

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт Наук о Земле

Кафедра кристаллографии

Жданова Лада Руслановна

Выпускная квалификационная работа

**Высокотемпературная кристаллохимия природных
оксосульфатов меди**

Уровень образования: бакалавриат

Направление 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа СВ.5018.2019 «Геология»

Научный руководитель:

д.г.-м.н., доцент кафедры
кристаллографии ИНоЗ СПбГУ
Назарчук Е. В.

Рецензент:

д.х.н., доцент кафедры
неорганической химии
Химического факультета МГУ
Чаркин Д. О.

Санкт-Петербург
2023

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	6
Глава 2. Методы исследования	15
2.1 Высокотемпературная монокристалльная рентгеновская дифракция	17
2.2 Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция	17
Глава 3. Результаты терморентгенографических исследований.	18
3.1 Высокотемпературная кристаллохимия халькокианита	18
3.1.1 Монокристалльная рентгеновская дифракция	18
3.1.2 Порошковая рентгеновская дифракция	22
3.2 Высокотемпературная кристаллохимия долерофанита.....	25
3.2.1 Монокристалльная рентгеновская дифракция	25
3.2.2 Порошковая рентгеновская дифракция	29
3.3 Высокотемпературная кристаллохимия камчаткита	32
3.3.1 Монокристалльная рентгеновская дифракция	32
Глава 4. Обсуждение результатов.....	38
Выводы	42
Список литературы.....	43
Приложения.....	49

Введение

Фумарольные поля вулкана Толбачик (п-ов Камчатка, Россия) привлекают всё больше внимания исследователей. Уникальные физико-химические условия фумарол окислительного типа, высокие градиенты температур совместно с широким спектром халькофильных элементов (S, Cu, Zn, Pb, Bi, As, Se и др.) приводят к кристаллизации богатейших (и часто уникальных) минеральных ассоциаций. Рекордсменами по числу открытых минеральных видов являются фумаролы Второго конуса Большого Трещинного Толбачинского Извержения (БТТИ), в которых среди прочих халькофильных элементов наибольшее распространение получила медь. В пределах Второго конуса описано несколько крупных фумарол, наибольшую известность из которых получила фумарола «Ядовитая». В разрезе фумаролы четко прослеживается так называемая «сульфатная зона», для которой характерна минеральная ассоциация, отличающаяся широким разнообразием сульфатов меди. К типичным минералам этой зоны относятся: тенорит CuO , халькокианит CuSO_4 , эвхлорин $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$, долерофанит $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$, ключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$, алюмоключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$, вергасоваит $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{MoO}_4, \text{SO}_4)\text{O}$, камчаткит $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$.

Большинство из перечисленных минералов образуются и остаются стабильными только в условиях фумарол. Среди факторов, определяющих их устойчивость, исследователи выделяют температуру и влажность. В работах проф. С.К. Филатова, его коллег и учеников изучены, а часто и открыты, многие фумарольные минералы. Используя метод порошковой терморентгенографии им удалось получить большой объем данных о фазовой устойчивости, температурах плавления и параметрах теплового расширения минералов.

Настоящая работа продолжает исследования научной группы С.К. Филатова, посвященные терморентгенографии безводных сульфатов меди. Развитие приборной базы позволяет дополнить ранее полученные данные и изучить высокотемпературную кристаллохимию минералов с применением мощного аппарата монокристалльной рентгеновской дифракции.

В работе описаны результаты исследования трех минералов: халькокианита CuSO_4 , долерофанита $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ и камчаткита $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$, отобранных из сульфатной зоны фумаролы «Ядовитая» Е.В. Назарчуком во время экспедиции на Второй шлаковый конус вулкана Толбачик.

Актуальность

Высокотемпературные исследования имеют большое значение для изучения и моделирования процессов образования и преобразования фумарольных минералов. Развитие новых подходов к разработке источников питания, необычные магнитные свойства минералов меди, использование минералов как прототипов новых материалов резко увеличили интерес ученых к безводным сульфатам. Кристаллизация этих минералов происходит из газовой фазы в сравнительно высокотемпературных условиях (400-800°C). Это обстоятельство с одной стороны позволяет получить уникальные соединения, а с другой делает изучение высокотемпературной кристаллохимии этих минералов весьма важным. Важно не только изучение теплового расширения минералов, но и фазовых превращений в градиенте температур.

Цели и задачи

Целью работы является изучение термического расширения трёх безводных сульфатов меди: халькокианита CuSO_4 , долерафонита $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ и камчаткита $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$ методами высокотемпературной монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

- Отбор мономинеральных образцов халькокианита, долерафонита и камчаткита. Съёмка и обработка эталонных рентгенограмм.
- Проведение монокристаллических и порошковых терморентгенографических экспериментов.
- Уточнение кристаллических структур минералов в градиенте температур.
- Установление механизмов теплового расширения минералов.

При проведении исследований использовано оборудование Ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»

Публикации

Результаты настоящей работы были представлены на конференции Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (*Юшкинские чтения*) в 2022 году, а также в 2023 году опубликованы в международном журнале *Physics and Chemistry of Minerals*.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору геолого-минералогических наук, доценту кафедры кристаллографии Института Наук о Земле СПбГУ Евгению Васильевичу Назарчуку за руководство и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения работы; к.г.-м.н., доценту кафедры кристаллографии СПбГУ Марии Георгиевне Кржижановской за проведение порошковых терморентгенографических экспериментов в РЦ «РДМИ»; к.г.-м.н, сотруднику РЦ «РДМИ» Наталье Владимировне Платоновой за помощь в освоении и применении программы Toras5.0., а также всем сотрудникам кафедры кристаллографии и РЦ «РДМИ».

Глава 1. Литературный обзор

Действующий стратовулкан Плоский Толбачик, расположенный в южной части Ключевской группы вулканов Курило-Камчатского вулканического пояса, входит в состав Толбачинского массива. С 6 июля 1975 г. по 10 декабря 1976 г. в области Толбачинского вулканического массива произошло Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ), в результате которого образовалась цепь базальтовых шлаковых конусов с высотами до 300 м, а также сформировалась новая кальдера на вершине Плоского Толбачика глубиной около 0.5 км (Федотов и др., 1978). В настоящее время БТТИ является крупнейшим современным базальтовым извержением в Курило-Камчатском вулканическом поясе. Вследствие активных систематических исследований вулканологов из Института вулканологии ДВНЦ АН СССР (нынешний Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН) и других организаций БТТИ является одним из наиболее изученных крупных вулканических извержений (Федотов, 1984).

Район извержения располагался в южной части Ключевской группы вулканов. Плоский Толбачик является вулканом гавайского типа с абсолютной высотой 3085 м, на плоской вершине которого располагается кальдера с внешним диаметром около 3 км. Зоны шлаковых конусов простираются на юго-запад и северо-восток от вулкана.

Возникновение стратовулкана Плоский Толбачик относят ко второй половине верхнего плейстоцена (Ермаков и Важеевская, 1973). Слагающие его породы представлены плагиоклазовыми андезито-базальтами и микропорфировыми авгит-плагиоклазовыми базальтами в верхних частях разреза. В раннем голоцене на вершине вулкана образовалась первая кальдера, сохранившаяся в виде депрессии (Пийп, 1956). Каждые несколько столетий в Толбачинском массиве происходят трещинные извержения с объёмами продуктов более 1 км³, последним из которых было БТТИ 1975-1976 гг (Федотов, 1984).

БТТИ происходило в два основных этапа, называемых Северным и Южным прорывами, порождающими как крупные, так и мелкие шлаковые конусы. Извержению предшествовали серии мощных землетрясений (Федотов и др., 1978), что позволило вулканологам исследовать развитие событий с первых выбросов. Исследования включали непрерывные наблюдения за ходом извержений, историю вулканизма, изучение сопровождающих его явлений и глубинное строение.

Извержения Первого конуса Северного прорыва начались 6 июля 1975 года в 18 км к ю-з от кратера вулкана Плоский Толбачик с образованием крупной трещины и двух жерлов с непродолжительными выбросами пироклаستيку и последующим нарастанием

активности и объёма эксплозивной деятельности (Чирков, 1976). Практически сразу после завершения извержений Первого конуса, 9 августа началось изливание лав Второго конуса на новообразованной трещине, которая развивалась и удлинялась во время последующих извержений (Федотов и др., 1978).

Северный и Южный прорывы имели различные характер и масштабы извержений и выделения вулканических газов. Северный прорыв характеризовался мощной эксплозивной деятельностью, что обуславливается высокой газонасыщенностью магмы (Меняйлов и др., 1977). Основная масса газов испускалась из кратеров шлаковых конусов, помимо чего газы выделялись с поверхностей лавовых потоков. Геохимические особенности газов шлаковых конусов позволяют предполагать различные глубины, в которых поднимались магмы Северных и Южных прорывов: для магм Северного прорыва – большие глубины и высокие скорости их передвижения, в то время как для магм Южного прорыва наблюдалась обратная ситуация, что согласуется с составами газов, поскольку эксгаляции Северного прорыва обогащены восстановленными газами, а Южного - окисленными (Меняйлов и др., 1976).

Основной объём излившихся лав Северного прорыва приходился на Второй шлаковый конус, отличающийся широким развитием концентрических, радиальных и линейных зон деформаций, контролируемых глубокими трещинами (Набоко и Главатских, 1983). Проявленная трещиноватость имеет чёткую связь с активной фумарольной деятельностью. Таким образом, существенная часть минералов эксгаляций, в том числе и новых, приурочена к фумарольным полям Второго конуса БТТИ (Вергасова и Филатов, 2016).

В результате быстрого подъема к поверхности магма Северного прорыва являлась слабодегазированной, дифференциация с образованием газообразных и твердых продуктов произошла уже в процессе извержения. В наибольших количествах были вынесены порообразующие элементы (Al, Fe, Na, K, Mg, Ca), летучие (Cl, F, S, B, Br, Sb, As, P) и халькофильные элементы (Zn, Cu, As, Mo, Pb и др.). Переход металлов из расплава в газовую фазу происходил согласно геохимическим свойствам элементов (Миклишанский и др., 1979).

После частичного остывания лавовых потоков в глыбах базальтов, находящихся над газовыми камерами, сформировалась сетка трещин, к которой в последствии стала приурочена эксгаляционная деятельность, а сами базальты преобразовались в пемзовидную породу (Набоко и Главатских, 1983). Температура газовых струй эксгаляций в первые дни их существования соответствовала температурам лав (900-

1000°C), изредка незначительно превышая их. В последующие дни температура газов постепенно понижалась до 400-500°C (Федотов и др., 1978).

Процессы, следующие после окончания извержений, привели к массовому перераспределению химических элементов. Металлы, такие как Cu, Pb и Zn, переносимые летучими компонентами, активно концентрируются в фумарольных полях, а шлаковые конуса несколько обогатились ими, в то время как в неизменном базальте их содержания значительно ниже (Меняйлов и Никитина, 1980). Данное распределение дало основание не рассматривать остывающий шлак конусов в качестве источника металлов эксгаляционной минерализации. Данный вывод подтверждают и изотопный состав компонентов газа, свидетельствующий о флюидном источнике металлов (Меняйлов и др., 1977).

Изученные составы газов фумарол на лавовых потоках и шлаковых конусах во время извержений оказались близкими: основным компонентом является H₂O, значительны содержания N₂, NH₃, CO₂, а также газы Северного прорыва характеризовались высоким содержанием углеводородов (Меняйлов и Никитина, 1980). На конечных же этапах извержений газы Северного прорыва характеризовались весьма непостоянным составом. После прекращения активных извержений существенно увеличились содержания H₂S и SO₂, после чего наблюдалось последовательное увеличение содержания SO₂ и снижение H₂S (Федотов и др., 1978). Данный тренд характеризует окисление газовых компонентов вследствие их неизбежного контакта с воздухом.

Фумарольная минерализация вызывает к себе существенный интерес в связи с тем, что физико-химические условия её образования не имеют других природных аналогов. Сочетание физико-химических условий минералообразования фумарольных систем Второго конуса делает их уникальным минералогическим и геохимическим объектом. Высокая температура, атмосферное давление, высокая фугитивность кислорода и специфическая геохимия вулканических эксгаляций приводят к разнообразной и необычной минерализации. К 2020 году на фумарольных полях Толбачика найдено более сотни новых минералов (Пеков и др., 2020). В отношении количества новых минеральных видов вулкан Толбачик опередил Ловозерский щелочной массив и занял второе место после Хибинского щелочного массива.

Фумарольные системы Толбачинского массива относятся к окислительному типу. Среди минерального разнообразия Толбачика распространены минералы цинка, марганца, свинца, олова, сурьмы, селена, золота и серебра, платины, таллия, фтора, и особо отмечаются медные проявления Второго конуса (Набоко и Главатских, 1983).

Содержания меди, как по общей массе, так и по разнообразию минералов (более 90 минеральных видов, 68 из которых открыты именно здесь), позволяет рассматривать Второй конус БТТИ в качестве медного рудопроявления, в то время как в фумаролах Первого конуса на момент 2020 не было обнаружено ни одного зерна собственного минерала меди (Пеков и др., 2020).

К трещинным зонам Второго конуса приурочено большое количество разнообразных по составу фумарол, в том числе фумарола «Медная», содержащая безводные сульфаты натрия и калия, фумарола «Новая», содержащая оксоселениты, фумарола «Золотая», в минеральном составе которой выделяется самородное золото, фумарола «Сиреневая», обогащенная хлоридами, фумарола «Меланоталлитовая» с богатой Cu-Zn-Se минерализацией (Вергасова и Филатов, 2016). Фумарола «Ядовитая», также находящаяся в районе Второго конуса Северного прорыва, на сегодняшний день относится к наиболее активным фумаролам БТТИ, а также является одной из первых фумарол, описанных и изученных после БТТИ (Вергасова и Филатов, 2016).

Разнообразная минерализация фумарольных систем Толбачика включает в себя множество различных соединений, которые подробно были описаны в работах И.В. Пекова, С.К. Филатова, Л.П. Вергасовой, Е.К. Серафимовой, С.И. Набоко, С.Ф. Главатских и других исследователей (Вергасова и Филатов, 1993, 2012; Набоко и Главатских, 1983; Пеков и др., 2018, 2020; Серафимова, 1979; Shchipalkina et al., 2020). Согласно данным, представленным в работе И.В. Пекова (Пеков и др., 2020), общее число минеральных видов фумарольных систем Толбачика составляет около 350. Например, силикаты, хоть и постоянно присутствуют в ассоциации с типичными фумарольными минералами и представлены 24 минеральными видами, рассматриваются как продукты более ранних процессов и исключаются из изучения продуктов эксгаляций (Пеков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020). Минералы цинка не образуют крупных скоплений, однако они достаточно распространены в некоторых фумаролах, достигая двух десятков минеральных видов, а также цинк нередко присутствует в других фазах в качестве изоморфной примеси (Пеков и др., 2018; Вергасова и др., 1989). Соединения мышьяка представлены широким разнообразием минеральных видов, в частности арсенатами Cu, Al, Mg, Na, K, Fe, Ti, Ca, которые были установлены на фумаролах Толбачика в количестве 55 фаз (Pekov et al., 2018a). Минералы меди занимают особое место в минералогии фумарол Толбачика, поскольку этот металл здесь является главным халькофильным элементом по минеральному разнообразию. При этом распределение меди между различными фумарольными полями неравномерно, даже в пределах одной активной трещины. Всего на Толбачике установлено 90 минералов меди, 68 из которых

впервые открыто в фумаролах БТТИ (Вергасова и Филатов, 2016). Помимо перечисленных соединений в ряду эксгальционных минералов также представлены минералы Mn, Ti, Sn, Sb, Se, Au, Ag, Cs, Tl, широко проявлены соединения F (Пеков и др., 2020, 2018; Серафимова, 1979; Набоко и Главатских, 1983).

Как упоминалось ранее, в минералогии фумарольных полей Второго конуса медная минерализация занимает особое место. Самым распространённым классом медных минералов являются сульфаты, представленные почти тридцатью видами (Пеков и др., 2020). Наиболее ярко сульфаты меди проявлены в сульфатной зоне фумаролы Ядовитая, основной ассоциацией для которой являются эвхлорин, лангбейнит, долерофанит, камчаткит, алюмоключевскит, вергасоваит и халькокианит.

Широкое разнообразие минеральных видов фумарольных полей Толбачика вызвало большой интерес у исследователей, вследствие чего открыты десятки новых минералов и выполнено множество анализов по исследованию их свойств (Вергасова и Филатов 2012, 2016; Rekov et al., 2018ab; Пеков и др., 2020; Филатов, 1990). Усилиями группы профессора каф. кристаллографии С.К. Филатова проведено большое количество порошковых терморентгенографических экспериментов, объектами которых являлись фумарольные минералы. Эти эксперименты заложили основу высокотемпературной кристаллохимии фумарольных минералов.

Совместно с Л.П. Вергасовой, М.Г. Горской, Т.Ф. Семеновой, С.В. Кривовичевым, Е.К. Серафимовой С.К. Филатов открыл более 20 новых минералов вулканических возгонов, среди которых камчаткит $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ (Вергасова и др., 1988(a)), толбачит CuCl_2 (Вергасова и Филатов, 1983), пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ (Вергасова и др., 1988б), пийпит $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (Вергасова и др., 1984), ключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (Вергасова и др., 1989а), алюмоключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$ (Gorskaya et al., 1995), аларсит AlAsO_4 (Семенова и др., 1994в), ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ (Вергасова и др., 1990), меняйловит $\text{Ca}_4\text{AlSi}(\text{SO}_4)\text{F}_{13}$ (Вергасова и др., 2004), брадачекит $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ (Filatov et al., 2001), бёрнсит $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ (Krivovichev et al., 2001) и другие (Вергасова и др., 1988в, 1989б, 1997, 1998, 1999, 2005, 2006; Старова и др., 2011.). На основании полученных данных о структурах эксгальционных минералов С.К. Филатов совместно с Т.Ф. Семеновой и Л.П. Вергасовой выделил особенности кристаллохимии минералов возгонов с дополнительными атомами кислорода и отметил закономерности выделения OCu_4 полиэдров для эффективного описания их кристаллохимических свойств (Филатов и др., 1992б, 1994). Нельзя не отметить эксперименты С.К. Филатова, М.В. Разуменко, Т.В. Вараксиной, Л.П. Вергасовой и В.С. Грунина по моделированию процессов переноса и отложения

вещества при образовании минералов из газовой фазы в лабораторных условиях (Филатов и др., 1992а). В результате экспериментов авторы сделали ряд выводов, важнейшими из которых являются успешное отложение вещества минералов вулканических возгонов в отсутствие паров воды и перенос непосредственно комплексов соединений (таких как $\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$), а не простых компонентов (таких как хлориды и оксиды). Важной частью исследований Станислава Константиновича являются теоретические работы о закономерностях и принципах термического расширения кристаллических веществ (Филатов, 1985), об отрицательном тепловом расширении моноклинных и триклинных соединений (Филатов, 1982), а также о расширениях возможностей метода терморентгенографии путём исследования соединений в присутствии жидкости (Филатов., 1992в). В монографии «Высокотемпературная кристаллохимия», объединены материалы по методу терморентгенографии и его применению для различных типов соединений, результаты изучения веществ этим методом и основные положения высокотемпературной кристаллохимии, сформированные на основании большого количества экспериментального материала (Филатов, 1990). Сотрудники кафедры кристаллографии СПбГУ и Института химии силикатов продолжают исследования высокотемпературных кристаллохимических свойств различных минералов, развивая направление терморентгенографии.

Для данной работы были выбраны три широко проявленных минерала сульфатной зоны фумаролы Ядовитая: халькокианит CuSO_4 , долерофанит Cu_2OSO_4 и камчаткит $\text{KCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}$.

Высококочувствительный к влажному воздуху халькокианит был описан как продукт фумарольной деятельности вулкана Везувий в 1868 г. в ассоциации с цинкозитом ZnSO_4 в журнале итальянской Королевской академии физико-математических наук (Scachi, 1873). Его кристаллическая структура определена на синтетическом материале в 1988 году (Wildner and Giester, 1988). Первые упоминания халькокианита в составе минеральной ассоциации возгонов Толбачика значатся в работах И.А. Меняйлова (Меняйлов и др., 1978) и Вергасовой Л.П. (Вергасова и Черепова, 1979), где минерал просто упоминается в составе фумарол. В 1983 минерал определен в результате рентгенометрического анализа в участках окисления медного рудопроявления фумарол в ассоциации с долерофанитом, меланотоллитом и эвхлорином, отмечен переход голубоватых кристаллов халькокианита в халькантиит во влажном воздухе (Набоко и Главатских, 1983). В 1995 году представлено описание габитуса призматических кристаллов халькокианита из фумарол Второго конуса БТТИ (Попова и Попов, 1995). В

2018 году впервые была подробно изучена структура халькокианита из фумарольных полей шлакового конуса Набоко методом монокристалльной рентгеновской дифракции (Siidra et al., 2018).

Халькокианит образует крупные прозрачные бесцветные, желтоватые, голубоватые, розоватые почти изометричные кристаллы, кристаллизуется в ромбической сингонии (рис. 1). Во влажном воздухе минерал достаточно быстро гидратируется с образованием халькантита ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) или бонаттита ($\text{CuSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$). В 2009 году методом дифракции нейтронов были изучены фазовые переходы порошковой пробы халькокианита при различной влажности воздуха и уточнены параметры структур гидратированных фаз (Ting et al., 2009). В отдельных случаях халькантит может образовывать «корочки» на кристаллах халькокианита, ограничивая доступ влажного воздуха и сохраняя исходный минерал (Siidra et al., 2021). Минерал также встречается и в других фумаролах Толбачика, например «Медная».



Рисунок 1. Прозрачные и желтоватые кристаллы халькокианита в "корке" халькантита

Долерофанит, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, был найден в фумаролах вулкана Везувий, его кристаллическая структура определена в 1963 году (Flügel-Kahler, 1963) и уточнена на синтетическом материале в 1985 году, с подтверждением значений длин связей, параметров элементарной ячейки, тригонально-дипирамидальной координации атомов меди (Effenberger, 1985). Впервые в минеральной ассоциации фумарол Толбачика долерофанит определен Л.П. Вергасовой и Т.А. Череповой (Вергасова и Черепова, 1979) и описан в работе С.И. Набоко и С.Ф. Главатских в составе ассоциации с меланотоллитом, халькокианитом, эриохальцитом ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и эвхлорином. В 1995 году в работе В.И. Поповой и В.А. Попова был описан габитус темно-коричневых и бурых кристаллов долерофанита из фумарол Второго конуса БТТИ (Попова и Попов, 1995). С.К. Филатовым методом порошковой терморентгенографии изучена высокотемпературная кристаллохимия минерала (Филатов, 1990). Показано, что минерал

устойчив до 675°C, после чего плавится с образованием тенорита. Тепловое расширение резко анизотропно и максимально в плоскости *ac*. В работе предложена аппроксимация анизотропии теплового расширения на основании особенностей кристаллической структуры минерала. В 1994 г. методом порошковой рентгеновской дифракции было произведено уточнение параметров элементарной ячейки и расчет структуры синтетического долерофанита (Gining et al., 1994). За счёт содержащегося в структуре долерофанита дополнительного атома кислорода минерал проявляет диэлектрические свойства, изученные на синтезированном кристалле в 2019 году (Zhao et al., 2019).

Долерофанит кристаллизуется в моноклинной сингонии с образованием крупных призматических коричневых, жёлто-коричневых и почти чёрных непрозрачных кристаллов (рис. 2). Этот минерал более устойчив во влажном воздухе, чем халькокианит, однако при взаимодействии с водой и растворами CuSO_4 переходит в кобашевит ($\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$), антлерит ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) или брошантит ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) в зависимости от состава и концентрации растворов CuSO_4 , степени гидратации и других условий (Siidra et al., 2021). Также как и халькокианит, долерофанит встречается и в других фумаролах Толбачика.



Рисунок 2. Черные и коричневые кристаллы долерофанита в ассоциации с халькантитом

Камчаткит, $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$, назван в соответствии с географическим районом открытия (полуостров Камчатка). Впервые камчаткит описан в 1988 г в инкрустациях фумаролы «Ядовитая» в ассоциации с оксосульфатами и оксосульфатхлоридами Cu , Na и K (Вергасова и др., 1988а). В работе (Вергасова и др., 1988а) проведены анализы химического состава и исследование минерала методом дифракции поликристаллов. Установлено, что камчаткит кристаллизуется в ромбической сингонии. Предложены пространственные группы $Pnma$ и $Pna2_1$, а также установлены параметры элементарной ячейки. Кристаллическая структура камчаткита определена 1990 году (Varaksina et al., 1990). В 2009 году Л.П. Вергасовой, С.К. Филатовым и Т.М. Философовой проведено терморентгенографическое исследование, по результатам которого получены данные о

термическом поведении камчаткита и температуре его плавления (Вергасова и др., 2009). В 2017 году структура минерала уточнена в пространственной группе *Pnma* и описана с точки зрения анионоцентрированного подхода в рамках концепции «гость-хозяин» (Siidra et al., 2017). За счёт координации дополнительного атома кислорода, камчаткит проявляет магнитные свойства. В 2018 году выполнен расчёт знака и силы магнитных связей, а также описаны причины перераспределения зарядов на основе кристаллохимических особенностей минерала (Volkova and Marinin, 2018). Камчаткит образует зелёные и коричневато-жёлтые игольчатые кристаллы (рис. 3) и отмечается только в минеральной ассоциации фумаролы «Ядовитая».



Рисунок 3. Коричнево-желтые кристаллы камчаткита в ассоциации с эвхлорином

Перечисленные выше безводные сульфаты меди представляют интерес по нескольким причинам: в связи со сложными преобразованиями при контакте с влажным воздухом (Siidra et al., 2021); с особой кристаллохимией, выраженной в образовании прочных группировок, за счёт тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, а также с проявлением магнитных и диэлектрических свойств.

Глава 2. Методы исследования

Открытие рентгеновских лучей Вильгельмом Конрадом Рентгеном в 1895 г. и обнаружение явления их дифракции на кристаллах повлекло за собой создание методов рентгенофазовой диагностики кристаллических веществ и изучения их атомно-молекулярного строения. С течением времени развивались методики и совершенствовалась аппаратура для рентгенодифракционных исследований, в результате чего данные виды анализа стали мощным инструментом в разных научных и прикладных областях деятельности.

Среди видов рентгенодифракционных исследований развился метод терморентгенографии (Филатов, 1990). Основной задачей этого метода является изучение термического поведения веществ: их термического расширения, фазовой устойчивости и температур плавления (Бубнова и др., 2011).

Методика проведения исследования позволяет использовать как порошковые, так и монокристалльные дифрактометры, оснащенные специальными приставками.

1) *Рентгеновский дифрактометр.* Основными составляющими компонентами рентгеновского дифрактометра являются рентгеновская трубка и детектор. Основными элементами трубки являются источник электронов (катод), вакуумная оболочка и устройство, воспринимающее электроны (анод). Рис. 4 отображает схематическое устройство рентгеновской трубки. Фокусирующий электрод, о котором еще не было упомянуто, находится в электрическом контакте с катодом, а его задача – искривлять силовые линии поля, созданного разностью потенциалов катода и анода, чтобы электроны образовывали узкий пучок, несмотря на их кулоновское взаимное отталкивание.

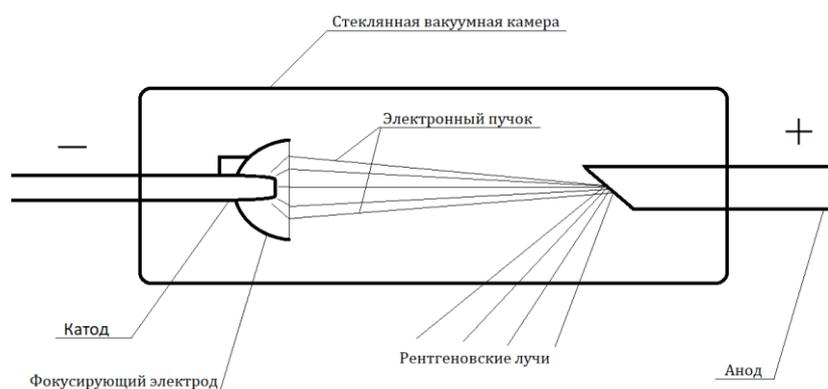


Рисунок 4. Схематическое строение рентгеновской трубки

Рентгеновские лучи возникают при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов либо при сильном ускорении заряженных частиц. Электроны, выпущенные катодом, ускоряются благодаря разности потенциалов между анодом и катодом, а затем резко тормозятся на аноде. Генерируется тормозное излучение в рентгеновском диапазоне (λ от 10^2 до 10^{-3} нм), вместе с тем выбиваются электроны из внутренних оболочек атомов анода, на их места встают электроны атома с внешних оболочек, что приводит к испусканию рентгеновского излучения.

Рентгеновская трубка, как и детектор, установлены на гониометре, который позволяет точно задать угол облучения образца рентгеновским лучом. Трубка и детектор рентгеновского излучения располагаются на одной окружности, в центре которой – образец. В процессе анализа детектор перемещается по окружности и регистрирует в каждой точке интенсивность отражённого рентгеновского излучения в течение определённого интервала времени. При изменении положения детектора на определённый угол, образец поворачивается на угол вдвое меньше.

2) *Высокотемпературные приставки.* Для изучения на дифрактометре материала при температурах, превышающих комнатную, для создания необходимых условий, таких как вакуумирование и терморегулирование, необходимо использование высокотемпературных приставок. Приставки могут отличаться по способу нагревания, температурному режиму съёмки, способу детектирования дифракционной картины.

Нагревание образца может происходить по одному из нескольких способов: электрической печью, пропусканием через образец электрического тока, индукционным нагревом токами высокой частоты, дистанционным нагревом путём помещения нагревателя в центре рефлектора, электронным пучком, потоком разогретого газа, термостатированием всей камеры. Эти способы могут обеспечить различные диапазоны температур и выбираются в зависимости от целей и анализируемого материала.

Сами высокотемпературные приставки состоят из колпака, через окна в котором проходит первичное и анализируемое излучение, и основания, в центре которого и располагается образец с термопарой, отслеживающей температуру. Конструкция, очевидно, требует охлаждения, для которого часто используют систему водяного охлаждения, а также в целях избегания потери тепла нередко используются радиационные экраны, задерживающие инфракрасное излучение, но пропускающие рентгеновское (например, алюминиевые или бериллиевые) (Бубнова и др., 2011).

2.1 Высокотемпературная монокристалльная рентгеновская дифракция

В рамках настоящего исследования монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты проводились с использованием дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащённого детектором PhotonJet-S, MoK α , 50 кВ и 1 мА. Монокристаллы каждого из минералов отбирались под бинокляром. Исследуемые кристаллы помещались в кварцевый капилляр и устанавливались на прибор. Для халькокианита CuSO₄ исследование проводилось в диапазоне температур от 300 до 675 К с шагом 25К, для долерофанита Cu₂(SO₄)O – от 300 до 950К с шагом 25К, для камчаткита KCu₃O(SO₄)₂Cl – от 300 до 580К с шагом 10К с использованием системы стабилизации температуры образца потоком газа «Hot Air Gas Blowers». Термостатирование кристалла в экспериментальной точке осуществлялось в течение 15 минут в диапазоне температур 300-500 К и в течение 10 минут в диапазоне 500-950 К. Данные собирались с экспозицией 3-5 сек. через каждые 0.5° по ω . Полученные данные обработаны с помощью программного комплекса Rigaku Oxford Diffraction CrysAlis Pro (Rigaku OD, 2021). Начальные значения координат атомов взяты из работы Effenberger (1985) для долерофанита, Wildner and Giester (1988) для халькокианита и Siidra et al. (2017) для камчаткита. Структуры минералов успешно уточнены с использованием пакета программ WINGX (Sheldrick, 2015).

Влияние нагрева кристалла на значения длин межатомных связей, полученных из монокристалльных экспериментов, хорошо известно и связано с увеличением амплитуд тепловых колебаний атомов (Downs, 2000). Поправки в значения длин связей в исследованных сульфатах рассчитывали по формуле:

$$L^2 = l_0^2 + 3/8 \pi^2 (B_{eq}(A_2) - B_{eq}(A_1)),$$

где L и l_0 – скорректированные и наблюдаемые длины связей A_1 - A_2 соответственно; $B_{eq}(A_1)$ и $B_{eq}(A_2)$ – изотропные температурные коэффициенты атомов A_1 (катион, т.е. Cu, S) и A_2 (анион, т.е. O или Cl) соответственно.

2.2 Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция

Термическое поведение порошковых проб изучено с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima (излучение CoK α), оснащённого высокотемпературной камерой Rigaku HTA 1600. Проба осаждалась из гексановой суспензии на Pt подложку и анализировалась на воздухе в интервале температур 30-760°C шагом 20°C. Параметры элементарной ячейки при различных температурах уточнялись методом наименьших квадратов. Параметры элементарной ячейки для всех температур были уточнены с использованием пакета программ Topas 5.0. (Bruker, 2014.)

Глава 3. Результаты терморентгенографических исследований

Результаты исследования изложены в следующем порядке: первым описан халькокианит, CuSO_4 – простой сульфат меди, затем долерофанит, Cu_2OSO_4 – оксосульфат меди и, наконец, камчаткит, $\text{KCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}$ оксосульфат меди с калием и хлором. Кристаллографические параметры минералов при 300К приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и температуры разложения исследованных минералов

Название минерала	халькокианит	долерофанит	камчаткит
Формула	$\text{Cu}(\text{SO}_4)$	$\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$	$\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>C2/m</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	8.4204(4)	9.3993(10)	9.7501(8)
<i>b</i> , Å / β°	6.7125(4)	6.3391(5) / 122.434(13)	7.0116(6)
<i>c</i> , Å	4.8211(3)	7.6688(7)	12.8975(12)
<i>V</i> , Å ³	272.50(3)	385.65(6)	881.72(13)
<i>R</i> ₁ , %	3.2	2.8	4.3
Температура разложения, К	950±10	910±10	590±5

3.1 Высокотемпературная кристаллохимия халькокианита

3.1.1 Монокристалльная рентгеновская дифракция

Халькокианит устойчив до температуры 950±10К. Дифракционная картина минерала почти не меняется до температуры 650К (рис. 5а). При 650К в обратном пространстве начинают появляться дополнительные рефлексы. При 675К отчётливо видна потеря периодичности (рис. 5б).

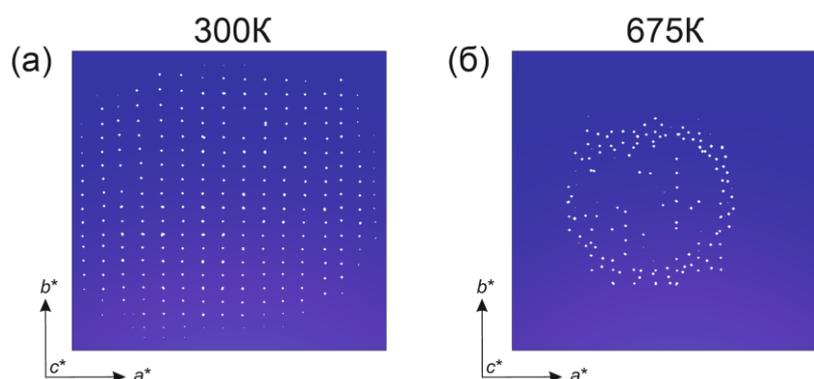


Рисунок 5. Реконструкция обратного пространства халькокианита в интервале 300К-650К (а) и при 675К (б)

В структуре халькокианита, $\text{Cu}(\text{SO}_4)$, атомы меди располагаются в искажённом октаэдре (рис. 6а), а атомы серы координированы тетраэдрически (рис. 6б). Октаэдры CuO_6 объединяются по рёбрам O1-O2, образуя цепочки, вытянутые вдоль оси b (рис. 6в), которые, в свою очередь, соединяются между собой в трехмерный каркас сульфатными тетраэдрами (рис. 7а, б).

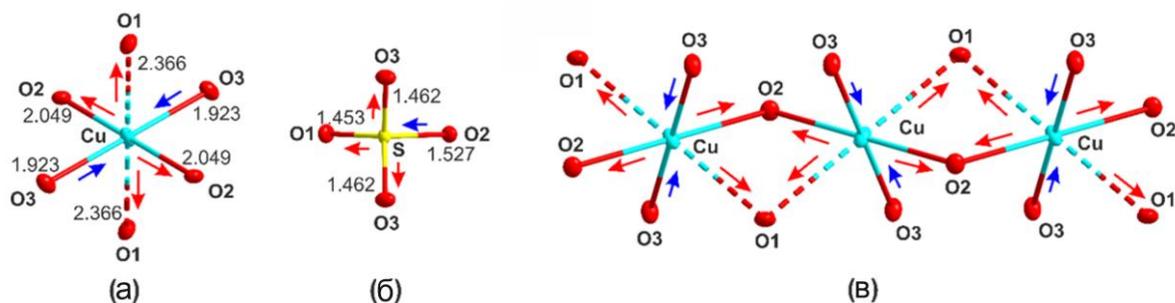


Рисунок 6. Координация атомов меди (а) и серы (б) в структуре халькокианита. Длины связей приведены для 300К. Цепочки CuO_6 октаэдров (в) в структуре халькокианита. Связи, увеличивающиеся при нагревании, отмечены красными стрелками, уменьшающиеся – синими

Параметры элементарной ячейки халькокианита (табл. 2) увеличиваются с повышением температуры, при этом наибольшее изменение претерпевает параметр b ($\Delta = 0.080 \text{ \AA}$), а наименьшее - параметр c ($\Delta = 0.007 \text{ \AA}$); для параметра a разница составляет 0.025 \AA . Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры имеют линейный характер (рис. 7в) и хорошо аппроксимируются полиномами первой степени:

$$a(t) = 8.4037 + 0.0604 \times 10^{-3}t;$$

$$b(t) = 6.6460 + 0.2154 \times 10^{-3}t;$$

$$c(t) = 4.8211 + 0.0109 \times 10^{-3}t.$$

На основании уравнений зависимости параметров элементарной ячейки от температуры были рассчитаны главные значения тензора КТР (табл. 3). Тепловое расширение минерала резко анизотропно ($\alpha_{11} = 7.36$, $\alpha_{22} = 31.85$, $\alpha_{33} = 2.36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Таблица 2. Значения параметров элементарной ячейки халькокианита в интервале температур 325-675К, полученные входе монокристалльного исследования.

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
325	8.4204(4)	6.7125(4)	4.8211(3)	272.50(3)
350	8.4301(4)	6.7236(5)	4.8276(3)	273.63(3)
375	8.4220(5)	6.7257(10)	4.8250(3)	273.31(5)
400	8.4268(5)	6.7298(4)	4.8239(3)	273.57(3)
425	8.4269(5)	6.7419(4)	4.8259(2)	274.18(3)
450	8.4323(4)	6.7432(5)	4.8259(3)	274.40(3)
475	8.4345(5)	6.7498(8)	4.8268(3)	274.80(4)
500	8.4333(5)	6.7545(4)	4.8280(3)	275.02(3)
525	8.4394(5)	6.7613(4)	4.8284(3)	275.51(3)
550	8.4350(4)	6.7642(5)	4.8264(2)	275.38(3)
575	8.4405(5)	6.7698(5)	4.8284(3)	275.90(3)
600	8.4394(5)	6.7726(5)	4.8268(3)	275.88(3)
625	8.4398(5)	6.7806(5)	4.8290(3)	276.35(3)
650	8.4409(5)	6.7826(5)	4.8260(3)	276.29(3)
675	8.4459(5)	6.7926(5)	4.8279(3)	276.97(3)

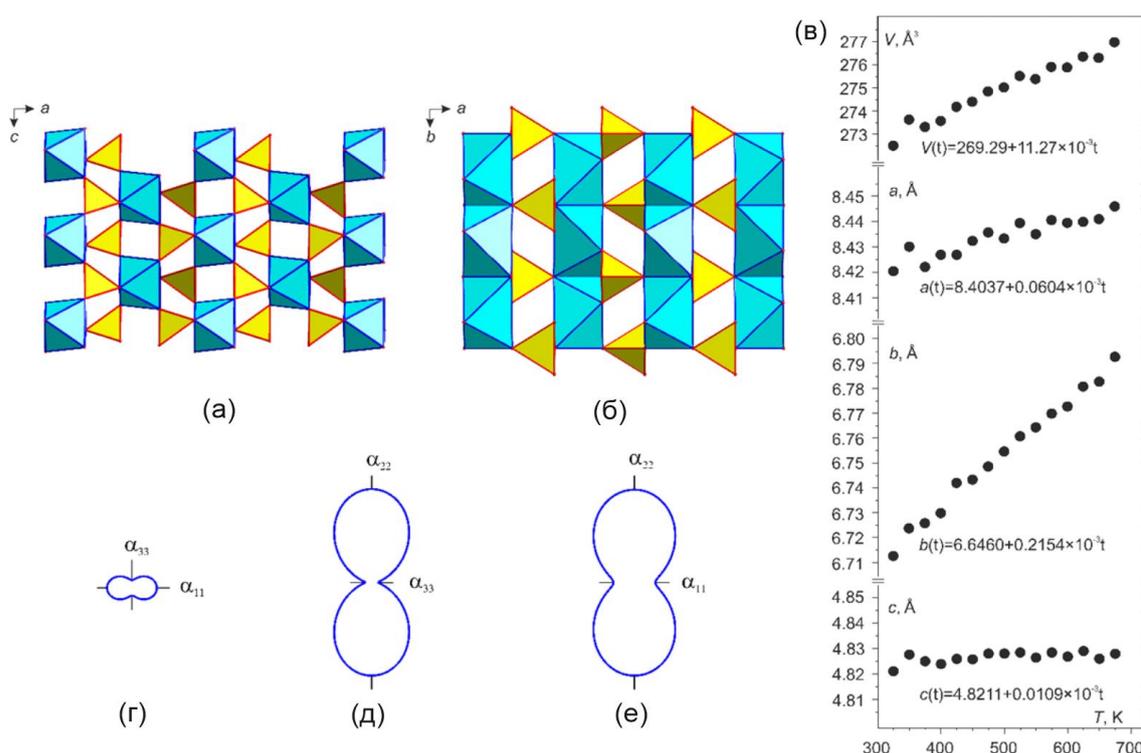


Рисунок 7. Проекция кристаллической структуры халькокианита на плоскость ac (а) и ab (б) (полиэдры CuO_6 показаны синим, SO_4 – желтым). Графики зависимостей параметров элементарной ячейки халькокианита от температуры (в). Центральные сечения фигур КТР в диапазоне температур 300-675 К (г-е)

Главные значения тензора теплового расширения минерала практически не меняются вплоть до температуры плавления, за исключением α_{22} , которое несколько уменьшается ($31.85 \rightarrow 31.53$).

Таблица 3. Главные значения коэффициентов тензора теплового расширения халькокианита, рассчитанные по данным монокристалльного эксперимента ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

T, K	300	325	350	375	400	425	450	475
α_{11}	7.36(80)	7.36(80)	7.36(80)	7.35(79)	7.35(79)	7.35(79)	7.35(79)	7.35(79)
α_{22}	31.85(83)	31.85(83)	31.83(83)	31.80(83)	31.78(83)	31.75(83)	31.73(83)	31.70(83)
α_{33}	2.360(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)
α_{ν}	41.6(2.1)	41.6(2.1)	41.5(2.1)	41.5(2.1)	41.5(2.1)	41.5(2.1)	41.4(2.1)	41.4(2.1)
T, K	500	525	550	575	600	625	650	675
α_{11}	7.35(79)	7.35(79)	7.35(79)	7.34(79)	7.34(79)	7.34(79)	7.34(79)	7.34(79)
α_{22}	31.68(83)	31.65(83)	31.63(83)	31.60(83)	31.58(82)	31.55(82)	31.53(82)	31.53(82)
α_{33}	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)	2.36(82)
α_{ν}	41.4(2.1)	41.4(2.1)	41.3(2.1)	41.3(2.1)	41.3(2.1)	41.3(2.1)	41.2(2.1)	41.2(2.1)

Тепловое расширение халькокианита резко анизотропно (рис. 7г-е). Наибольшее тепловое расширение отмечается вдоль оси b ($\alpha_{22} = 31.85 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Особенности теплового расширения минерала могут быть объяснены при рассмотрении анизотропии изменения длин связей в координационных полиэдрах его структуры. В направлении оси b , в структуре халькокианита, медные полиэдры CuO_6 объединяются по ребрам O1-O2, образуя цепочки (рис. 6в).

Как было отмечено выше, атомы меди располагаются в искажённых октаэдрах ($\text{Cu-O3} = 1.923(3) \text{ \AA} \times 2$, $\text{Cu-O2} = 2.049(2) \text{ \AA} \times 2$ и $\text{Cu-O1} = 2.336(3) \text{ \AA} \times 2$). Ян-Тейлеровское искажение медного полиэдра приводит к анизотропии его теплового расширения (рис. 6а, в). С повышением температуры связи Cu-O1 и Cu-O2 увеличиваются ($\Delta = 0.03$ и 0.02 \AA), в то время как связи Cu-O3 незначительно уменьшаются ($\Delta = -0.008 \text{ \AA}$) (приложение 1). Величину изменения длины связи с повышением температуры рассчитывали, как разницу значений при комнатной температуре и при температуре максимального нагрева перед разложением. Поскольку через атомы O1 и O2 медные полиэдры соединяются по ребрам с образованием цепочек, вытянутых по оси b , увеличение связей Cu-O1 и Cu-O2 объясняет наибольшее тепловое расширение вдоль этого направления.

Анизотропия распределения длин связей наблюдается и в сульфатных тетраэдрах (рис. 6б). Связи S-O3 ($1.462(3) \text{ \AA} \times 2$) и S-O1 ($1.453(4) \text{ \AA}$) близки по величине друг к другу, а связь S-O2 ($1.527(4) \text{ \AA}$) значительно увеличена при комнатной температуре. Связи S-O1

($\Delta = 0.01 \text{ \AA}$) и S-O3 ($\Delta = 0.01 \text{ \AA}$) увеличиваются с повышением температуры, а S-O2 немного сокращается ($\Delta = -0.006 \text{ \AA}$). Такое поведение связей сульфатных тетраэдров при повышении температуры объясняет слабое тепловое расширение структуры вдоль направления *a*.

3.1.2 Порошковая рентгеновская дифракция

Термическое поведение порошковой пробы халькокианита изучено с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima (излучение $\text{CoK}\alpha$), оснащенного высокотемпературной камерой Rigaku HTA 1600, съемки проведены в диапазоне температур от 30° до 760°C с шагом 20°C и скоростью сканирования $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образец подготовлен в виде суспензии на основе гексана на Pt подложке. Рефлексы регистрировались в диапазоне 2θ от 5° до 80° с шириной шага сканирования 0.02° . Параметры элементарной ячейки для всех температур были уточнены с использованием пакета программ Topas 5.0. (Bruker, 2014). Результаты представлены в пересчёте температур на Кельвин.

Халькокианит устойчив в интервале температур 300-950 К (рис. 8). При температуре примерно 930К на рентгенограмме возникают пики, характерные для долерофанита, а также пики тенорита. При температуре 950К пропадают пики халькокианита, и при последующем нагревании пропадают пики долерофанита (990К) и вся проба переходит в тенорит.

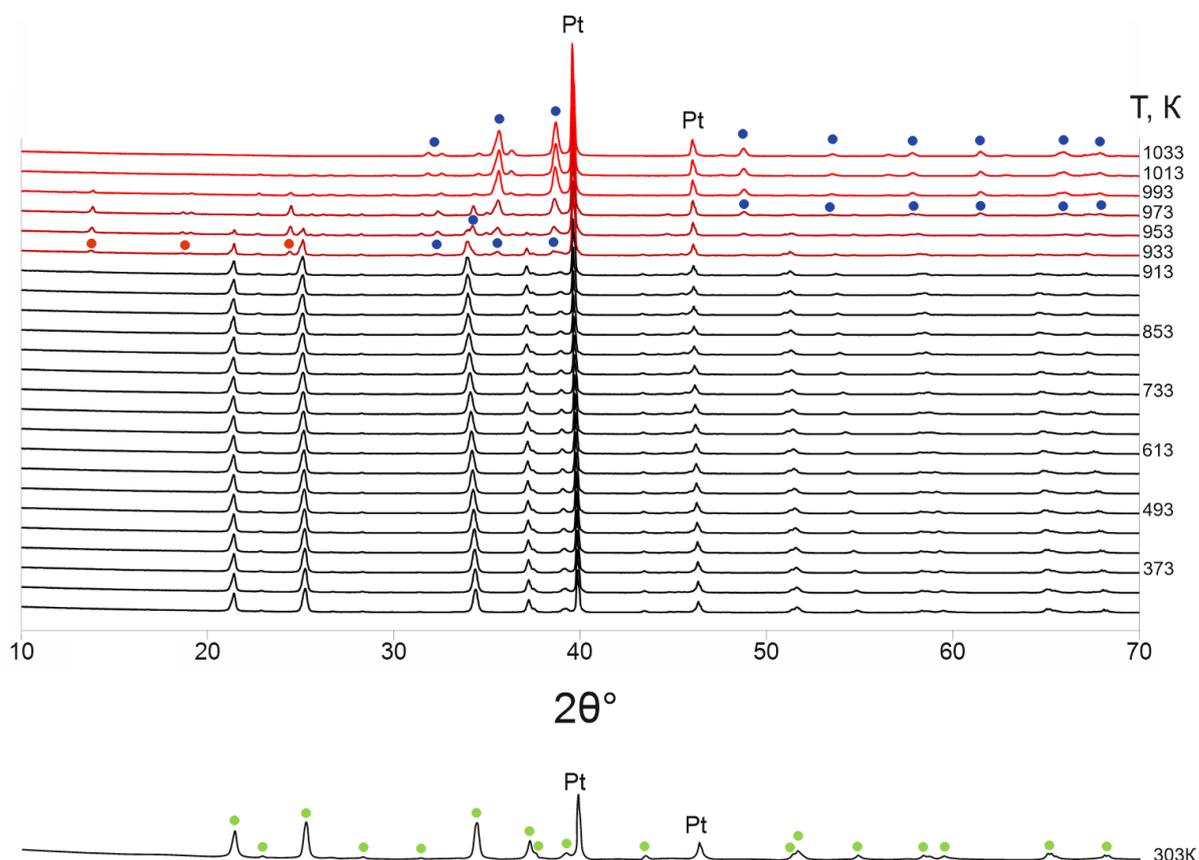


Рисунок 8. Эволюция порошковых рентгенограмм халькокианита в интервале температур 300-1030К. Зелеными точками обозначены пики халькокианита, красными – долерофанита, синими – тенорита, Pt – платина (материал подложки)

Значения параметров элементарной ячейки халькокианита для каждой температуры приведены в табл. 4. При нагревании параметр a увеличивается на 0.04 \AA , параметр b – на 0.13 \AA и параметр c – на 0.01 \AA . Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры представлены на рис. 9. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры имеют линейный характер и хорошо аппроксимируются полиномами первой степени:

$$a(t) = 8.39369 + 0.06972 \times 10^{-3}t;$$

$$b(t) = 6.6378 + 0.2200 \times 10^{-3}t;$$

$$c(t) = 4.80449 + 0.02322 \times 10^{-3}t.$$

Таблица 4. Значения параметров элементарной ячейки халькокианита в интервале температур порошкового исследования

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
300	8.41646(1)	6.70756(2)	4.81148(2)	271.6266(14)
330	8.41757(1)	6.71231(3)	4.81165(1)	271.8647(14)
370	8.41971(1)	6.72055(3)	4.81281(2)	272.3329(14)
410	8.42218(1)	6.72815(3)	4.81406(2)	272.7918(14)
450	8.42432(1)	6.73576(3)	4.81462(1)	273.2013(14)
490	8.42724(1)	6.74427(2)	4.81587(1)	273.7129(14)
530	8.42967(1)	6.75243(3)	4.81665(2)	274.1677(14)
570	8.43257(1)	6.76121(3)	4.81771(1)	274.6788(13)
610	8.43478(1)	6.76958(2)	4.81839(2)	275.1304(14)
650	8.43828(1)	6.77921(2)	4.81998(2)	275.7263(13)
690	8.44234(1)	6.78932(2)	4.82195(2)	276.3840(14)
730	8.44457(1)	6.79764(3)	4.82234(1)	276.8175(14)
770	8.44914(1)	6.80839(2)	4.82365(1)	277.4807(13)
810	8.45062(2)	6.81656(2)	4.82287(2)	277.8172(14)
850	8.45334(1)	6.82683(2)	4.82325(1)	278.3473(14)
890	8.45675(1)	6.83785(3)	4.82471(2)	278.9943(14)

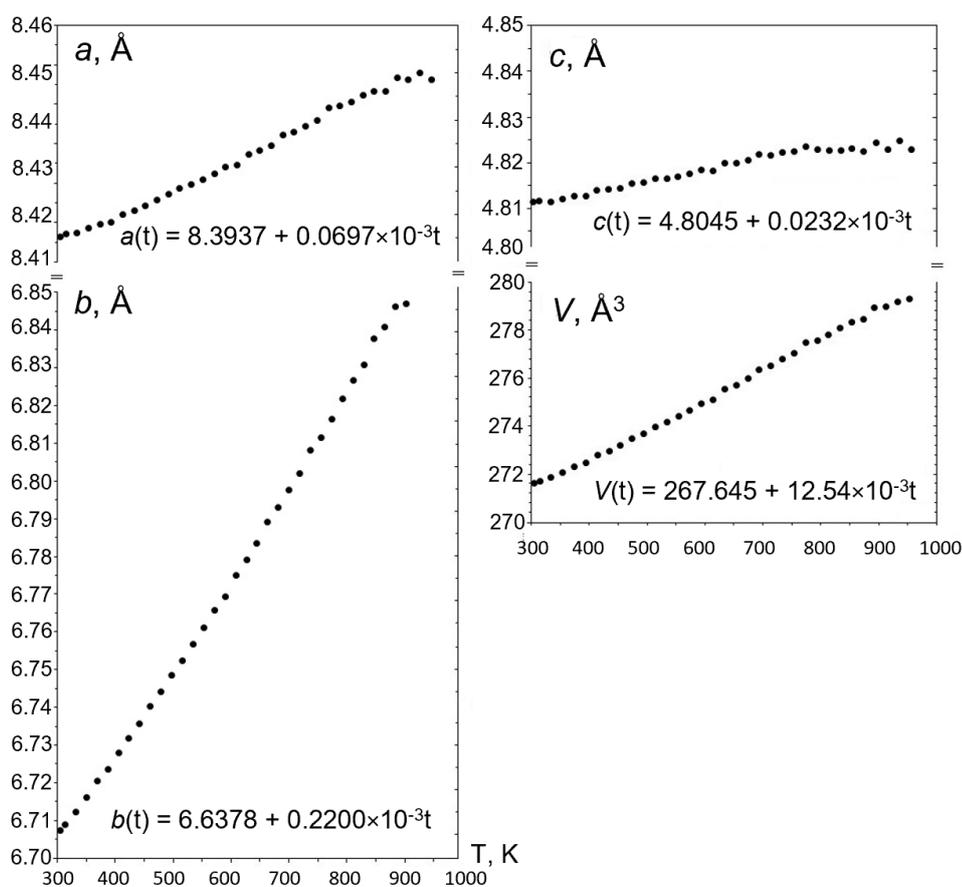


Рисунок 9. Графики зависимости параметров элементарной ячейки халькокианита от температуры, по данным порошковой терморентгенографии

На основании уравнений зависимости параметров элементарной ячейки от температуры были рассчитаны главные значения тензора КТР (табл. 5). Тепловое расширение анизотропно ($\alpha_{11} = 8.29$, $\alpha_{22} = 32.82$, $\alpha_{33} = 4.83 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Таблица 5. Значения главных коэффициентов тензора теплового расширения халькокианита, рассчитанные на основании данных порошкового анализа ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

T, K	300	340	380	420	460	500	540	580
α_{11}	8.29(11)	8.28(11)	8.28(11)	8.28(11)	8.28(11)	8.27(11)	8.27(11)	8.27(11)
α_{22}	32.82(27)	32.77(27)	32.73(27)	32.69(27)	32.64(27)	32.60(27)	32.56(27)	32.52(27)
α_{33}	4.83(15)	4.83(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)
α_V	45.93(38)	45.88(38)	45.83(38)	45.79(38)	45.74(37)	45.70(37)	45.65(37)	45.60(37)
T, K	620	660	700	740	780	820	860	890
α_{11}	8.26(11)	8.26(11)	8.26(11)	8.26(11)	8.25(11)	8.25(11)	8.25(11)	8.25(11)
α_{22}	32.47(27)	32.43(27)	32.39(27)	32.35(27)	32.31(27)	32.26(27)	32.22(27)	32.20(27)
α_{33}	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.82(15)	4.81(15)	4.81(15)
α_V	45.56(37)	45.51(37)	45.47(37)	45.42(37)	45.37(37)	45.33(37)	45.28(37)	45.26(37)

Главные значения тензора теплового расширения слабо изменяются при повышении температуры. Вдоль направления удлинения цепочек из медных полиэдров, по оси b , происходит наибольшее тепловое расширение ($\alpha_{22} = 32.82$). Аппроксимация резко анизотропного термического поведения минерала дана в разделе, описывающем монокристалльный эксперимент (п. 3.1.1, стр. 21).

3.2 Высокотемпературная кристаллохимия долерофанита

3.2.1 Монокристалльная рентгеновская дифракция

Долерофанит устойчив до температуры $925 \pm 10 \text{K}$. В интервале температур 300 – 900K в обратном пространстве минерала наблюдается периодическая закономерная картина (рис. 10а), а при 925K ее сменяет картина характерная для порошка (рис. 10б).

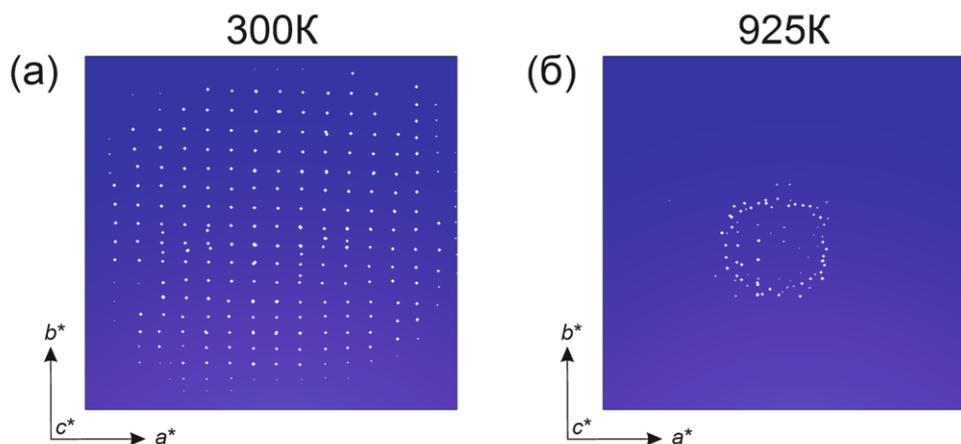


Рисунок 10. Реконструкция обратного пространства долерофанита в интервале 300-900К (а) и 925К(б)

Кристаллическая структура долерофанита, $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$, содержит два симметрично независимых атома меди и один серы. Атом Cu1 координируется шестью атомами кислорода с образованием искажённого октаэдра CuO_6 (рис. 11а). Cu2 координируется пятью атомами кислорода с образованием тригональной дипирамиды (рис. 11б). Атом серы и дополнительный атом кислорода координированы тетраэдрически (рис 11в, г).

Медные полиэдры и сульфатные тетраэдры объединяясь по вершинам и рёбрам, образуют каркас (рис. 12а) Слои из медных располагаются в плоскости ab . Структура долерофанита может быть описана в терминах оксоцентрированных тетраэдров OCu_4 , объединённых по вершинам и граням с образованием прочных кольцевых комплексов (рис. 12б). Каждый комплекс слагают 6 оксоцентрированных тетраэдров меди. Кольцевые группировки формируют слои $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ связаны между собой сульфатными тетраэдрами.

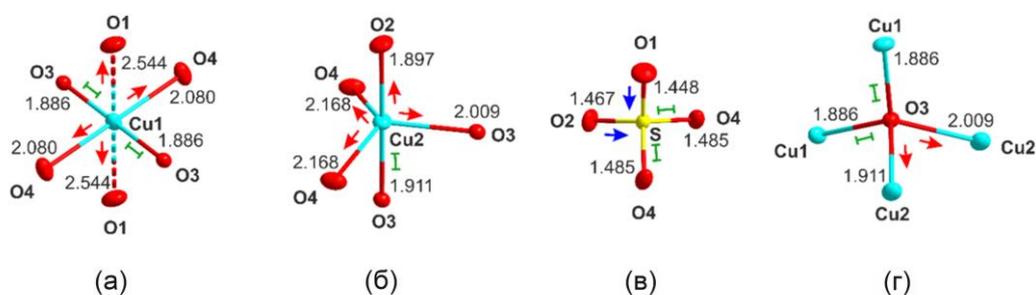


Рисунок 11. Координация атомов меди (а, б), серы (в) и кислорода O3 (г) в структуре долерофанита. На рисунке указаны длины связей при 300 К

При увеличении температуры параметры элементарной ячейки долерофанита (табл. 6) увеличиваются равномерно, зависимости хорошо аппроксимируются полиномами первой степени (рис. 12в):

$$a(t) = 9.3755 + 0.0593 \times 10^{-3}t;$$

$$b(t) = 6.3100 + 0.0773 \times 10^{-3}t;$$

$$c(t) = 7.6183 + 0.1356 \times 10^{-3}t;$$

$$\beta(t) = 122.165 + 0.729 \times 10^{-3}t.$$

Таблица 6. Значения параметров элементарной ячейки долерофанита в интервале температур монокристалльного анализа

T, К	300	425	450	475	500	525
<i>a</i> , Å	9.3993(10)	9.4006(9)	9.4016(9)	9.4013(10)	9.4055(10)	9.4062(10)
<i>b</i> , Å	6.3391(5)	6.3418(4)	6.3429(4)	6.3444(5)	6.3479(5)	6.3498(5)
<i>c</i> , Å	7.6688(7)	7.6723(7)	7.6756(7)	7.6807(8)	7.6848(7)	7.6882(7)
β , °	122.434(13)	122.444(12)	122.473(13)	122.496(14)	122.531(14)	122.543(14)
<i>V</i> , Å ³	385.65(8)	386.00(7)	386.15(7)	386.39(8)	386.83(8)	387.10(8)
T, К	550	575	600	625	650	675
<i>a</i> , Å	9.4077(10)	9.4023(10)	9.4112(9)	9.4106(9)	9.4121(10)	9.4137(10)
<i>b</i> , Å	6.3513(4)	6.348(5)	6.3566(4)	6.3589(4)	6.3609(4)	6.3628(5)
<i>c</i> , Å	7.6924(7)	7.6888(8)	7.6997(7)	7.7025(7)	7.7073(7)	7.7086(8)
β , °	122.566(13)	122.571(14)	122.606(12)	122.621(13)	122.646(13)	122.656(14)
<i>V</i> , Å ³	387.36(8)	386.74(8)	388.03(7)	388.22(7)	388.53(8)	388.74(8)
T, К	700	725	750	775	800	825
<i>a</i> , Å	9.4165(10)	9.4186(9)	9.4205(10)	9.4277(10)	9.4278(9)	9.4251(11)
<i>b</i> , Å	6.3638(5)	6.3666(5)	6.3687(5)	6.3762(5)	6.374(4)	6.3748(5)
<i>c</i> , Å	7.7122(7)	7.7167(7)	7.7195(8)	7.7301(7)	7.7305(7)	7.7319(8)
β , °	122.675(14)	122.696(13)	122.708(14)	122.723(14)	122.770(13)	122.771(15)
<i>V</i> , Å ³	389.01(8)	389.40(7)	389.70(8)	390.93(8)	390.61(7)	390.62(9)
T, К	850	875	900	925	950	
<i>a</i> , Å	9.4308(10)	9.4354(10)	9.4189(10)	9.4200(11)	9.4373(11)	
<i>b</i> , Å	6.3800(5)	6.3837(5)	6.3730(5)	6.3745(5)	6.3856(5)	
<i>c</i> , Å	7.7392(8)	7.7430(8)	7.7331(8)	7.7339(8)	7.7525(8)	
β , °	122.800(14)	122.798(14)	122.817(14)	122.836(15)	122.858(15)	
<i>V</i> , Å ³	391.41(8)	392.03(8)	390.11(8)	390.20(9)	392.45(9)	

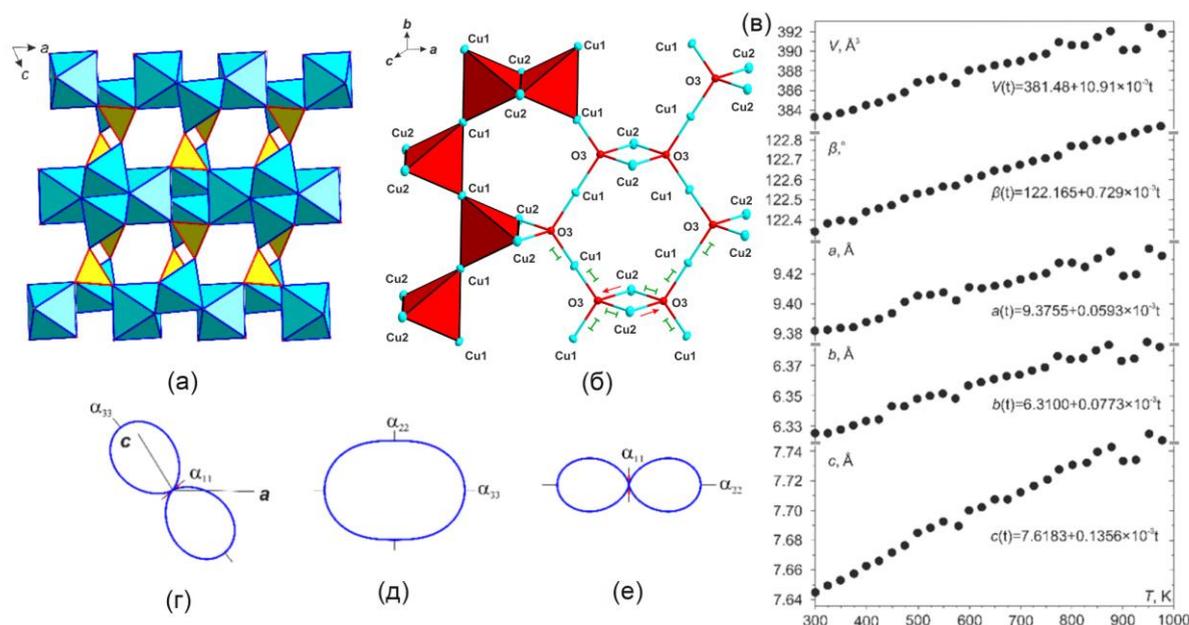


Рисунок 12. Проекция кристаллической структуры долерофанита на плоскость ac (а) (полиэдры CuO_6 , CuO_5 показаны синим, SO_4 – желтым); слой $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$, образован объединением тетраэдров OSu_4 (б); графики зависимостей параметров и объема элементарной ячейки от температуры (в); проекции фигур КТР в диапазоне температур 300-925 К (г-е)

Наибольшее изменение при нагревании претерпевает параметр c ($\Delta = 0.084 \text{ \AA}$), параметр b увеличивается на 0.046 \AA , а параметр a - на 0.038 \AA . Угол моноклинности увеличивается на 0.42° .

На основании уравнений зависимости параметров элементарной ячейки от температуры рассчитаны главные значения тензора КТР (табл. 7). Тепловое расширение долерофанита резко анизотропно ($\alpha_{11} = -2.14$, $\alpha_{22} = 12.21$, $\alpha_{33} = 18.1$, $\alpha_\beta = 5.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Главные значения тензора теплового расширения незначительно уменьшаются вплоть до температуры плавления ($\alpha_{11} = -2.14 \rightarrow -2.32$, $\alpha_{22} = 12.21 \rightarrow 12.20$, $\alpha_{33} = 18.1 \rightarrow 18.0$, $\alpha_\beta = 5.96 \rightarrow 5.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Наибольшая анизотропия теплового расширения наблюдается в плоскостях ac (рис. 12г) и ab (рис. 12е).

Таблица 7. Значения главных коэффициентов тензора теплового расширения долерофанита, рассчитанные на основании монокристалльных данных ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

T, K	300	425	475	525	575	625
α_{11}	-2.14(15)	-2.19(15)	-2.21(15)	-2.22(15)	-2.23(16)	-2.25(16)
α_{22}	12.21(86)	12.27(86)	12.27(85)	12.26(85)	12.25(85)	12.24(85)
α_{33}	18.1(1.2)	18.1(1.2)	18.1(1.2)	18.1(1.2)	18.1(1.2)	18.1(1.2)
α_{β}	5.96(15)	5.96(15)	5.95(15)	5.95(15)	5.95(15)	5.95(15)
α_{γ}	28.2(1.9)	28.2(1.9)	28.2(1.9)	28.2(1.9)	28.1(1.9)	28.1(1.9)
T, K	675	725	775	825	875	925
α_{11}	-2.26(16)	-2.27(16)	-2.29(16)	-2.30(16)	-2.31(16)	-2.32(16)
α_{22}	12.24(85)	12.23(85)	12.22(85)	12.21(85)	12.21(85)	12.20(85)
α_{33}	18.1(1.2)	18.1(1.2)	18.0(1.2)	18.0(1.2)	18.0(1.2)	18.0(1.2)
α_{β}	5.95(15)	5.95(15)	5.94(15)	5.94(15)	5.94(15)	5.94(15)
α_{γ}	28.0(1.9)	28.0(1.9)	28.0(1.9)	27.9(1.9)	27.9(1.9)	27.9(1.9)

Небольшое отрицательное тепловое расширение (α_{11}) связано с увеличением угла моноклинности. В плоскости *ac* тепловое расширение сильно анизотропно, что отражает особенности структуры долерофанита. Анизотропия термического поведения минерала может быть объяснена при рассмотрении изменения длин связей в координационных полиэдрах. При нагревании длины связей Cu1-O1 ($\Delta = 0.07 \text{ \AA}$) увеличиваются (приложение 2), что приводит к наибольшему тепловому расширению вдоль направления α_{33} . Тепловое расширение в плоскости слоев $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ сильно анизотропно. В слое тетраэдры OCu_4 объединяются двумя способами: 1) через общие атомы Cu1 по вершинам; 2) через общие ребра Cu2-Cu2 (рис. 12б). Длины связей Cu2-O3 увеличиваются до 0.013 \AA , тогда как связи Cu1-O3 остаются практически неизменными ($\Delta = -0.004 \text{ \AA}$). Таким образом, тепловое расширение по направлению оси *a* почти в 6 раз слабее, чем по *b*.

3.2.2 Порошковая рентгеновская дифракция

Термическое поведение порошковой пробы долерофанита изучено с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima (излучение $\text{CoK}\alpha$), оснащенного высокотемпературной камерой Rigaku HTA 1600, в диапазоне температур от 30° до 660°C с шагом 20°C и скоростью сканирования $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образец подготовлен в виде суспензии на основе гексана на Pt подложке. Рефлексы регистрировались в диапазоне 2θ от 5° до 80° с шириной шага сканирования 0.02° . Параметры элементарной ячейки для всех температур были уточнены с использованием пакета программ Toras 5.0. (Bruker, 2014). Результаты представлены в пересчёте температур на Кельвин.

Долерофанит устойчив до $910 \pm 10 \text{K}$, после чего вся проба переходит в тенорит. На рис. 13 представлена серия порошковых рентгенограмм долерофанита в градиенте температур 300-950 К. На рентгенограммах при температуре примерно 910К пропадают пики исследуемого минерала и вся проба переходит в тенорит.

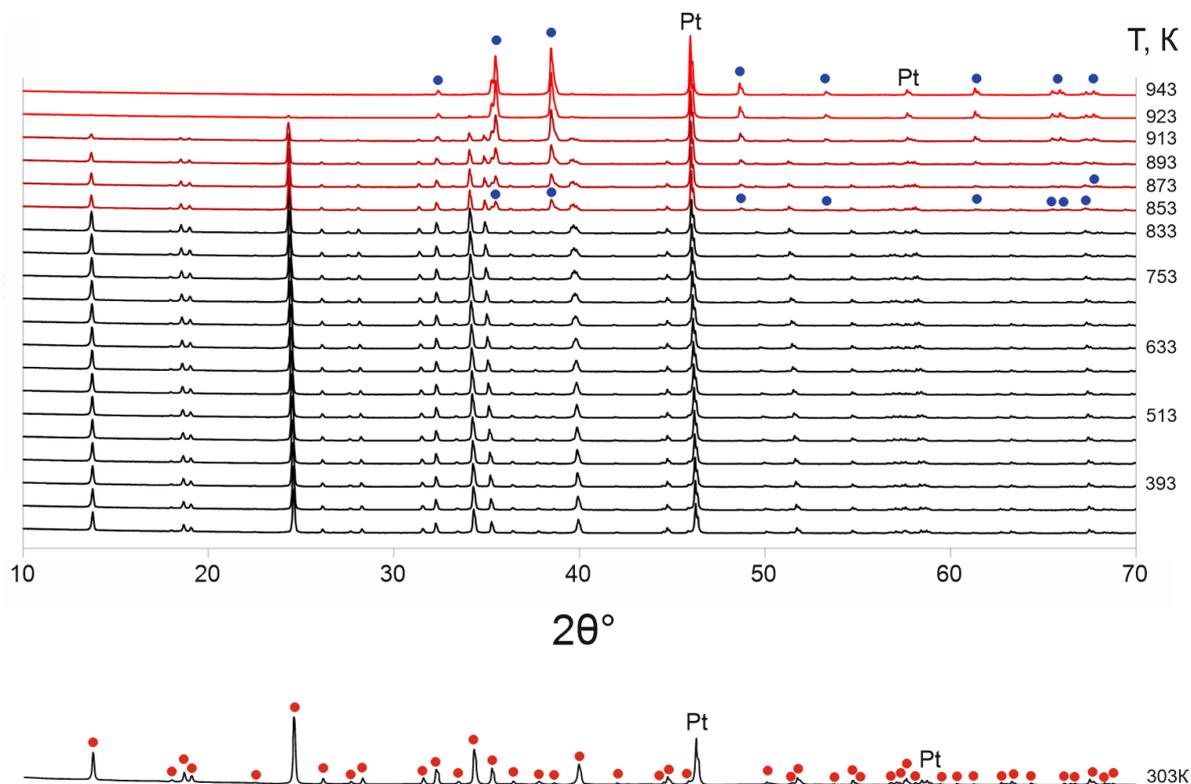


Рисунок 13. Эволюция порошковых рентгенограмм долерофанита в интервале температур 300-940К. Красными точками обозначены пики долерофанита, синими – тенорита, Pt – платина (материал подложки)

Параметры элементарной ячейки минерала увеличиваются с повышением температуры (табл. 8). При нагревании наибольшее увеличение испытывает параметр c ($\Delta = 0.077 \text{ \AA}$), параметр b меняется на 0.043 \AA , параметр a на 0.034 \AA .

Таблица 8. Значения параметров элементарной ячейки долерофанита в интервале 300-815К, полученные в результате порошкового терморентгенографического эксперимента

Т, К	298	333	373	413	453	493	533
<i>a</i> , Å	9.3683(9)	9.3700(10)	9.3727(9)	9.3751(9)	9.3777(8)	9.3803(10)	9.3827(9)
<i>b</i> , Å	6.3176(3)	6.3202(3)	6.3235(3)	6.3268(4)	6.3304(3)	6.3339(3)	6.3370(5)
<i>c</i> , Å	7.6378(7)	7.6428(7)	7.6489(7)	7.6550(6)	7.6613(7)	7.6675(7)	7.6733(5)
β , °	122.3196(8)	122.3519(9)	122.3889(8)	122.4246(8)	122.4609(8)	122.4967(7)	122.5298(8)
<i>V</i> , Å ³	382.0171(21)	382.3492(21)	382.8094(23)	383.2667(22)	383.7493(21)	384.2249(22)	384.6629(21)
Т, К	573	613	653	693	733	773	813
<i>a</i> , Å	9.3851(9)	9.3881(9)	9.3912(8)	9.3940(9)	9.3969(9)	9.3995(10)	9.4021(9)
<i>b</i> , Å	6.3404(3)	6.3440(5)	6.3475(3)	6.3510(3)	6.3545(4)	6.3578(3)	6.3610(3)
<i>c</i> , Å	7.6793(7)	7.6855(7)	7.6916(8)	7.6975(7)	7.7032(7)	7.7092(7)	7.7148(7)
β , °	122.5634(8)	122.5955(8)	122.6281(9)	122.6605(8)	122.6902(8)	122.7196(8)	122.7455(8)
<i>V</i> , Å ³	385.1242(22)	385.6412(22)	386.1443(21)	386.6244(22)	387.1168(23)	387.5982(21)	388.0703(22)

Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры имеют линейный характер (рис. 14) и хорошо аппроксимируются полиномами первой степени:

$$a(t) = 9.34805 + 0.06636 \times 10^{-3}t$$

$$b(t) = 6.29212 + 0.08512 \times 10^{-3}t$$

$$c(t) = 7.59360 + 0.15027 \times 10^{-3}t$$

$$\beta(t) = 122.0827 + 0.8336 \times 10^{-3}t$$

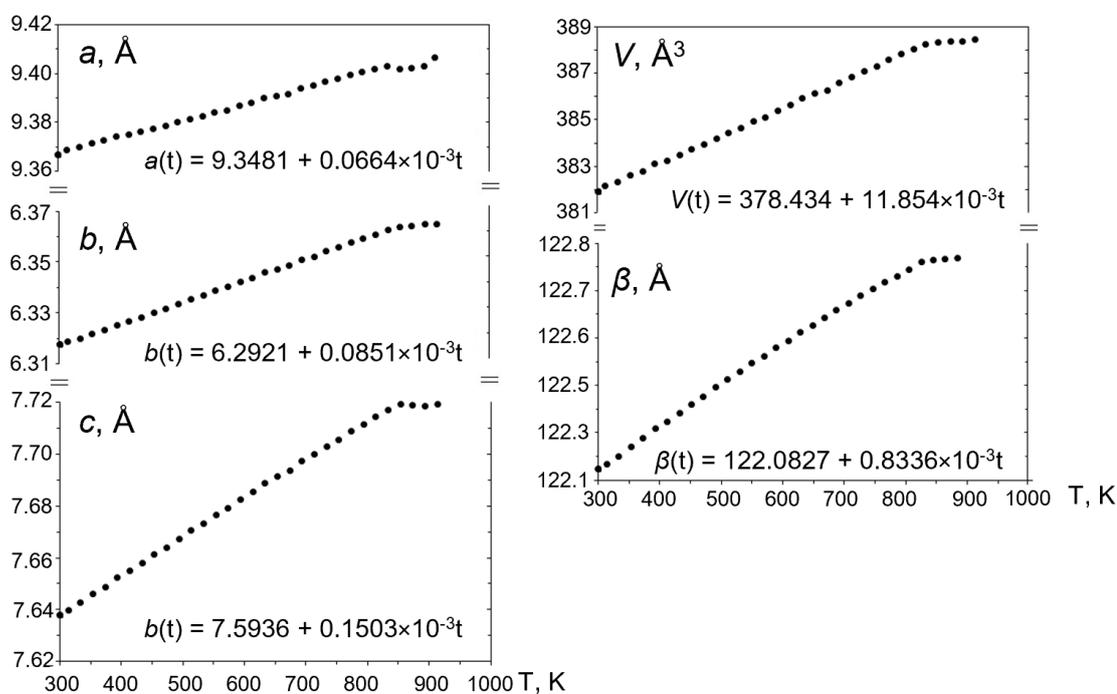


Рисунок 14. Графики зависимостей параметров элементарной ячейки долерофанита от температуры, полученные в результате порошкового терморентгенографического эксперимента

На основании уравнений зависимости параметров элементарной ячейки от температуры рассчитаны главные значения тензора КТР (табл. 9). Тепловое расширение минерала резко анизотропно ($\alpha_{11} = -2.61$, $\alpha_{22} = 13.47$, $\alpha_{33} = 20.16$, $\alpha_{\beta} = 6.81 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Вдоль [100] происходит незначительное отрицательное тепловое расширение за счёт увеличения значения угла моноклинности. Главные значения тензора теплового расширения слабо изменяются в процессе нагревания, α_{11} уменьшается от -2.61 до -2.77, α_{22} уменьшается с 13.47 до 13.39, α_{33} уменьшается с 20.16 до 19.98. Наибольшее тепловое расширение долерофанита наблюдается в плоскости *ac*. Анизотропия теплового расширения описана при рассмотрении данных, полученных по результатам монокристалльного анализа (п. 3.2.1, стр. 28).

Таблица 9. Главные значения тензора КТР долерофанита, рассчитанные на основании данных порошкового анализа ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

T, K	300	340	380	420	460	500
α_{11}	-2.612(10)	-2.626(10)	-2.639(10)	-2.653(10)	-2.667(10)	-2.680(10)
α_{22}	13.473(53)	13.466(53)	13.459(53)	13.451(53)	13.444(52)	13.437(52)
α_{33}	20.158(79)	20.142(79)	20.126(79)	20.111(79)	20.095(79)	20.080(79)
α_{β}	6.814(59)	6.813(59)	6.811(59)	6.809(59)	6.807(59)	6.805(59)
α_{ν}	31.02(12)	30.98(12)	30.95(12)	30.91(12)	30.87(12)	30.84(12)
T, K	540	580	620	660	720	760
α_{11}	-2.694(10)	-2.708(10)	-2.722(10)	-2.735(10)	-2.756(10)	-2.770(10)
α_{22}	13.430(52)	13.423(52)	13.415(52)	13.408(52)	13.397(52)	13.390(52)
α_{33}	20.064(79)	20.056(79)	20.033(78)	20.017(78)	19.994(78)	19.979(78)
α_{β}	6.803(59)	6.801(59)	6.800(59)	6.798(59)	6.795(59)	6.793(59)
α_{ν}	30.80(12)	30.76(12)	30.73(12)	30.69(12)	30.64(12)	30.60(12)

3.3 Высокотемпературная кристаллохимия камчаткита

3.3.1 Монокристалльная рентгеновская дифракция

Камчаткит устойчив до температуры $590 \pm 5 \text{K}$. В интервале температур 300 - 590K в обратном пространстве минерала наблюдается периодическая закономерная картина (рис. 15а), а при 590K она сменяется на картину характерную для порошка (рис. 15б).

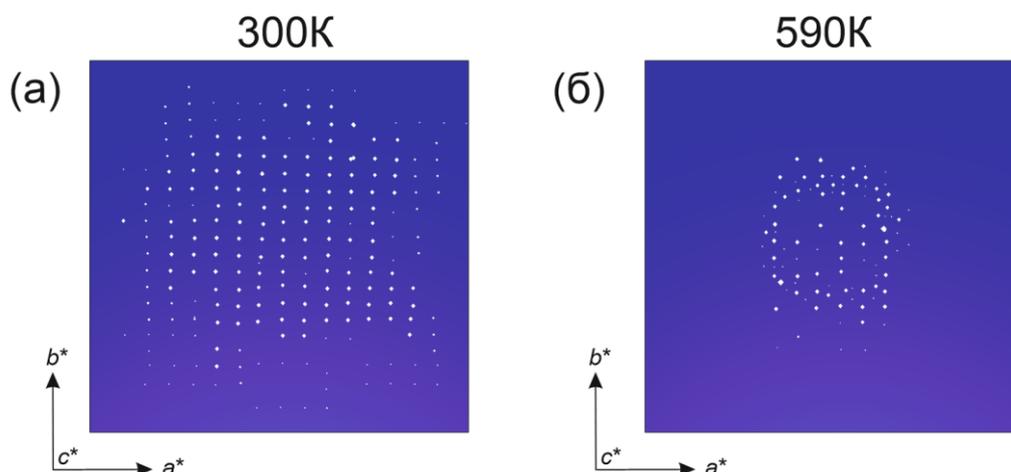


Рисунок 15. Реконструкция обратного пространства камчаткита в интервале 300-580К (а) и 590К(б)

В кристаллической структуре камчаткита, $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$ присутствуют три симметрично-независимых атома меди. Cu1 и Cu2 находятся в октаэдрических позициях CuO_5Cl (рис. 16а, б). Атом Cu3 координируется шестью атомами кислорода, образуя искажённый октаэдр CuO_6 (рис. 16в). Две позиции серы координированы тетраэдрически (рис. 16 д, е). Дополнительный атом кислорода (рис. 16 ж) координируется четырьмя атомами меди.

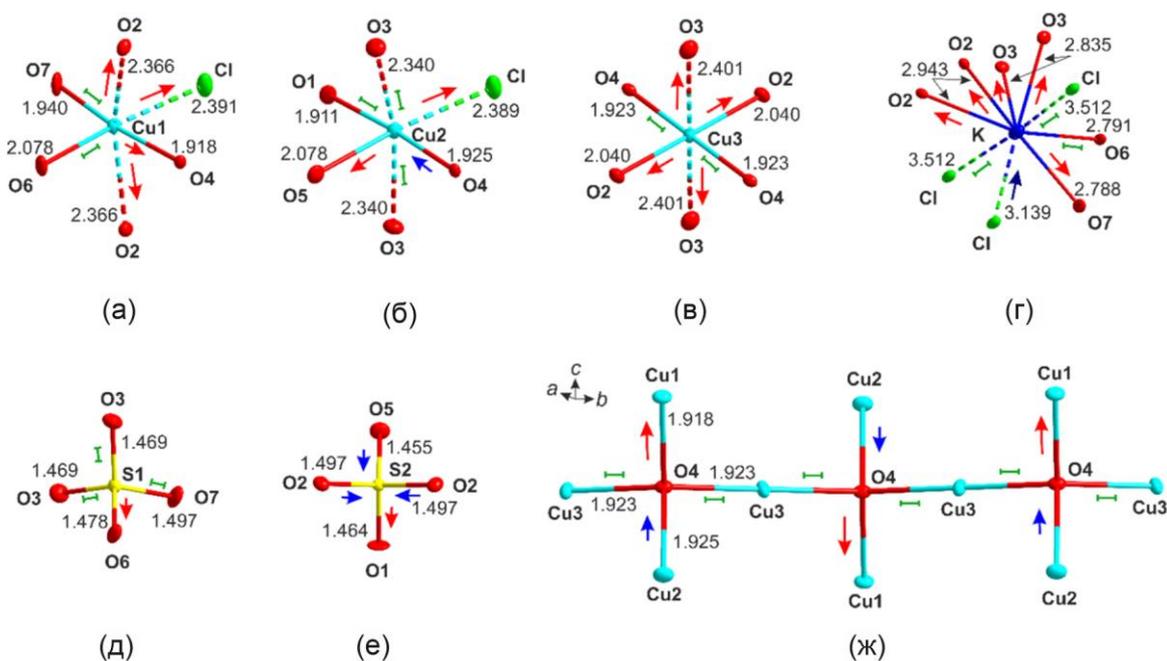


Рисунок 16. Координация атомов меди (а, б, в), калия (г), серы (д, е) и дополнительного атома кислорода O4 (ж) в структуре камчаткита со значениями длин связей при 300 К

Полиэдры OCu_4 объединяются вершинами через атомы Cu с образованием цепочек, вытянутых вдоль оси b (рис. 16 ж). Тетраэдры SO_4 и цепочки $[\text{OCu}_3]^{4+}$ образуют

стержнеобразные одномерные комплексы, вытянутые вдоль оси b (рис. 17а, б). В полостях каркаса расположены атомы хлора и калия. Структуру можно рассматривать в рамках концепции «гость-хозяин» (Siidra et al. 2017), при этом нейтральные «гости» KCl находятся внутри каркаса, образованного медными и сульфатными полиэдрами.

При нагревании параметры элементарной ячейки камчаткита увеличиваются (рис. 17в), зависимости имеют линейный характер. Параметры a и c увеличиваются сильнее, чем b , в направлении которого вытянуты цепочки оксоцентрированных тетраэдров. Между комнатной температурой и температурой плавления значение параметра a увеличивается с 9.7501(8) до 9.8298(19) Å; b - от 7.0116(6) до 7.0133(9) Å и c от 12.8975(12) до 12.922(3) Å (табл. 10). Зависимости изменений параметров элементарной ячейки от температуры имеют линейный характер и хорошо аппроксимируются полиномами первой степени.

$$a(t) = 9.6824 + 0.2381 \times 10^{-3}t;$$

$$b(t) = 7.0056 + 0.0196 \times 10^{-3}t;$$

$$c(t) = 12.8594 + 0.098 \times 10^{-3}t.$$

Таблица 10. Значения параметров элементарной ячейки камчаткита в интервале температур 300-580К, полученные по данным монокристалльного анализа

T, K	300	310	320	330	350	360	370
a , Å	9.7501(7)	9.7548(9)	9.7583(8)	9.7589(8)	9.7731(8)	9.7731(8)	9.7676(8)
b , Å	7.0116(5)	7.0101(7)	7.0127(5)	7.0125(5)	7.0117(5)	7.0117(5)	7.0113(5)
c , Å	12.8975(9)	12.8786(10)	12.8857(10)	12.8911(10)	12.9039(10)	12.9029(10)	12.8896(10)
V , Å ³	881.72(11)	880.67(14)	881.79(12)	882.19(12)	884.25(12)	884.18(12)	882.73(12)
T, K	380	390	400	410	420	430	440
a , Å	9.7698(8)	9.7823(8)	9.7722(8)	9.7778(8)	9.7844(8)	9.7815(8)	9.7901(8)
b , Å	7.0130(5)	7.0150(5)	7.0104(5)	7.0116(5)	7.0161(5)	7.0135(5)	7.0145(5)
c , Å	12.8980(9)	12.8942(10)	12.8931(10)	12.8971(10)	12.8991(10)	12.9050(10)	12.8945(10)
V , Å ³	883.71(12)	884.84(12)	883.27(12)	884.20(12)	885.50(12)	885.32(12)	885.50(12)
T, K	450	460	470	480	490	500	510
a , Å	9.7865(8)	9.7885(8)	9.7932(8)	9.7979(8)	9.7976(8)	9.8031(8)	9.8020(8)
b , Å	7.0177(5)	7.0132(5)	7.0146(5)	7.0168(5)	7.0159(5)	7.0152(5)	7.0162(5)
c , Å	12.906(10)	12.9031(10)	12.9029(10)	12.9092(10)	12.9096(10)	12.9096(10)	12.9156(10)
V , Å ³	886.37(12)	885.78(12)	886.37(12)	887.51(12)	887.39(12)	887.80(12)	888.24(12)
T, K	520	530	540	550	560	570	580
a , Å	9.8030(8)	9.8099(9)	9.8143(9)	9.8151(9)	9.8196(12)	9.8193(13)	9.8246(17)
b , Å	7.0147(5)	7.0147(6)	7.0159(6)	7.0157(6)	7.0195(7)	7.0140(8)	7.0157(9)
c , Å	12.9055(9)	12.9154(10)	12.9149(10)	12.9098(11)	12.9156(14)	12.9127(17)	12.9170(9)
V , Å ³	887.45(11)	888.75(13)	889.27(13)	888.97(13)	890.26(17)	889.33(19)	890.30(24)

В структуре камчаткита каждый из трех медных полиэдров ведет себя одинаково. В полиэдре $\text{Cu}_1\text{O}_5\text{Cl}$ четыре связи увеличиваются с ростом температуры ($\Delta = 0.01-$

0.03 Å), Cu1-O6 и Cu1-O7 остаются неизменными при нагревании (приложение 3). В октаэдре Cu₂O₅Cl же три связи (Cu2-O1, Cu2-O3×2) остаются прежними, две (Cu2-Cl1, Cu2-O5) увеличиваются и одна (Cu2-O4) уменьшается. В полиэдре Cu₃O₆ четыре связи увеличиваются, а две остаются прежними (рис. 16в).

Тепловое расширение камчаткита анизотропно ($\alpha_{11} = 24.41$, $\alpha_{22} = 2.80$, $\alpha_{33} = 7.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) (табл. 11). Одно главное значение тензора теплового расширения уменьшается ($\alpha_{11} = 24.41 \rightarrow 24.26 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), а α_{22} и α_{33} остаются неизменными вплоть до 590К. Тепловое расширение минимально вдоль направления α_{22} , соответствующего направлению удлинения цепи $[\text{OCu}_3]^{4+}$, оно почти в три раза слабее, чем в направлении, перпендикулярном оси цепи (α_{33}) (рис. 17 д, е).

Это явление можно объяснить тем, что связи Cu3-O4 ($\Delta = -0.001 \text{ \AA}$) увеличиваются при нагревании почти в десять раз слабее, чем связи Cu3-O2 или Cu1-O4 ($\Delta = 0.01 \text{ \AA}$). Анизотропию в плоскости *ac* можно объяснить сдвиговыми деформациями. Наиболее чувствительными к температуре являются связи К-O7 ($\Delta = 0.06 \text{ \AA}$), К-O2 ($\Delta = 0.04 \text{ \AA}$) и К-O3 ($\Delta = 0.02 \text{ \AA}$).

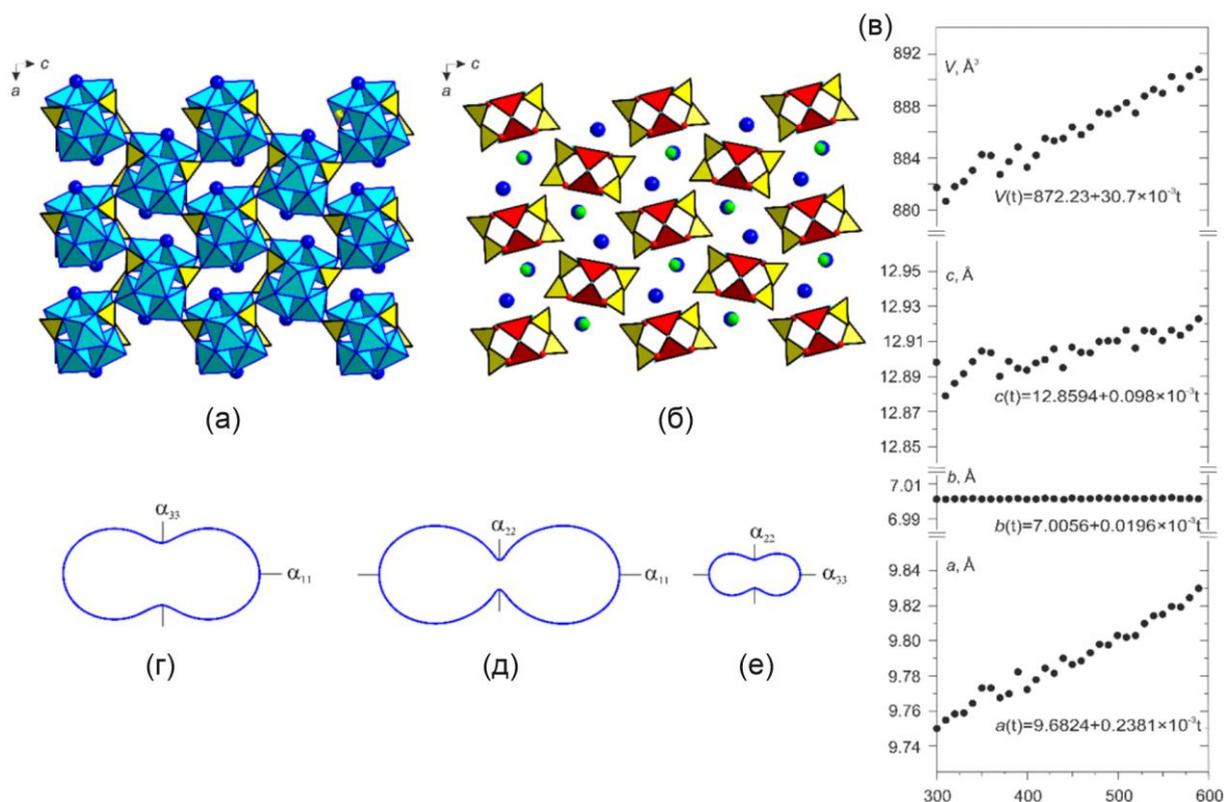


Рисунок 17. Описание кристаллической структуры и теплового расширения камчаткита. Полиэдрическое представление кристаллической структуры камчаткита (CuO₆, CuO₅Cl - синий, SO₄ - желтый) с выделением катионцентрированного (а) и оксоцентрированного (б) (OCu₄ - красный, SO₄ - желтый) комплексов. Графики зависимости параметров и

объема элементарной ячейки от температуры (в). Центральные сечения фигур КТР в диапазоне температур 300-590 К (г-е)

Таблица 11. Значения коэффициентов тензора теплового расширения камчаткита ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

T, K	300	320	350	370	390	410	430
α_{11}	25.64(1.4)	25.63(1.4)	25.61(1.4)	25.60(1.4)	25.59(1.4)	25.57(1.4)	25.56(1.4)
α_{22}	2.45(93)	2.45(93)	2.45(93)	2.45(93)	2.45(93)	2.45(93)	2.45(93)
α_{33}	8.07(1.2)	8.06(1.2)	8.06(1.2)	8.06(1.2)	8.06(1.2)	8.06(1.2)	8.06(1.2)
α_V	36.2(1.4)	36.1(1.4)	36.1(1.3)	36.1(1.3)	36.1(1.3)	36.1(1.3)	36.1(1.3)
T, K	450	470	490	510	530	550	580
α_{11}	25.55(1.4)	25.54(1.4)	25.52(1.4)	25.51(1.4)	25.50(1.4)	25.48(1.4)	25.46(1.4)
α_{22}	2.45(93)	2.45(93)	2.45(93)	2.45(92)	2.45(92)	2.45(92)	2.45(92)
α_{33}	8.06(1.2)	8.06(1.2)	8.05(1.2)	8.05(1.2)	8.05(1.2)	8.05(1.2)	8.05(1.2)
α_V	36.1(1.3)	36.0(1.3)	36.0(1.3)	36.0(1.3)	36.0(1.3)	36.0(1.3)	36.0(1.3)

Связь К-С1 уменьшается всего на -0.001 \AA . В целом, при повышении температуры прочные цепи $[\text{OCu}_3]^{4+}$ остаются практически неизменными; их взаимные смещения осуществляются за счет деформаций в К-центрированных полиэдрах.

Рассматривая структуру с позиции цепочек CuO_6 октаэдров, удлинённых в направлении b , можно сделать предположение о причинах поведения камчаткита в условиях повышения температуры (рис. 18). Как было замечено выше, наибольшее увеличение длин связи присуще К-О7 и К-О2 связям (на 0.06 и 0.04 \AA), а также связи К-О3 увеличиваются на 0.02 \AA . Данные атомы кислорода являются общими вершинами для тетраэдров SO_4 и полиэдров KO_7 . Таким образом, расширение упомянутых связей «вдавливает» серные тетраэдры в полости изогнутой цепочки из CuO_6 октаэдров, объёмы которых также увеличиваются. Таким образом тетраэдры SO_4 уменьшаются в размерах и не позволяют изогнутой цепочке «выпрямиться» при повышении температуры.

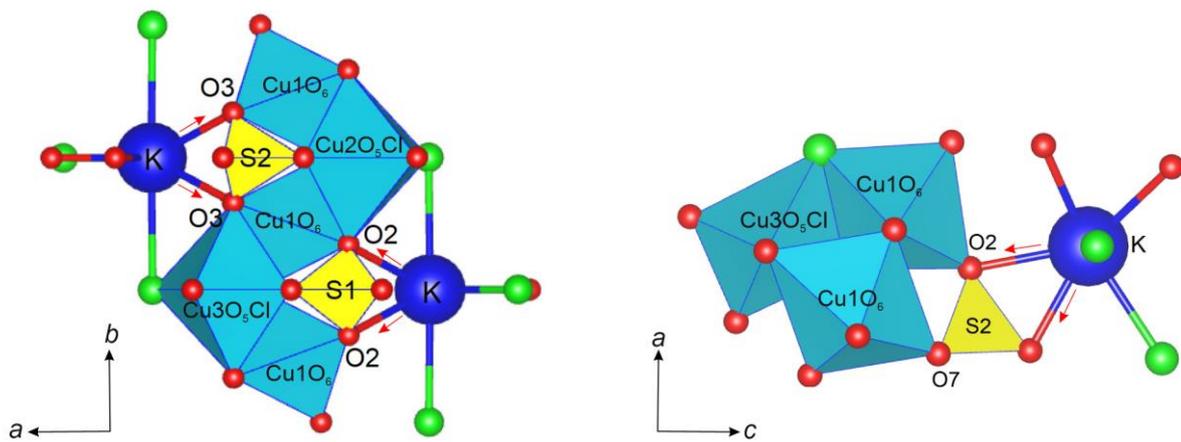


Рисунок 18. Фрагмент структуры камчаткита. Стрелками показаны направления наибольшего расширения длин связей К-О. Полиэдры CuO_6 показаны голубым, SO_4 – жёлтым. Атомы: красные – О, зелёные – Cl, синие – К. Красными стрелками показаны увеличивающиеся при нагревании связи К-О

Глава 4. Обсуждение результатов

Эксперименты по изучению теплового расширения халькокианита и долерофанита проведены методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии. В целом полученные параметры имеют хорошую сходимость (табл. 12). Наибольшее расхождение отмечено для температуры разложения халькокианита. Объяснение этому явлению лежит в методике проведения монокристалльного терморентгенографического эксперимента. В первую очередь ошибка в определении абсолютной температуры возникает из-за технической невозможности непосредственного измерения температуры кристалла в момент проведения эксперимента. Фактически измеряется лишь температура газа, выходящего из сопла высокотемпературной приставки. Другим ограничением выступает нехватка экспериментального времени на термостатирование измеряемого кристалла. Кроме того, для уточнения кристаллической структуры исследуемого кристалла важную роль играет совершенство кристалла. Этот фактор играет решающую роль для установления температур разложения минералов. При увеличении температуры некоторые кристаллы способны при сохранении внешней формы разбиваться на серии доменов. Такой кристалл уже не подходит для рентгеноструктурного эксперимента, но в порошковом эксперименте способен еще долго выдавать первоначальную дифракционную картину. В результате чего при проведении монокристалльного эксперимента исследователь вынужден говорить о потере кристалличности и фиксировать температуру, а в ходе порошкового эксперимента продолжать исследование. В отличие от халькокианита, температуры разложения долерофанита установленные в ходе монокристалльного и порошкового исследования близки. Совпадение температур, полученных двумя методами, произошло из-за того, что кристалл долерофанита при температуре $925 \pm 10 \text{ K}$ не развалился на домены, а расплавился.

В отличие от температур разложения, графики зависимостей параметров элементарных ячеек от температуры и рассчитанные значения КТР, отражают не фиксированный в точке результат, а характер происходящего процесса. Для обоих исследованных минералов графики зависимости параметров и рассчитанные значения КТР полученные двумя методами близки. Незначительные отклонения можно объяснить особенностями проведения экспериментов.

Таблица 12. Сравнение параметров теплового расширения минералов, полученных в ходе монокристалльных и порошковых терморентгенографических исследований

минерал	халькокианит		долерофанит	
	монокристалл	порошок	монокристалл	порошок
Тип эксперимента				
$a, \text{Å}$	8.4204(4)	8.4165(1)	9.3993(10)	9.3983(9)
$b, \text{Å}$	6.7125(4)	6.7076(2)	6.3391(5)	6.3376(3)
$c, \text{Å}$	4.8211(3)	4.8115(2)	7.6688(7)	7.6678(7)
$\beta, ^\circ$			122.4340(13)	122.4196(8)
$\Delta a, \text{Å}$	0.025	0.040	0.038	0.034
$\Delta b, \text{Å}$	0.080	0.130	0.046	0.043
$\Delta c, \text{Å}$	0.007	0.010	0.084	0.077
$\Delta\beta, ^\circ$			0.424	0.426
$\alpha_{11} (\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$	7.36(80)	8.29(11)	-2.14(15)	-2.61(1)
$\alpha_{22} (\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$	31.85(83)	32.82(27)	12.21(86)	13.47(5)
$\alpha_{33} (\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$	2.36(82)	4.83(15)	18.1(1.2)	20.16(8)
$\alpha_\beta (\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$			5.96(15)	6.81(6)
Температура разложения, К	675±10	950±10	925±10	910±10

В структурах изученных минералов катионы Cu^{2+} принимают два типа координации: тригонально-пирамидальную и октаэдрическую. В большинстве случаев зависимости связей Cu-O от температуры имеют линейный характер (рис. 19), а наклоны для CuO_5 и CuO_6 (CuO_5Cl) схожи даже в пределах разных минералов. При нагревании до температуры плавления средние значения связей в октаэдрах CuO_6 в структурах халькокианита, долерофанита и камчаткита изменяются на 0 - 0.03 Å. Более анизотропно изменяются связи в смешанно лигандных полиэдрах CuO_5Cl в структуре камчаткита (0 - 0.03 Å и 0 - 0.01 Å для $\text{Cu}_2\text{O}_5\text{Cl}$ и $\text{Cu}_3\text{O}_5\text{Cl}$, соответственно).

Еще меньшее изменение наблюдается для средних длин связей в полиэдрах CuO_5 в структуре долерофанита (0 - 0.02 Å). При повышении температуры практически не меняются связи O-Cu в оксоцентрированных тетраэдрах OCu_4 . Для долерофанита это приращение составляет чуть менее 0.003 Å, для камчаткита его можно считать равным нулю. Наименьшее и изотропное увеличение длин связей наблюдается для октаэдров CuO_6 в структурах камчаткита.

Таким образом, оксоцентрированные тетраэдры OSu_4 являются наиболее прочными элементами обсуждаемых структур: изменения длины связей обычно не превышают $\pm 0.01 \text{ \AA}$, достигая максимума в 0.02 \AA в структуре долерофанита. Это ещё раз иллюстрирует эффективность подхода к описанию и классификации кристаллических структур, основанных на оксоцентрированных многогранниках, особенно при интерпретации их физических свойств.

Нагревание незначительно влияет на сульфатные тетраэдры, их расширение близко к нулю. Каждый из сульфатных полиэдров расширяется анизотропно. Наибольшее расширение отмечено в структурах халькокианита ($-0.01 - 0.01 \text{ \AA}$) и долерофанита ($0 - 0.03 \text{ \AA}$), а наименьшее в структуре камчаткита ($0 - 0.01 \text{ \AA}$ для полиэдров $S1O_4$ и $S2O_4$).

Объединение оксоцентрированных и сульфатных тетраэдров приводит к образованию жестких многогранных "остовов" в структурах минералов, лишь незначительно чувствительных к температурным колебаниям. Такие жёсткие комплексы можно выделить и в структуре халькокианита (хотя дополнительные атомы кислорода отсутствуют), если рассматривать только наиболее короткие связи $Cu-O$ и $S-O$. Анизотропия теплового расширения минералов объясняется либо тем, что остовы в их структурах смещаются параллельно друг другу (как в долерофаните и халькокианите), либо искажениями в многогранниках щелочных катионов.

Иными словами, присутствие в структуре медного сульфата тетраэдрически координированного дополнительного атома кислорода приводит к анизотропии теплового расширения структуры и увеличению значений тензоров термических деформации. Следовательно, изменение химического состава минерала приводит к изменениям в его тепловом поведении. Тем не менее, нет никакой корреляции между химическим составом и точкой термического разложения. Хлорсодержащий камчаткит разлагается при самой низкой температуре, далее следует халькокианит и долерофанит.

Выводы

Методами порошковой и монокристалльной дифракции проведены терморентгенографические исследования халькокианита, долерофанита и камчаткита. Определены температуры плавления и продукты термического разложения минералов. Выявлены особенности теплового расширения минералов и предложен способ его аппроксимации.

1. Халькокианит устойчив до температуры 950 ± 10 К. Тепловое расширение минерала резко анизотропно ($\alpha_{11} = 7.36$, $\alpha_{22} = 31.85$, $\alpha_{33} = 2.36 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Главные значения тензора теплового расширения практически не меняются вплоть до температуры плавления. В направлении наибольшего теплового расширения в структуре минерала вытянуты цепочки, построенные объединением полиэдров CuO_6 по ребру. Анизотропия изменения длин связей в октаэдрах CuO_6 обеспечивает неравномерное расширение структуры минерала.

2. Долерофанит устойчив до температуры 910 ± 10 К. Тепловое расширение минерала резко анизотропно ($\alpha_{11} = -2.14$, $\alpha_{22} = 12.21$, $\alpha_{33} = 18.1$, $\alpha_{\beta} = 5.96 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Главные значения тензора теплового расширения незначительно уменьшаются вплоть до температуры плавления ($\alpha_{11} = -2.14 \rightarrow -2.32$, $\alpha_{22} = 12.21 \rightarrow 12.20$, $\alpha_{33} = 18.1 \rightarrow 18.0$, $\alpha_{\beta} = 5.96 \rightarrow 5.94 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Особенности теплового расширения минерала объясняются анизотропией изменения длин связей в слоях $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$.

3. Камчаткит устойчив до температуры 590 ± 10 К. Тепловое расширение минерала анизотропно ($\alpha_{11} = 24.41$, $\alpha_{22} = 2.80$, $\alpha_{33} = 7.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Значение α_{11} уменьшается ($24.41 \rightarrow 24.26$), а α_{22} и α_{33} остаются неизменными вплоть до температуры плавления. Анизотропия теплового расширения камчаткита объясняется сдвиговыми деформациями его кристаллической структуры.

4. Длины связей и объемы сульфатных тетраэдров и полиэдров OSu_4 практически не меняются с увеличением температуры. Большой вклад в анизотропию теплового расширения минералов вносят изменения длин связей в полиэдрах меди и щелочных катионов, а также изменения углов между координационными полиэдрами.

Список литературы

Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов Ч. I: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных // *Издательство СПбГУ*. 2011, 70с.

Вергасова Л.П., Черепова Т.А. К характеристике минералов меди Большого трещинного Толбачинского извержения // *Бюллетень вулканологических станций*. 1979, 56, 178-186.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Пийпит $K_2Cu_2O(SO_4)_2$ – новый минерал из вулканических возгонов // *Доклады АН СССР*. 1984, 275, 3, 714-717.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Вараксина Т.В. Камчаткит $KCu_3OCl(SO_4)_2$ – новый минерал из вулканических возгонов // *Записки ВМО*. 1988а, 117, 4, 459-461.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф. Пономаревит $K_4Cu_4OCl_{10}$ – новый минерал из вулканических возгонов // *Доклады АН СССР*. 1988б, 300, 5, 1197-1200.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Федотовит $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ – новый минерал из вулканических возгонов // *Доклады АН СССР*. 1988в, 299, 4, 961-964.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Горская М.Г., Ананьев В.В., Шаров А.С. Ключевскит $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ – новый минерал из вулканических возгонов // *Записки ВМО*. 1989а, 118, 1, 70-73.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Философова Т.М. Софиит $Zn_2(SeO_3)Cl_2$ – новый минерал вулканических возгонов // *Записки ВМО*. 1989б, 118, 1, 65-69.

Вергасова, Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Ананьев В.В. Ленинградит $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ – новый минерал из вулканических возгонов // *Доклады АН СССР*. 1990, 310, 6, 1434-1437.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгальций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // *Записки ВМО*. 1993, 122, 4, 68-76.

Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Филатов С.К., Шувалов Р.Р. Ильинскит $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ – новый минерал вулканических эксгальций // *Доклады АН*. 1997, 353, 5, 641-644.

Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К. Ананьев В.В. Аверьевит $Cu_5(VO_4)_2O_2 \times nMX$ – новый минерал вулканических эксгальций // *Доклады АН*. **1998**, 359, 6, 804-807.

Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Филатов С.К. Кривовичев С.В., Шувалов Р.Р., Ананьев В.В. Георгбокиит $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$ – новый минерал вулканических эксгальций // *Доклады АН*. **1999**, 364, 4, 527-531.

Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Епифанова В.Б. Филатов С.К., Чубаров В.М. Меньяйловит $Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \times 12H_2O$ – новый минерал вулканических эксгальций // *Вулканология и сейсмология*. **2004**, 2, 3-8.

Вергасова Л.П., Кривовичев С.В., Бритвин С.Н., Филатов С.К., Бернс П.К., Ананьев В.В. Аллохалькоселит $Cu^+Cu^{2+}_5PbO_2(SeO_3)_2Cl_5$ – новый минерал из вулканических эксгальций (Камчатка, Россия) // *Записки РМО*. **2005**, 134, 3, 70-73.

Вергасова Л.П., Кривовичев С.В., Филатов С.К. Бритвин С.Н., Бернс П.К., Ананьев В.В. Парагеоргбокиит, $\beta-Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$ – новый минерал вулканических эксгальций (Камчатский п_ов, Россия) // *Записки РМО*. **2006**, 135, 4, 24-28.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Философова Т.М. Опыт использования метода терморентгенографии для реконструкции минерало-рудобразования на палеовулканическом объекте (г. 1004) // *Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии*. **2009**, 2, 718-720.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // *Вулканология и сейсмология*. **2012**, 5, 3-12.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгальционной минерализации // *Вулканология и сейсмология*. **2016**, 2, 3-17.

Гирина О.А., Чернягина О.А., Ненашева Е.М. Ключевская группа вулканов – уникальный природный объект Камчатки // *Материалы XXXV Крашенинниковских чтений*. **2018**, 242-247.

Ермаков В.А., Важаевская А.А. Вулканы Острый и Плоский Толбачики // *Бюллетень вулканологических станций*. **1973**, 49, 36-43.

Меньяйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Химизм и металлоносность магматических газов Новых Толбачинских вулканов в 1976 г. // *Доклады АН СССР*. **1977**, 236, 2, 450-453.

Меньяйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Химизм и металлоносность магматических газов и продуктов их реакций на Новых Толбачинских вулканах в 1975 г.

// *Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975-1976 гг. Издательство Наука. 1978*, 117-125.

Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения // *Издательство Наука. 1980*, 234с.

Миклишанский А.З., Меняйлов И.А., Никитина Л.П. Активный вулканизм как источник обогащения атмосферы халькофильными элементами (на примере Большого трещинного Толбачинского извержения) // *Вулканология и сейсмология. 1979*, 3, 6-15.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование // *Издательство Наука. 1983*, 165с.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // *Геология и геофизика. 2020*, 5-6, 826-843.

Пийп Б.И. Ключевская сопка и её извержения в 1944-1945 гг. и в прошлом // *Труды лаборатории вулканологии. Издательство АН СССР. 1956*, 11, 304с.

Попова В. И., Попов В. А. Кристалломорфология некоторых эксгалиционных минералов Большого трещинного Толбачинского извержения // *Уральский минералогический сборник. 1995*, 5, 135-245.

Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Ананьев В.В. Аларсит $AlAsO_4$ – новый минерал вулканических эксгалиций // *Доклады АН. 1994*, 338, 4, 501-505.

Серафимова Е.К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки // *Издательство Наука. 1979*, 152с.

Старова Г.Л., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Бритвин С.Н., Ананьев В.В. Ламмерит-β $Cu_3(AsO_4)_2$ – новый минерал фумарол Большого трещинного Толбачинского извержения // *Записки РМО. 2011*, 140, 5, 46-52.

Федотов С.А., Хренов А.П., Чирков А.М. Большое трещинное Толбачинское извержение 1975 г., Камчатка // *Доклады АН СССР. 1976*, 228, 5, 1193-1196.

Федотов С.А., Горельчик В.И., Степанов В.В., Гарбузова В.Т. Развитие Большого трещинного Толбачинского извержения в 1975 году по сейсмологическим данным // *Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975-1976 гг. 1978*, 135-145.

Федотов С. А. (ред.) Большое трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг., Камчатка) // *Издательство Наука. 1984*, 637с.

Филатов С. К. Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины) // *Записки ВМО*. **1982**, 111, 6, 674-681.

Филатов С.К. Кристаллохимические принципы и закономерности термических деформаций // *Доклады АН СССР*. **1985**, 280, 2, 369–372.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований // *Издательство Недра*. **1990**, 288 с.

Филатов С.К., Разумеенко М.В., Варакина Т.В. Вергасова Л.П., Грунин В.С. Моделирование процесса образования минералов из вулканических газов методом химических транспортных реакций // *Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки*. **1992а**, 2, 62-67.

Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П. Типы полимеризации тетраэдров $(\text{OCu}_4)^{6+}$ в соединениях с дополнительными атомами кислорода // *Доклады АН СССР*. **1992б**, 322, 3, 536-539.

Филатов С.К. Терморентгенография: опыт использования препарата на подложке для изучения кристаллических фаз в смеси с жидкостью // *Успехи химии*. **1992в**, 61, 11, 1085–1090.

Филатов С.К., Семенова Т.А., Вергасова Л.П. Рождение новой кристаллохимии на вулкане // *Геология*. **1994**, 2, 16–20.

Франк-Каменецкий В.А. (ред) Руководство по рентгеновскому исследованию минералов // *Издательство Недра*. **1975**, 400с.

Чирков А.М. Толбачинское извержение // *Природа*. **1976**, 7, 78-93.

Berlepsch P., Armbruster T., Brugger J., Bykova E.Y., Kartashov P.M. The crystal structure of vergasovaite $\text{Cu}_3\text{O}((\text{Mo,S})\text{O}_4\text{SO}_4)$, and its relation to synthetic $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ // *European Journal of Mineralogy*. **1999**, 11, 1, 101-110.

Bruker. TOPAS, Version 5.0 // *Bruker AXS Inc, Madison, USA*. **2014**.

Downs R.T. Analysis of harmonic displacement factors. In: High-temperature and high-pressure crystal chemistry // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **2000**, 41, 61-87.

Effenberger H. $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, dolerophanite: refinement of the crystal structure with a comparison of $(\text{OCu}(\text{II})_4)$ tetrahedra in inorganic compounds // *Monatshefte für Chemie*. **1985**, 116, 8, 927-931.

Filatov S.K., Vergasova L.P., Gorskaya M.G., et al. Bradaczekite, $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *The Canadian Mineralogist*. **2001**, 39, 4, 1115–1119.

Flügel-Kahler E. Die Kristallstruktur von Dolerophanit, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ // *Acta Crystallographica*. **1963**, 16, 1009-1014.

Ginting R., O'Connor B., Dunn J. G. X-ray powder data for synthetic dolerophanite, copper(II) oxysulphate ($\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$). // *Powder Diffraction*. **1994**, 9, 1, 21-27.

Gorskaya M.G., Vergasova L.P., Filatov S.K., et al. Alumoklyuchevskite, $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$, a new oxysulphate of K, Cu and Al from volcanic exhalations, Kamchatka, Russia // *Proceedings of the RMS*. **1995**, 1, 95–100.

Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J., Downs R.T. Rigid-body character of the SO_4 groups in celestine, anglesite and barite // *The Canadian Mineralogist*. **1999**, 36, 4, 1053-1060.

Krivovichev S.V., Molchanov A.V., Filatov S.K. Crystal structure of urusovite $\text{Cu}(\text{AlAsO}_5)$: a new type of a tetrahedral aluminoarsenate polyanion // *Crystallography Reports*. **2000**, 45, 5, 723-727.

Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Starova G.L., Filatov S.K., Britvin S.N., Roberts A.C., Steele I.M. Burnsite, $\text{KCdCu}_7\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // *The Canadian Mineralogist*. **2001**, 40, 1171–1175.

Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // *Chemical Reviews*. **2013**, 113, 8, 6459-6535.

Zhao L., Dalton C., Liao S.-C., Hu Z., Lin H.-J., Chen C.-T., Komarek A. C. Single crystal growth and physical properties of dolerophanite single crystals // *Physical Review Materials*. **2019**, 3, 12.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // *European Journal of Mineralogy*. **2018a**, 30, 2, 305-322.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Y. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal-chemical review // *Acta Crystallographica*. **2018b**, 74, 6, 502-518.

Rigaku OD. CrysAlisPro software system version 1.171.41.103a // *Rigaku Corporation, Oxford, U.K.* **2021**.

Scacchi A. Contribuzioni mineralogiche per servire alla storia dell'incendio Vesuviano // *Reale accademia delle scienze fisiche e matematiche*. **1873**, 5, 22.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A. and Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates // *European Journal of Mineralogy*. **2020**, 32, 101-119.

Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica*. **2015**, 71, 1, 3-8.

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Lukina E.A., Avdontseva E.Y., Vergasova L.P., Vlasenko N.S., Filatov S.K., Turner R., Karpov G.A. Copper oxosulphates from fumaroles of Tolbachik Vulcano: puninite, $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ - a new mineral species and structure refinements of kamchatkite and alumoklyuchevskite // *European Journal of Mineralogy*. **2017**, 29, 3, 499-510.

Siidra O.I., Nazarchuk E. V., Agakhanov A. A., Lukina E. A., Zaitsev A. N., Turner R., Filatov S. K., Pekov I. V., Karpov G. A. and Yapaskurt V. O. Hermannjahnite, $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$, a new mineral with chalcocyanite derivative structure from the Naboko scoria cone of the 2012–2013 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Mineralogy and Petrology*. **2018**, 112, 1, 123-134.

Siidra O.I., Borisov A.S., Charkin D.O., Depmeier W., Platonova N.V. Evolution of fumarolic anhydrous copper sulfate minerals during successive hydration/dehydration // *Mineral Magazine*. **2021**, 85, 2, 262-277.

Starova G.L., Krivovichev S.V., Fundamensky V.S., Filatov S.K. The crystal structure of averievite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MX}$: comparison with related compounds // *Mineralogical Magazine*. **1997**, 61, 3, 441-446.

Ting V.P., Henry P.F., Schmidtman M., Wilson C.C., Weller M.T. In situ neutron powder diffraction and structure determination in controlled humidities // *Chemical Communications*. **2009**, 48, 7527-7529.

Varaksina T.V., Fundamensky V.S., Filatov S.K., Vergasova L.P. The crystal structure of kamchatkite, a new naturally occurring oxychloride sulphate of potassium and copper // *Mineralogical Magazine*. **1990**, 54, 377, 613-616.

Vergasova L.P., Filatov S.K. New mineral species in products of fumarole activity of the Great Tolbachik Fissure Eruption // *Journal of Volcanology and Seismology*. **2012**, 6, 5, 281-289.

Volkova L.M., Marinin D.V. Spin-Frustrated Pyrochlore Chains in the Volcanic Mineral Kamchatkite ($\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$) // *Physics and Chemistry of Minerals*. **2018**, 45, 6, 655-668.

Wildner M., Giester G. Crystal structure refinements of synthetic chalcocyanite (Cu_5O_4) and zincosite (ZnSO_4) // *Mineralogy and Petrology*. **1988**, 39, 201-209.

Приложения

Приложение 1. Значения длин связей (Å) в структуре халькокианита, полученные по результатам монокристалльного терморентгенографического анализа

	T,К	325	350	375	400	425	450	475	500
Cu1	O1 x2	2.3662	2.3704	2.3684	2.3758	2.3792	2.3817	2.3782	2.3816
	O2 x2	2.0495	2.0586	2.0575	2.058	2.0614	2.0631	2.067	2.0639
	O3 x2	1.9229	1.925	1.9235	1.9247	1.9207	1.9206	1.921	1.9202
S1	O1	1.4534	1.4552	1.4575	1.4463	1.4479	1.4442	1.4501	1.4482
	O2	1.5264	1.518	1.5173	1.5222	1.5185	1.5171	1.515	1.5217
	O3 x2	1.4621	1.4571	1.4554	1.4552	1.4653	1.4611	1.4652	1.4646
	T,К	525	550	575	600	625	650	675	
Cu1	O1 x2	2.3811	2.3845	2.3872	2.3849	2.3922	2.3931	2.3931	
	O2 x2	2.072	2.0698	2.0699	2.0709	2.0727	2.0743	2.0763	
	O3 x2	1.9187	1.9182	1.9212	1.9186	1.9192	1.9187	1.9163	
S1	O1	1.4525	1.4486	1.4493	1.4516	1.4452	1.4431	1.4472	
	O2	1.5048	1.513	1.5204	1.5165	1.5134	1.5139	1.514	
	O3 x2	1.4655	1.4606	1.4613	1.4578	1.458	1.457	1.4637	

Приложение 2. Значения длин связей (Å) в структуре долерофанита, полученные по результатам монокристалльного терморентгенографического анализа

	T,K	300	425	450	475	500	525	550	575
Cu1	O1	1.9113	1.9064	1.9077	1.9126	1.9094	1.9105	1.91	1.9089
	O1	2.0087	2.0124	2.0101	2.0143	2.0094	2.011	2.0123	2.0122
	O2 x2	2.1677	2.1642	2.1692	2.1681	2.1681	2.175	2.1756	2.1704
	O3	1.8966	1.9005	1.9018	1.9024	1.905	1.9048	1.8953	1.8952
Cu2	O1 x2	1.8856	1.8861	1.8873	1.8844	1.8889	1.8879	1.8886	1.8865
	O2 x2	2.0798	2.0784	2.0798	2.0794	2.0819	2.0832	2.084	2.0853
S1	O2 x2	1.4854	1.4896	1.4894	1.4862	1.4883	1.4834	1.4809	1.4825
	O3	1.4672	1.4644	1.4574	1.4586	1.4606	1.4546	1.4628	1.4608
	O4	1.4479	1.4448	1.4465	1.4521	1.4453	1.4449	1.4423	1.4453
	T,K	600	625	650	675	700	725	750	775
Cu1	O1	1.9102	1.9108	1.9086	1.9087	1.9115	1.9108	1.912	1.9149
	O1	2.0146	2.0187	2.0183	2.0188	2.017	2.0199	2.026	2.0238
	O2 x2	2.1735	2.1816	2.1732	2.1758	2.1736	2.1781	2.1802	2.1775
	O3	1.8998	1.9019	1.899	1.8964	1.902	1.9014	1.8967	1.9009
Cu2	O1 x2	1.8892	1.8871	1.8891	1.8891	1.8896	1.8901	1.8875	1.8914
	O2 x2	2.0838	2.0862	2.088	2.091	2.0881	2.0899	2.0889	2.0926
S1	O2 x2	1.4842	1.4786	1.4845	1.4811	1.4864	1.4802	1.4816	1.4854
	O3	1.4572	1.4579	1.4565	1.4591	1.4549	1.4496	1.4577	1.4561
	O4	1.4434	1.4409	1.4367	1.4426	1.4447	1.4407	1.4373	1.4381
	T,K	800	825	850	875	900	925	950	
Cu1	O1	1.9104	1.9131	1.9151	1.9144	1.9082	1.9052	1.9123	
	O1	2.0254	2.0211	2.027	2.0287	2.0215	2.0242	2.0345	
	O2 x2	2.1786	2.1859	2.1839	2.1878	2.1807	2.1835	2.187	
	O3	1.8985	1.8937	1.8956	1.8997	1.8991	1.8963	1.9029	
Cu2	O1 x2	1.8912	1.892	1.8915	1.892	1.8921	1.8919	1.8907	
	O2 x2	2.0946	2.0937	2.0977	2.0962	2.0935	2.0977	2.1016	
S1	O2 x2	1.4821	1.4789	1.4781	1.4814	1.4784	1.4734	1.4767	
	O3	1.4554	1.4576	1.454	1.4547	1.4486	1.4504	1.4483	
	O4	1.4424	1.4342	1.4442	1.4321	1.4346	1.4327	1.4306	

Приложение 3. Значение длин связей (Å) в структуре камчаткита, полученные по результатам монокристалльного терморентгенографического анализа

	T,K	300	310	320	330	350	360	370
Cu1	O1 x2	1.9253	1.9236	1.9252	1.921	1.9271	1.9265	1.926
	O2 x2	2.0383	2.0403	2.0438	2.0432	2.0468	2.0447	2.0463
	O5 x2	2.4011	2.3957	2.4	2.4049	2.3978	2.3998	2.3979
Cu2	O1	1.9195	1.9226	1.9239	1.9372	1.9218	1.9201	1.9217
	O7	1.9425	1.948	1.9523	1.9471	1.9499	1.9525	1.9486
	O4	2.0683	2.0758	2.0753	2.0682	2.0711	2.0767	2.0801
	O2 x2	2.3586	2.3685	2.3645	2.3614	2.3575	2.3658	2.3634
	Cl2	2.3919	2.3897	2.3887	2.3874	2.3986	2.3981	2.3941
Cu3	O6	1.9123	1.8956	1.9027	1.9099	1.9157	1.9103	1.9136
	O1	1.9186	1.9159	1.9124	1.9106	1.9203	1.9167	1.9143
	O3	2.0715	2.0838	2.0853	2.0853	2.0726	2.0746	2.0852
	O5 x2	2.3392	2.3402	2.345	2.3399	2.3354	2.3402	2.3385
	Cl2	2.3865	2.3793	2.3797	2.3818	2.3891	2.3873	2.3812
S1	O6	1.4606	1.4463	1.4463	1.4467	1.4531	1.46	1.4543
	O3	1.4627	1.4668	1.4619	1.464	1.4538	1.4615	1.4555
	O2 x2	1.5031	1.4904	1.4934	1.5004	1.4999	1.4969	1.4938
S2	O5 x2	1.4698	1.4677	1.4693	1.4682	1.4742	1.4711	1.4707
	O7	1.4903	1.4774	1.4714	1.4699	1.4773	1.4768	1.4709
	O4	1.4916	1.4821	1.4866	1.4942	1.4918	1.4821	1.4767
	T,K	380	390	400	410	420	430	440
Cu1	O1 x2	1.9265	1.9237	1.9215	1.9259	1.9278	1.9335	1.9263
	O2 x2	2.0403	2.05	2.0487	2.0407	2.043	2.0595	2.0482
	O5 x2	2.4043	2.405	2.4047	2.4036	2.4041	2.4255	2.4017
Cu2	O1	1.9313	1.9319	1.939	1.9208	1.9242	1.9129	1.9256
	O7	1.9462	1.9464	1.9616	1.9382	1.9383	1.9379	1.9573
	O4	2.0924	2.0824	2.0665	2.0948	2.0903	2.0934	2.0862
	O2 x2	2.3638	2.367	2.3688	2.3656	2.3727	2.3623	2.3589
	Cl2	2.3935	2.3989	2.3905	2.3914	2.3975	2.3853	2.3953
Cu3	O6	1.9053	1.9034	1.9056	1.9105	1.9059	1.9042	1.9077
	O1	1.9124	1.9164	1.9141	1.9178	1.9145	1.9186	1.9172
	O3	2.0908	2.0882	2.085	2.0899	2.0941	2.0865	2.0838
	O5 x	2.342	2.3399	2.3361	2.3406	2.3414	2.3395	2.3418
	Cl2	2.3822	2.3832	2.3809	2.3845	2.3876	2.3842	2.3855
S1	O6	1.4406	1.437	1.444	1.4448	1.449	1.43	1.4494
	O3	1.4564	1.4602	1.4619	1.4525	1.4555	1.4343	1.4527
	O2 x2	1.4966	1.496	1.4899	1.4948	1.4955	1.494	1.4969

S2	O5 x2	1.4678	1.4737	1.4561	1.4678	1.4679	1.4567	1.4649
	O7	1.4741	1.4776	1.4692	1.4698	1.4768	1.4607	1.4674
	O4	1.4765	1.4785	1.497	1.4837	1.4789	1.4861	1.4834
	T,K	450	460	470	480	490	500	510
Cu1	O1 x2	1.9278	1.928	1.9229	1.9255	1.9329	1.9267	1.9312
	O2 x2	2.0545	2.0523	2.054	2.0542	2.0552	2.0547	2.0486
	O5 x2	2.4011	2.4045	2.4003	2.401	2.3981	2.4099	2.3991
Cu2	O1	1.9285	1.9293	1.9375	1.9273	1.918	1.9307	1.9171
	O7	1.941	1.9459	1.9523	1.9575	1.9604	1.9487	1.9584
	O4	2.0789	2.0828	2.0698	2.0876	2.0886	2.0978	2.0834
	O2 x2	2.3613	2.3635	2.3733	2.3702	2.3665	2.3654	2.3575
	Cl2	2.3951	2.4017	2.3956	2.3985	2.3977	2.401	2.4038
Cu3	O6	1.9016	1.9028	1.9052	1.9029	1.9074	1.9087	1.8973
	O1	1.9112	1.9112	1.9139	1.9214	1.9117	1.9142	1.9159
	O3	2.0936	2.0915	2.0885	2.0978	2.0893	2.0954	2.0886
	O5 x2	2.3455	2.3408	2.3413	2.3413	2.3424	2.3431	2.3321
	Cl2	2.3831	2.3856	2.3824	2.3874	2.3883	2.3903	2.3963
S1	O6	1.4397	1.4405	1.4506	1.4397	1.4498	1.45	1.4398
	O3	1.4583	1.4593	1.4708	1.4561	1.4533	1.4518	1.4729
	O2 x2	1.4959	1.4933	1.488	1.4844	1.4934	1.4906	1.5024
S2	O5 x2	1.4632	1.4714	1.4642	1.4647	1.4666	1.465	1.4577
	O7	1.4815	1.4721	1.4653	1.4712	1.4727	1.4674	1.475
	O4	1.4818	1.4772	1.4858	1.4808	1.4805	1.4794	1.486
	T,K	520	530	540	550	560	570	
Cu1	O1 x2	1.9265	1.9226	1.9259	1.9301	1.9367	1.9283	
	O2 x2	2.0581	2.0587	2.0607	2.0568	2.069	2.0518	
	O5 x2	2.3993	2.4119	2.4033	2.3986	2.3979	2.4043	
Cu2	O1	1.9282	1.9333	1.9365	1.9342	1.9162	1.9367	
	O7	1.9443	1.9455	1.9516	1.9623	1.9521	1.948	
	O4	2.0849	2.0873	2.1008	2.073	2.101	2.0774	
	O2 x2	2.3649	2.368	2.3601	2.3686	2.3719	2.3714	
	Cl2	2.3993	2.3966	2.4008	2.4063	2.402	2.4134	
Cu3	O6	1.906	1.8953	1.9068	1.8954	1.9016	1.9055	
	O1	1.9166	1.9276	1.9159	1.9079	1.9078	1.9082	
	O3	2.0903	2.0857	2.0968	2.0911	2.1076	2.0911	
	O5 x2	2.3479	2.3392	2.3417	2.338	2.3437	2.3399	
	Cl2	2.3919	2.3833	2.3952	2.3954	2.3984	2.3999	
S1	O6	1.4412	1.4588	1.4483	1.4472	1.4478	1.4373	

	O3	1.4535	1.4609	1.4501	1.4585	1.4589	1.4549
	O2 x2	1.4935	1.4942	1.492	1.5023	1.4816	1.4864
S2	O5 x2	1.4641	1.4675	1.4617	1.4659	1.4647	1.4696
	O7	1.4702	1.4681	1.4712	1.4697	1.4679	1.4757
	O4	1.4818	1.4868	1.4722	1.4941	1.4847	1.4874