Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва.* 1988. Т. 117. С. 459.
97. Hawthorne F.C., Ferguson R.B. // *Acta Cryst. B.* 1975. V. 31. P. 1753.
https://doi.org/10.1107/S0567740875006048
98. Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V. et al. // *Eur. J. Mineral.* 2012. V. 24. P. 749.
https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2221
99. Birnie R.W., Hughes J.M. // *Am. Mineral.* 1979. V. 64. P. 941.
100. Филатов С.К. // *Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва.* 1982. Т. 116. С. 417.
101. Филатов С.К. // *Докл. АН СССР.* 1985. Т. 280. С. 369.
102. Aksenov S., Antonov A., Deyneko D. et al. // *Acta Cryst. B.* 2022. V. 78. P. 61.
https://doi.org/10.1107/S2052520621009136

PROGRESS IN CRYSTAL CHEMISTRY OF NEW FUMAROLE MINERALS DISCOVERED IN 2014-2024 AND THEIR SYNTHETIC ANALOGUES

O. I. Siidra^{a,b,*}, E. V. Nazarchuk^a, A. S. Borisov^c, V. A. Ginga^d, D. O. Nekrasova^a

^a*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia*

^b*Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia*

^c*Institute of Geosciences, Kiel University, Kiel, Germany*

^d*Institute of Solid State Physics, Leipzig University, Leipzig, Germany*

*E-mail: o.siidra@spbu.ru

Abstract. This review highlights the key findings from the study of new anhydrous minerals discovered by the research team in the fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka) over the past decade. The synthesis conditions for analogues of these fumarole minerals and the distinctive features of their crystal chemistry are discussed. Special attention is given to minerals containing sulfate or vanadate anions, the discovery of which has led to the development of extensive families of inorganic compounds and materials with rich and intriguing crystal chemistry. A dedicated section focuses on advancements in high-temperature X-ray diffraction (HT XRD). Additionally, several rare topotactic single crystal-to-single crystal (SC-SC) transformations observed in vergasovaite and aleutite are described.