

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

Борисов Артем Сергеевич

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СВОЙСТВА ФУМАРОЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ  
МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доктор геол.-мин. наук

О. И. Сийдра

Санкт-Петербург

2022

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Актуальность минералогического и кристаллохимического исследования сульфатов.....</b>	<b>8</b>
<b>Глава 2. Эволюция фумарольных сульфатных минералов при изменении физико-химических обстановок.....</b>	<b>16</b>
2.1. Уточнение кристаллической структуры и тепловое расширение эвхлорина $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ .....	16
2.2. Кристаллохимическое исследование фазообразования при процессах гидратации и дегидратации фумарольных безводных сульфатных минералов .....	19
2.2.1. Методика экспериментов .....	19
2.2.2. Гидратация и последующая дегидратация эвхлорина $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ .....	20
2.2.3. Гидратация и последующая дегидратация халькокианита $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ .....	24
2.2.4. Гидратация и последующая дегидратация долерофанита $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ .....	25
2.2.5. Гидратация и последующая дегидратация алюмоключевскита $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$ .....	28
2.2.6. Гидратация и последующая дегидратация ительменита $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ .....	31
2.2.7. Физико-химические аспекты трансформации безводных сульфатных минералов при процессах гидратации.....	34
2.3. Кристаллохимическое исследование и тепловое расширение каинита $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .....	44
2.3.1. Уточнение кристаллической структуры каинита $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .....	44
2.3.2. Высокотемпературное поведение каинита $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .....	49
2.3.3. Вопрос существования «ангидрокаинита».....	53
<b>Глава 3. Кристаллохимическое исследование новых минералоподобных безводных сульфатов.....</b>	<b>55</b>
3.1. Морфотропия в ряду новых соединений, структурно родственных белоусовиту $\text{A}^+\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{X}$ ( $\text{A}^+ = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4^+$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).....	55
3.2. Кристаллическая структура $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$ .....	62
3.3. Саранчинаитовый морфотропный ряд $\text{A}^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\text{A}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) — кристаллохимическое исследование новых представителей .....	64
3.3.1. Кристаллическая структура $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ( $\beta$ -тип) .....	66
3.3.2. Кристаллические структуры $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\gamma$ -тип) ...	69
3.3.3. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\delta$ -тип) .....	73

3.4. Кристаллические структуры новых соединений — стехиометрических аналогов ительменита $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ .....	75
3.4.1. Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ .....	75
3.4.2. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ .....	77
<b>Глава 4. Топологический анализ и оценка миграции ионов в безводных каркасных сульфатах меди .....</b>	<b>80</b>
4.1. Топологический анализ безводных каркасных сульфатов меди .....	81
4.2. Оценка миграции ионов в безводных каркасных сульфатах меди.....	87
<b>Заключение.....</b>	<b>95</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>96</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>115</b>

## Введение

**Актуальность темы.** Сульфаты являются одними из важнейших компонентов литосферы и гидросферы (Wedepohl, 1984). Они играют существенную роль в формировании различных типов минеральных месторождений, в том числе имеющих важное промышленное значение. Интерес к сульфатсодержащим фазам обусловлен, в том числе, проблемой сульфатной атаки в бетонах (Neville, 2004; Mullauer *et al.*, 2013). Разнообразие минералов с сульфатным анионом в составе на сегодняшний день превышает 600 видов, что составляет более 9 % от известных минералов. Сульфаты демонстрируют широкое разнообразие структурных архитектур (Hawthorne *et al.*, 2000). Среди геологических формаций, связанных с наибольшим минеральным разнообразием, и, в частности — сульфатным, особое место занимают фумаролы действующих вулканов (Balić-Žunić *et al.*, 2016). Одними из наиболее известных минералогических объектов являются активные фумаролы окислительного типа на шлаковых конусах вулкана Толбачик (п-ов Камчатка, Россия) (Вергасова, Филатов, 2012, 2016; Пеков *и др.*, 2020). В фумаролах Толбачика установлено свыше 350 минеральных видов (в том числе более 120 впервые открытых здесь), из которых более 60 содержат сульфатные комплексы. Такое минеральное разнообразие включает как первичные высокотемпературные безводные минералы, так и ассоциации вторичных гидратированных фаз. В настоящей работе на основе модельных экспериментов показана генетическая взаимосвязь между первичной сульфатной минерализацией фумарол, и широким разнообразием гидратированных фаз.

Исследование сульфатных минералов перспективно и с точки зрения структурной химии и материаловедения (Lander *et al.*, 2018). Синтез и исследование свойств синтетических аналогов фумарольных сульфатных минералов позволяют изучать такие практически важные свойства, как миграция катионов щелочных металлов. Минералоподобные сульфаты щелочных и переходных металлов являются перспективными материалами для электрохимических приложений (Singh *et al.*, 2015).

**Цель** данной работы — исследование кристаллохимии и физико-химических свойств фумарольных сульфатных минералов и их синтетических аналогов.

**Задачи**, решавшиеся в рамках поставленной цели, включали:

1. Изучение фазообразования при гидратации и последующей дегидратации эксгалационных безводных сульфатных минералов.
2. Исследование термической устойчивости и теплового расширения каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ . Уточнение кристаллической структуры.
3. Синтез и кристаллохимическое исследование новых соединений  $A^+M^{2+}(\text{SO}_4)X$  ( $A^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4^+$ ;  $M^{2+} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), родственных белоусовиту.

4. Синтез и кристаллохимическое исследование новых безводных сульфатов меди и щелочных металлов.
5. Выполнение кристаллохимического обзора по известным каркасным безводным сульфатам меди и выявление закономерностей в свойствах миграции ионов.

**Объектами** данной работы являлись:

1. Безводные сульфатные минералы эксгалационного генезиса – эвхлорин  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ , халькокианит  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , долерофанит  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , алюмоключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$  и ительменит  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  из минеральных ассоциаций fumarолаы Ядовитая (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия), отобранные диссертантом при полевых работах на вулкане Толбачик.
2. Каинит  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  из месторождения Вильгельмсхалл, Саксония-Анхальт, Германия.
3. Синтетические аналоги эксгалационного минерала белоусовита  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  с различными щелочными катионами и атомами галогенов.
4. Каркасные сульфаты щелочных и переходных металлов.

**Методы исследования.** Для проведения исследований минералов и синтетических соединений в рамках настоящей работы, использовался комплекс различных методов:

1. Порошковая рентгенография выполнялась с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV. Данные при отрицательных и высоких температурах были получены с использованием низкотемпературной камеры Rigaku R-300 и высокотемпературной камеры Rigaku HTA 1600, соответственно. Полученные результаты обрабатывались с использованием базы данных PDF-2 (2020), а также программных комплексов PDXL и Topas V.5.0.
2. Монокристалльные рентгеновские исследования проводились на дифрактометрах Bruker Smart Apex II CCD, Bruker Каппа APEX II DUO, Rigaku OD XtaLAB Synergy-S, Rigaku OD SuperNova. Для обработки данных использовались комплексы программ Bruker APEX2, Bruker SAINT, CrysAlisPro, SHELX и PLATON.
3. Электронно-зондовый микроанализ проводился с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 20.
4. Инфракрасные спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с порошковых проб в KBr.
5. Термоанализ выполнялся с использованием анализатора NETZSCH STA 429 CD.

Подробные технические детали всех проведенных экспериментов описаны в приложении. В тех случаях, когда методика экспериментов была разработана автором, это описано в основной части данной работы.

**Научная новизна** определяется суммой полученных результатов и может быть представлена в виде следующих **защищаемых положений**:

1. При гидратации эксгалационных сульфатов – эвхлорина, халькокианита, долерофанита, ительменита и алюмоключевскита образуется 17 аналогов гидратированных природных сульфатов. Для эвхлорина, халькокианита, долерофанита и ительменита процессы гидратации частично обратимы при повышении температуры. При дегидратации каинита происходит образование частично обезвоженной фазы  $KMg(SO_4)Cl \cdot (2 \pm \delta)H_2O$ ,  $\delta \sim 0.1$ .
2. Двенадцать новых синтетических аналогов фузарольного минерала белоусовита  $A^+Zn(SO_4)X$  ( $A^+ = K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), полученных и структурно охарактеризованных автором, образуют морфотропный ряд, что указывает на приспособляемость основного слоистого структурного мотива  $[Zn(SO_4)X]^-$  к катионным и анионным замещениям. Соединение  $CsZn(SO_4)I$  демонстрирует сильную деформацию слоя  $[Zn(SO_4)I]^-$  и скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки. Кристаллическая структура нового сульфат-хлорида  $Na_4Zn(SO_4)_2Cl_2$  основана на островных комплексах  $[Zn(SO_4)_2Cl_2]$ , производных от структуры белоусовита. При замене Zn на Cd не образуются гипотетические аналоги белоусовита  $A^+Cd(SO_4)X$ , а только соединения  $A^+_2Cd_3(SO_4)_4$ .
3. Кристаллические структуры шести новых каркасных сульфатов меди и щелочных металлов со стехиометрией саранчинаита  $A^+_2Cu(SO_4)_2$  и ительменита  $A^+_2Cu_3(SO_4)_4$ , полученных методом кристаллизации из расплава, основаны на трехмерных каркасах, сложенных полиэдрами  $CuO_n$  и тетраэдрами  $SO_4$ . Расчетными методами установлено, что отсутствует корреляция между параметрами пористости каркаса и значениями ионной проводимости по катионам щелочных металлов для всех известных каркасных сульфатов меди и щелочных металлов. Структурный тип криптохальцита показывает наиболее низкий барьер миграции ионов, равный 2.14 эВ, и является наиболее перспективным для электрохимических приложений.

**Теоретическая и практическая значимость.** Полученные в настоящей работе данные расширяют представления о трансформациях безводных сульфатных минералов и неорганических соединений в широком интервале физико-химических обстановок, в том числе — температур. Данные результаты могут быть полезны для понимания вторичных процессов изменения сульфатных минералов и неорганических материалов. Накопленные сведения о новых синтетических соединениях и их кристаллических структурах вносят вклад в кристаллохимию

материалов с сульфатным анионом, использующихся в различных областях современной индустрии. Результаты оценки миграции ионов в сульфатных соединениях, обладающих каркасной структурной архитектурой, могут стать основой для создания материалов для электрохимических приложений.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конгрессах, конференциях и совещаниях: Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); XXIII Всероссийская научная молодёжная конференция «Уральская минералогическая школа – 2017» (Екатеринбург, 2017); IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2018); XVI Молодежная конференция «Современные исследования в геологии» (Санкт-Петербург, 2018); XIX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Апатиты, 2019); X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2020); Четвертая конференция и школа для молодых ученых «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-4)» (Санкт-Петербург, 2020); XIII съезд Российского минералогического общества и Федоровская сессия (Санкт-Петербург, 2021); Международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021).

**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых международных научных журналах, а также в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору каф. кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ, доктору геолого-минералогических наук Олегу Иоханнесовичу Сийдра за постановку задач и всестороннее руководство на всех этапах выполнения диссертации; доценту каф. неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н. Дмитрию Олеговичу Чаркину за неоценимый вклад в синтетическую часть настоящей работы; доценту каф. кристаллографии СПбГУ, д.г.-м.н. Е. В. Назарчуку; к.г.-м.н. Н. В. Платоновой, к.г.-м.н. О. С. Грунскому и всем сотрудникам Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ; чл.-корр. РАН, д.г.-м.н. И. В. Пекову, к.г.-м.н. В. М. Ковругину, к.х.н. А. А. Голову, к.х.н. В. Л. Уголкову; коллегам из Кильского университета им. Кристиана Альбрехта (Германия) — проф. д-ру В. Деммайеру и проф. д-ру А. Хольцхайд. Особую благодарность хочется выразить доценту каф. минералогии СПбГУ, к.г.-м.н. Анатолию Александровичу Золотарёву — моему первому учителю минералогии.

Спасибо моим родителям, Исаковой Ирине Викторовне и Борисову Сергею Римовичу за бесконечную поддержку моих интересов.

## Глава 1. Актуальность минералогического и кристаллохимического исследования сульфатов

Сульфатные минералы являются интересными объектами для исследования как с точки зрения минералогии и геохимии, так и с позиций неорганической химии и материаловедения. Разнообразие известных на сегодняшний день сульфатных минералов весьма велико — их число превышает 600 минеральных видов, что составляет более 9 % от всех известных на сегодняшний день минералов. Сульфаты встречаются в различных геологических формациях — зонах окисления рудных месторождений (в том числе в условиях аридного климата), эвапоритовых месторождениях, осадочных породах, а также в fumarолах действующих вулканов. Однако, на сегодняшний день фазовые взаимоотношения, обеспечивающие такое широкое минеральное разнообразие изучены довольно слабо и нуждаются в более детальном анализе, в том числе, основанном на модельных экспериментах.

Одним из наиболее распространённых и активно протекающих процессов, приводящих к разнообразию сульфатных минералов являются процессы гидратации. В первой части настоящей работы представлены результаты экспериментов по гидратации и последующей дегидратации ряда минералов эксгальционного генезиса, а также анализ полученных данных с точки зрения минералогии, химии и кристаллохимии (Siidra *et al.*, 2019c, 2021a). Процессы гидратации и последующей дегидратации первичных сульфатных минералов являются важным вопросом не только в свете геохимии, но также в контексте теории «эволюции минералов» (Hazen *et al.*, 2008), активно развивающейся в последнее десятилетие. Одна из интересных закономерностей, описанная в рамках этой теории, связана с тем, что минеральные виды, являющиеся продуктами гидратации, обычно имеют более высокую сложность, чем первичные минералы. Зачастую при гидратации какого-либо первичного минерала образуется до нескольких различных минеральных фаз. Также процессы гидратации можно рассматривать и в контексте иных актуальных вопросов: их роли в формировании месторождений полезных ископаемых или в связи с угрозой экологической обстановке. Гидратация часто выступает в качестве начала выветривания, которое, в свою очередь может привести к выбросу токсичных элементов в окружающую среду. Результатом этого могут быть всевозможные пагубные последствия.

В последние несколько десятилетий активно изучаются процессы гидратации и дегидратации железосодержащих сульфатных минералов (Xu *et al.*, 2009; Sklute *et al.*, 2018). Кроме того, большое число работ посвящено изучению этих процессов применительно к системам с водными сульфатами магния, что является важным для понимания и реконструкции палеоатмосферных условий на Марсе (Vaniman *et al.*, 2004; Chipera, Vaniman, 2007; Altheide *et al.*, 2009; Grevel, Majzlan, 2009). Заметим, что все данные работы посвящены относительно



простым системам, таким как  $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{--H}_2(\text{SO}_4)\text{--H}_2\text{O}$  или  $\text{Mg}(\text{SO}_4)\text{--H}_2(\text{SO}_4)\text{--H}_2\text{O}$ . Системам, содержащим иные переходные элементы, щелочные металлы (в первую очередь Na или K), а также другие анионы (к примеру, галогены) до настоящего времени уделялось намного меньше внимания.

Безводные высокотемпературные сульфатные минералы с переходными металлами (Fe, Cu, Zn, V и т.д.) являются довольно редкими и встречаются по большей части в *фумарольных системах, связанных с действующими вулканами*. Также подобные минеральные ассоциации образуются в результате естественных подземных угольных пожаров (напр. Pautov *et al.*, 2020). Такие минералы являются нестабильными при изменении температурных условий и особенно неустойчивыми в случае воздействия влажной атмосферы (или осадков). В условиях высокой влажности они могут быстро гидратироваться и претерпевать различные химические и физические изменения. В том числе возможны процессы растворения-рекристаллизации, носящие циклический характер. Повторное высокотемпературное воздействие на гидратированные минеральные ассоциации может осуществляться ввиду продолжающегося выхода горячих газов из фумарол. Это может привести к обезвоживанию гидратированных фаз либо с возвращением к составу первичных минералов, либо с образованием новых соединений.

Фумаролы на действующих вулканах можно условно разделить на две группы: (1) фумаролы окислительного типа и (2) фумаролы с восстановительными условиями минералообразования. Последние гораздо шире распространены, а их минералогия детально изучена. В фумаролах восстановительного типа первичными минералами являются простые вещества, сульфиды и сульфосоли. В отличие от них, фумаролы, относящиеся к окислительному типу, встречаются в природе гораздо реже и существенно отличаются от восстановительных по количеству и разнообразию минеральных видов. Одни из наиболее изученных (и известных с древности) фумарол с окислительными условиями расположены на вулкане Везувий и характеризуются богатейшей медной минерализацией (Balassone *et al.*, 2019). В середине XX века при исследовании окислительных фумарол на вулкане Исалько в Сальвадоре было обнаружено богатое медно-ванадиевое оруденение (Hughes, Stoiber, 1985).

В 1975–76 годах на вулкане Толбачик (полуостров Камчатка) произошло одно из самых известных извержений XX века — Большое трещинное Толбачинское извержение (Федотов, 1984). В ходе этого извержения образовался ряд шлаковых конусов. Расположенные на них фумаролы окислительного типа оказались настоящими «кладовыми» удивительно богатых и разнообразных минеральных ассоциаций, ставшими плодородной почвой для изучения минералогии и кристаллохимии вулканических эксгаляций (Вергасова, Филатов 2012, 2016; Rekov *et al.*, 2018a, Пеков *и др.*, 2020). Минерализация фумарол Второго шлакового конуса Большого трещинного Толбачинского извержения была настолько богатой, что в конце 1970-х

годов эти фумаролы рассматривались как перспективное (хотя и небольшое) месторождение меди. К счастью, удаленность и труднодоступность такого месторождения сделали его эксплуатацию нерентабельной. Фумаролы Толбачика приобрели всемирную известность не столько как богатый источник меди, сколько из-за большого числа различных минералов-эндемиков, а также из-за общего минерального разнообразия, которое делает их уникальными минералогическими объектами. Интересно, что площадь фумарольных полей на шлаковых конусах БТТИ довольно мала: к примеру, фумарольное поле на Втором шлаковом конусе имеет площадь всего в несколько сотен квадратных метров. Несмотря на это, из фумарол БТТИ на данный момент описано более 120 новых минеральных видов (Пеков *и др.*, 2020), в том числе имеющих безводный характер. Вклад в эти открытия внесен также коллегами автора данной работы (Siidra *et al.*, 2014a, 2017, 2018a,b,c, 2019a,b, 2020a,b; Nazarchuk *et al.*, 2018, 2020).

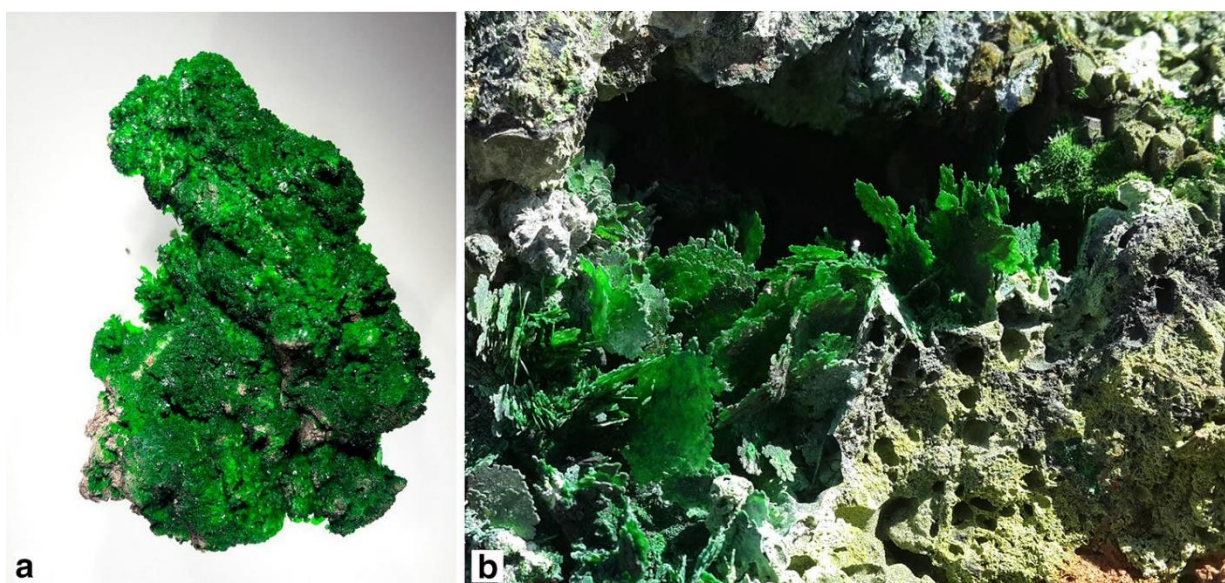
Поствулканические процессы на фумаролах БТТИ продолжаются и сегодня, что приводит к образованию новых минеральных видов. Температура в фумаролах постоянно меняется во времени, то повышаясь, то понижаясь. Некоторые фумаролы, которые были активны несколько десятилетий назад, теперь являются «потухшими». В результате различных гипергенных процессов (в первую очередь — гидратации) наблюдается образование уникальных ассоциаций вторичных сульфатных минералов (Siidra *et al.*, 2014b,c). Температурный режим в приповерхностных зонах фумарол (вследствие их взаимодействия с большим объемом атмосферных осадков) подвержен сезонным колебаниям. Однако сами процессы трансформации первичных фумарольных минералов под действием атмосферной влаги до сих пор являются слабо изученными.

Одной из наиболее известных фумарол на конусах БТТИ является фумарола Ядовитая ( $55^{\circ}49'59''\text{N}$ ,  $160^{\circ}19'59''\text{E}$ ). Она расположена в пределах фумарольного поля на вершине Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого Трещина Толбачинского извержения. Данный конус находится в  $\sim 18$  км к ЮЮЗ от действующего щитового вулкана Плоский Толбачик (Федотов, 1984).

Фумарола Ядовитая была одной из первых фумарол, описанных на конусах Большого трещинного Толбачинского извержения (Вергасова, Филатов, 2016). Интенсивность потоков газа в ней сильно варьировалась в первые годы после извержения (Меняйлов *и др.*, 1980), но и на сегодняшний день фумарола Ядовитая относится к наиболее активным фумаролам БТТИ. Разнообразие минералов — сульфатов меди с различными дополнительными катионами и анионами в ассоциациях данной фумаролы огромно. Одним из самых распространенных в ней сульфатных минералов является эвхлорин  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$  (Рис. 1). По сути он является порообразующим минералом. Ввиду этого, эксперименты, связанные с его гидратацией и

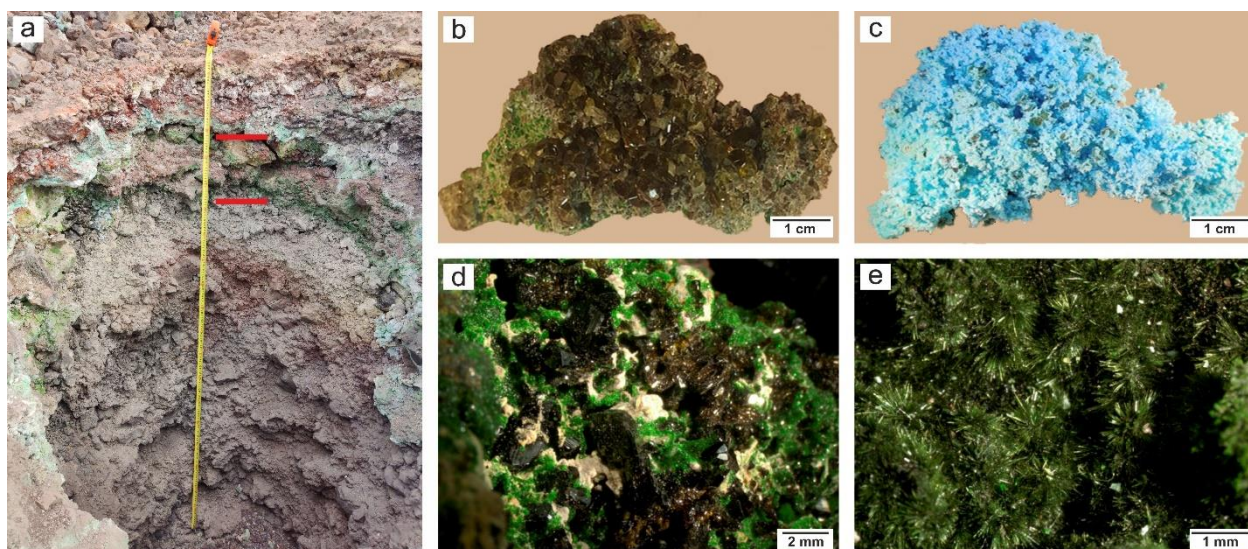
последующей дегидратацией, представляют особый интерес, так как могут объяснить процессы формирования значительной части вторичной сульфатной минерализации (Siidra *et al.*, 2019c).

На Рис. 2а показана фотография разреза fumarола Ядовитая глубиной 2.5 метра. Зона, наиболее богатая различными безводными сульфатами меди, находится в диапазоне от 35 см до 65–70 см от поверхности. Образцы минералов (Рис. 2b,d,e), использованные для экспериментов по гидратации, описанных в настоящей работе, были отобраны автором именно из этой зоны. Температура fumarольных газов, замеренная на уровне медь-сульфатных ассоциаций, составляла ~300 °С. Все образцы были упакованы в пластиковую пленку сразу после отбора с целью предотвращения контакта с внешней атмосферой.



**Рис. 1.** Образец вулканического шлака, полностью покрытый кристаллами эвхлорина размером 0.1–2 мм из fumarола Ядовитая, использованными для исследований в настоящей работе (a), поле зрения 5 см; большие (до 3 см) дендритообразные кристаллы эвхлорина в полости из сульфатной зоны fumarола Ядовитая (b)

Из числа изученных минералов эвхлорин  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ , халькокианит  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , долерофанит  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$  и алюмоключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$  образовались непосредственно как продукты вулканических возгонов, однако, ительменит  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ , который содержит значительное количество Mg, предположительно является продуктом реакции между вулканическими газами и базальтовым шлаком. Это подтверждается тем фактом, что соединения Mg имеют очень низкую летучесть при 300 °С, поэтому прямое осаждение этого минерала из газов считается маловероятным. В поверхностной части fumarола находится зона (~10 см), представляющая в основном фторидную минерализацию. Между фторидной и медь-сульфатной зонами легко различить промежуточную зону толщиной от 15 до 25 см, состоящую из измененных и гидратированных сульфатных минералов (Рис. 2a).



**Рис. 2.** Общий вид разреза фумаролы Ядовитая; зона, наиболее богатая сульфатами меди обозначена красными линиями (a); Максимальная мощность данной зоны составляет около 35 см; хорошо раскристаллизованный образец халькокианита из данной зоны (b) и он же, практически полностью изменившийся в халькантит после одной недели нахождения во влажной атмосфере (c); темно-коричневые кристаллы долерофанита в ассоциации с ярко-зеленым эвхлорином (d) и сростки игольчатых кристаллов алюмоключевскита (e) из сульфатной зоны фумаролы Ядовитая, использованные в данной работе

Одним из распространенных гидратированных сульфатных минералов, встречающихся как в фумарольных ассоциациях, так и в других геологических формациях, является каинит  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (Zincken, 1865; Robinson *et al.*, 1972). В фумарольных ассоциациях Толбачика он связан с относительно низкотемпературной (50–150 °C) сульфатно-хлоридной зоной (Rekov *et al.*, 2015b), содержащей большое число гидратированных сульфатов. Отметим, что в отношении высокотемпературных минеральных ассоциаций остается открытым вопрос об «ангидрокаините»  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , неоднократно поднимавшийся в течение последнего столетия (Jänecke, 1912; Kassner, 1958 и ссылки там). Кроме того, представляется интересным изучение процессов трансформации каинита при высоких температурах для установления его связи с первичными безводными эксгальционными минералами.

Наряду с фумарольными ассоциациями каинит является одним из важнейших минералов эвапоритовых месторождений (Braitsch, 1971; Jena, 2021). В данной формации он служит концентратом калия, а также важной калийной рудой наряду с сильвином  $\text{KCl}$ , карналлитом  $\text{KMgCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , лангбейнитом  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  и полигалитом  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Spencer, 2000; Vabel, Schreiber, 2014; Jena, 2021). Ввиду такой высокой промышленной значимости эвапоритовых месторождений, для всех данных минералов, и в том числе — каинита, активно изучались их флотационные свойства (Miller, Yalamanchili, 1994; Hancer, Miller, 2000). В последнее время большое внимание уделяется процессам выветривания эвапоритов (Censi *et al.*, 2016), которые имеют важное экологическое значение в окружающей среде соленосных

месторождений (Warren, 2010; Wang *et al.*, 2019; Shields, Mills, 2021). Кроме того, каинит представляет интерес для изотопных исследований, поскольку он содержит серу (Hryniv *et al.*, 2007) и хлор (Eggenkamp *et al.*, 1995).

Активно проводились исследования (в том числе методом ЯМР-спектроскопии) синтетического каинита, допированного различными магнитно-активными катионами, к примеру,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $(VO)^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  (Subramanian, Hariharan, 1986; Rao *et al.*, 1994; Narasimhulu *et al.*, 2000; Dhanuskodi, Jeyakumari, 2001, 2004). Ряд работ посвящен спектроскопическим исследованиям структурной роли сульфатного аниона в каините (Murthy *et al.*, 1992a,b; Salagram *et al.*, 1988, 1994). Кроме того, каинит является подходящим объектом для исследования кристаллохимического поведения хлорид-анионов при высоких давлениях (Nazzareni *et al.*, 2018). Однако до сегодняшнего дня отсутствовали работы по исследованию системы водородных связей в структуре каинита, играющих ключевую кристаллохимическую роль в структурах гидратированных минералов (Hawthorne, 1992). В настоящей работе детально исследован характер водородных взаимодействий, в дополнение к чему уточнена истинная химическая формула каинита  $KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O$  (Borisov *et al.*, 2022a).

Несмотря на многочисленные исследования каинита, практически не изучался и характер его теплового расширения. В кратком описании его термического поведения (Bish, Scanlan, 2006) сообщается лишь о разложении минерала (при 60 °C в вакууме и 80 °C на воздухе), при этом продукты разложения никак не охарактеризованы (в частности, оставлен без внимания вопрос о возможности существования «ангидрокаинита»). Стоит отметить, что каинит может существовать и на поверхности Марса в кратере Гусева (Rice *et al.*, 2010). Результаты термических исследований каинита могут быть полезны для понимания поведения соединения, аналогичного марсианскому. Отметим, что температура поверхности Марса изменяется от –150 °C до 10–20 °C (Barlow, 2008, и ссылки там), что включено в температурный диапазон при нашем исследовании каинита.

Как отмечалось выше, сульфатные минералы представляют интерес не только с точки зрения минералогии и геохимии, но также важны и с позиций структурной химии, в частности как прототипы новых перспективных материалов. Как природные, так и синтетические безводные сульфаты представляют собой активно исследуемую область химии твердого тела.

Одним из широко исследуемых семейств являются сульфат-галогениды переходных металлов, характеризующиеся значительным разнообразием химического состава, кристаллических структур и физических свойств. В материаловедении наибольшее внимание уделяется сульфат-фторидам (напр., Ati *et al.*, 2011; Reynaud *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2016). Синтетические соединения с иными галогенами, а именно — с Cl, Br и I, являются сравнительно редкими, и ранее рассматривались (в основном в соединениях меди) из-за их интересных

магнитных свойств (Hälg *et al.*, 2014; Kikuchi *et al.*, 2017; Soldatov *et al.*, 2018; Fujihala *et al.*, 2020a,b). Сульфат-галогенидам других элементов уделялось гораздо меньше внимания. К примеру, соединения такого класса с цинком были описаны лишь в единичных работах (Bosson, 1973, 1976).

Говоря о сульфат-галогенидах, стоит отметить недавно открытый минерал белоусовит  $KZn(SO_4)Cl$  (Siidra *et al.*, 2018c), установленный в ассоциациях описанной выше фумаролы Ядовитая (БТТИ). Белоусовит принадлежит к сравнительно богатому семейству сульфатно-хлоридных минералов, представленном, к примеру, камчаткитом  $KCu_3(SO_4)_2OCl$ , пийпитом  $K_4Cu_4(SO_4)_4O \cdot (Na,Cu)Cl$ , хлоротионитом  $K_2Cu(SO_4)Cl_2$  и атласовитом  $Cu_6FeBi(SO_4)_5O_4 \cdot KCl$ . Подавляющее большинство безводных сульфат-хлоридов являются медь-содержащими минералами, в то время как цинк является видообразующим элементом лишь в единичных примерах — в германянните  $CuZn(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018b), гликините  $Zn_3(SO_4)_2O$  (Nazarchuk *et al.*, 2020) и майцланите  $K_2Na(ZnNa)Ca(SO_4)_4$  (Siidra *et al.*, 2020a).

В настоящей работе было значительно расширено семейство данных соединений (Borisov *et al.*, 2022b). В продолжение ряда работ последнего десятилетия (напр. Singh *et al.*, 2015; Kovrugin *et al.*, 2019), в которых были описаны синтетические соединения, аналогичные минералам, в качестве прототипа для синтеза новых безводных сульфатов был принят структурный тип белоусовита  $KZn(SO_4)Cl$  (Siidra *et al.*, 2018c). Синтезированы и изучены двенадцать его синтетических аналогов с различными щелочными катионами и атомами галогенов. На основе полученных данных появилась возможность рассмотреть ряд кристаллохимических явлений, в частности — морфотропию (Kálmán, 2005), закономерное изменение кристаллической структуры с изменением химического состава.

Однако, явление морфотропии имеет более широкое распространение среди безводных сульфатов щелочных и переходных металлов. Ярким примером фумарольного минерала, ставшего основой для синтеза большого числа синтетических аналогов является саранчинаит  $Na_2Cu(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a). В нашей работе также рассмотрена серия аналогов саранчинаита с различными щелочными катионами, ставших показательным примером морфотропии и ряда морфотропных переходов (Siidra *et al.*, 2021c). Эта часть исследования особенно актуальна не только с точки зрения развития структурной минералогии и кристаллохимии, но и ввиду высокого интереса к безводным сульфатам щелочных металлов на предмет электрохимических приложений. В последнее время подход «от минералов к материалам» показал свою эффективность для целого ряда материалов, интересных для электрохимии. Одним из примеров является минерал эльдфеллит  $NaFe^{3+}(SO_4)_2$ , который был открыт в фумаролах вулкана Эльдфедль, Исландия (Balić-Žunić *et al.*, 2009). Аналоги эльдфеллита, синтезированные в последующих работах (Singh *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2017; Ri *et*

*al.*, 2018), демонстрируют стабильное поведение при электрохимическом цикле. Другим примером минерала, являющегося объектом исследования интеркаляционных свойств, является лангбейнит  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ . На сегодняшний день известно огромное количество синтетических соединений со структурой лангбейнита и различными комбинациями химического состава (напр. Lander *et al.*, 2017; Trussov *et al.*, 2019). Кроме этого, с точки зрения электрохимии привлекли внимание также некоторые сульфатные минералы, образование которых связано с зонами вторичных изменений на активных fumarолах, к примеру — крэнкит  $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (Barpanda *et al.*, 2014; Watcharatharapong *et al.*, 2017) и блёдит  $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (Reynaud *et al.*, 2014).

Ввиду такой высокой актуальности исследования безводных сульфатов щелочных металлов, в настоящей работе приведены результаты исследования как сульфатов со стехиометрией упомянутого выше саранчинаита  $Na_2Cu(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a), так и соединений, родственных ительмениту  $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018). Помимо описания новых соединений, в работе представлены результаты топологического анализа всех известных на сегодняшний день (природных и синтетических) безводных сульфатов меди и щелочных металлов, обладающих каркасной структурной архитектурой (Borisov *et al.*, 2021). Кроме того, приведены итоги оценки возможных путей миграции  $Na^+$  и  $K^+$  в рамках рассмотренных структур с использованием метода BVEL (bond-valence energy landscapes), а также анализа распределения электронной плотности в т.н. прокристаллах.

## Глава 2. Эволюция фумарольных сульфатных минералов при изменении физико-химических обстановок

### 2.1. Уточнение кристаллической структуры и тепловое расширение эвхлорина

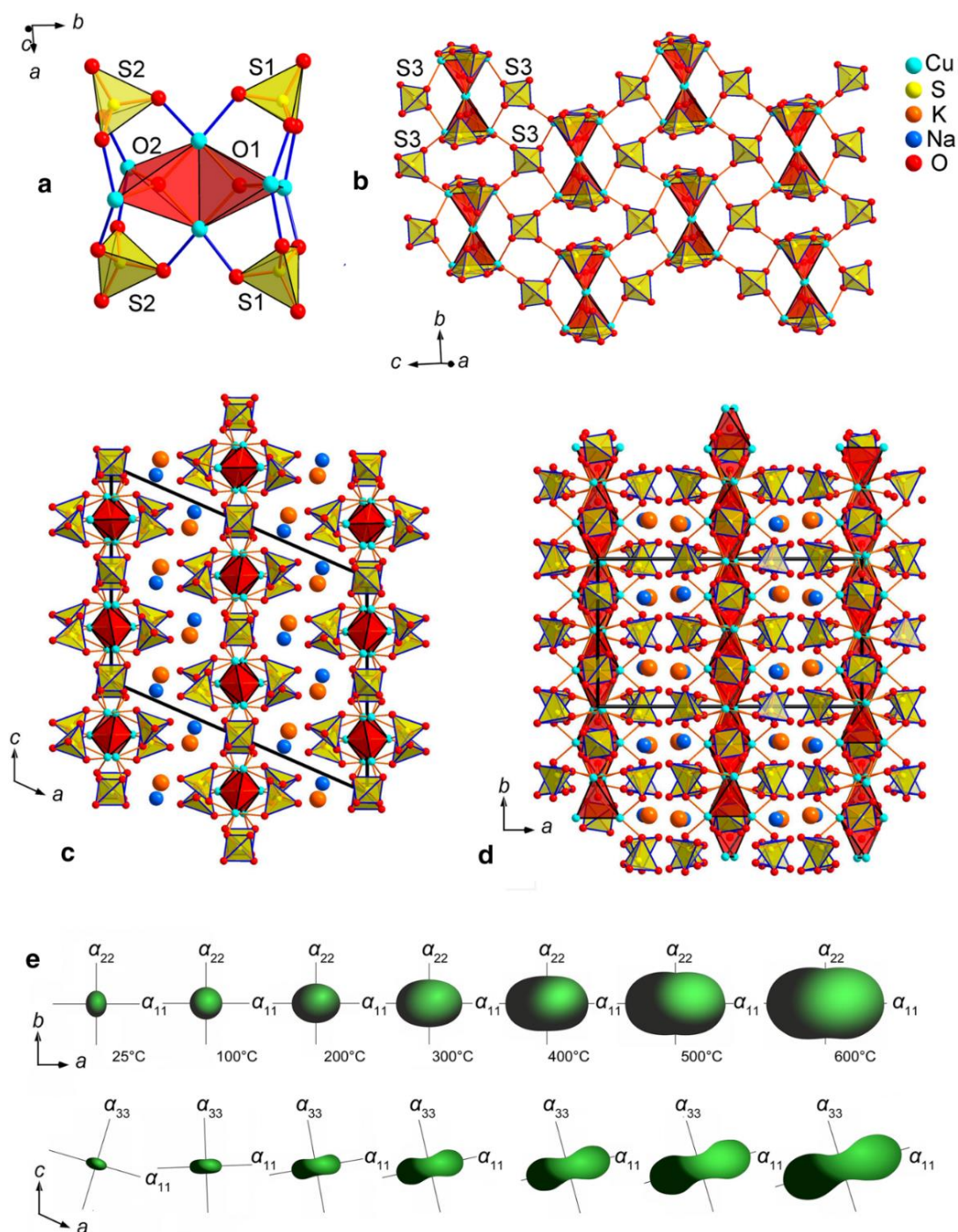
#### $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$

Перед началом экспериментов по гидратации и дегидратации сульфатных минералов для одного из них — эвхлорина  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$  — была уточнена кристаллическая структура (Siidra *et al.*, 2019c). Эвхлорин кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $C2/c$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 18.131(15)$ ,  $b = 9.386(8)$ ,  $c = 14.353(12)$  Å,  $\beta = 113.217(12)^\circ$ ,  $V = 2245(3)$  Å<sup>3</sup>. В качестве исходной модели для уточнения структуры эвхлорина использовались координаты атомов, опубликованные в работе Scordari, Stasi (1990). Все экспериментальные данные приведены в приложении 1.

Кристаллическая структура эвхлорина (Рис. 3) содержит две симметрично независимые позиции щелочных металлов A1 и A2 (где A = Na, K). Уточнение структуры с учетом заселенности позиций показало, что позиция A1 является K-доминантной ( $\text{K}_{0.65(3)}\text{Na}_{0.35(3)}$ ), в то время как A2 — практически полностью заселена Na: ( $\text{Na}_{0.98(3)}\text{K}_{0.02(3)}$ ). Общая формула минералов группы эвхлорина —  $A_1A_2[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$  (A = Na, K). Таким образом, кристаллохимическая формула для данного минерала может быть записана как  $(\text{K}_{0.65(3)}\text{Na}_{0.35(3)})(\text{Na}_{0.98(3)}\text{K}_{0.02(3)})[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$ . Разница в атомных радиусах K и Na проявляется в увеличении объема элементарной ячейки минералов данной группы — пунинита  $\text{NaNa}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$  (2182.6 Å<sup>3</sup>, Siidra *et al.*, 2017) и федотовита  $\text{KK}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$  (2396.8 Å<sup>3</sup>, Starova *et al.*, 1991). Объем элементарной ячейки изученного эвхлорина находится почти на середине между значениями для данных минералов.

В опубликованной ранее работе Scordari, Stasi (1990) структура эвхлорина была описана в терминах катиоцентрированных полиэдров. Такой подход имеет ряд недостатков, и, в первую очередь, он не позволяет описать характер теплового расширения как для данного минерала, так и для целого ряда других соединений. Описывая структуру в терминах аниоцентрированных координационных полиэдров (Krivovichev *et al.*, 2013), можно выделить «дополнительные» атомы кислорода (не относящиеся к сульфатным группам), которые образуют тетраэдры O1Cu<sub>4</sub> и O2Cu<sub>4</sub>, объединяющиеся, в свою очередь, через ребро, с образованием димера  $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$  (Рис. 3a). Два сульфатных тетраэдра соединяются с данными димерами по принципу «грань к грани». Сульфатный тетраэдр, центрированный атомом S3, связывает получившиеся кластеры, и таким образом формируется слой  $\{\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$ , параллельный плоскости *bc*. Атомы калия и натрия находятся в межслоевом пространстве.



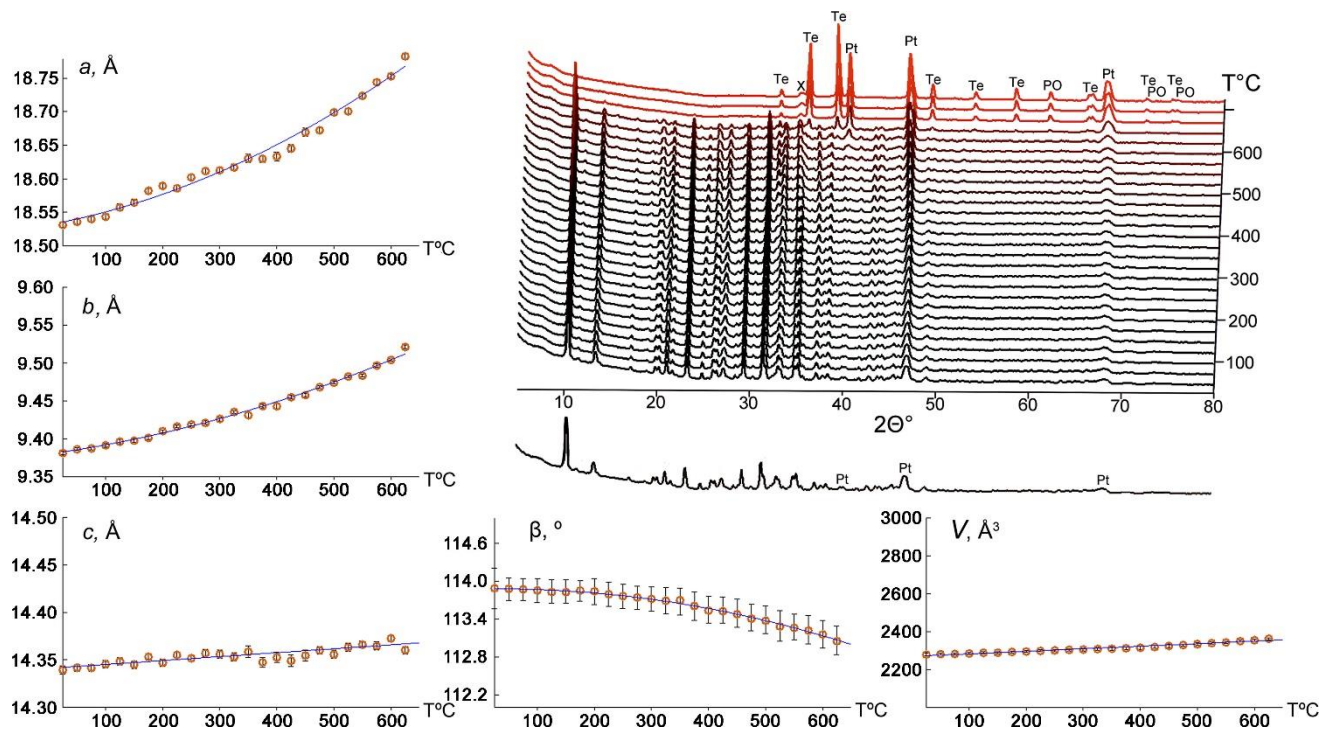


**Рис. 3.** Кристаллическая структура эвхлорина; O1- и O2-центрированные тетраэдры  $\text{OSu}_4$  объединяются по ребру с образованием димеров  $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$  (a); четыре сульфатных тетраэдра соединены по принципу грань к грани; тетраэдры, центрированные атомом S3, образуют связь между кластерами (b); общая проекция кристаллической структуры эвхлорина вдоль осей b и c (c,d); [K (A1) = оранжевый, Na (A2) = синий]; эволюция тензора термического расширения эвхлорина при разных температурах (e)

#### *Анализ высокотемпературного поведения и термического расширения эвхлорина*

Температура разложения эвхлорина была определена как средняя между двумя соответствующими дифрактограммами, где появляются пики, не относящиеся к исходному минералу. Таким образом было установлено, что эвхлорин стабилен до 650–675 °С, после чего он начинает разлагаться на тенорит  $\text{CuO}$  и неидентифицированную фазу (Рис. 4). В небольшом

количестве продукты разложения эвхлорина реагируют с платиновой подложкой (с образованием оксида платины PtO<sub>2</sub>). Фазовых переходов в данном эксперименте отмечено не было. Объем элементарной ячейки, параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  непрерывно увеличиваются с температурой, в то время как угол моноклинности  $\beta$  уменьшается (Рис. 4)



**Рис. 4.** Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и эволюция порошковых рентгенограмм при нагреве эвхлорина; дифрактограммы, свидетельствующие о разложении эвхлорина, обозначены красным (Pt = платина, PO = PtO<sub>2</sub>, Te = тенорит CuO, X = неидентифицированная фаза)

Тепловое расширение эвхлорина сильно анизотропно (Рис. 3e) и может быть выражено следующими уравнениями:

$$a_t = 18.5315(56) + 0.156(41) \times 10^{-3}t + 0.356(60) \times 10^{-6}t^2$$

$$b_t = 9.3800(20) + 0.104(14) \times 10^{-3}t + 0.172(21) \times 10^{-6}t^2$$

$$c_t = 14.3409(17) + 0.0415(45) \times 10^{-3}t$$

$$\beta_t = 113.871(12) + 0.163(89) \times 10^{-3}t - 2.32(13) \times 10^{-6}t^2$$

$$V_t = 2270(2) + 134(5) \times 10^{-3}t, \text{ где } t - \text{ температура.}$$

Сильно анизотропный характер теплового расширения эвхлорина остается практически одинаковым вплоть до его разложения. Наибольшее расширение  $\alpha_{11}$  наблюдается перпендикулярно слоям  $\{\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$  (Рис. 3c,d), в то время как минимальное расширение  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  происходит параллельно данным фрагментам структуры (Рис. 3b-e). Такой характер теплового поведения может быть интерпретирован в рамках жесткости структурных комплексов в структуре эвхлорина, где тетраэдры SO<sub>4</sub> и ОСu<sub>4</sub> являются наиболее жесткими фрагментами, которые, ввиду своих свойств, имеют тенденцию препятствовать термическому расширению.

## 2.2. Кристаллохимическое исследование фазообразования при процессах гидратации и дегидратации фуमारольных безводных сульфатных минералов

### 2.2.1. Методика экспериментов

Все минералы, исследованные в рамках настоящей работы (Siidra *et al.*, 2019c, 2021a) — эвхлорин, халькокианит, долерофанит, алюмоключевскит и ительменит — растворимы в воде и в разной степени чувствительны к влажности воздуха. Кристаллы данных минералов начинают изменяться с образованием гидратированных «корочек» уже после нескольких дней нахождения на открытом воздухе с относительной влажностью 81 % и температурой 23 °С. По этой причине, как отмечалось выше, после отбора минералов из фуमारол Второго шлакового конуса БТТИ они были надежно запечатаны в пластиковую пленку (во избежание контакта с воздухом).

Для всех изученных минералов был выполнен качественный электронно-зондовый микроанализ. По его результатам в образцах минералов, отобранных для экспериментов, не было обнаружено существенных примесей, и их составы соответствовали опубликованным в следующих работах: халькокианит  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  (Siidra *et al.*, 2018b), эвхлорин  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$  (Scordari, Stasi 1990), алюмоключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$  (Горская *и др.*, 1995; Siidra *et al.*, 2017) и ительменит  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018). Образец долерофанита  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , использованный в данной работе, содержал 1.8 масс. %  $\text{ZnO}$ , что согласуется с опубликованными ранее данным по химическому составу этого минерала (Kahler, 1962). Примесь цинка довольно обычна для эксгаляционных минералов — сульфатов меди. Это связано с тем, что газы в фуमारолах Большого трещинного Толбачинского извержения сильно обогащены данным металлом (Menyailov, Nikitina, 1980; Меняйлов *и др.*, 1980).

Эксперименты проводились с использованием одинаковой методики: 1 грамм каждого минерала был отобран вручную под оптическим микроскопом. Отобранные кристаллы были растерты в агатовой ступке. Перед началом экспериментов чистота каждой пробы была проверена с помощью порошковой рентгенографии, и в случае обнаружения примесных фаз отбирался новый образец. Чистая перетертая проба переносилась на кремниевую кювету. Кювета помещалась внутрь эксикатора (объемом 3 л), а его дно заполнялось 250 мл дистиллированной воды. Влажность в эксикаторе во время экспериментов контролировалась гигрометром, совмещенным с термометром СЕМ DT-625. Расчетное стандартное отклонение значений влажности составляло 0.5 %. Каждая серия экспериментов повторялась дважды. Всего для каждого из изученных минералов было проведено шесть последовательных стадий гидратации — соответствующие результаты приведены в таблицах 1, 3, 5 и 7. Изменение каждой пробы в течение эксперимента сопровождалось изменением цвета (Рис. 5–9).

Данные порошковой рентгенографии после каждой стадии гидратации были получены на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Продолжительность каждой съемки составляла около 15 мин. Полученные рентгенограммы показаны на Рис. 5–9. Каждая из них была проанализирована с использованием программного комплекса Topas (Bruker, 2014a). Используя опубликованные структурные данные для каждой из промежуточных фаз (Табл. 1–8), был проведен количественный фазовый анализ. В ходе дальнейшего описания полученных результатов все минералоподобные фазы, которые появляются во время гидратации/дегидратации, обозначены в кавычках, так как не являются истинными минералами, а лишь аналогичны им.

Поведение гидратированных проб при нагревании было изучено в атмосфере воздуха с использованием аналогичного дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение  $\text{CoK}\alpha$  (в случае экспериментов с эвхлорином долерофанитом, алюмоключевскитом и ительменитом) и излучение  $\text{CuK}\alpha$  (только в эксперименте с халькокианитом)), а также высокотемпературной камеры Rigaku HTA 1600. Образец переносился с кремниевой кюветы на Pt–Rh пластину. Шаг по температуре составлял 25 °С, диапазон температур — от 25 до 400 °С.

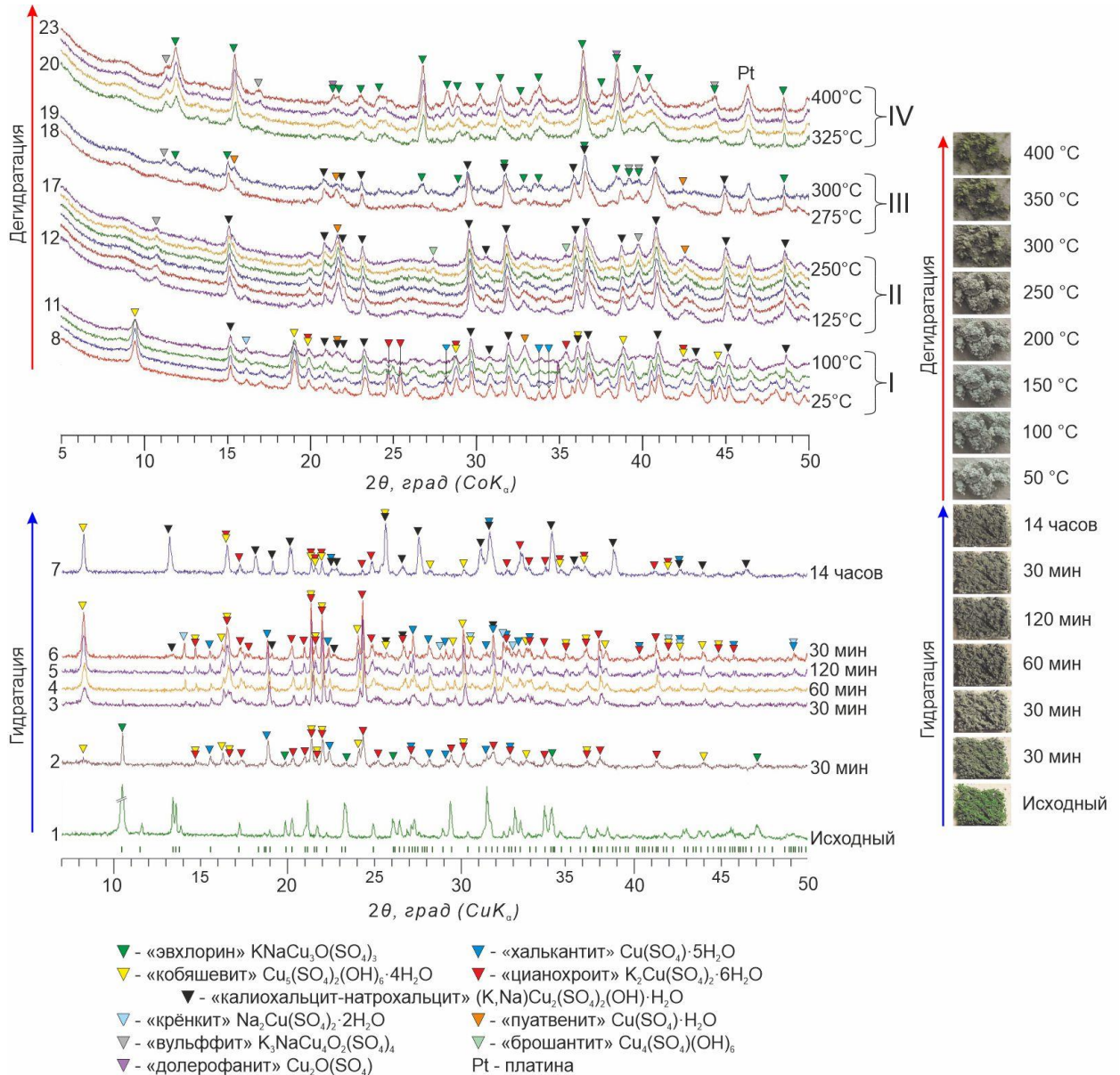
### 2.2.2. Гидратация и последующая дегидратация эвхлорина $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$

#### *Гидратация*

Во влажной атмосфере эвхлорин претерпевает сложную трансформацию со многокомпонентным фазообразованием. После первых 30 минут гидратации большая часть пробы превратилась в две фазы — «цианохроит»  $(\text{Na,K})_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Robinson, Kennard, 1972) и «халькантит»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Bacon, Titterton, 1975). Можно сделать предположение о присутствии Na в «цианохроите» и таким образом учесть содержание натрия в первичном эвхлорине, которое достигает ~ 65 масс. %.

На этом же этапе начинает появляться «кобяшевит»  $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Pekov *et al.*, 2013). Кобяшевит был открыт в Вишневых горах на Южном Урале, и на данный момент не известен во вторичных ассоциациях фумарол БТТИ. Также на этой стадии сохраняется незначительное количество исходного эвхлорина (Рис. 5, диф. 2). Цианохроит и халькантит, определенные на данном этапе — хорошо известные минералы, которые широко распространены во вторичных минеральных ассоциациях Второго шлакового конуса БТТИ. Этапы гидратации 3–6 (Рис. 5) имеют схожий фазовый состав. В них преобладают фазы «цианохроит», «кобяшевит» и «халькантит». Также отмечается появление значительных количеств «крёнкита»  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hawthorne, Ferguson, 1975). В качестве второстепенной фазы на этапах 3–6 наблюдается «калиохальцит-натрохальцит»  $(\text{K,Na})\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Giester, Zemann, 1987;

Rekov *et al.*, 2014a). Эта фаза становится доминирующей на финальном этапе эксперимента, после значительного времени гидратации. В остальном фазовый состав образца сохраняется, за исключением исчезновения фазы, соответствующей «крёнкиту» (Рис. 5, диф. 7). Условия влажности на всех этапах гидратации достаточно схожи (Табл. 1). Исходя из этого, можно сделать предположение, что решающую роль в фазообразовании играет именно продолжительность процесса гидратации.



**Рис. 5.** Дифрактограммы различных стадий гидратации эвхлорина (внизу); стадии пронумерованы слева от каждой дифрактограммы; пики соответствующих фаз обозначены треугольниками различного цвета (см. условные обозначения); вверху — дифрактограммы различных стадий дегидратации обводненной пробы эвхлорина; гидратация пробы эвхлорина сопровождалась изменением цвета (справа); в процессе дальнейшего нагрева гидратированной пробы цвет становится близким к изначальному ярко-зеленому, что дополнительно подтверждает частичную обратимость процессов гидратации/дегидратации эвхлорина

**Таблица 1.** Эволюция эвхлорина в смесь гидратированных сульфатов во время экспериментов по гидратации при 23°C, различной продолжительности и различной относительной влажности; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

Этап 1 Исходный образец	Этап 2 30 минут, влажность 85 %	Этап 3 30 минут, влажность 86 %	Этап 4 60 минут, влажность 88 %	Этап 5 120 минут, влажность 90 %	Этап 6 30 минут, влажность 91 %	Этап 7 14 часов, влажность 94 %
эвхлорин 100	<b>«цианохроит» 47</b> <b>«халькантит» 37</b> «эвхлорин» 12 «кобяшевит» 4	<b>«цианохроит» 48</b> <b>«халькантит» 28</b> <b>«кобяшевит» 21</b> «крёнкит» 3 «эвхлорин» ~1	<b>«цианохроит» 41</b> <b>«кобяшевит» 25</b> «крёнкит» 17 «халькантит» 16 «калиохальцит-натрохальцит» 1	<b>«цианохроит» 40</b> <b>«кобяшевит» 24</b> «халькантит» 18 «крёнкит» 14 «калиохальцит-натрохальцит» 4	<b>«цианохроит» 39</b> <b>«кобяшевит» 25</b> «крёнкит» 18 «халькантит» 13 «калиохальцит-натрохальцит» 5	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 64</b> «кобяшевит» 19 «цианохроит» 12 «халькантит» 5

**Таблица 2.** Эволюция при нагревании смеси гидратированных сульфатных фаз — продуктов гидратации эвхлорина; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

I стадия			II стадия				
+25 °C	+50 °C	+75 °C	+100 °C	+125 °C	+150 °C	+175 °C	+200 °C
<b>«кобяшевит» 49</b> <b>«калиохальцит-натрохальцит» 25</b> <b>«цианохроит» 20</b> «халькантит» 5 «крёнкит» <1	<b>«кобяшевит» 65</b> <b>«калиохальцит-натрохальцит» 24</b> «цианохроит» 8 «халькантит» <2 «крёнкит» <1	<b>«кобяшевит» 41</b> <b>«калиохальцит-натрохальцит» 37</b> «цианохроит» 8 «пуатвенит» 6 «халькокианит» 5 «брошантит» 2 «крёнкит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 51</b> <b>«кобяшевит» 27</b> «цианохроит» 11 «пуатвенит» 5 «халькокианит» 4 «брошантит» <1 «крёнкит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 60</b> «брошантит» 12 «вульфит» 11 «кобяшевит» 11 «бонаттит» 2 «крёнкит» 2 «пуатвенит» <1 «халькокианит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 72</b> «вульфит» 7 «брошантит» 7 «пуатвенит» 6 «крёнкит» 6 «халькокианит» <1 «бонаттит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 75</b> «вульфит» 9 «пуатвенит» 7 «брошантит» 7 «халькокианит» <1 «бонаттит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 76</b> «пуатвенит» 8 «брошантит» 8 «вульфит» 6 «бонаттит» <1 «халькокианит» <1
III стадия				IV стадия			
+225 °C	+250 °C	+275 °C	+300 °C	+325 °C	+350 °C	+375 °C	+400 °C
<b>«калиохальцит-натрохальцит» 78</b> «пуатвенит» 9 «брошантит» 6 «вульфит» 5 «бонаттит» <1 «халькокианит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 76</b> «брошантит» 8 «пуатвенит» 7 «халькокианит» 5 «вульфит» 3 «бонаттит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 71</b> «халькокианит» 7 «брошантит» 7 «пуатвенит» 5 «эвхлорин» 5 «вульфит» 4 «бонаттит» <1	<b>«калиохальцит-натрохальцит» 48</b> <b>«эвхлорин» 29</b> «пуатвенит» 10 «халькокианит» 8 «вульфит» 5	<b>«эвхлорин» 64</b> <b>«калиохальцит-натрохальцит» 25</b> «вульфит» 11	<b>«эвхлорин» 90</b> «долерофанит» 5 «вульфит» 5	<b>«эвхлорин» 89</b> «долерофанит» 7 «вульфит» 4	<b>«эвхлорин» 89</b> «долерофанит» 8 «вульфит» 3

### Дегидратация

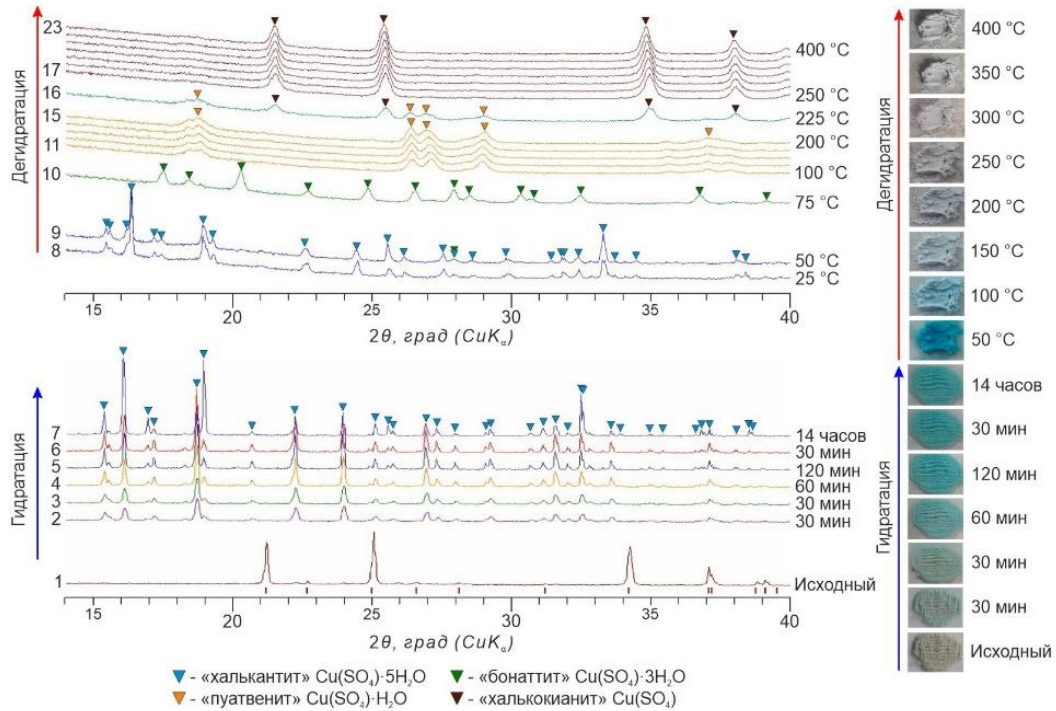
Все стадии эксперимента по нагреванию гидратированной пробы эвхлорина можно разделить на четыре стадии (обозначим их как **I**, **II**, **III** и **IV**), в соответствии с доминирующими фазами: «кобяшевит» — для стадии **I**, «калиохальцит-натрохальцит» для стадии **II**, «эвхлорин» — для стадии **IV**, а стадии **III** соответствует переходный этап, где «эвхлорин» вновь появляется из гидратированной пробы, но пока присутствует в качестве второстепенной фазы, содержание которой увеличивается с ростом температуры. Следует отметить, что фазовый состав смеси весьма чувствителен даже к незначительным изменениям условий эксперимента. Например, необходимость смены кюветы для образца, использовавшейся для экспериментов по гидратации, на Pt–Rh подложку для эксперимента по дегидратации приводит к небольшому нагреву от комнатной температуры (около 23 °С) до 25 °С и изменению соотношения фаз (см. последний столбец Табл. 1 и первый из Табл. 2). Фаза «кобяшевит» остается доминирующей на стадии **I** до 100 °С, где на смену ей приходит «калиохальцит-натрохальцит». «Халькантит» исчезает при 75 °С и вместо него появляется фаза, соответствующая пуатвениту  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Giester *et al.*, 1994; Ting *et al.*, 2009) — сульфату меди с меньшим количеством воды. Температурный этап в 75 °С характеризуется первым появлением небольших количеств безводного сульфата меди — «халькокианита»  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  (Siidra *et al.*, 2018b). Также на этом этапе отмечается небольшое количество «брошантита»  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  (Merlino *et al.*, 2003). Стадия **II** характеризуется достаточно однородным фазовым составом (Табл. 2; Рис. 5). Также на стадии **II** (и до окончания эксперимента) присутствует и более сложная фаза — безводный сульфат К, Na и Cu, аналогичный минералу вульфиту  $\text{K}_3\text{NaCu}_4(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$  (Pekov *et al.*, 2014b). Вульфит был открыт несколько лет назад в fumarole Арсенатная, БТТИ (Pekov *et al.*, 2014b).

Фаза, соответствующая исходному эвхлорину, появляется на стадии **III** (275 °С), когда количество гидратированных фаз начинает уменьшаться. В конце эксперимента образец полностью дегидратирован и почти нацело возвращается к исходному эвхлориновому составу и структуре. Также на последней стадии, наряду с «эвхлорином», в небольших количествах присутствуют «вульфит» (Pekov *et al.*, 2014b) и «долерофанит» (Effenberger, 1985). Кристаллические структуры данных минералов основаны на оксоцентрированных тетраэдрах  $\text{OCu}_4$  (Krivovichev *et al.*, 2013). Эта особенность характерна как для кристаллической структуры эвхлорина, уточнение которой описано выше, так и для большинства эксгалиционных минералов — сульфатов меди, установленных в fumarолах Второго шлакового конуса БТТИ.

### 2.2.3. Гидратация и последующая дегидратация халькокианита $\text{Cu}(\text{SO}_4)$

#### Гидратация

Во влажной атмосфере халькокианит быстро превращается в «халькантит»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Васон, Титтертон, 1975). Монофазный состав, достигнутый уже после первых 30 минут эксперимента, сохраняется до последней стадии гидратации (Рис. 6). Цвет образца к концу эксперимента является насыщенно-голубым, типичным для пятиводного гидрата сульфата меди (Рис. 6).



**Рис. 6.** Дифрактограммы различных стадий гидратации халькокианита (внизу); стадии пронумерованы слева от каждой дифрактограммы; пики соответствующих фаз обозначены треугольниками различного цвета (см. условные обозначения); вверху — дифрактограммы различных стадий дегидратации обводненной пробы халькокианита; гидратация пробы халькокианита сопровождалась изменением цвета (справа); в процессе дальнейшего нагрева гидратированной пробы цвет полностью вернулся к изначальному, что дополнительно подтверждает обратимость процессов гидратации/дегидратации халькокианита

#### Дегидратация

Первая стадия нагрева гидратированной пробы (при 25 °C и 50 °C) также характеризуется наличием «халькантитовой» фазы (Рис. 6). Однако, при температуре в 50 °C начинают появляться первые пики «бонаттита»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Zahrobsky, Ваур, 1968), и уже при 75 °C образец полностью состоит из данной фазы. Третья стадия включает относительно большой диапазон температур — от 100 °C до 200 °C и также характеризуется монофазным составом, соответствующим одноводному гидрату сульфата меди — «пуатвениту»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Giester *et al.*, 1994; Ting *et al.*, 2009). При 225 °C



наблюдается переходная стадия с одновременным сосуществованием «пуатвенита» и безводного сульфата меди  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  («халькокианита»). Начиная с  $250\text{ }^\circ\text{C}$  состав порошковой пробы полностью вернулся к исходному халькокианитовому составу. Цвет образца как и в начале эксперимента, серый, что косвенно подтверждает обратимость процессов гидратации и дегидратации (Рис. 6).

#### 2.2.4. Гидратация и последующая дегидратация долерофанита $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$

##### *Гидратация*

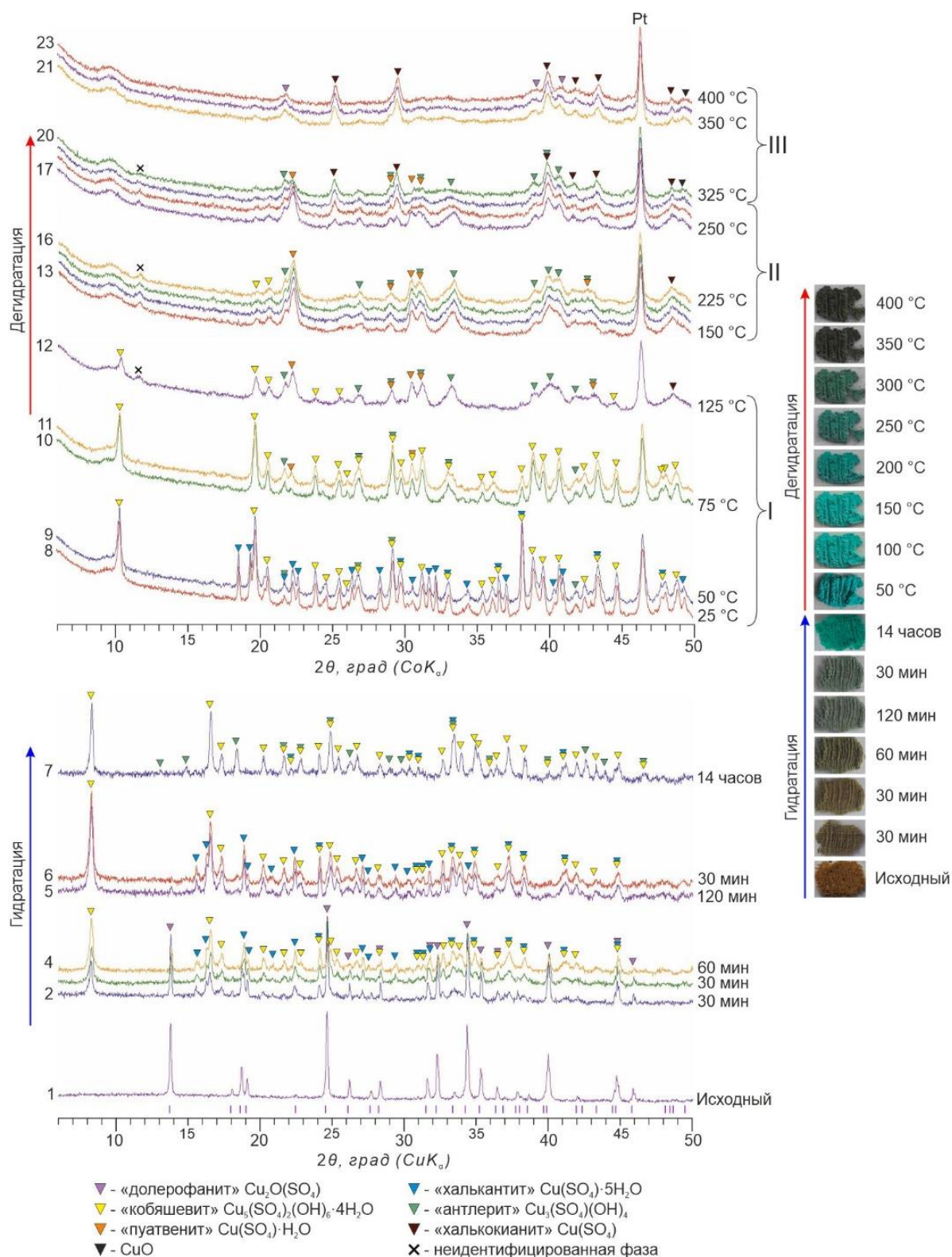
Исходный образец долерофанита не содержал примесей других фаз (Рис. 7), а его дифрактограмма полностью соответствует синтетическому  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$  (Effenberger, 1985). После начала процесса гидратации фазовый состав пробы претерпевает значительные изменения (дифрактограммы 2–4 на Рис. 7). В существенных количествах появляются фазы, соответствующие минералам кобьяшевиту  $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Pekov *et al.*, 2013) и халькантиту  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Wason, Titterton, 1975). Количество исходного долерофанита постепенно снижается до 13 масс. % (данное количество соответствует дифрактограмме 4 на Рис. 7). На следующем этапе гидратации (этапы 5–6 на Рис. 7 и в Табл. 3) долерофанит практически исчез — его количество уменьшилось до 3 масс. %, что находится в пределах погрешности количественного анализа. «Кобьяшевит» на данном этапе стал основной фазой (67 масс. %). Вместе с ним содержание «халькантита» составляет около 30 масс. %. Последний этап эксперимента по гидратации долерофанита (этап 7 на Рис. 7 и в Табл. 3) характеризуется почти полным исчезновением «халькантита» (< 6 масс. %), и появлением вместо него фазы, аналогичной минералу антлериту  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  (Hawthorne *et al.*, 1989).

##### *Дегидратация*

Процесс дегидратации обводненной пробы долерофанита с повышением температуры можно разделить на три основных стадии (Табл. 4). Характерной чертой первой (I) является преобладание «кобьяшевита», однако, его количество постепенно уменьшается с повышением температуры. Дифрактограммы 10–12 на Рис. 7 (при температурах  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и  $125\text{ }^\circ\text{C}$ ) демонстрируют появление «пуатвенита»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Giester *et al.*, 1994; Ting *et al.*, 2009) — результата постепенной дегидратации «халькантита».

Стадия дегидратации II, начинающаяся при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , характеризуется полным исчезновением «кобьяшевитовой» фазы. На данном этапе «пуатвенит» и «антлерит» становятся преобладающими фазами, и в незначительном количестве наряду с ними сосуществует «халькокианит». При повышении температуры до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  количество

«пуатвенита» постепенно уменьшается, количество «антлерита» остается на таком же уровне, а содержание «халькокианита» увеличивается.



**Рис. 7.** Дифрактограммы различных стадий гидратации долерофанита (внизу); стадии пронумерованы слева от каждой дифрактограммы; пики соответствующих фаз обозначены треугольниками различного цвета (см. условные обозначения); вверху — дифрактограммы различных стадий дегидратации обводненной пробы долерофанита; гидратация пробы долерофанита сопровождалась изменением цвета (справа)

**Таблица 3.** Эволюция долерофанита в смесь гидратированных сульфатов во время экспериментов по гидратации при 23°C, различной продолжительности и различной относительной влажности; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

Этап 1 Исходный образец	Этап 2 30 минут, влажность 85 %	Этап 3 30 минут, влажность 86 %	Этап 4 60 минут, влажность 88 %	Этап 5 120 минут, влажность 90 %	Этап 6 30 минут, влажность 91 %	Этап 7 14 часов, влажность 94 %
долерофанит 100	<b>«долерофанит» 47</b> <b>«кобяшевит» 28</b> <b>«халькантит» 25</b>	<b>«кобяшевит» 41</b> <b>«долерофанит» 31</b> <b>«халькантит» 28</b>	<b>«кобяшевит» 58</b> <b>«халькантит» 29</b> «долерофанит» 13	<b>«кобяшевит» 67</b> <b>«халькантит» 30</b> «долерофанит» 3	<b>«кобяшевит» 67</b> <b>«халькантит» 30</b> «долерофанит» 3	<b>«кобяшевит» 67</b> <b>«антлерит» 27</b> <b>«халькантит» 6</b>

**Таблица 4.** Эволюция при нагревании смеси гидратированных сульфатных фаз — продуктов гидратации долерофанита; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

I стадия					II стадия		
+25 °С	+50 °С	+75 °С	+100 °С	+125 °С	+150 °С	+175 °С	+200 °С
<b>«кобяшевит» 63</b> <b>«халькантит» 29</b> «антлерит» 8	<b>«кобяшевит» 62</b> <b>«халькантит» 29</b> «антлерит» 9	<b>«кобяшевит» 73</b> «пуатвенит» 17 «антлерит» 10	<b>«кобяшевит» 68</b> «пуатвенит» 22 «антлерит» 10	<b>«кобяшевит» 49</b> «пуатвенит» 39 «антлерит» 10 «халькокианит» 2	<b>«пуатвенит» 67</b> <b>«антлерит» 27</b> «халькокианит» 3 «кобяшевит» 3	<b>«пуатвенит» 69</b> <b>«антлерит» 27</b> «халькокианит» 2 «кобяшевит» 2	<b>«пуатвенит» 67</b> <b>«антлерит» 28</b> «халькокианит» 3 «кобяшевит» 2
II стадия				III стадия			
+225 °С	+250 °С	+275 °С	+300 °С	+325 °С	+350 °С	+375 °С	+400 °С
<b>«пуатвенит» 63</b> <b>«антлерит» 31</b> «халькокианит» 5 «кобяшевит» 1	<b>«пуатвенит» 49</b> <b>«антлерит» 33</b> «халькокианит» 18	<b>«пуатвенит» 39</b> <b>«антлерит» 32</b> <b>«халькокианит» 29</b>	<b>«пуатвенит» 38</b> <b>«антлерит» 33</b> <b>«халькокианит» 29</b>	<b>«халькокианит» 40</b> <b>«антлерит» 29</b> <b>«пуатвенит» 29</b> «тенорит» 2	<b>«халькокианит» 68</b> <b>«долерофанит» 20</b> «тенорит» 12	<b>«халькокианит» 69</b> «долерофанит» 19 «тенорит» 12	<b>«халькокианит» 69</b> «долерофанит» 18 «тенорит» 13

Последняя стадия дегидратации (III) начинается при 325 °С и завершается к концу эксперимента. На данном этапе преобладает «халькокианит» (~ 70 масс. %), а также наблюдается повторное появление «долерофанита» в количестве, не превышающем 20 масс. %. Присутствие «тенорита» CuO (Brese *et al.*, 1990) (~ 12 масс. %) можно объяснить разложением «халькокианита» и/или «долерофанита». Цвет образца в конце становится коричневатым (Рис. 7), близким к изначальному, что косвенно подтверждает полученный результат.

### 2.2.5. Гидратация и последующая дегидратация алюмоключевскита $K_3Cu_3Al(SO_4)_4O_2$

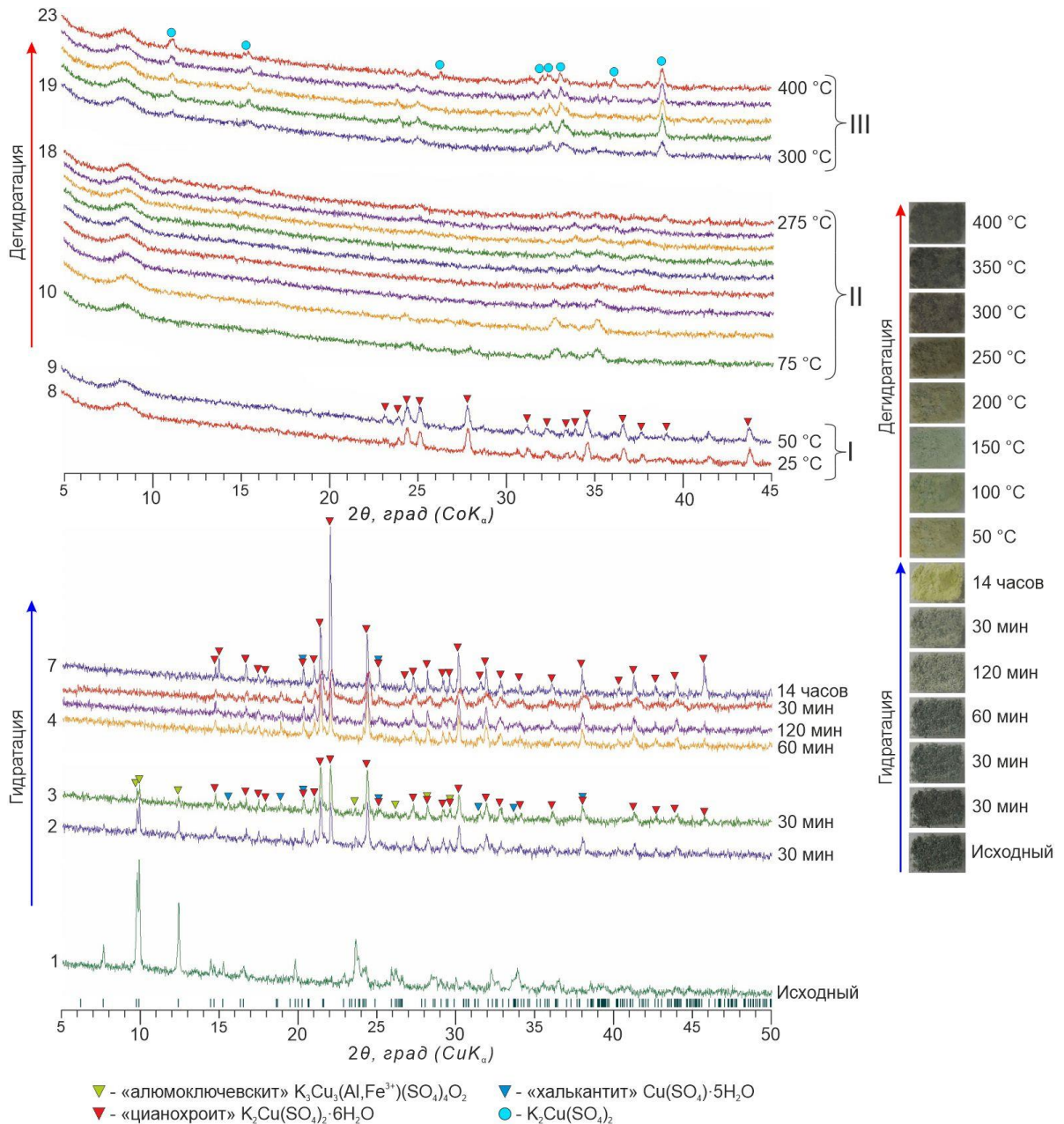
#### Гидратация

Исходная проба алюмоключевскита не содержала каких-либо примесей (Рис. 8), так как экспериментальная дифрактограмма полностью совпала с рассчитанной по недавно уточненной кристаллической структуре данного минерала (Siidra *et al.*, 2017). Образец алюмоключевскита начинает претерпевать изменения сразу после начала гидратации. В пробе определяются две фазы (дифрактограммы 2 и 3 на Рис. 8): «цианохроит»  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Bosi *et al.*, 2009) и, в меньшем количестве, «халькантит»  $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$  (Wason, Titterton, 1975). После 60 минут гидратации пики, отвечающие исходному алюмоключевскиту, полностью исчезли. Количество «цианохроита» постепенно увеличивается, и в конце эксперимента проба почти полностью представлена данной фазой (дифрактограмма 7 на Рис. 8; Табл. 5).

#### Дегидратация

Фазообразование при дегидратации обводненной пробы алюмоключевскита является относительно простым. Оно характеризуется тремя основными этапами (Табл. 6). В начале эксперимента, когда температура стабилизировалась на 25 °С, остатки «халькантитовой» фазы полностью исчезли, и остались только дифракционные пики, соответствующие «цианохроиту». Согласно дифрактограммам 10–18 на Рис. 8, образец претерпевает постепенную аморфизацию. Повторная кристаллизация образца наблюдается в интервале от 300 °С до 400 °С. Все пики на дифрактограммах данного этапа соответствуют соединению  $K_2Cu(SO_4)_2$  (карточка PDF №00-017-0485, файл порошковой дифракции из базы данных PDF-2). Структурных данных, соответствующих данному соединению, на сегодняшний день не опубликовано. Недавно описанное соединение с аналогичным составом  $K_2Cu(SO_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020), имеет иную дифракционную картину, что, судя по всему, говорит об иной полиморфной модификации.

Стоит отметить, что несмотря на образование значительного количества кристаллического «цианохрита» во время гидратации, цвет порошковой пробы не имеет типичных для цианохрита голубоватых оттенков, а вместо этого имеет желтый, слегка зеленоватый оттенок. Это может свидетельствовать о том, что аморфная фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (или ее гидратированные аналоги) могут окружать мелкодисперсные кристаллиты «цианохрита».



**Рис. 8.** Дифрактограммы различных стадий гидратации алюмоключевскита (внизу); стадии пронумерованы слева от каждой дифрактограммы; пики соответствующих фаз обозначены треугольниками различного цвета (см. условные обозначения); верху — дифрактограммы различных стадий дегидратации обводненной пробы алюмоключевскита; гидратация пробы алюмоключевскита сопровождалась изменением цвета (справа); в процессе дальнейшего нагрева гидратированной пробы цвет частично вернулся к изначальному (см. пояснения в тексте)

**Таблица 5.** Эволюция алюмоключевскита в смесь гидратированных сульфатов во время экспериментов по гидратации при 23 °С, различной продолжительности и различной относительной влажности; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~3 %

Этап 1 Исходный образец	Этап 2 30 минут, влажность 85 %	Этап 3 30 минут, влажность 86 %	Этап 4 60 минут, влажность 88 %	Этап 5 120 минут, влажность 90 %	Этап 6 30 минут, влажность 91 %	Этап 7 14 часов, влажность 94 %
алюмоключевскит 100	<b>«цианохроит» 82</b> «алюмоключевскит» 13 «халькантит» 5	<b>«цианохроит» 86</b> «халькантит» 9 «алюмоключевскит» 5	<b>«цианохроит» 89</b> «халькантит» 11	<b>«цианохроит» 90</b> «халькантит» 10	<b>«цианохроит» 81</b> «халькантит» 19	<b>«цианохроит» 98</b> «халькантит» 2

**Таблица 6.** Эволюция при нагревании смеси гидратированных сульфатных фаз — продуктов гидратации алюмоключевскита; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

I стадия		II стадия							III стадия						
+25 °С	+50 °С	+75	+100	+125	+150	+175	+200	+225	+250	+275 °С	+300 °С	+325 °С	+350 °С	+375 °С	+400 °С
<b>«цианохроит» 100</b>	<b>«цианохроит» 100</b>	<b>Аморфизация</b>							<b>K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 100</b>						

### 2.2.6. Гидратация и последующая дегидратация ительменита $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

#### Гидратация

Исходный образец ительменита был чистым (Рис. 9), так как его дифрактограмма хорошо согласуется с рассчитанной по структурным данным для данного минерала (Nazarchuk *et al.*, 2018). Ительменит демонстрирует удивительно сложные и многокомпонентные фазовые превращения даже после первых 30 минут гидратации. Лишь половина полифазной смеси по-прежнему представлена исходным ительменитом. Второй по количеству фазой является «гексагидрит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Zalkin *et al.*, 1964). Также отмечены и другие гидраты сульфата магния: «пентагидрит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Baur, Rolin, 1972), «старкеит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Baur, 1962) и «сандерит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ma *et al.*, 2009). Также в незначительных количествах (Табл. 7) присутствуют «крёнкит»  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hawthorne, Ferguson, 1975) и «брусит»  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Mitev *et al.*, 2009).

После следующих 30 мин гидратации количество ительменита также уменьшается. Содержание «крёнкита»  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  достигает значительных количеств, а фазы «эпсомит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Calleri *et al.*, 1984) и «альперсит»  $(\text{Mg}, \text{Cu})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Mills *et al.*, 2010), появившиеся на данном этапе, присутствуют в незначительном объеме.

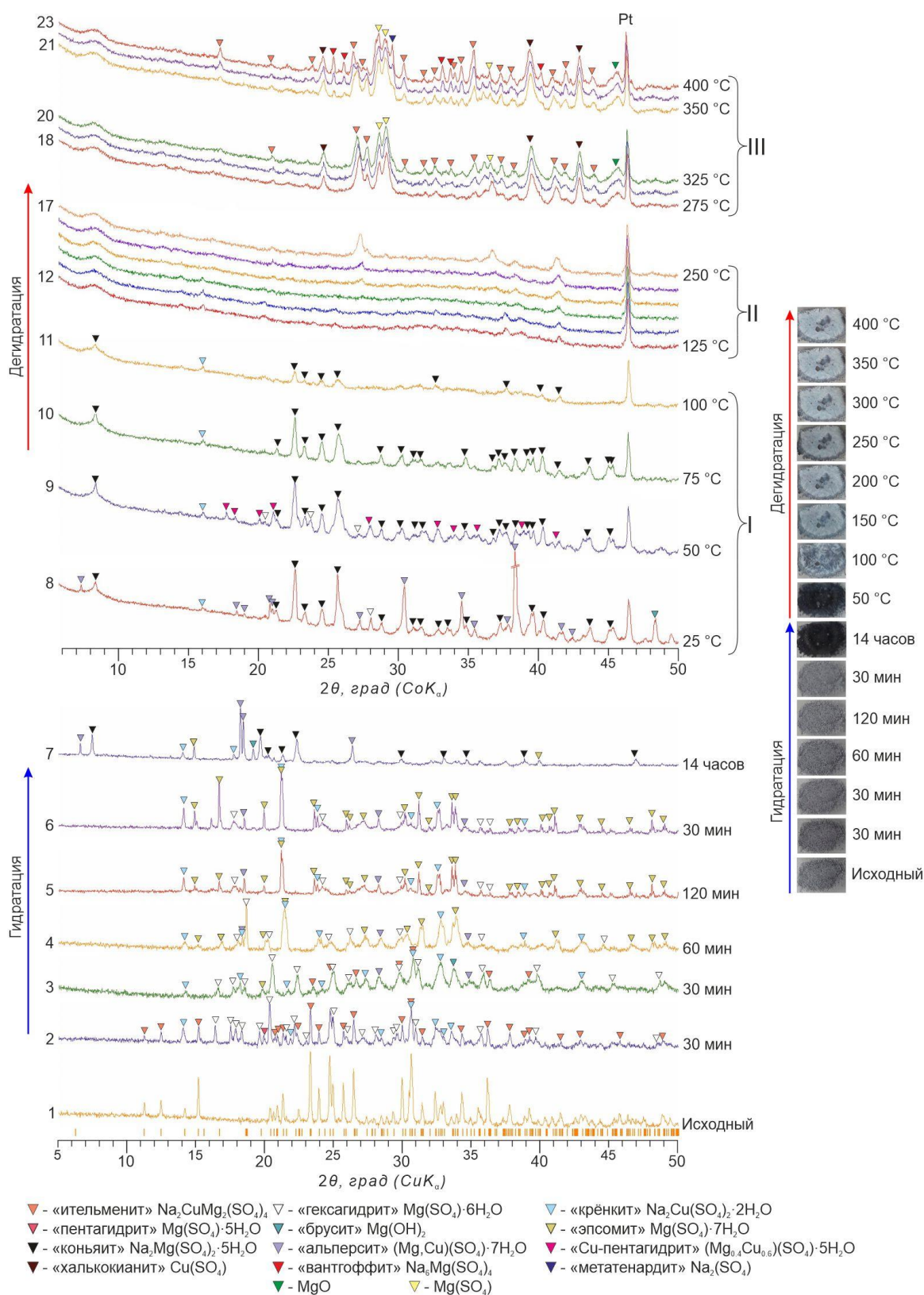
Третья стадия гидратации (дифрактограммы 4–6 на Рис. 9) характеризуется практически постоянным фазовым составом. Исходный ительменит к этому моменту полностью изменился, и в пробе одновременно сосуществуют только «крёнкит»  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , «гексагидрит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , «эпсомит»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и «альперсит»  $(\text{Mg}, \text{Cu})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Последняя стадия эксперимента характеризуется появлением и резким преобладанием «коньяита»  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Mills *et al.*, 2010) в количестве 62 масс. %.

#### Дегидратация

При 25 °С и 50 °С состав пробы аналогичен заключительной стадии гидратации. При 75 °С образец полностью превращается в двухфазную смесь, что можно рассматривать как окончание первого (I) этапа.

Вторая (II) стадия дегидратации характеризуется почти полной аморфизацией образца (дифрактограммы 12–17 на Рис. 9). Несмотря на присутствие некоторых реликтов кристаллической фазы, интерпретация дифракционной картины затруднительна и не представляется достоверной.



**Рис. 9.** Дифрактограммы различных стадий гидратации ительменита (внизу); стадии пронумерованы слева от каждой дифрактограммы; пики соответствующих фаз обозначены треугольниками различного цвета (см. условные обозначения); вверху — дифрактограммы различных стадий дегидратации обводненной пробы ительменита; гидратация пробы ительменита сопровождалась изменением цвета (справа); в процессе дальнейшего нагрева гидратированной пробы цвет практически полностью вернулся к изначальному (см. пояснения в тексте)



**Таблица 7.** Эволюция ительменита в смесь гидратированных сульфатов во время экспериментов по гидратации при 23 °С, различной продолжительности и различной относительной влажности; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

Этап 1	Этап 2	Этап 3	Этап 4	Этап 5	Этап 6	Этап 7
Исходный образец	30 минут, влажность 85 %	30 минут, влажность 86 %	60 минут, влажность 88 %	120 минут, влажность 90 %	30 минут, влажность 91 %	14 часов, влажность 94 %
ительменит 100	<b>«ительменит» 48</b> <b>«гексагидрит» 35</b> «крёнкит» 8 «пентагидрит» 3 «сандерит» 3 «старкеит» 2 «брусит» 1	<b>«крёнкит» 34</b> <b>«ительменит» 31</b> <b>«гексагидрит» 24</b> «альперсит» 6 «брусит» 3 «эпсомит» 2	<b>«эпсомит» 66</b> <b>«крёнкит» 24</b> «гексагидрит» 7 «альперсит» 3	<b>«крёнкит» 46</b> <b>«эпсомит» 42</b> «гексагидрит» 9 «альперсит» 3	<b>«эпсомит» 52</b> <b>«крёнкит» 44</b> «гексагидрит» 2 «альперсит» 2	<b>«коньяит» 62</b> <b>«альперсит» 31</b> «крёнкит» 3 «эпсомит» 3 «брусит» 1

**Таблица 8.** Эволюция при нагревании смеси гидратированных сульфатных фаз — продуктов гидратации ительменита; преобладающие фазы (> 20 %) выделены жирным шрифтом; количество каждой фазы указано в масс. %; погрешность ~ 3 %

I стадия				II стадия					
+25 °С	+50 °С	+75 °С	+100 °С	+125 °С	+150 °С	+175 °С	+200 °С	+225 °С	+250 °С
<b>«коньяит» 68</b> <b>«альперсит» 29</b> «брусит» 2 «эпсомит» 1	<b>«коньяит» 68</b> «Си-пентагидрит» 19 «гексагидрит» 8 «крёнкит» 5	<b>«крёнкит» 90</b> «коньяит» 10	<b>«крёнкит» 75</b> <b>«коньяит» 25</b>	<b>Аморфизация</b>					
III стадия									
+275 °С	+300 °С	+325 °С	+350 °С	+375 °С	+400 °С				
<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 70</b> <b>«халькокианит» 23</b> «ительменит» 6 MgO 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 69</b> <b>«халькокианит» 23</b> «ительменит» 7 MgO 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 50</b> <b>«халькокианит» 29</b> «ительменит» 16 MgO 2 «вантгоффит» 2 «метатенардит» 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 45</b> <b>«ительменит» 29</b> <b>«халькокианит» 21</b> MgO 2 «вантгоффит» 2 «метатенардит» 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 39</b> <b>«ительменит» 35</b> «халькокианит» 16 «вантгоффит» 7 MgO 2 «метатенардит» 1	<b>«ительменит» 38</b> <b>Mg(SO<sub>4</sub>) 37</b> «халькокианит» 13 «вантгоффит» 10 MgO 1 «метатенардит» 1				

Стадия дегидратации **III** характеризуется наличием только безводных соединений. Фазой, доминирующей в диапазоне температур от 275 °С до 375 °С является простой сульфат магния  $Mg(SO_4)$  (Rentzeperis, Soldatos, 1958). Его количество постепенно уменьшается с повышением температуры, одновременно с увеличением содержания «халькокианита»  $Cu(SO_4)$ . К 275 °С в пробе появляется фаза, аналогичная исходному ительмениту, и к концу эксперимента она становится преобладающей во всем образце. Вместе с «ительменитом» в пробе определяются «вантгоффит»  $Na_6Mg(SO_4)_4$  (Fischer, Hellner, 1964), «метатенардит»  $Na_2(SO_4)$  (Rasmussen *et al.*, 1996) и оксид  $MgO$  (Fan *et al.*, 2008). На фотографиях (Рис. 9) хорошо видно, что исходный серый цвет порошка ительменита бледнеет к концу эксперимента и становится светло-серым.

### 2.2.7. Физико-химические аспекты трансформации безводных сульфатных минералов при процессах гидратации

#### *Эвхлорин*

Исследование гидратации эвхлорина продемонстрировало его весьма сложное поведение (Рис. 5). Некоторые из установленных минеральных фаз (к примеру, «кобашевит») не были ранее обнаружены во вторичных минеральных ассоциациях БТТИ. Кроме того, исходя из экспериментальных результатов, можно ожидать открытия нового (Na,K)-аналога цианохроита и (K,Na)-аналога крэнкита. Данное исследование также доказало тот факт, что гидратированные сульфатные минералы Na и K обладают значительной стабильностью.

Многокомпонентная смесь гидратированных сульфатов (продуктов гидратации эвхлорина) при постепенном нагреве превращается в фазу, аналогичную исходному минералу. Безводные фазы, соответствующие долерофаниту и вульфиту, (образующиеся на финальных стадиях дегидратации) схожи с эвхлорином, так как их кристаллические структуры также основаны на оксоцентрированных тетраэдрах  $OSu_4$ . Димеры  $[O_2Cu_6]^{8+}$ , подобные димерам в структуре эвхлорина, присутствуют в обеих данных фазах, но полимеризуются по-разному: в структуре вульфита — через общие ребра, с образованием цепочек  $[O_2Cu_4]^{4+}$  (Rekov *et al.* 2014b), а в долерофаните — через общие вершины, в слои  $[OSu_2]^{2+}$  (Effenberger, 1985). Кроме того, вульфит химически аналогичен эвхлорину, и содержит несколько позиций, преимущественно заселенных Na или K.

По результатам экспериментов можно отметить еще одну интересную особенность. Поскольку «дополнительные» атомы кислорода в структурах минералов — оксосульфатов меди представляют собой сильные Льюисовские основания, их можно рассмотреть в качестве факторов, контролирующих фазообразование при процессах гидратации.

Присутствие «дополнительных» атомов кислорода, по-видимому, сказывается не только на образовании фаз, содержащих кристаллогидратную воду, но и фаз, имеющих в своем составе гидроксильные группы.

В работе Филатов *и др.* (1992) предложен механизм переноса меди вулканическими газами в виде оксоцентрированных комплексов  $OSu_4$ . Это рассматривается как объяснение уникального разнообразия оксоцентрированных комплексов в кристаллических структурах безводных минералов эксгальсионного генезиса. По результатам проведенных исследований можно предположить, что такие комплексы могут также существовать и в водных растворах, возникающих во время процессов выветривания, связанных с сезонными или краткосрочными атмосферными изменениями.

### *Халькокианит*

Обратимая гидратация этого минерала изучалась ранее с помощью синхротронного излучения (Ting *et al.*, 2009). Полное совпадение полученных результатов с данными указанной работы дает нам уверенность в том, что методика проведенных экспериментов достаточно хорошо воспроизводит процесс гидратации данного минерала. Таким образом, изменения халькокианита можно рассматривать как эталонную систему. При высокой относительной влажности окружающей среды гидратация халькокианита протекает в один этап с образованием термодинамически стабильного продукта — его пятиводного аналога — халькантита  $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$  (Bacon, Titterton, 1975). Небольшое количество халькокианита, остающегося даже после нескольких часов гидратации, вероятно, можно объяснить образованием халькантитовых «оболочек» вокруг исходных частиц халькокианита, которые блокируют или сильно замедляют процесс гидратации. При процессе нагрева образование трех-, двух- и одноводной форм происходит в температурных интервалах, согласующихся с данными Cheng *et al.* (2019). По характеру дифракционной картины можно судить об относительно низкой кристалличности моногидрата.

### *Долерофанит*

Гидратация. Этот эксперимент имеет более сложный характер, чем в случае с халькокианитом, поскольку гидратация включает образование основных сульфатов меди, фазообразование которых зависит как от кристаллохимических факторов, которые обсуждались выше, так и от множества внешних условий, таких как температура, присутствие жидкой фазы и ее кислотность, а также концентрация меди (Yoder *et al.*, 2007; Stanimirova, Ivanova, 2019).

Первую стадию гидратации можно предварительно описать уравнением  $3\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O} + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или выразить сокращенно соотношением  $\text{Cu}:\text{SO}_4$  как  $3(2:1) = (5:2) + (1:1)$ . По литературным данным известно, что соединение (5:2) легко образуется либо в результате реакции  $\text{CuO}$  с водным раствором  $\text{CuSO}_4$  (Stanimirova, Ivanova, 2019), либо при постепенном увеличении pH раствора  $\text{CuSO}_4$  путем добавления небольших количеств щелочи (Yoder *et al.*, 2007). Было обнаружено, что данное соединение стабильно при контакте с водными растворами сульфата меди (концентрацией 1М или немного ниже), тогда как в чистой воде оно легко превращается в брошантит (4:1) или его гидраты (познякит и лангит).

Заметим, что образование синтетического кобьяшевита фиксировалось и при экспериментах по гидратации эвхлорина  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}$ . При этом образования антлерита в данных экспериментах не наблюдалось. Возможно, концентрация сульфата меди в образовавшемся растворе была недостаточной из-за относительно низкой растворимости двойных сульфатов меди и щелочных металлов.

Дегидратация. Испарение воды из гидратированной пробы постепенно приводит к кристаллизации халькантита. Содержание антлерита увеличивается с повышением температуры при постепенной дегидратации богатого водой кобьяшевита, что хорошо согласуется с работой Yoder *et al.* (2007). Данный этап можно описать уравнением  $2\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 + \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$ , или сокращенно  $2(5:2) = 3(3:1) + (1:1)$ . Пуатвенит здесь, очевидно, можно рассматривать как продукт дегидратации халькантита.

На заключительных стадиях дегидратации сульфаты меди с гидроксильными группами разлагаются (теряя воду), что приводит к образованию цианохроита  $(\text{Na},\text{K})_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и тенорита  $\text{CuO}$ . Следует отметить, что, поскольку данное исследование было ограничено 400 °С (предполагаемой температурой образования данных минералов в фумаролах), в пробе была установлена небольшая часть исходного долерофанита. В термоаналитических исследованиях, посвященных дегидратации основных сульфатов меди (Ramamurthy, Secco, 1970; Tanaka, Koga, 1988; Uzunov *et al.*, 1995), тепловые эффекты, приписываемые образованию синтетического долерофанита (в смеси, богатой  $\text{CuO}$ ), происходят при несколько более высоких температурах (~ 500 °С). В одном из проведенных тестовых экспериментов в герметичной кварцевой трубке не наблюдалось реакции между  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  до 550 °С.

### Алюмоключевскит

Судя по всему, Al-содержащие фазы при гидратации алюмоключевскита имеют аморфный характер, так как среди кристаллических продуктов они не были установлены (Рис. 8). Исходя из определенных в ходе фазового анализа продуктов гидратации алюмоключевскита, образовавшихся на первом этапе эксперимента, предполагается следующее уравнение:  $2\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2 + (26+x)\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + [\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , где в квадратных скобках указан примерный состав аморфной части. Низкая температура процесса гидратации способствует образованию аморфных основных сульфатов алюминия, кристаллизация которых затруднительна (Nordstrom, 1982). Возможно, постепенное исчезновение халькантита вызвано его медленным растворением в образующейся при гидратации суспензии (данная фаза значительно более растворима в воде по сравнению с цианохроитом), а также сорбцией Al-содержащей аморфной фазой. Возможны также дальнейшие реакции с образованием аморфных двойных гидроксисульфатов меди и алюминия.

При процессе нагрева, учитывая общее соотношение катионов в исходном алюмоключевските, можно было бы ожидать образования сульфатов с соотношением K:Cu 1:1, то есть соединения  $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3$  (Lander *et al.*, 2017), или смеси  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ . Вопреки этому предположению, в ходе эксперимента фиксируется лишь дегидратация цианохроита, которая, судя по всему, происходила также с промежуточным аморфным этапом. По литературным данным исследования методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА) синтетического цианохроита (Nagase *et al.*, 1978) показали двухступенчатую потерю воды (завершающуюся при температуре ниже 150 °C) с последующими двумя эндотермическими эффектами при 370 и 520 °C, последний из которых соответствует плавлению вещества. Данные, представленные в карточке PDF № 00-017-0485 (см. выше) относятся к соединению, полученному дегидратацией цианохроита. Скорее всего, это высокотемпературная модификация  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , в то время как соединение, описанное в работе Zhou *et al.* (2020) является его низкотемпературной формой. В нашем эксперименте кристаллизация высокотемпературной модификации начинается с ~275 °C. Очевидно, что необходимы подробные термические исследования  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и его безводного аналога, в частности методами терморентгенографии и термоанализа, для подтверждения природы соединения, указанного в карточке PDF № 00-017-0485.

### Ительменит

Ввиду отсутствия дополнительных атомов кислорода в структуре ительменита при гидратации данного минерала не предполагалось образования каких-либо основных солей магния или меди. Ранее, в рамках системы  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)\text{--Cu}(\text{SO}_4)\text{--Mg}(\text{SO}_4)\text{--H}_2\text{O}$  было выполнено лишь несколько отдельных исследований (напр. Steiger *et al.*, 2011; Lindström *et al.*, 2016). Быстрая гидратация ительменита, скорее всего, вызвана кинетическими факторами, так как на первом же этапе наблюдаются сравнительно легко образующиеся соединения. Начальная стадия гидратации может быть описана следующим приближенным уравнением:  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4 + (2 + 2x)\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{Mg,Cu})(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Последний член уравнения обозначает последовательно образовавшиеся сульфаты магния, которые могут иметь изоморфную примесь меди (так как собственные гидраты Cu в ходе гидратации не были установлены). Дальнейшие этапы эксперимента в основном соответствуют растущей гидратации сульфатов Mg/Cu. Это происходит до стадии, на которой наблюдаются наиболее гидратированные фазы (эпсомит  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и альперсит  $(\text{Mg}_{0.67}\text{Cu}_{0.33})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

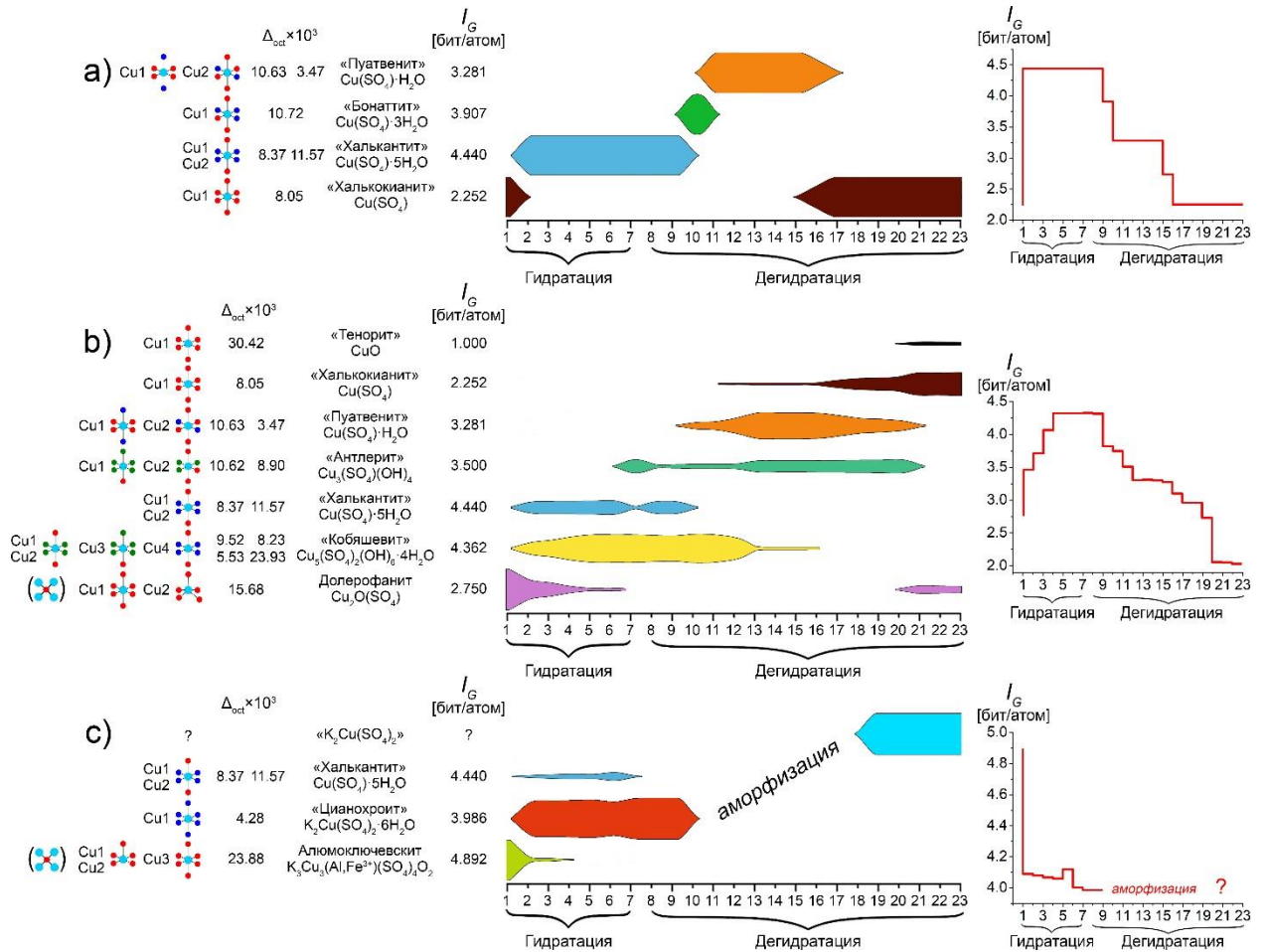
В изученной пробе предполагается и ряд других реакций, в том числе — растворение крэнкита и эпсомита с образованием коньяита. Образовавшийся при этом сульфат меди, реагируя с эпсомитом, участвует в образовании альперсита:  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3(\text{Mg}_{0.67}\text{Cu}_{0.33})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Данная реакция частично обратима при нагревании, в ходе постепенного испарения воды. Образование переходного Cu-содержащего пентагидрата также объясняется частичной дегидратацией альперсита.

Как и в случае с алюмоключевскитом, разложение сложной смеси гидратов приводит к аморфизации (сопряженной с частичным растворением). Ввиду этого представляется затруднительным установить происхождение кристаллических фаз, возникающих при температуре  $\sim 275$  °C. Последняя стадия эксперимента характеризуется медленной реакцией безводных сульфатов с образованием исходного ительменита, вероятно, на основе кристаллитов, образованных из аморфной фазы промежуточного этапа. Небольшое количество  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , образовавшегося в результате частичного гидролиза, превращается в MgO.

### Эволюция фазообразования

Анализ фазообразования в ходе проведенных экспериментов показывает, что поведение изученных минералов существенно различается (Рис. 10, 11). Как формулы, так и структуры гидратов, образующихся в результате превращений халькокианита при

гидратации и последующем нагревании, сложнее исходного простого сульфата меди  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ . А, к примеру, для системы с эвхлорином характерно противоположное поведение — образование более простых фаз при процессах гидратации.

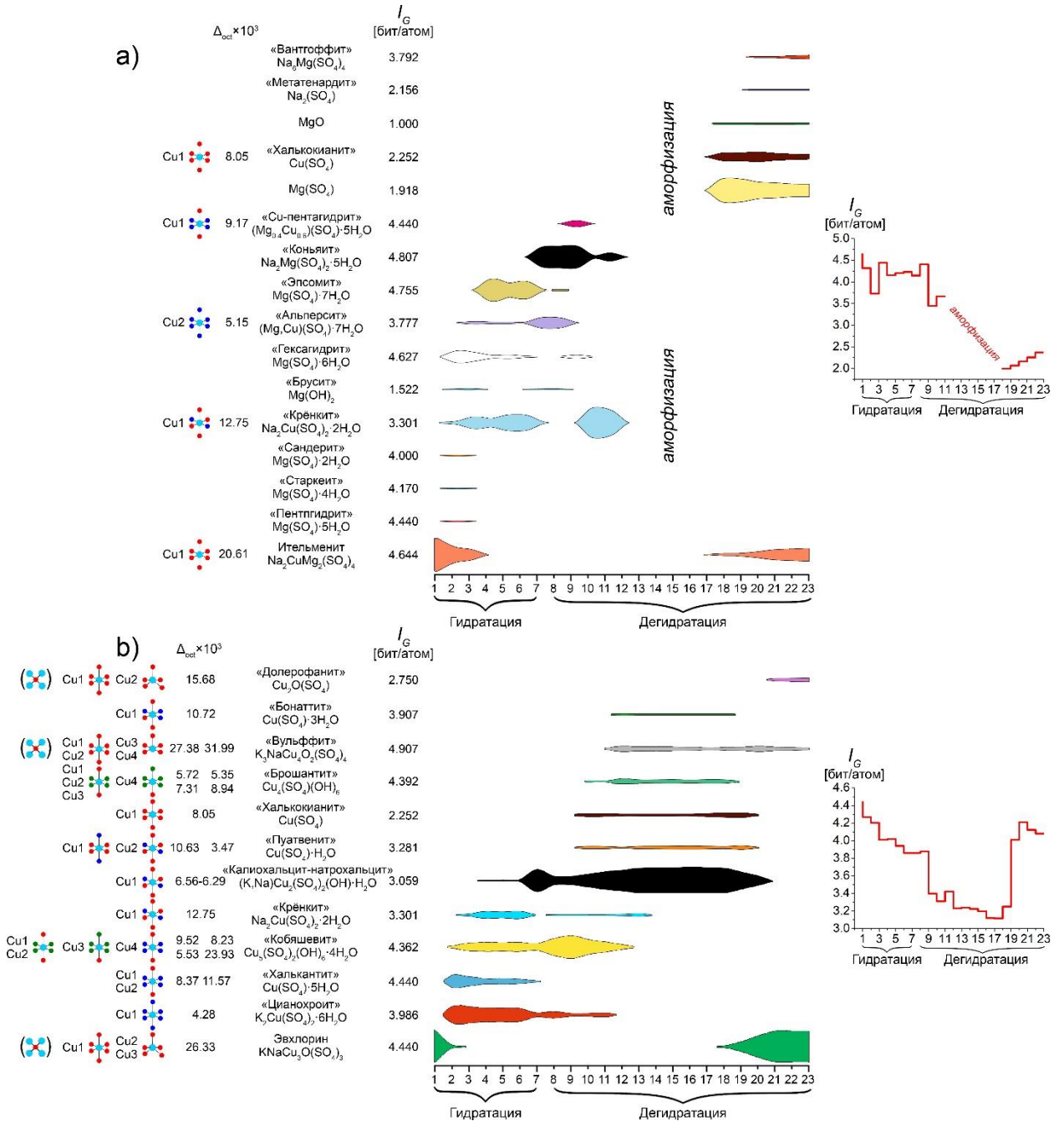


**Рис. 10.** Общая схема эволюции халькокианита (а), долерофанита (б) и алюмоключевскита (с) при процессах гидратации и последующей дегидратации; справа — эволюция структурной сложности (средне-взвешенные значения  $I_G$  в битах/атом); слева для каждой фазы приведена структурная сложность  $I_G$  в битах/атом и типы полиэдров  $\text{CuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$  ( $\text{Cu}^{2+}$  = светло-голубой,  $\text{O}^{2-}$  = красный,  $\text{H}_2\text{O}$  = синий и  $\text{OH}^-$  = зеленый); также даны значения искажений  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  для каждого полиэдра меди

Для анализа последовательности превращений минеральных фаз был проведен анализ их структурной сложности ( $I_G$  в бит/атом) с использованием подхода, предложенного в работах Krivovichev (2012, 2013). Дополнительно для каждой стадии эксперимента рассчитывались средневзвешенные значения  $I_G$  всех установленных фаз (Рис. 10, 11), используя молярную долю каждой из них.

В эксперименте с ительменитом средневзвешенная структурная сложность образующихся фаз также уменьшается, однако к концу дегидратации, пройдя стадию аморфного состояния, когда при высоких температурах образуются безводные сульфаты, ее величина снова увеличивается (Рис. 11а). Аналогично, фазы, образующиеся в ходе

гидратации и последующей дегидратации эвхлорина (Рис. 11b), демонстрируют значительное снижение структурной сложности по сравнению с исходным веществом. К концу эксперимента, когда фазовый состав образца практически полностью возвращается к исходному, средневзвешенная структурная сложность становится близкой к изначальному значению.



**Рис. 11.** Общая схема эволюции ительменита (a) и эвхлорина (b) при процессах гидратации и последующей дегидратации; справа — эволюция структурной сложности (средне-взвешенные значения  $I_G$  в битах/атом); слева для каждой фазы приведена структурная сложность  $I_G$  в битах/атом и типы полиэдров  $\text{CuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$  ( $\text{Cu}^{2+}$  = светло-голубой,  $\text{O}^{2-}$  = красный,  $\text{H}_2\text{O}$  = синий и  $\text{OH}^-$  = зеленый); также даны значения искажений  $\Delta_{\text{ocл}} \times 10^3$  для каждого полиэдра меди



Исходя из проведенного анализа видно, что многие из первичных эксгалационных  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащих сульфатов имеют средние значения структурной сложности (Krivovichev, 2013). Алюмоключевскит (4.892 бит/атом), ительменит (4.644 бит/атом) и эвхлорин (4.440 бит/атом) (Рис. 10, 11) структурно сложнее, чем продукты их гидратации. Несмотря на уменьшение структурной сложности в процессе гидратации данных минералов, с последующим нагревом, сопровождающимся дегидратацией, сложность снова возрастает и становится близкой к исходным значениям. Отметим, что на фоне данных эксгалационных минералов, породообразующие минералы шлака (Федотов, 1984) структурно более просты (лабрадорит 3.700 бит/атом, диопсид 2.522 бит/атом, оливин 2.522 бит/атом, хромит 1.379 бит/атом).

Изменения координации катионов  $\text{Cu}^{2+}$  при процессах гидратации/дегидратации также демонстрируют ряд интересных закономерностей. Типы координационных полиэдров меди в структуре каждого из минералов (минеральных фаз), определенных в ходе экспериментов, схематически изображены в левых частях Рис. 10 и Рис. 11. Для данного анализа учитывались связи  $\text{Cu}-\text{O}$  длиной до 3 Å. Для рассмотренных безводных минералов — сульфатов меди (как, в целом, и для других известных фумарольных сульфатов  $\text{Cu}$ ) характерны следующие типы координации: квадратная пирамида  $\text{CuO}_5$  с разной степенью искажения и октаэдр  $\text{CuO}_6$ . Весьма распространенной структурной особенностью ряда безводных сульфатных минералов меди фумарольного происхождения (к примеру, долерофанита, эвхлорина, алюмоключевскита и вульфита) является наличие оксоцентрированных тетраэдров  $\text{OSu}_4$ . При этом данные комплексы отсутствуют в структурах всех рассмотренных гидратированных минералов или синтетических соединений.

В случае гидратированных фаз (разнообразие которых намного больше, чем у безводных сульфатов) проявляется общая закономерность — образование октаэдров типа (4+2) с общей формулой  $\text{CuO}_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_k$  (Табл. 9) с разной степенью искажения (Рис. 10, 11) ввиду проявления эффекта Яна-Теллера. Лишь в случае ительменита и вульфита вместо октаэдров типа (4+2) имеют место сильно искаженные полиэдры  $\text{CuO}_4\text{OO}$  типа (4+1+1). Во всех рассмотренных случаях, согласно приведенной выше общей формуле, координационное окружение  $\text{Cu}^{2+}$  представлено тремя типами лигандов: анионы  $\text{O}^{2-}$ , группы  $\text{OH}^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для оценки искажения октаэдров в данной работе использовался параметр  $\Delta_{\text{oct}}$  (Wildner, 1992):  $\Delta_{\text{oct}} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[ \frac{(d_i - d_m)}{d_m} \right]^2$ , где  $d_i$  = длина связи  $\text{Cu}-\text{O}$ , а  $d_m$  = средняя длина связи  $\text{Cu}-\text{O}$ . Как видно из полученных результатов, в случае непротонированных октаэдров  $\text{CuO}_6$

в безводных структурах значения  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  выше чем для октаэдров, включающих в координацию меди группы  $\text{OH}^-$  и/или молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Исключение составляет октаэдр  $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$  в структуре кобальшевита с искажением  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3 = 23.93$ . Также исключением является октаэдр  $\text{CuO}_6$  в структуре халькокианита, который имеет низкое значение  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$ , равное 8.05. Если исключить эти два полиэдра из анализа, то значение  $\langle \Delta_{\text{oct}} \times 10^3 \rangle$  для протонированных октаэдров в структурах проанализированных фаз составляет 8.03, а для безводных оно в несколько раз выше и равно 25.18.

**Таблица 9.** Минимальные, максимальные и средние экваториальные и апикальные длины связей Cu–O в октаэдрах  $\text{CuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$  в структурах фаз, перечисленных на Рис. 10 и Рис. 11

Безводные фазы					
Cu–O <sub>eq</sub>		Cu–O <sub>ap</sub>			
Cu–O <sub>eq min</sub>	1.882	Cu–O <sub>ap min</sub>	2.153		
Cu–O <sub>eq max</sub>	2.070	Cu–O <sub>ap max</sub>	2.885		
$\langle \text{Cu–O}_{eq} \rangle$	1.964	$\langle \text{Cu–O}_{ap} \rangle$	2.623		
Гидратированные фазы					
Cu–O <sub>eq</sub>		Cu–O <sub>ap</sub>		Cu–OH <sub>eq</sub>	
Cu–O <sub>eq min</sub>	1.940	Cu–O <sub>ap min</sub>	2.290	Cu–OH <sub>eq min</sub>	1.906
Cu–O <sub>eq max</sub>	2.033	Cu–O <sub>ap max</sub>	2.659	Cu–OH <sub>eq max</sub>	2.090
$\langle \text{Cu–O}_{eq} \rangle$	1.974	$\langle \text{Cu–O}_{ap} \rangle$	2.409	$\langle \text{Cu–OH}_{eq} \rangle$	1.984
Cu–OH <sub>ap</sub>		Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>		Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap</sub>	
Cu–OH <sub>ap min</sub>	2.259	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq min</sub>	1.885	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap min</sub>	2.275
Cu–OH <sub>ap max</sub>	2.380	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq max</sub>	2.100	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap max</sub>	2.420
$\langle \text{Cu–OH}_{ap} \rangle$	2.311	$\langle \text{Cu–H}_2\text{O}_{eq} \rangle$	1.993	$\langle \text{Cu–H}_2\text{O}_{ap} \rangle$	2.342

Как неоднократно упоминалось выше, кристаллохимия катионов двухвалентной меди в оксоосолях в значительной степени определяется эффектом Яна-Теллера. Данный эффект наряду с низкой энергией стабилизации кристаллического поля для конфигурации  $3d^9$  делают координационное окружение катиона  $\text{Cu}^{2+}$  структурно «гибким», а это, в свою очередь, способствует структурному разнообразию. По полиэдрам меди, приведенным на Рис. 10 и Рис. 11, видно, что в гидратированных фазах протонированные атомы кислорода обычно находятся в экваториальной плоскости, в то время как апикальные атомы, зачастую связанные с сульфатными тетраэдрами, остаются непротонированными. Еще одно интересное наблюдение, которое уже отмечалось выше — значительно более сложное поведение эксгалационных минералов с дополнительными атомами кислорода в своем составе (Krivovichev *et al.*, 2013). В целом, кристаллохимия гидроксоосолей существенно разнообразнее из-за большей способности к полимеризации полиэдров, поскольку отрицательно заряженные гидроксильные группы могут связывать несколько катионов металлов, что не типично для лигандов, представленных нейтральными молекулами воды. Таким образом, гидратация минералов, изначально содержащих дополнительные атомы  $\text{O}^{2-}$

(эвхлорин и долерофанит), протекает с образованием большого числа гидроксо солей. Семейство основных сульфатов меди является довольно богатым в структурном плане, однако анализ опубликованных данных показывает, что их взаимоотношения изучены довольно слабо. На основании этого можно сделать вывод, что, с одной стороны, это семейство, скорее всего, пополнится в результате дальнейших экспериментальных исследований; с другой стороны, некоторые основные сульфаты меди, известные только в качестве синтетических соединений, могут быть обнаружены в природе, особенно если отбор проб преднамеренно проводить во «влажные» сезоны.

Гидратация ительменита, имеющего относительно сложную структуру без дополнительных атомов кислорода, являющихся сильными основаниями Льюиса, приводит к образованию структурно более простых гидратов. Чем длительнее продолжительность гидратации, тем выше «гидратированность» катионов. В конце эксперимента по гидратации многочисленные молекулы воды уменьшают количество связей с сульфатными анионами, и образуются более простые, полностью гидратированные структуры.

## 2.3. Кристаллохимическое исследование и тепловое расширение каинита

### $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

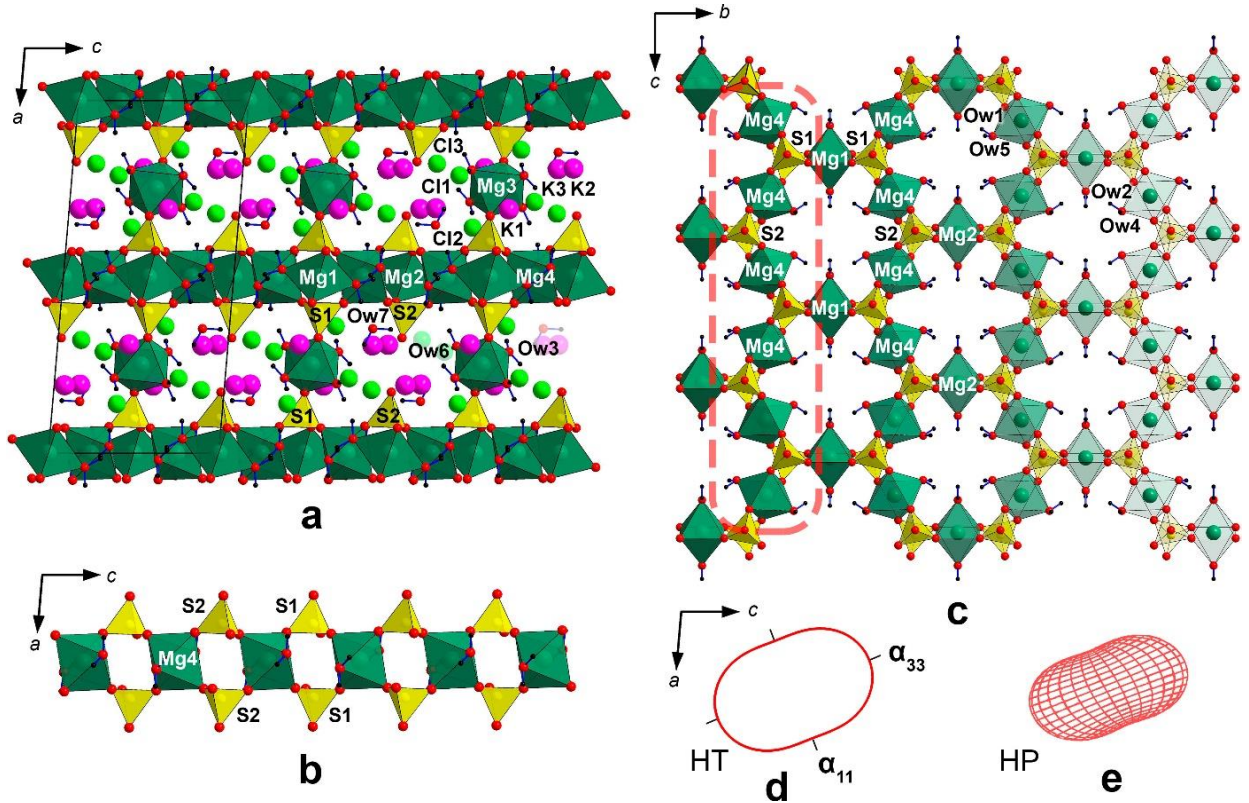
В предыдущих разделах данной главы основное внимание было уделено безводным фумарольным сульфатным минералам. В то же время, как было отмечено в главе 1, вызывает интерес минералогическое и кристаллохимическое исследование не только безводных, но и гидратированных фумарольных сульфатов. Одним из них является каинит  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (Zincken, 1865; Robinson *et al.*, 1972), встречающийся как в фумарольных минеральных ассоциациях, так и в эвапоритовых месторождениях. В ранее опубликованных работах каинит активно изучался на предмет кристаллохимических особенностей (Subramanian, Hariharan, 1986; Salagram *et al.*, 1988, 1994) и различных физических свойств (Hancer, Miller, 2000; Nazzareni *et al.*, 2018). Однако, не были исследованы ни характер водородных связей в структуре каинита (играющих ключевую роль в структурной организации гидратированных соединений (Hawthorne, 1992)), ни тепловое расширение его структуры, ни общие закономерности термического поведения. Последние могут иметь значение для понимания фазообразования в сульфатных системах, в частности — в эвапоритовых месторождениях.

В данном разделе описаны результаты уточнения кристаллической структуры каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ , включая исследование системы водородных взаимодействий, а также результаты изучения фазообразования при его нагревании в широком диапазоне температур (Borisov *et al.*, 2022a). Все экспериментальные данные изучения каинита, координаты атомов и межатомные расстояния в его структуре приведены в приложении 2.

#### 2.3.1. Уточнение кристаллической структуры каинита $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

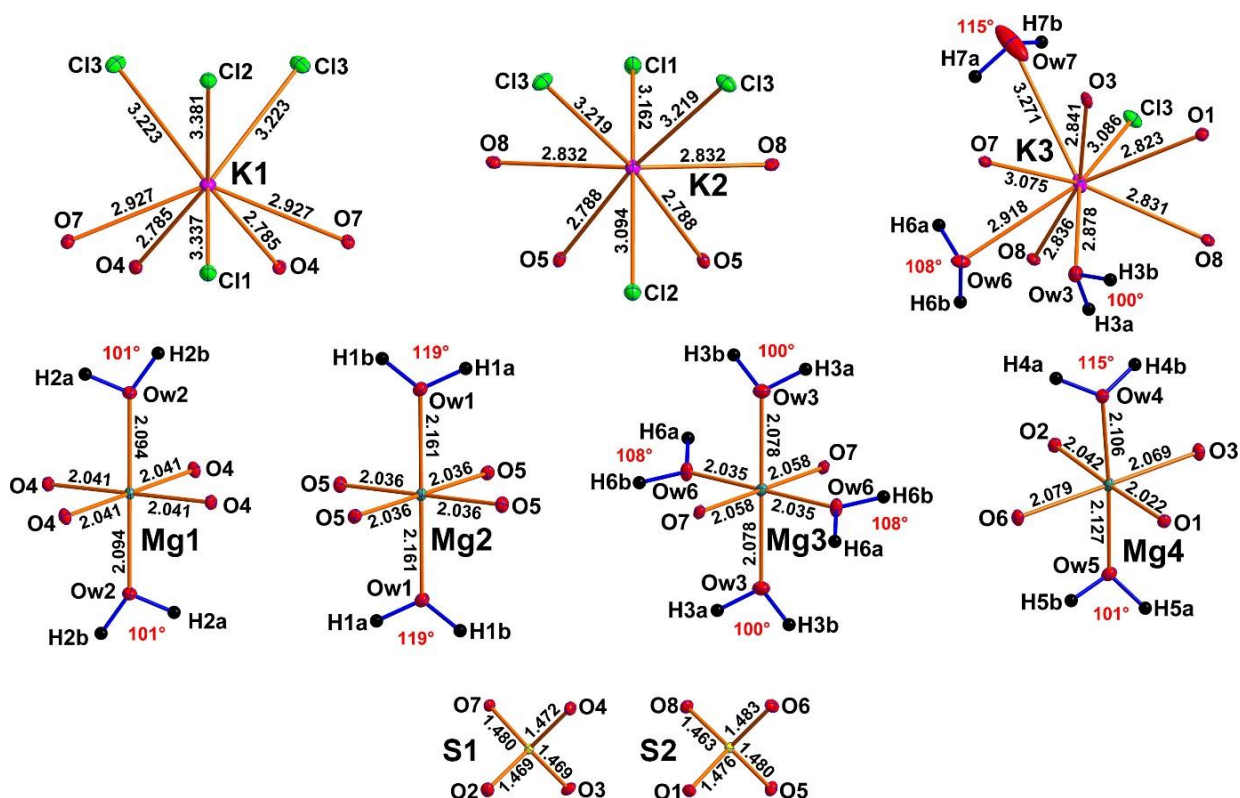
Кристаллическая структура каинита была впервые изучена в работе Robinson *et al.* (1972). Наши данные позволили уточнить структуру, а также локализовать позиции атомов водорода. Каинит кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $C2/m$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 19.6742(2)$ ,  $b = 16.18240(10)$ ,  $c = 9.49140(10) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.8840(10)^\circ$ ,  $V = 3010.86(5) \text{ \AA}^3$ . В основе структуры каинита (Рис. 12a) лежат крэнкитоподобные цепочки (Рис. 12b) (Hawthorne *et al.*, 2000; Fleck *et al.*, 2002). Каждая цепочка расположена вдоль оси  $c$  и состоит из октаэдров  $\text{Mg}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  (Рис. 12b,c), связанных сульфатными тетраэдрами  $\text{S1O}_4$  и  $\text{S2O}_4$ . Цепочки связаны между собой полиэдрами  $\text{Mg1O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{Mg2O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , образуя слои (Рис. 12c), параллельные (100). С учетом связи слоев через октаэдры  $\text{Mg3O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  структуру каинита можно рассматривать как пористый каркас. Атомы  $\text{Mg1}$ ,  $\text{Mg2}$  и  $\text{Mg4}$  имеют координацию *транс*- $\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , где

в экваториальной плоскости расположены атомы кислорода сульфатных групп, а в апикальных вершинах — молекулы воды. Атом Mg3 координируется двумя сульфатными кислородами в экваториальных вершинах и четырьмя молекулами воды в апикальных и двух экваториальных вершинах (Рис. 13).



**Рис. 12.** Кристаллическая структура каинита в проекции вдоль оси  $b$  (a); цепочки крэнкитового типа (b) (выделены красной пунктирной линией) образуют слои (c), далее соединенные через октаэдр Mg3 в каркас; тензор теплового расширения структуры каинита (d) и тензор сжимаемости (e) (по Nazzareni *et al.*, 2018)

Расстояния  $\langle \text{Mg}-\text{O} \rangle$  для всех октаэдров  $\text{MgO}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  находятся в диапазоне 2.057–2.078 Å, что хорошо согласуется с соответствующим значением 2.089 Å, приведенным в работе Gagné, Hawthorne (2016). Сульфатные тетраэдры имеют геометрию, близкую к правильной, а средние расстояния S–O в 1.473 и 1.475 Å для тетраэдров S1O<sub>4</sub> и S2O<sub>4</sub>, соответственно, практически совпадают со статистическими данными для сульфатов (Hawthorne *et al.*, 2000; Gagné, Hawthorne, 2018). Полости каркаса содержат три симметрично независимых позиции калия, из которых K1 и K2 имеют координацию  $\text{KO}_4\text{Cl}_4$  со средними значениями 2.856 и 2.810 Å (K–O) и 3.291 и 3.173 Å (K–Cl). Атом K3 имеет иную координацию —  $\text{KO}_5(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}$ . Исходя из приведенного выше описания кристаллической структуры каинита предлагается следующая кристаллохимическая формула для данного минерала –  $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{SO}_4)]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ , где в скобках указана формула каркаса.



**Рис. 13.** Координация катионов в кристаллической структуре каинита; все межатомные расстояния приведены в Å; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %

Структура каинита содержит семь симметрично независимых позиций, занятых молекулами воды (Рис. 13, 14). Молекулы Ow1, Ow2, Ow3, Ow4, Ow5 и Ow6 прочно связаны с катионами  $Mg^{2+}$ , в то время как молекула Ow7 находится в полостях каркаса. Стереохимические детали системы водородных связей представлены в таблице 10. При ее характеристике принимались во внимание взаимодействия, удовлетворяющие условию  $H \cdots A < r(A) + 2 \text{ \AA}$  и  $\angle D-H \cdots A$  ( $D$  = донор,  $A$  = акцептор) — более  $110^\circ$  (Steiner, 2002). Для подтверждения правильности анализа системы водородных связей данные исследования были дополнены расчетами методом функционала электронной плотности (DFT), детали которых приведены в приложении 2, а результаты — в таблице 10.

**Таблица 10.** Межатомные расстояния и величины углов в системе водородных связей в каините по экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа (XRD) и по результатам DFT-расчетов

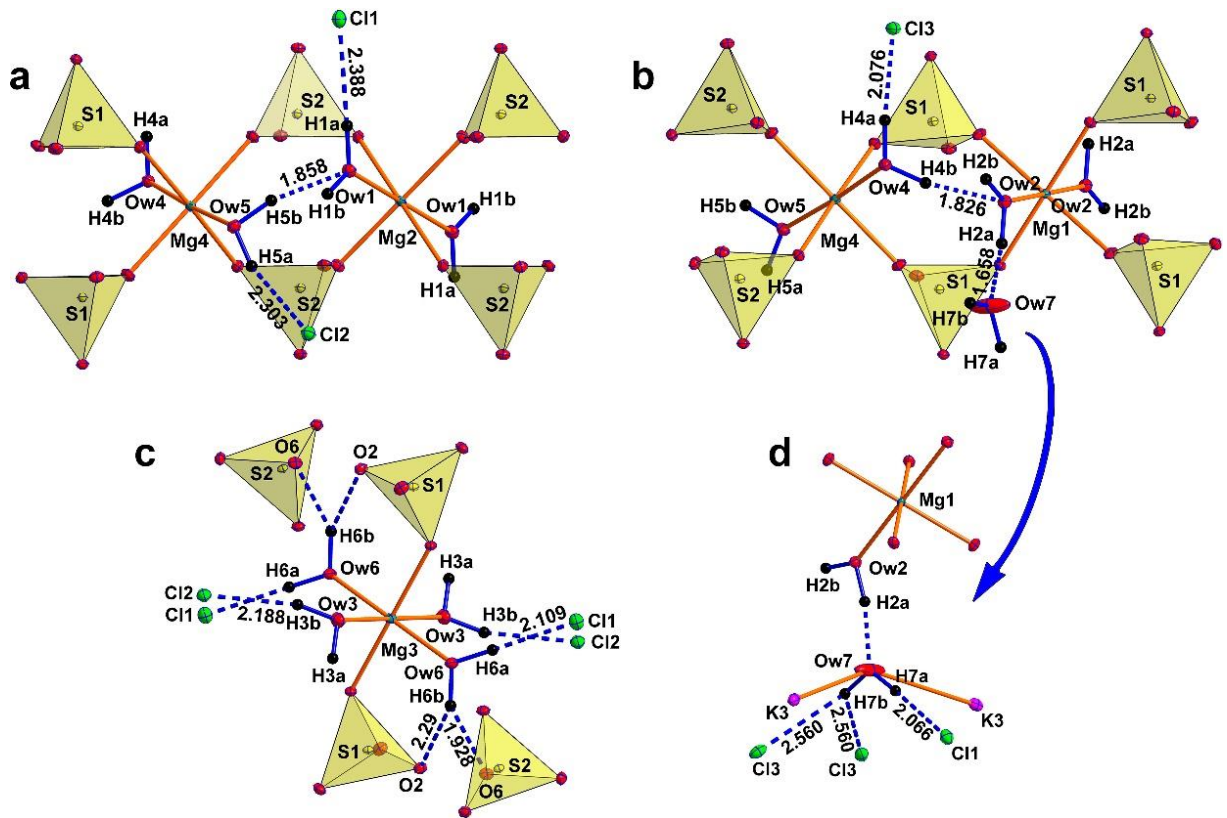
$D-H \cdots A$		$d(D-H)$	$d(H \cdots A)$	$\angle DHA$	$d(D \cdots A)$
Ow1–H1a $\cdots$ Cl1	XRD	0.998(5)	2.388(6)	177(4)	3.3851(17)
	DFT	0.987	2.183	153.62	3.099
Ow2–H2a $\cdots$ Ow7	XRD	1.000(5)	1.658(11)	168(4)	2.644(3)
	DFT	1.000	1.586	172.56	2.581

<b>D–H···A</b>		<b>d(D–H)</b>	<b>d(H···A)</b>	<b>&lt;DHA</b>	<b>d(D···A)</b>
Ow3–H3b···Cl2	XRD	0.997(5)	2.188(10)	165(3)	3.1601(12)
	DFT	0.983	2.207	159.49	3.147
Ow4–H4a···Cl3	XRD	0.995(5)	2.076(6)	174(3)	3.0673(12)
	DFT	0.986	2.170	151.46	3.072
Ow4–H4b···Ow2 <sup>i</sup>	XRD	0.998(5)	1.826(9)	168(3)	2.8096(15)
	DFT	0.991	1.860	169.03	2.839
Ow5–H5a···Cl2	XRD	0.996(5)	2.303(14)	157(3)	3.2442(12)
	DFT	0.977	2.278	158.15	3.205
Ow5–H5b···Ow1 <sup>ii</sup>	XRD	0.998(5)	1.858(11)	165(3)	2.8331(16)
	DFT	0.991	1.760	168.84	2.739
Ow6–H6a···Cl1	XRD	0.996(5)	2.109(6)	174(3)	3.1012(12)
	DFT	0.987	2.081	172.03	3.062
Ow6–H6b···O6	XRD	0.993(5)	1.928(18)	149(3)	2.8281(16)
	DFT	0.992	1.757	159.99	2.711
Ow6–H6b···O2	XRD	0.993(5)	2.29(3)	121(2)	2.9351(16)
	DFT	0.992	2.336	116.80	2.920
Ow7–H7a···Cl1 <sup>iii</sup>	XRD	0.998(5)	2.066(6)	177(4)	3.064(2)
	DFT	0.990	1.999	174.10	2.985
Ow7–H7b···Cl3 <sup>iv</sup>	XRD	0.998(5)	2.560(11)	133.3(11)	3.3238(18)
	DFT	0.981	2.469	135.08	3.239

Операции симметрии: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y, -z+1$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (iv)  $x, y, z+1$ .

В кристаллической структуре каинита в роли акцепторов водородных связей выступают либо хлорид-анионы, либо соседние молекулы воды, либо кислороды сульфатных групп (Табл. 10, Рис. 14). Молекула воды Ow1, координирующая атом Mg2 (Рис. 14a) образует только одну водородную связь через атом H1a с акцептором Cl1, с межатомным расстоянием 2.388(6) Å и углом **D–H···A** 177(4)°. Угол **D–H···A** для H1b и Ow5 в качестве потенциального акцептора составляет 109°, что не соответствует критериям водородной связи, указанным выше. Молекула Ow2 имеет несколько похожее окружение (Рис. 14b). Атом водорода H2a образует водородную связь с молекулой воды Ow7, в то время как атом H2b был исключен из системы водородных связей по вышеупомянутому критерию – угол Ow2–H2b···Ow4 равен 105°. Молекула воды Ow3 (Рис. 14c) также образует водородную связь через атом H3b с акцептором Cl2.

Молекулы воды Ow4 и Ow5 (входящие в координацию полиэдра Mg4) имеют схожее координационное окружение (Рис. 14a,b, 15), причем в данном случае все атомы H входят в систему водородных связей. Атомы H4a и H5a связаны с атомами хлора в качестве акцепторов с расстояниями 2.076(6) Å для H4a···Cl3 и 2.303(14) Å для H5a···Cl2 и величинами валентных усилий 0.27 и 0.18 *в.е.*, соответственно. Атомы H4b и H5b также образуют водородные связи с соседними молекулами воды (Ow2 и Ow1), с сопоставимыми углами **D–H···A** в 168(3)° и 165(3)° и межатомными расстояниями **H···A** 1.826(9) и 1.858(11) Å, соответственно.



**Рис. 14.** Координационное окружение молекул воды в кристаллической структуре каолинита; водородные связи показаны синими пунктирными линиями

Атом Н6а, принадлежащий молекуле воды Ow6 (Рис. 14с) образует водородную связь с атомом Cl1 с межатомным расстоянием 2.109(6) Å и углом  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  174(3)°. Атом Н6б принимает участие в трехцентровой асимметричной водородной связи — т.н. бифуркатной связи (Rozas *et al.*, 1998). Он образует две связи  $\text{H6b}\cdots\text{A}$  с акцепторами О6 и О2 с расстояниями 1.928(18) и 2.29(3) Å, соответственно (Рис. 14с). Углы  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  находятся в диапазоне 121–150°, а угол  $\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A}$  имеет величину 83°. В работе Rozas *et al.* (1998) отмечалось, что в случае трехцентровых водородных связей, расстояния имеют более высокие значения по сравнению с обычными, ввиду равного распределения электронной плотности между атомом Н и двумя акцепторами. В работе Taylor *et al.* (1984) был предложен весьма чувствительный критерий для подтверждения бифуркатного характера водородных связей. Суть критерия в том, что атом водорода должен находиться в пределах 0.2 Å вне плоскости, определяемой  $\text{D}$ ,  $\text{A}$  и  $\text{A}'$ . В рассматриваемом случае это значение составляет 0.19 Å.

Молекула воды Ow7 не связана ни с одним из октаэдров  $\text{MgO}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  (Рис. 14d), и имеет «свободный» характер. Согласно работе Hawthorne (1992), молекула Ow7 может быть описана как внутрикаркасная (*interstitial*) группа  $(\text{H}_2\text{O})^0$ , связанная с внутрикаркасным (*interstitial*) катионом. Атом Н7а образует водородную связь с акцептором Cl1, с углом  $\text{D-}$



$\text{H}\cdots\text{A}$   $177(4)^\circ$  и расстоянием  $\text{H}\cdots\text{A}$  в  $2.066(6)$  Å. Водород H7b участвует в слабой симметричной водородной связи с двумя атомами Cl3 в качестве акцепторов с расстоянием  $2.560(11)$  Å и углом  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  равным  $133.3(11)^\circ$ . Общая схема системы водородных связей в структуре каинита с указанием величин валентных усилий приведена на Рис. 15.

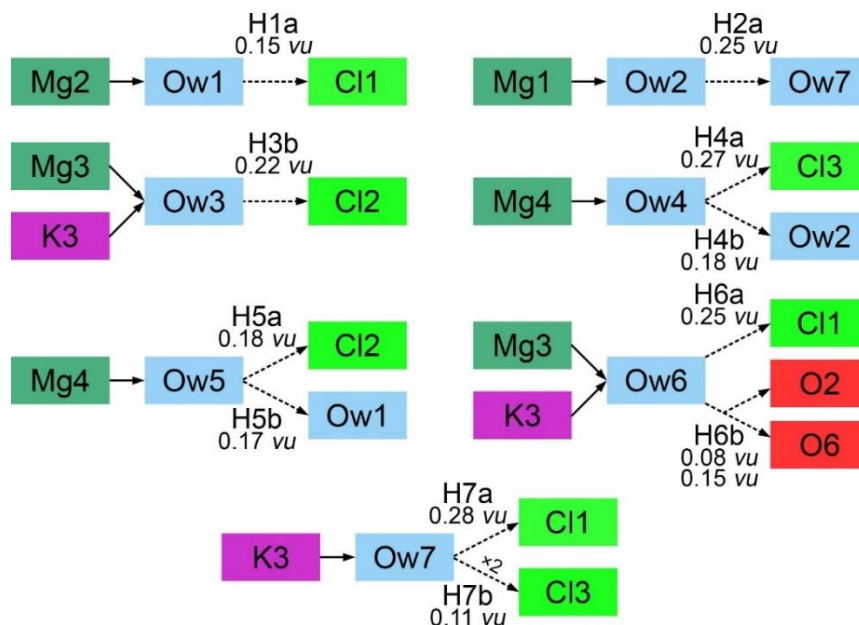


Рис. 15. Схематическое изображение системы водородных связей в каините

### 2.3.2. Высокотемпературное поведение каинита $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

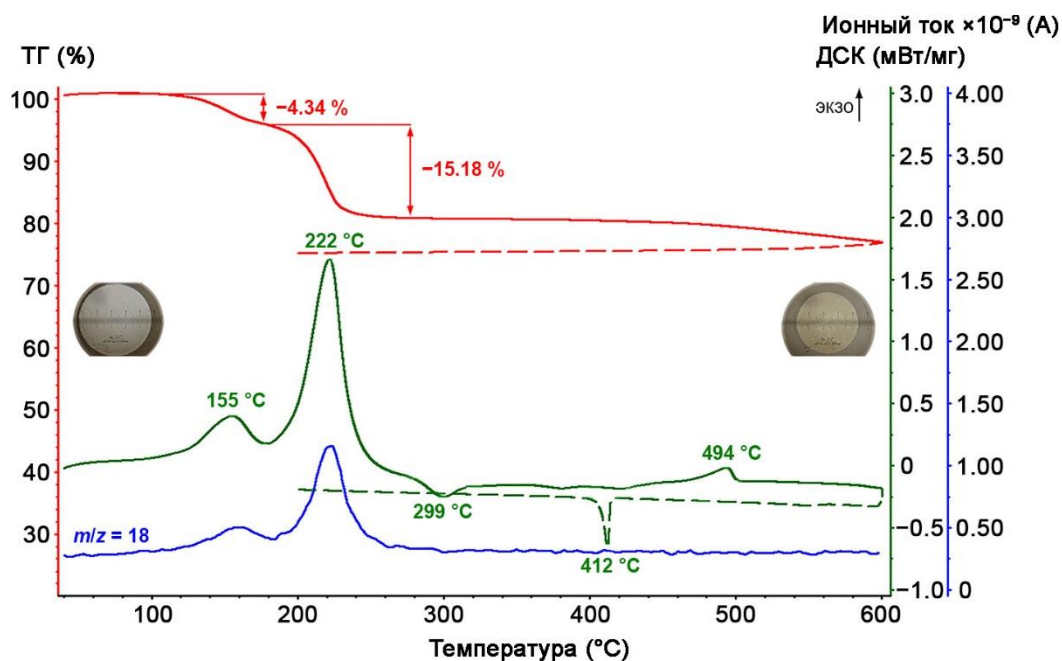
Исследование высокотемпературного поведения каинита было начато с дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты исследований методами ДТА и ДСК, а также результаты масс-спектрометрии (при  $m/z = 18$ ) представлены на Рис. 16.

На кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) фиксируется несколько стадий потери массы. Между  $77$  и  $178$  °С, кривая ДСК показывает заметный эндотермический эффект с максимумом при  $155$  °С, который соответствует потере массы в  $4.34$  %. Данный эффект может указывать на удаление «свободной» молекулы Ow7, дающей вклад в  $0.25(\text{H}_2\text{O})$  на формулу (так как ей соответствует  $4.50$  масс. % от молекулярной массы минерала). Кривая ионного тока (ИТ) при  $m/z = 18$  имеет отчетливый максимум, указывающий на присутствие водяного пара в продуктах разложения. Этот эндотермический эффект характеризуется поглощением тепла в объеме  $91.89$  Дж/г.

Следующий, более сильный эффект наблюдается в диапазоне  $178$ – $274$  °С с максимумом при  $222$  °С, что соответствует потере массы  $15.18$  %. Кривая ИТ показывает еще один сильный пик, соответствующий выделению водяных паров. Энергетический

эффект составляет 323.31 Дж/г. Общая потеря воды составляет 19.52 %, в то время как рассчитанное значение для  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  составляет 20.27 %.

В диапазоне температур 274–320 °С кривая ДСК демонстрирует симметричный экзотермический эффект с максимумом при 299 °С, в то время как кривые ТГ и ИТ не претерпевают каких-либо изменений. Это говорит о том, что, скорее всего, происходит фазовое превращение (кристаллизация из аморфных или метастабильных предшествующих фаз). Эффекту соответствует энергия в 14.75 Дж/г.



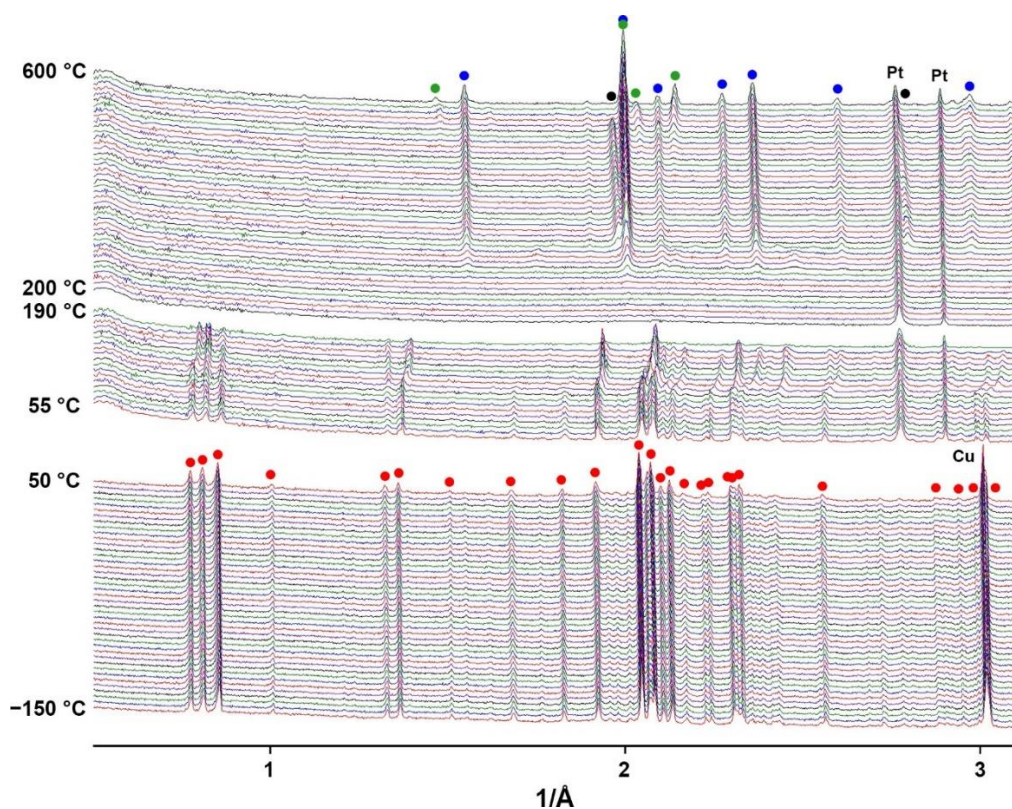
**Рис. 16.** Кривые ТГ, ДТА и ионного тока для каинита и фотографии образца *in situ* до (слева) и после (справа) цикла нагревания/охлаждения; отдельного внимания заслуживает изменение цвета во время эксперимента, а также уменьшение размера таблетки

Между 451 и 560 °С на кривой ДСК фиксируется эндотермический эффект с максимумом при 494 °С, который сопровождается небольшой, но длительной потерей массы. Он может быть вызван плавлением и разложением. Энергия этого эффекта составляет 19.48 Дж/г.

Дальнейший нагрев от 560 до 600 °С протекает без видимых особенностей на кривой ДСК, в то время как на кривых ТГ и ДТГ отражается последний этап потери массы. Кривая ИТ также является монотонной — продукты разложения сконденсировались при температуре выше 195 °С, прежде чем попасть в квадрупольный масс-спектрометр.

При охлаждении от 600 до 200 °С кривая ТГ показывает слабые потери массы до 395 °С, в то время как ДСК показывает сильный экзотермический эффект между 417 и 395 °С с центром при 412 °С, что, вероятно, соответствует кристаллизации расплава. Энергетический эффект составляет 11.72 Дж/г.

Исследование термической эволюции каинита методом порошковой рентгенографии проводилось в диапазонах температур от  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  с шагом  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и от  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  с шагом  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Рис. 17). В интервале от  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  дифрактограммы соответствуют чистому каиниту, однако, относительное расположение дифракционных максимумов резко меняется около  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это соотносится с эффектом потери массы при  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  (учитывая различные скорости нагрева), что соответствует  $\sim 10.2\text{ г/моль KMg(SO}_4\text{)Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  и может быть приблизительно соотнесено с потерей  $0.65\text{--}0.75(\text{H}_2\text{O})$ . При  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  дегидратация приводит к аморфизации с последующей рекристаллизацией при температуре около  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На данном этапе происходит образование лангбейнита  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  (Mereiter, 1979), который сохраняется в пробе до окончания эксперимента ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При температурах от  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается присутствие хлорида калия (Lesly Fathima *et al.*, 2012), который в дальнейшем замещается  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  (Arnold *et al.*, 1981).



**Рис. 17.** Дифрактограммы, показывающие эволюцию каинита и фазообразование при повышении температуры (красные круги – каинит  $\text{KMg(SO}_4\text{)Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ , черные –  $\text{KCl}$ , зеленые –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , синие – лангбейнит  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ )

Первый этап дегидратации связан с отчетливым сдвигом дифракционных максимумов каинита, который наблюдается со  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (практически до полной аморфизации образца). В то же время для отражений Pt–Rh держателя (которые можно

принять за эталонные) такого сдвига не наблюдается. Наиболее вероятно, что этот сдвиг вызван потерей некоторого количества воды при сохранении общего мотива структуры. К сожалению, качество рентгенограмм (выраженное в ширине дифракционных максимумов из-за пониженной кристалличности) не позволило исследовать структурные изменения, которые в основном связаны с наиболее слабо рассеивающими атомами (О и Н). Очевидно, что первыми из структуры уходят «свободные» молекулы воды  $Ow_7$ . Потеря воды и повышение температуры влияют на объем элементарной ячейки в противоположных направлениях, что проявляется в смещении дифракционных максимумов. Исходя из этих результатов, можно предположить, что гипотетический «ангидрокаинит» на самом деле может соответствовать частично дегидратированному каиниту  $KMg(SO_4)Cl \cdot (2 \pm \delta)H_2O$  (где  $\delta \sim 0.1$ ).

Дальнейшая полная дегидратация приводит к разложению каинита и образованию аморфной фазы, которая впоследствии кристаллизуется с образованием синтетического лангбейнита, и, при более высоких температурах — хлорида калия. Уравнение реакции происходящего на первом этапе процесса может быть записано как  $3KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O = 8.25H_2O + K_2Mg_2(SO_4)_3 + KMgCl_3$  (или  $KCl + MgCl_2$ ). Если хлорид магния довольно чувствителен к термическому гидролизу, то его термическое поведение в присутствии хлоридов щелочных металлов имеет более сложный характер — гидролиз несколько замедляется или даже подавляется (Shoval, Yariv, 1985; Shoval *et al.*, 1986). Такое поведение ранее было изучено только с помощью ДТГ и ИК, и в приведенных работах не сообщалось, являются ли промежуточные продукты аморфными или кристаллическими. Эффект при  $475^\circ C$  для  $KMgCl_3$ , который может соответствовать кристаллизации (Shoval, Yariv, 1985), в нашем исследовании не наблюдался. Тем не менее, последовательное образование  $KCl$  и  $K_2SO_4$  указывает на то, что происходящие далее обменные процессы идут, вероятно, с участием аморфных промежуточных продуктов, после полного разложения исходного каинита. В проведенном дополнительно тестовом эксперименте предварительно нагретый  $KCl$  и безводный  $MgSO_4$  были отожжены в алундовом тигле при  $700^\circ C$ . Основным продуктом были крупные кристаллы синтетического лангбейнита.

Термическое расширение кристаллической структуры каинита было изучено в диапазоне температур от  $-150^\circ C$  до  $50^\circ C$  — на том этапе, где сохраняется исходный состав  $KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O$ . Согласно тензору термического расширения, максимум наблюдается вдоль  $\alpha_{33}$ , а минимум — вдоль  $\alpha_{11}$ , оба направления лежат в плоскости  $ac$ . Углы сдвиговой деформации составляют  $\mu_c = 47.4^\circ$  для  $T = -150 \dots -65^\circ C$ ;  $\mu_c = 47.5^\circ$  для  $T = -60 \dots +50^\circ C$  (где  $\mu_c = \alpha_{33}$  — угол между осью  $c$  элементарной ячейки и осью  $\alpha_{33}$  тензора в плоскости  $ac$ ).

По Рис. 12*d* видно, что тепловое расширение вдоль оси *c* менее выражено по сравнению с осями *a* и *b*. Это можно объяснить тем, что данное направление приблизительно совпадает с расположением крѐнкитовых цепочек, которые являются относительно жесткими структурными фрагментами. Параметры элементарной ячейки увеличиваются с температурой (Рис. 18), согласно следующим уравнениям:

$$a = 19.73792(86) + 0.414(11) \times 10^{-3} t (\text{Å})$$

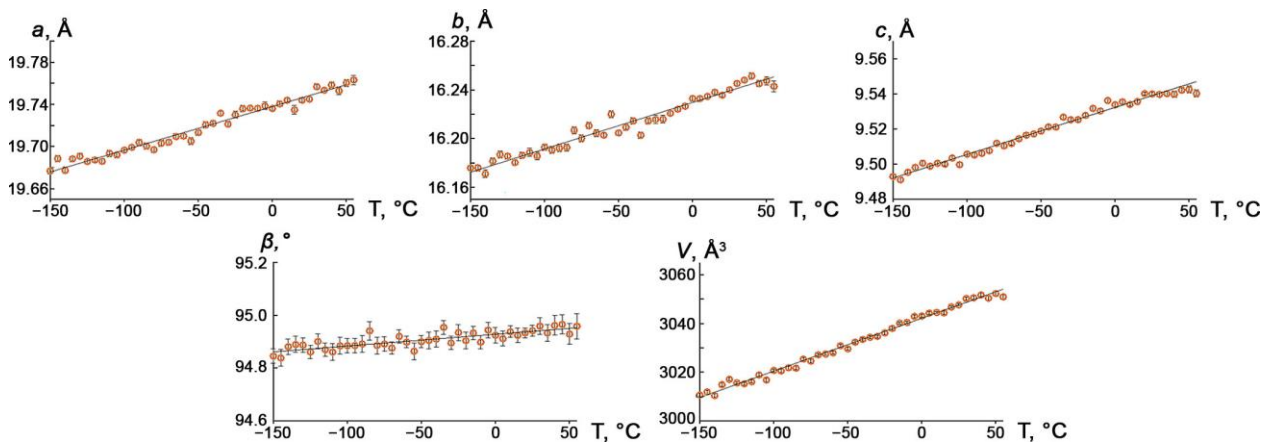
$$b = 16.22965(85) + 0.382(12) \times 10^{-3} t (\text{Å})$$

$$c = 9.53220(48) + 0.2680(64) \times 10^{-3} t (\text{Å})$$

$$\beta = 94.9279(37) + 0.444(49) \times 10^{-3} t (^\circ)$$

$$V = 3042.18(23) + 217(3) \times 10^{-3} t (\text{Å}^3), \text{ где } t \text{ — температура.}$$

Поведение тензора термического расширения типично для моноклинных кристаллов (Filatov *et al.*, 1984) и иллюстрирует сдвиговые термические деформации, которые вызывают изменение угла  $\beta$  согласно уравнению  $\alpha_\beta = (1/\beta)/(d\beta/dt)$ .



**Рис. 18.** Зависимости параметров элементарной ячейки каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  при повышении температуры

### 2.3.3. Вопрос существования «ангидрокаинита»

Как отмечалось выше, один вопрос, связанный с каинитом, ранее оставался без ответа, а именно — возможность существования его безводного аналога — «ангидрокаинита»  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ . Чтобы попытаться ответить на этот вопрос, необходимо сравнить каинит с некоторыми химически родственными минералами. Однако, к настоящему времени он является уникальным представителем гидратированных сульфат-хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому такие сравнения возможны только с химически более далекими и структурно хорошо охарактеризованными соединениями. К сожалению, никаких структурных (и в целом, рентгеновских) данных для описанного цинкового аналога каинита (Narasimhulu *et al.*, 2000) не приводилось. Согласно

работе Narasimhulu *et al.* (2000), частичное замещение  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к образованию двух симметрично независимых парамагнитных центров, в то время как в структуре каинита имеют место четыре позиции  $\text{Mg}^{2+}$ . Попытки вырастить кристаллы Zn-содержащих аналогов каинита из водных растворов, предпринятые в данной работе, не увенчались успехом. Между тем, цинк способствует образованию химического аналога «ангидрокаинита» — белоусовита  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (Siidra *et al.*, 2018c), кристаллохимия которого детально рассмотрена далее в настоящей работе. Однако  $\text{Zn}^{2+}$  в его структуре имеет тетраэдрическую координацию (см. главу 3), что нехарактерно для  $\text{Mg}^{2+}$  и до сих пор не было описано в сульфатных минералах.

Учитывая важную роль водородных связей, в частности с хлором как акцептором, в структурах гидратированных минералов, представляет интерес сравнение каинита с другими сульфатно-хлоридными минералами, а именно — адранозитом  $(\text{NH}_4)_4\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{OH})_2$  (Demartin *et al.*, 2010) и гордаитом  $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Zhu *et al.*, 1997). Структуры данных минералов удобно описывать в терминах структурных единиц и межслоевых комплексов (Hawthorne, 2015). В обоих минералах хлор входит в структурные единицы (бесконечные цепи  $\dots\text{Na}-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Cl}\dots$  в адранозите и координационное окружение Zn в гордаите). В случае адранозита большие пустоты заняты девятикоординированными ионами  $\text{NH}_4^+$ , а хлор в системе водородных связей выступает в качестве акцептора. В структуре гордаита гидроксид-цинковые слои удерживаются вместе системой водородных связей между ионами  $\text{Na}^+$  и атомами кислорода и хлора, как компонентов структурных единиц.

В свою очередь, структура каинита имеет ряд характерных особенностей. Хлор не входит в координацию магния, ввиду чего не принимает участия в формировании структурных единиц, а связывается с катионами калия в пределах межслоевых комплексов. Основная роль хлорид-анионов в структуре каинита заключается в образовании водородных связей с атомами водорода различных молекул воды. В результате наблюдается сложная система водородных взаимодействий, включающая как обычные, так и трехцентровые и симметричные водородные связи. Исходя из этого, гипотетическое безводное соединение  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , если бы оно существовало, скорее всего имело бы совершенно иную структуру. Однако, структура каинита допускает потерю около 30 % молекул воды. Поэтому «ангидрокаинит» может быть на самом деле именно этим частично дегидратированным соединением (что подтверждалось и приведенными выше результатами термического анализа), имеющим формулу  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot(2\pm\delta)\text{H}_2\text{O}$  (где  $\delta \sim 0.1$ ).

### Глава 3. Кристаллохимическое исследование новых минералоподобных безводных сульфатов

Интерес к сульфатным соединениям значителен не только с позиций минералогии. Как было отмечено в главе 1, кристаллохимическое исследование сульфатных минералов является перспективной основой для создания прототипов новых материалов. Подход «от минералов к материалам» обрел широкое распространение в области неорганического материаловедения в последние десятилетия (Dermeier, 2009), а его эффективность показана на целом ряде примеров (Reynaud *et al.*, 2014; Singh *et al.*, 2015; Lander *et al.*, 2017). Кроме того, создание синтетических аналогов минералов допускает широкие вариации химических составов и позволяет рассмотреть различные кристаллохимические явления, определяющие структурную организацию безводных сульфатов. Одно из таких явлений — морфотропия (Kálmán, 2005). Будучи часто встречающимся в системах органическими и металлоорганическими соединениями (Pannell *et al.*, 1990), в последнее время все больше примеров данного явления описывается среди неорганических материалов (напр. Yakubovich *et al.*, 2019).

В настоящей работе рассмотрен ряд морфотропных серий среди безводных сульфатов (Siidra *et al.*, 2021c; Borisov *et al.*, 2022b). В основе этих морфотропных рядов лежат химические составы двух недавно открытых фумарольных сульфатных минералов — белоусовита  $KZn(SO_4)Cl$  (Siidra *et al.*, 2018c) и саранчинаита  $Na_2Cu(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a). Исследование морфотропных изменений в первом случае связано с заменой атомов щелочных металлов и галогенов, во втором случае — только щелочей. При исследовании данных систем были получены соединения, кристаллические структуры которых относятся к шести новым структурным типам. Кроме того, в рамках данной работы по изучению синтетических аналогов фумарольных сульфатных минералов были установлены два стехиометрических аналога ительменита  $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018; Nekrasova *et al.*, 2021) — их кристаллические структуры описаны в разделе 3.4.

#### 3.1. Морфотропия в ряду новых соединений, структурно родственных белоусовиту



В ходе исследований, результаты которых изложены в настоящем разделе, было показано, что кристаллическая структура белоусовита  $KZn(SO_4)Cl$  (Siidra *et al.*, 2018c) фактически является архетипом для большого семейства изоструктурных синтетических соединений. По итогам нашей работы к ним можно отнести двенадцать представителей с различными вариациями химического состава (Табл. 11). Лишь два синтетических

соединения, родственные белоусовиту были описаны ранее (Bosson, 1973, 1976), однако в рамках нашей работы они были воспроизведены с целью уточнения кристаллических структур.

**Таблица 11.** Соединения структурного типа белоусовита  $A^+Zn(SO_4)X^-$  ( $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$ ;  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ ), изученные в рамках данной работы; все приведенные соединения имеют пространственную группу  $P2_1/c$

Минерал/синт. аналог Формула	$a$ (Å)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $R_1$	Ссылка
Белоусовит KZn(SO <sub>4</sub> )Cl	6.8904(5)	9.6115(7) 96.582(2)	8.2144(6)	540.43(7) 0.029	Siidra <i>et al.</i> , 2018c
KZn(SO <sub>4</sub> )Cl	6.9324(16)	9.606(2) 96.524(5)	8.2227(19)	544.0(2) 0.028	Данная работа
KZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.0420(5)	9.7207(7) 98.201(2)	8.4233(6)	570.71(7) 0.025	Данная работа
RbZn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.2692(5)	9.6261(7) 95.524(2)	8.3178(6)	579.33(7) 0.026	Данная работа
	7.2610(3)	9.6152(5) 95.542(6)	8.3086(6)	577.42(6) 0.080	Bosson, 1973, 1976
RbZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.3573(1)	9.7091(2) 97.820(1)	8.5753(2)	606.86(2) 0.017	Данная работа
RbZn(SO <sub>4</sub> )I	7.5036(10)	9.8981(13) 99.175(4)	8.8015(12)	645.34(15) 0.033	Данная работа
CsZn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.6854(5)	9.6794(7) 95.303(1)	8.4492(6)	625.85(8) 0.027	Данная работа
CsZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.7892(7)	9.791(1) 97.290(2)	8.7355(8)	660.82(11) 0.025	Данная работа
CsZn(SO <sub>4</sub> )I	9.449(3)	8.311(2) 96.982(13)	9.393(2)	732.2(4) 0.036	Данная работа
TlZn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.341(2)	9.622(3) 94.012(10)	8.1632(16)	575.2(3) 0.045	Данная работа
	7.278(1)	9.551(1) 93.97(1)	8.092(1)	561.0(2) 0.070	Bosson, 1976
TlZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.3746(12)	9.7060(16) 96.370(6)	8.3810(12)	596.19(16) 0.031	Данная работа
(NH <sub>4</sub> )Zn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.2019(3)	9.5479(4) 95.107(4)	8.2214(4)	563.08(4) 0.041	Данная работа
(NH <sub>4</sub> )Zn(SO <sub>4</sub> )Br	7.3255(2)	9.6732(3) 97.505(3)	8.5038(3)	597.43(3) 0.026	Данная работа

Описанные новые белоусовитоподобные соединения имеют общую формулу  $A^+Zn(SO_4)X^-$ , где  $A^+$  — одновалентные катионы  $K^+, Rb^+, Cs^+$ , а также родственные им  $Tl^+$  и  $NH_4^+$ . В части галогенов ( $X^-$ ) были включены в рассмотрение  $Cl^-, Br^-$  и  $I^-$ . Все описанные соединения изоструктурны (они имеют пространственную группу  $P2_1/c$ ), однако некоторые структурные особенности отличаются при переходе от одного соединения к другому. В



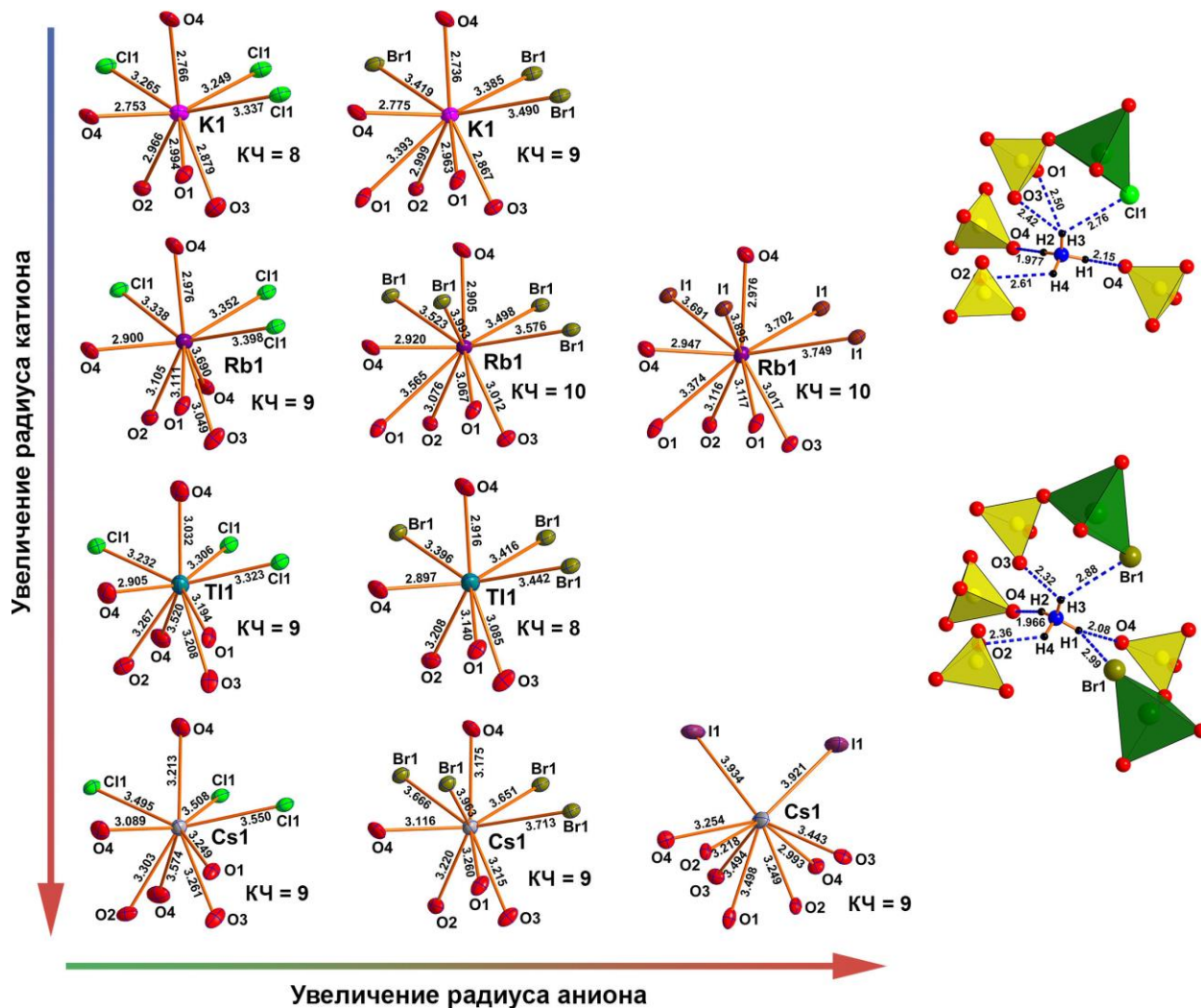
общих чертах, наибольшие различия проявляются в координационных окружениях одновалентных катионов, а также в геометрии слоев в структурах. Синтез всех рассмотренных в данном разделе соединений, экспериментальные детали рентгеноструктурного анализа, а также данные о распределении валентных усилий приведены в приложении 3.

#### *Координация катионов в синтетических аналогах белоусовита*

Координационные полиэдры катионов щелочных металлов (а также таллия) в кристаллических структурах изученных белоусовитоподобных соединений представлены на Рис. 19. В соответствии с работой (Brown, 1981) в рассмотрение координационных окружений принимались все межатомные взаимодействия, дающие вклад в сумму валентных усилий более 0.03 в.е. Атомы калия в структурах  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  и  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  имеют координационное окружение  $\text{KO}_5\text{Cl}_3$  и  $\text{KO}_6\text{Br}_3$ , соответственно, что является довольно распространенной координацией для данного катиона (Waroquiers *et al.*, 2017). Весьма ожидаемо, расстояния  $\text{K}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) существенно выше в сравнении с расстояниями  $\text{K}-\text{O}$  — средние значения для них равны 3.284 Å ( $\text{K}-\text{Cl}$ ) и 3.431 Å ( $\text{K}-\text{Br}$ ) против 2.872 Å и 2.960 Å для расстояний  $\langle \text{K}-\text{O} \rangle$ . В структуре  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  катионы  $\text{Rb}^+$  имеют координацию  $\text{RbO}_6\text{Cl}_3$ , в  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  —  $\text{RbO}_6\text{Br}_4$  с несколько большими длинами связей. В  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  координационное окружение  $\text{Rb}^+$  представлено полиэдром  $\text{RbO}_6\text{I}_4$  с длинами связей  $\langle \text{Rb}-\text{O} \rangle = 3.091$  Å и  $\langle \text{Rb}-\text{I} \rangle = 3.759$  Å.

В сульфат-хлоридах  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Cs}^+$  данные катионы имеют схожую координацию, представленную полиэдрами  $\text{AO}_6\text{Cl}_3$ . В их бромидных аналогах связь  $\text{Cs}-\text{O1}$  значительно длиннее (3.792(3) Å) по сравнению с  $\text{Tl}-\text{O1}$  (3.706(5) Å). Координация  $\text{Cs}^+$  в структуре  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  существенно отличается и соответствует полиэдру  $\text{CsO}_7\text{I}_2$  с  $\langle \text{Cs}-\text{O} \rangle = 3.307$  Å и  $\langle \text{Cs}-\text{I} \rangle = 3.928$  Å, что весьма характерно для данного металла (Waroquiers *et al.*, 2017).

Описание координации катионов аммония удобнее всего рассмотреть в рамках системы водородных связей (Рис. 19, справа). Критерий для рассмотрения водородных взаимодействий аналогичен подходу, описанному в разделе 2.3.1. В структурах обоих аммонийных соединений системы водородных связей имеют схожий характер. Незначительные различия вызваны, по всей видимости, радиусами анионов. В структуре  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  атом  $\text{H1}$  образует водородную связь с атомом  $\text{Br}$  (аналогичная связь с  $\text{Cl}$  в хлоридном аналоге отсутствует) с расстоянием в 2.99(4) Å и углом  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  в 115(3)°. По сравнению с  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , в структуре  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  аммонийная группа несколько развернута относительно сульфатных тетраэдров, так, что связь  $\text{H3}\cdots\text{O1}$  увеличивается до 2.65 Å, что выходит за рамки обозначенного предела.



**Рис. 19.** Слева: координация щелочных катионов и таллия в сульфатных аналогах белоусовита; все полиэдры, кроме  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$ , для упрощения сравнения даны в приблизительно одинаковой ориентировке; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; справа: координация катионов аммония в структурах  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (вверху) и  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  (внизу); все межатомные расстояния приведены в Å

Кристаллические структуры синтетических аналогов белоусовита содержат одну симметрично независимую группу  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Наибольшее искажение сульфатного тетраэдра наблюдается в случае  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , где средняя длина связи S–O составляет 1.457 Å, в то время как для сульфатных минералов значение  $\langle \text{S–O} \rangle$  равно 1.473 Å (Hawthorne *et al.*, 2000). Вероятно, это связано с более сильной поляризацией, вызванной направленностью водородных связей (чего не наблюдается в случае одноатомных катионов). За исключением структуры  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , значение  $\langle \text{S–O} \rangle$  для остальных представителей составляет 1.471 Å. Искажение отражается и в объеме полиэдров. Наименьшее значение в 1.582 Å<sup>3</sup> также характерно для  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , в то время как для остальных структур значения объема сульфатных тетраэдров находятся в диапазоне от 1.610 Å<sup>3</sup> для  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  до 1.675 Å<sup>3</sup> для  $\text{TlZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ .

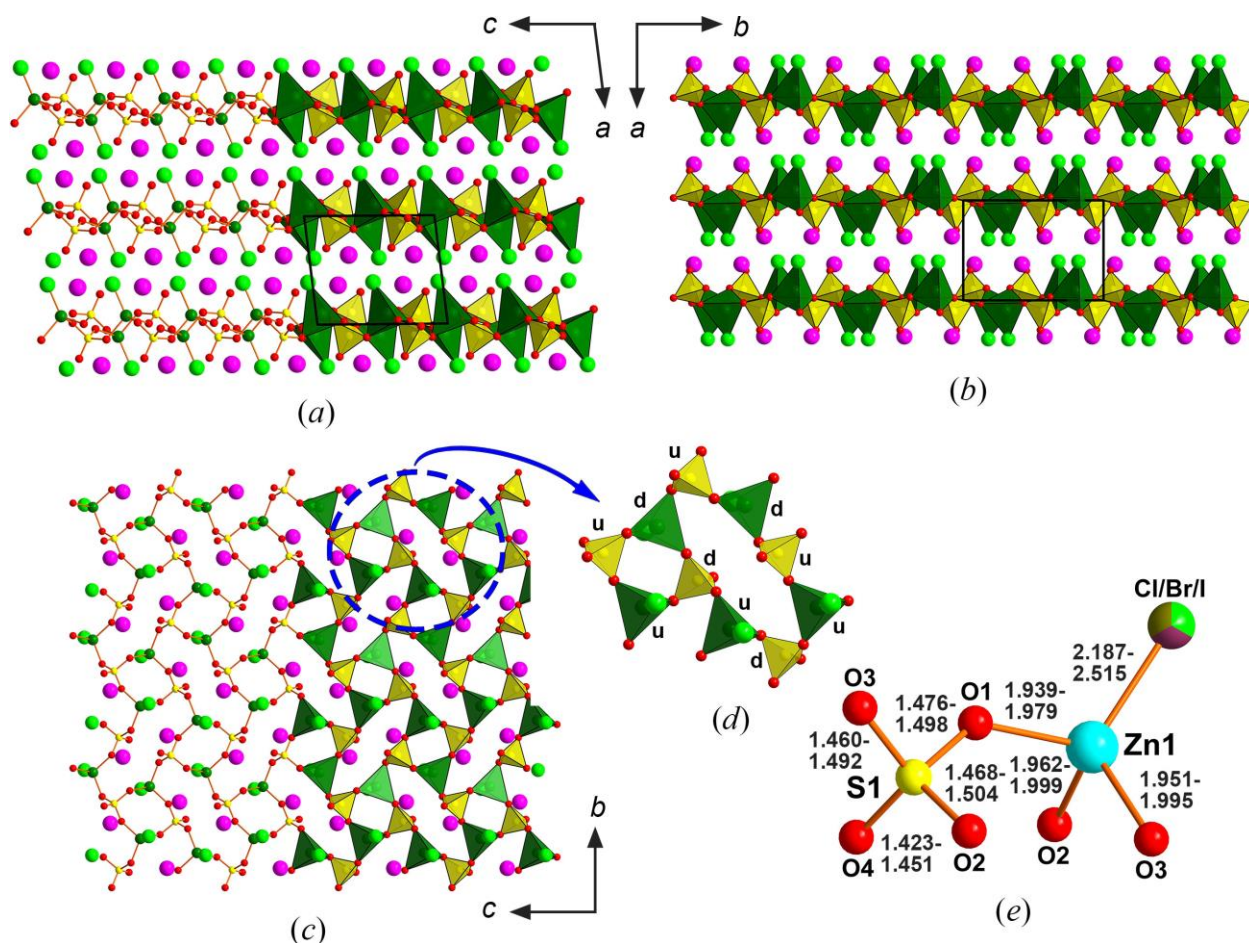
Атомы Zn имеют тетраэдрическую координацию  $ZnO_3X$ , в которой атомы кислорода обобществляются с тремя сульфатными тетраэдрами, а атомы галогенов носят терминальный характер. Длины связей Zn–X варьируются от 2.1891(10) Å в  $(NH_4)Zn(SO_4)Cl$  до 2.5148(5) Å в  $RbZn(SO_4)I$ , что, весьма ожидаемо, существенно выше расстояний Zn–O (от 1.939(4) Å для Zn–O1 в  $TlZn(SO_4)Br$  до 1.999(3) Å для Zn–O2 в  $RbZn(SO_4)I$ ). В работе Siidra *et al.* (2018c) описано, что тетраэдр  $ZnO_3Cl$  является наиболее характерным для смешанно-лигандной координации атомов цинка. Помимо белоусовита и его аналогов, подобная координация имеет место в структурах минералов симонколлеита  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (Hawthorne, Sokolova, 2002), чубаровита  $KZn_2(BO_3)Cl_2$  (Pekov *et al.*, 2015a) и гордаита  $NaZn_4(SO_4)(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$  (Zhu *et al.*, 1997), а также двух синтетических соединений —  $CaZn_8(SO_4)_2(OH)_{12}Cl_2(H_2O)_9$  (Burns *et al.*, 1998) и  $BaZn(TeO_3)Cl_2$  (Jiang *et al.*, 2006).

#### Описание кристаллических структур

В основе кристаллических структур как белоусовита, так и его синтетических аналогов, лежат слои, параллельные плоскости  $bc$  (Рис. 20a–c). Данные слои состоят из полиэдров  $ZnO_3X$  ( $X = Cl, Br, I$ , Рис. 20d), соединенных по вершинам сульфатными тетраэдрами с образованием блоков  $ZnXO_2(SO_4)$  (Рис. 20e). Слои состоят из четырехчленных и восьмичленных колец с чередующейся по принципу «...up-down...» ориентацией полиэдров  $ZnO_3X$  и  $SO_4$  (Рис. 20d). Геометрия восьмичленных колец представляет особый интерес для описания эволюции и деформации структур при изменении химического состава (в основном — природы катионов  $A^+$  и анионов  $X^-$ ). Ранее было описано, что топология каркасов  $Zn(TO_4)X$  (где  $T$  – тетраэдрический катион) очень схожа с топологией структур минералов группы апофиллита (Liebau, 1985; Siidra *et al.*, 2018c) с той лишь разницей, что в случае апофиллита все тетраэдры четырехчленных колец имеют одинаковую ориентацию.

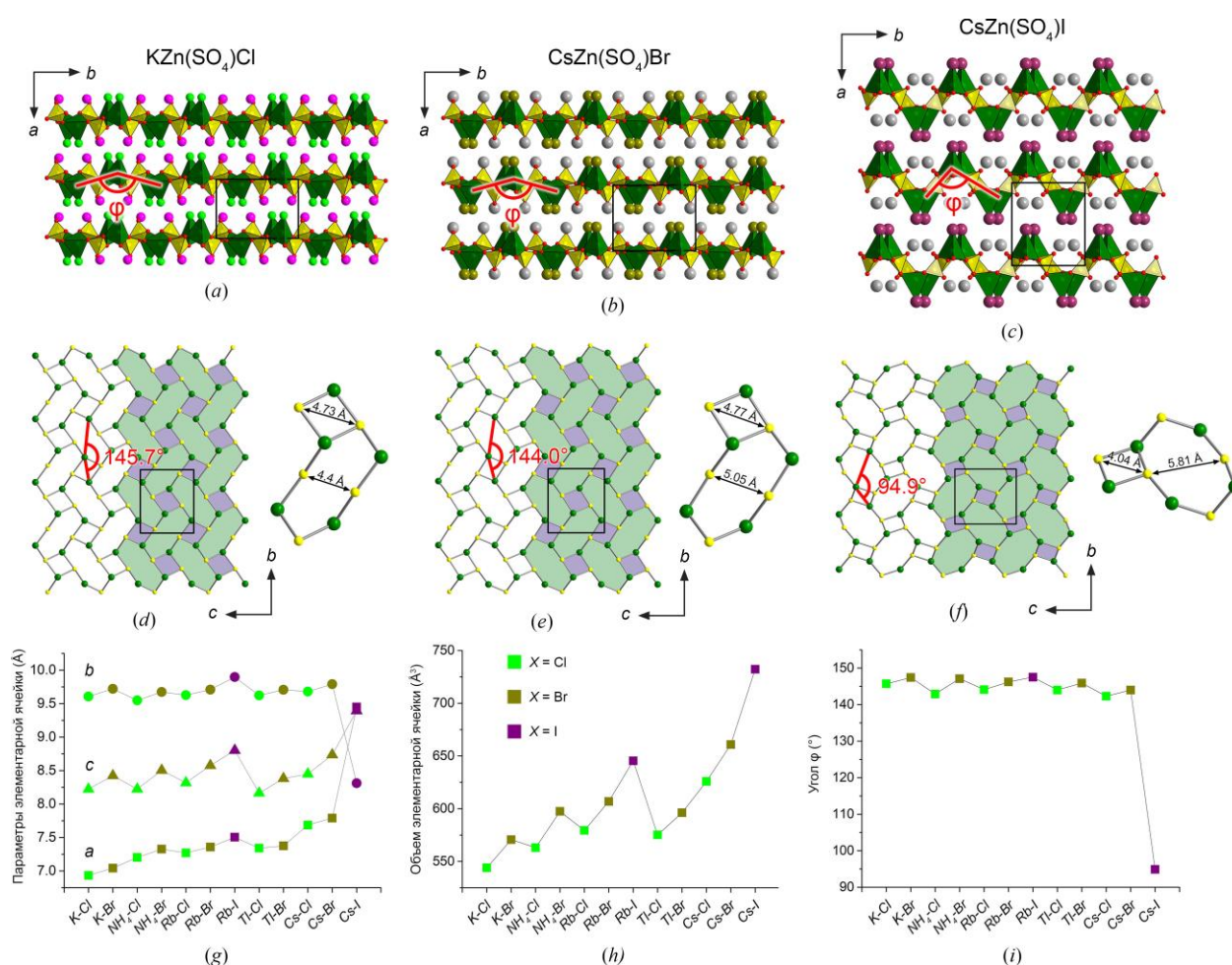
Структура белоусовитоподобного соединения  $CsZn(SO_4)I$ , содержащего одновременно наибольшие одновалентный катион и анион галогена, характеризуется максимальной деформацией. Как видно из Рис. 21, слои в структуре существенно вытянуты вдоль направления  $a$ , за счет действия мостиковых связей Zn–O–S в качестве шарниров (Рис. 21a–c). Угол гофрировки ( $\varphi$ ) слоев (измеренный по положению атомов Zn в плоскости, перпендикулярной гофрировке) изменяется от  $144^\circ$  для  $CsZn(SO_4)Br$  до  $94.9^\circ$  для  $CsZn(SO_4)I$  (Рис. 21d–f). Расстояние между плоскостями, содержащими атомы Zn, и расположенными вдоль  $c$ , увеличивается до 3.20 Å (по сравнению с минимальным значением 1.32 Å для  $KZn(SO_4)Cl$ ). Описанные структурные деформации позволяют

рассматривать структуру  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  в качестве отдельного, уникального представителя в морфотропной серии  $A^+\text{Zn}(\text{SO}_4)X^-$ .



**Рис. 20.** Кристаллическая структура  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (выступающего в роли архетипа для данного семейства соединений) в шариковом и полиэдрическом представлении (a,b); слой в структуре  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (c) состоящий из 4- и 8-членных колец (d); смешанно-лигандная координация Zn и координация S с минимальными и максимальными межатомными расстояниями (e); все межатомные расстояния приведены в Å

Как видно из представленной части работы, кристаллическая структура белоусовита является архетипом для обширного семейства синтетических аналогов. Данному структурному типу характерна значительная гибкость и, как следствие, способность вмещать одновалентные катионы и анионы галогенов различного размера (Рис. 21). Однако следует отметить, что наиболее крупный анион, которым является  $\text{I}^-$ , может входить в структуры только с крупными катионами, такими как  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , что, в частности, приводит к отличию структуры  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  от других представителей данного семейства.



**Рис. 21.** Кристаллические структуры  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (a),  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  (b), и  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  (c) с максимальным искажением слоев; от  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  до  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$ , угол  $\phi$  изменяется незначительно (d,e), но резко уменьшается до  $94.9^\circ$  в случае  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  (f); графики параметров элементарных ячеек (g), объема (h) и угла  $\phi$  (i) в изученных белоусовитоподобных структурах

В рамках настоящих исследований были дополнительно проведены несколько тестовых синтезов с различными замещениями сульфатного аниона. По их результатам удалось получить монокристаллы для двух селенатных аналогов (Rb- и Cs-содержащих), что представляется недостаточным для каких-либо обоснованных выводов. Как видно, синтез кристаллов сульфатных аналогов белоусовита оказался более продуктивным, чем в случае с селенатами, что говорит о меньшей стабильности последних. Синтезы с  $\text{CrO}_4^{2-}$  не дали в результате ни одного белоусовитоподобного соединения. Вероятно, это говорит о чувствительности структурного типа белоусовита к размеру тетраэдрических оксоанионов.

Также оказалась нерезультативной замена  $\text{Zn}^{2+}$  на различные двухвалентные катионы аналогичного ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), меньшего ( $\text{Be}^{2+}$ ) или большего ( $\text{Cd}^{2+}$ ) размера. Несмотря на то, что тетраэдрическая координация является наиболее распространенной для  $\text{Be}^{2+}$ , его координационное окружение обладает высокой жесткостью и менее склонно к обмену лигандами в водных растворах. Отметим также относительно большое

несоответствие в силе льюисовской кислотности  $\text{Be}^{2+}$  ( $L_a = 0.50$ ) и основности сульфатных ( $L_b = 0.17$ ) и галогенидных ( $L_b = 0.10\text{--}0.06$ ) анионов. Образование относительно стабильных комплексов отмечалось лишь в случае с анионом  $\text{F}^-$  ( $L_b = 0.21$ ) (Brown, 1981). Насколько известно из литературных данных, смешанная координация  $\text{BeO}_n\text{X}_{4-n}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) встречается исключительно редко.

Напротив, катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  обладают почти одинаковыми значениями  $L_a$  0.36–0.40 (Brown, 1981), что более близко к  $L_b$  сульфатов и более тяжелых галогенидов. Катион  $\text{Cd}^{2+}$  ( $L_a = 0.32$ ), в свою очередь, еще «мягче» (Gagné, Hawthorne, 2017). Однако  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  охотнее принимают октаэдрическое окружение (в случае  $\text{Cd}^{2+}$  — см. раздел 3.4.2. данной работы). Смешанно-лигандные тетраэдрические  $\text{MO}_3\text{X}$  и  $\text{MO}_2\text{X}_2$  координации неизвестны для  $\text{Mg}^{2+}$  и довольно редки для  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

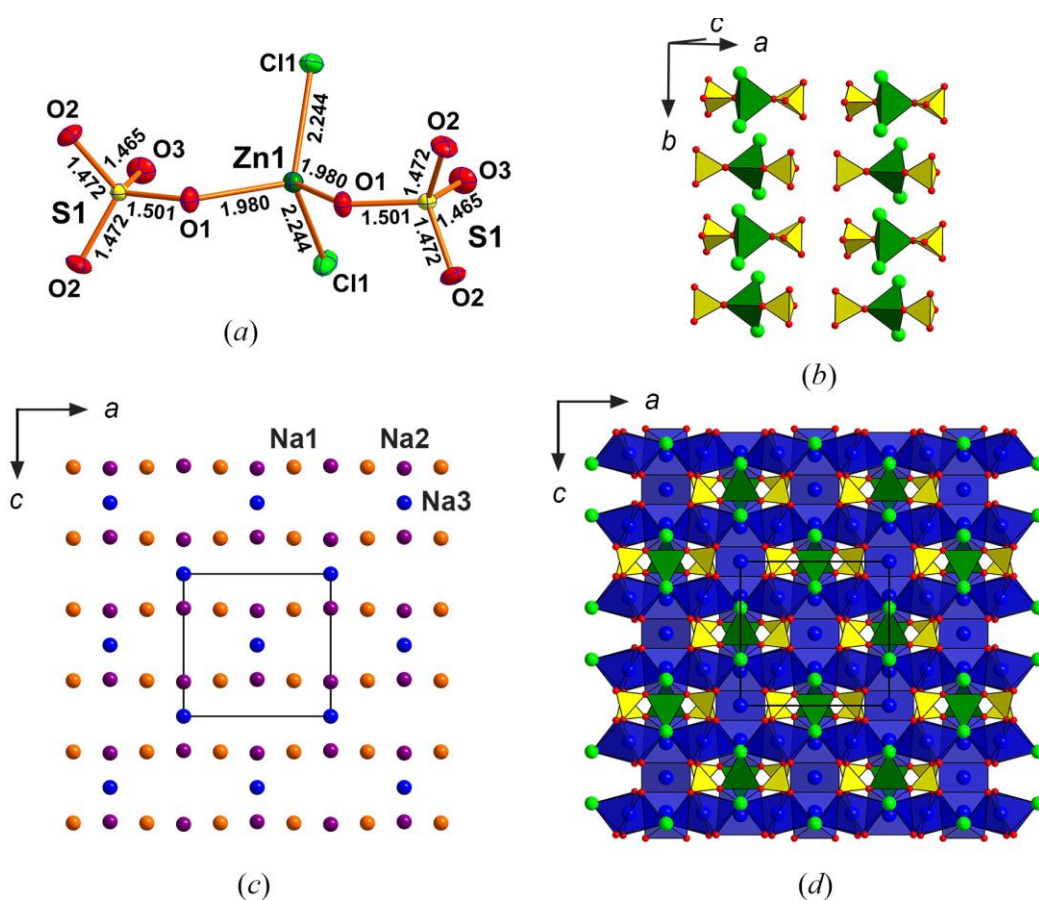
Структурный тип белоусовита  $A^+\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{X}^-$  с  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  отличается от структур  $\text{AM}(\text{SO}_4)\text{F}$ , которые были описаны как с переходными, так и с иными металлами  $M^{2+}$  (Barpanda *et al.*, 2011; Melot *et al.*, 2011; Reynaud *et al.*, 2012; Tripathi *et al.*, 2013; Lander *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Ge *et al.*, 2018). Примечательно, что во всех данных структурах катион  $M^{2+}$  принимает смешанную оксофторидную октаэдрическую координацию. Кроме того, эти структуры были описаны для небольших одновалентных катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ). Кристаллохимических данных об аналогичных соединениях с более крупными катионами ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ ) на сегодняшний день не известно. Таким образом, семейство  $A^+M^{2+}(\text{SO}_4)\text{X}^-$  представляет собой пример морфотропии — довольно распространенного явления для безводных сульфатов, которое также имеет место для составов  $A^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  и  $A^+_2M^{2+}_2(\text{SO}_4)_3$  (рассмотренных в работах Siidra *et al.*, 2021b, 2022, и отчасти — далее в данной работе). Среди фторид-сульфатов главным фактором, определяющим структурную организацию, вероятно, является размер щелочного катиона.

### 3.2. Кристаллическая структура $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$

Несмотря на описанную в предыдущем разделе гибкость структурного типа белоусовита, в случае с заменой щелочного катиона на натрий не происходит образования структурного аналога данного минерала. Вместо него образуется соединение  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$ , структура которого относится к новому структурному типу. Данное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, в пространственной группе *Imma*, с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.4833(10)$ ,  $b = 9.5543(10)$ ,  $c = 10.2423(10)$  Å,  $V = 1025.87(18)$  Å<sup>3</sup>. Структура  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  содержит по одной симметрично независимой позиции атомов Zn, S и Cl и три позиции Na и O. Атом цинка имеет тетраэдрическую координацию, образованную двумя атомами Cl (с расстояниями 2.2437(9) Å) и двумя

атомами O1 (с расстояниями 1.980(2) Å), принадлежащими группам (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> (Рис. 22a). Расстояние S–O1 (до «мостикового» атома кислорода) имеет большую длину (1.501(2) Å), чем терминальные связи S–O2 (1.4718(17) Å) и S–O3 (1.465(2) Å). Последние более близки к среднему значению длины связи для сульфатов (1.473 Å, Hawthorne *et al.*, 2000).

Кристаллическую структуру Na<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> можно рассматривать как состоящую из молекулярных анионов [ZnCl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> (Рис. 22a), расположенных в плоскости *ab* (Рис. 22b). В пространстве между данными анионами расположена «сеть» из трех симметрично независимых позиций атомов натрия (Рис. 22c). Данная «сеть» состоит из слоев, параллельных плоскости *ab* и образованных атомами Na1 и Na2, чередующимися вдоль направления *c* с позициями Na3. Атомы Na1 и Na3 координируются четырьмя атомами кислорода с расстояниями Na–O от 2.3393(16) до 2.4828(19) Å, и двумя атомами хлора с длинами связей 2.7185(3) и 3.3261(9) Å для Na1–Cl и Na3–Cl, соответственно, с образованием октаэдров *транс*-NaO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Атом Na2 имеет октаэдрическую координацию, включающую только атомы кислорода. Расстояние ⟨Na2–O⟩ для данного октаэдра равно 2.466 Å.



**Рис. 22.** Островные анионы [ZnCl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> в кристаллической структуре Na<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (a); их взаимное расположение вдоль *ab* (b); катионная подрешетка (c) и общая проекция структуры Na<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (d); эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; все межатомные расстояния приведены в Å

Тетраэдры  $ZnO_2X_2$  (где  $X$  — атом галогена), пример которых имеет место в данной кристаллической структуре, являются относительно редкими и были ранее описаны в ряде природных и синтетических селенит-галогенидов и теллуриг-галогенидов цинка (Semenova *et al.*, 1992; Johnson, Törnroos 2003*a,b*, 2007; Zhang, Johnson, 2008). Во данных соединениях, кроме  $CuZn(TeO_3)Cl_2$  (Johnson, Törnroos, 2003*b*), цинк присутствует в нескольких различных координациях, а не только в виде тетраэдров  $ZnO_2X_2$ . К сожалению, попытки синтеза кристаллов как  $CuZn(TeO_3)Br_2$  в работе Johnson, Törnroos (2003*b*), так и  $Na_4Zn(SO_4)_2Br_2$  в нашем случае, не увенчались успехом.

Таким образом, соединение  $Na_4Zn(SO_4)_2Cl_2$  является единственным известным на сегодняшний день безводным галогенид-сульфатом цинка и щелочного металла (не входящим в семейство белоусовита) и демонстрирует совершенно отличные от белоусовита состав и кристаллическую структуру. Замена катионов  $Na^+$  или анионов  $Cl^-$  их более крупными аналогами приводила наши исследования вновь в рамки семейства белоусовита. Заметим, что, учитывая обилие натрия в fumarольных минеральных ассоциациях, представляется интересным, удастся ли однажды обнаружить данное соединение в качестве минерала.

### 3.3. Саранчинаитовый морфотропный ряд $A^+_2Cu(SO_4)_2$ ( $A^+ = Na, K, Rb, Cs$ ) — кристаллохимическое исследование новых представителей

Минералы и синтетические соединения, обладающие каркасной структурной архитектурой и имеющие общую формулу  $A^+_2Cu(SO_4)_2$ , также, как и в случае с описанными выше синтетическими аналогами белоусовита, представляют собой яркий пример морфотропной серии. Однако, в данном случае имеют место несколько морфотропных переходов. При замене щелочных катионов, находящихся в пустотах каркаса  $[Cu(SO_4)_2]^{2-}$ , образуются соединения различных структурных типов, объединенные общей, указанной выше стехиометрией. На сегодняшний день в рамках данных систем установлено 5 структурных типов. Как было описано во ввводной части данной главы, впервые стехиометрия  $A^+_2Cu(SO_4)_2$  была установлена при описании саранчинаита  $Na_2Cu(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018*a*) — сульфатного минерала, открытого в ассоциациях fumarол шлакового конуса Набоко (вулк. Толбачик), и его синтетического аналога (Kovrugin *et al.*, 2019). Саранчинаит обладает каркасной кристаллической структурой с уникальной топологией (далее введем ее обозначение как  $\alpha$ -тип), на сегодняшний день не известной в других безводных сульфатах меди и щелочных металлов. Заметим, что в саранчинаите присутствует лишь незначительная примесь калия в одной из позиций (Siidra *et al.*, 2018*a*). Соединение  $K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$ , описанное далее в настоящей работе, характеризуется



значительным содержанием калия и кристаллизуется в совершенно ином структурном типе ( $\beta$ -тип). Впервые описанные в данной работе соединения  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ , а также известный ранее их калиевый аналог  $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020) образуют семейство структур третьего типа —  $\gamma$ . Новое соединение  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (обе позиции щелочных металлов в котором заняты атомами рубидия) принадлежит к структурному типу  $\delta$ . Серию структур саранчинаитового морфотропного ряда завершает соединение  $\epsilon$ -типа  $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$  — полностью цезиевый аналог, описанный в работе Siidra *et al.* (2022). Обобщение кристаллографических данных для перечисленных выше соединений приведено в таблице 12.

**Таблица 12.** Параметры кристаллических структур природных и синтетических соединений саранчинаитового морфотропного ряда

Стр. тип Пр. гр.	Минерал/Синт. аналог Формула	$a$ (Å)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $R_1$	Ссылка
$\alpha$ -тип $P2_1$	Саранчинаит $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	9.0109(5)	15.6355(8) 107.079(2)	10.1507(5)	1367.06(12) 0.030	Siidra <i>et al.</i> , 2018a
	$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	8.9711(3)	15.5482(5) 107.155(1)	10.1421(3)	1351.73(7) 0.020	Kovrugin <i>et al.</i> , 2019
$\beta$ -тип $P2_1/c$	$\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$	12.5085(9)	9.3166(7) 107.775(2)	12.7894(10)	1419.28(19) 0.030	Данная работа
$\gamma$ -тип $C2/c$	$\text{KNa}[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	15.9721(10)	9.4576(6) 93.6350(10)	9.0679(6)	1367.02(15) 0.029	Даная работа
	$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2]$	16.0433(11)	9.7819(7) 93.2680(10)	9.2341(7)	1446.79(18) 0.017	Zhou <i>et al.</i> , 2020
	$\text{RbNa}[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	16.034(3)	9.560(2) 92.792(6)	9.170(2)	1403.9(5) 0.030	Данная работа
	$\text{RbK}[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	16.1865(14)	10.0026(9) 92.149(2)	9.3923(8)	1519.6(2) 0.025	Данная работа
$\delta$ -тип $Pna2_1$	$\text{Rb}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	9.2521(4)	10.9671(5)	8.9612(4)	909.28(7) 0.019	Данная работа
$\epsilon$ -тип $P2_1/n$	$\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	9.685(3)	7.920(3) 91.416(8)	12.141(4)	931.0(5) 0.044	Siidra <i>et al.</i> , 2022

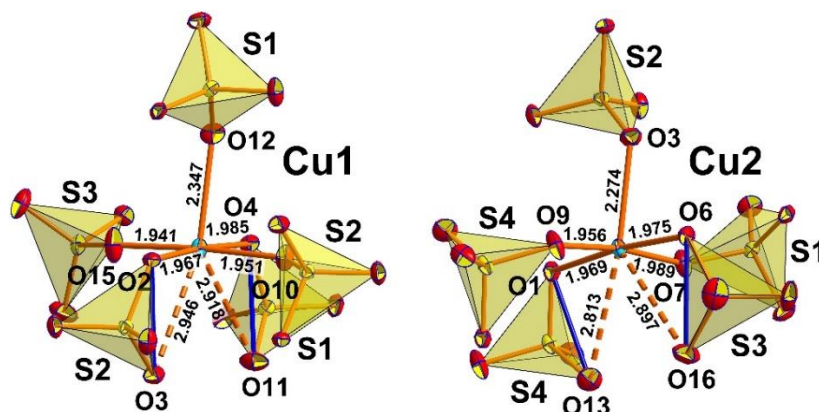
Как видно из таблицы 12, полностью натриевые соединения относятся только к одному структурному типу. Попытки получить исключительно натриевые аналоги со структурами, относящимися к остальным структурным типам, оказались безуспешными. В то же время, к примеру, структура эвхлорина, уточнение которой описано в разделе 2.1. настоящей работы, представляется более гибкой для вхождения атомов натрия. Однако, структурный тип эвхлорина  $A^+_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  ( $A^+_2 = \text{Na}_2, \text{NaK}$  и  $\text{K}_2$ ), представленный как в минералах (Starova *et al.*, 1991; Siidra *et al.*, 2017, 2019c), так и в синтетических аналогах (Nekrasova *et al.*, 2020) имеет слоистый характер. Таким образом, можно предположить, что

размерность медь-сульфатных комплексов может быть решающим фактором для включения  $\text{Na}^+$  (при сохранении структурного типа). Соединения с каркасным строением, такие как саранчинаит  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.* 2018a), могут демонстрировать различные структурные архитектуры в зависимости от размера щелочного металла, в то время как, например, эвхлорин гораздо легче включает атомы щелочных металлов с существенно различающимися ионными радиусами.

В настоящем разделе приведены результаты кристаллохимического исследования новых представителей семейства безводных сульфатов, обладающих каркасными структурами (Borisov *et al.*, 2021; Siidra *et al.*, 2021b; Siidra *et al.*, 2021c). Методики синтеза, а также детали рентгеноструктурного анализа всех соединений приведены в приложении 3.

### 3.3.1. Кристаллическая структура $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ( $\beta$ -тип)

Кристаллическая структура нового каркасного сульфата со смешанно-заселенной позицией щелочных металлов  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  (Siidra *et al.*, 2021b) относится к моноклинной сингонии, имеет пространственную группу  $P2_1/c$  и параметры элементарной ячейки  $a = 12.5085(9)$ ,  $b = 9.3166(7)$ ,  $c = 12.7894(10)$  Å,  $\beta = 107.775(2)^\circ$ ,  $V = 1419.28(19)$  Å<sup>3</sup>. Данная структура содержит две симметрично независимые позиции Cu со схожим координационным окружением (Рис. 23).



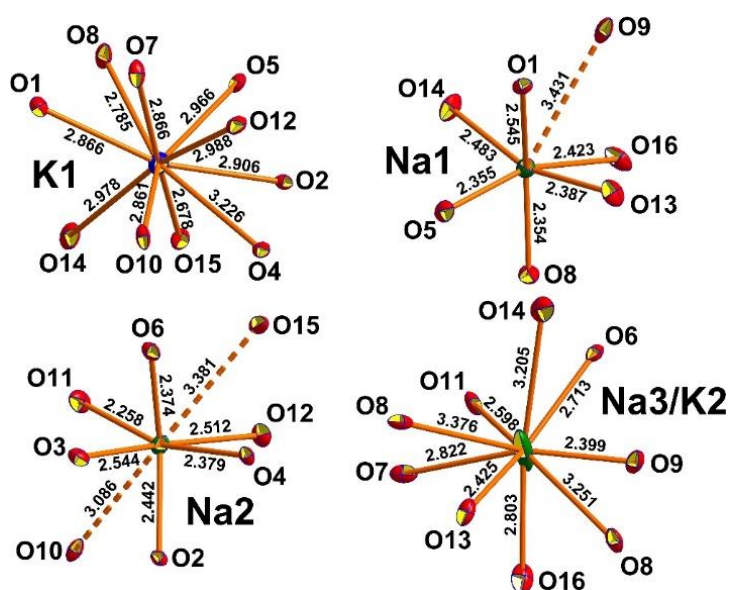
**Рис. 23.** Координация катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллической структуре  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; общие грани O–O, поделенные между тетраэдрами  $\text{SO}_4$  и полиэдрами  $\text{CuO}_7$  обозначены синими линиями; все межатомные расстояния приведены в Å

Координация атомов Cu1 и Cu2 включает четыре короткие экваториальные связи Cu–O<sub>eq</sub>, что приводит к образованию квадратов  $\text{CuO}_4$ , которые дополняются пятой, более длинной связью Cu–O<sub>ap</sub> (2.28–2.35 Å). В результате образуются искаженные тетрагональные пирамиды  $\text{CuO}_5$ . При рассмотрении координации данных атомов можно также выделить две существенно более длинные связи Cu–O<sub>add</sub> (O<sub>add</sub> = дополнительная), которые вносят слабый вклад в сумму валентных усилий. Учитывая данные связи,

координационные полиэдры  $\text{Cu}^{2+}$  можно рассматривать как октаэдры с одной расщепленной вершиной. Подобное координационное окружение было описано ранее в некоторых других сульфатах меди (в частности, в минералах): саранчинаите  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a; Kovrugin *et al.*, 2019), петровите  $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_2(\text{SO}_4)_8$  (Filatov *et al.*, 2020) и вульфите  $\text{K}_3\text{NaCu}_4(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$  (Pekov *et al.*, 2014b). Исходя из этого, координация  $\text{CuO}_7$ , относящаяся к типу  $[4+1+(2)]$ , не является редкостью среди сульфатов меди и щелочных металлов, однако, относительно редка для других оксосолей данного металла.

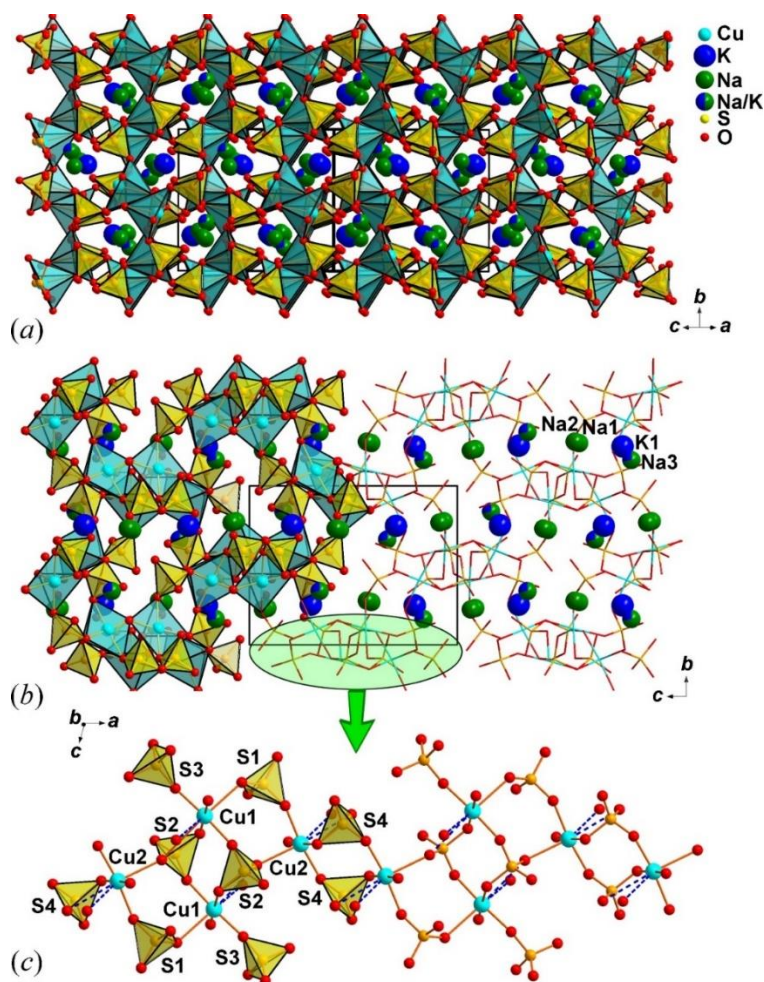
Четыре симметрично независимые позиции  $\text{S}^{6+}$  образуют слабо искажённые тетраэдры  $\text{SO}_4$ . Средние длины связей находятся в узком диапазоне 1.472–1.476 Å, что прекрасно согласуется со среднестатистическим расстоянием  $\langle \text{S}-\text{O} \rangle$  для сульфатных минералов (Hawthorne *et al.*, 2000).

В кристаллической структуре  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  содержится четыре симметрично независимых позиции щелочных металлов — калия и натрия (Рис. 24). По результатам уточнения структуры было установлено, что позиция  $\text{Na}_3$  имеет смешанную заселенность, с соотношением  $\text{Na}/\text{K}$  0.718(11)/0.282(11). Для позиций  $\text{K1}$  и  $\text{Na}_3$  рассматривались все связи  $\text{A}-\text{O}$  до 3.55 Å, для  $\text{Na1}$  и  $\text{Na}_2$  — до 3.05 Å. Исходя из данных пределов, координационные числа для  $\text{K1}$  и  $\text{Na}_3$  равны 10 и 9, соответственно. Координационное окружение  $\text{K1}$  является типичным для катионов калия (Waroquiers *et al.*, 2017), в то время как координация  $\text{Na}_3$  может быть описана как промежуточная из-за смешанной заселенности  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Результаты расчета валентных усилий для атома  $\text{K1}$  дали результат чуть выше номинального валентного усилия, равного единице, что указывает на сильную химическую связь и, следовательно, локализацию.



**Рис. 24.** Координация щелочных катионов в кристаллической структуре  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ; все межатомные расстояния приведены в Å; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %

Полиэдры  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллической структуре  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ , объединяясь с группами  $\text{SO}_4^{2-}$ , образуют высокопористый открытый каркас, полости в котором имеют различный размер (Рис. 25а,б). Полиэдры  $\text{CuO}_7$  и  $\text{SO}_4$  соединяются как по вершинам, так и по ребрам, образуя широкие ленты  $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]_n$ , изображенные на Рис. 25с. Они соединяются друг с другом через общие атомы кислорода, образуя трехмерный каркас. Четыре «гостевых» внутрикаркасных позиции заняты (в зависимости от заселенности) только  $\text{K}^+$ , смесью  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  и только  $\text{Na}^+$ , что хорошо согласуется с размером полостей. Такое полное и/или частичное упорядочение «гостевых» атомов было ранее описано и в других сложных каркасных структурах, к примеру, в клатратах (Schäfer, Bobev, 2013). Упорядочение между  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  по двум катионным позициям встречено также и в других безводных сульфатах щелочных металлов – в структуре  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , описанной в средующем разделе данной работы, а также в синтетическом аналоге эвхлорина  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$  (Nekrasova *et al.*, 2020).



**Рис. 25.** Общая проекция кристаллической структуры  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  (a); каркас  $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$  может быть разделен на ленты (обозначены зеленым эллипсом), образованные полиэдрами  $\text{CuO}_7$  и тетраэдрами  $\text{SO}_4$  (b); ленты соединяются друг с другом через общие атомы кислорода; четыре «гостевых» щелочных позиции (c) заняты исключительно  $\text{K}^+$ , смесью  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  или исключительно  $\text{Na}^+$

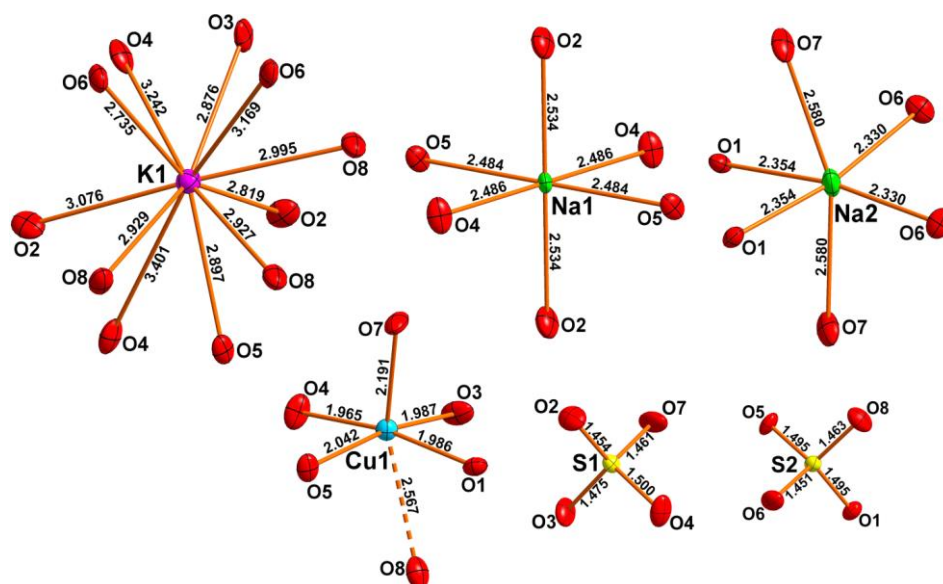
### 3.3.2. Кристаллические структуры $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\gamma$ -тип)

#### $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$

Первым из установленных в рамках настоящей работы соединений структурного типа  $\gamma$  с саранчинаитовой стехиометрией стал безводный сульфат  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  (Borisov *et al.*, 2021). Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $C2/c$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 15.9721(10)$ ,  $b = 9.4576(6)$ ,  $c = 9.0679(6)$  Å,  $\beta = 93.6350(10)^\circ$ ,  $V = 1367.02(15)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  содержит один симметрично независимый атом Cu, два атома S, один атом K и два атома Na (Рис. 26). Атомы меди, серы и калия находятся в общих позициях, а Na1 и Na2 – в частных (символы Вайкоффа и симметрия позиций  $4c \bar{1}$  и  $4e 2$ , соответственно). Атомы S образуют относительно правильные тетраэдры  $\text{SO}_4$  как по длине связи S–O, так и по углам O–S–O. Сульфатные тетраэдры можно рассматривать как наиболее «жесткие» структурные фрагменты.

Четыре связи Cu–O с расстояниями около 2 Å образуют координацию меди близкую к квадратной. Связь с пятым (апикальным) атомом кислорода (O7) длиннее (около 2.2 Å), и она направлена почти перпендикулярно плоскости квадрата. Ввиду этого, в первом приближении, координацию меди можно отнести к типу (4+1). Однако на противоположной стороне экваториальной плоскости есть еще один атом кислорода — O8. Он находится на значительно большем расстоянии от Cu, чем O7 (Рис. 26), но все же вносит слабый вклад в сумму валентных усилий. Кроме того, угол O7–Cu1–O8 далек от значения в  $180^\circ$ , который характерен для идеального октаэдра типа (4+1+1). Изгиб направлен к атому O1, так, что угол O8–Cu1–O1 уменьшается от идеальных  $90^\circ$  до  $61.46(9)^\circ$ . Заметим, что атомы O1 и O8 принадлежат одному ребру тетраэдра  $\text{SO}_4$  (Рис. 26).

Уточнение кристаллической структуры показало полную заселенность  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в двух симметрично независимых позициях. Атом калия образует полиэдр  $\text{KO}_{11}$  с расстоянием  $\langle \text{K–O} \rangle = 3.01$  Å, а оба атома Na имеют октаэдрическую координацию с разной степенью искажения. Средние расстояния Na–O составляют 2.501 Å и 2.421 Å для Na1 и Na2. Суммы валентных усилий для K1, Na1 и Na2 составляют соответственно 1.09, 0.88 и 1.10 *в.е.* Значение 0.88 указывает на то, что атом Na1 связан довольно слабо, что позволяет предположить его делокализацию и, возможно, участие этого атома в процессах миграции ионов (см. главу 4).

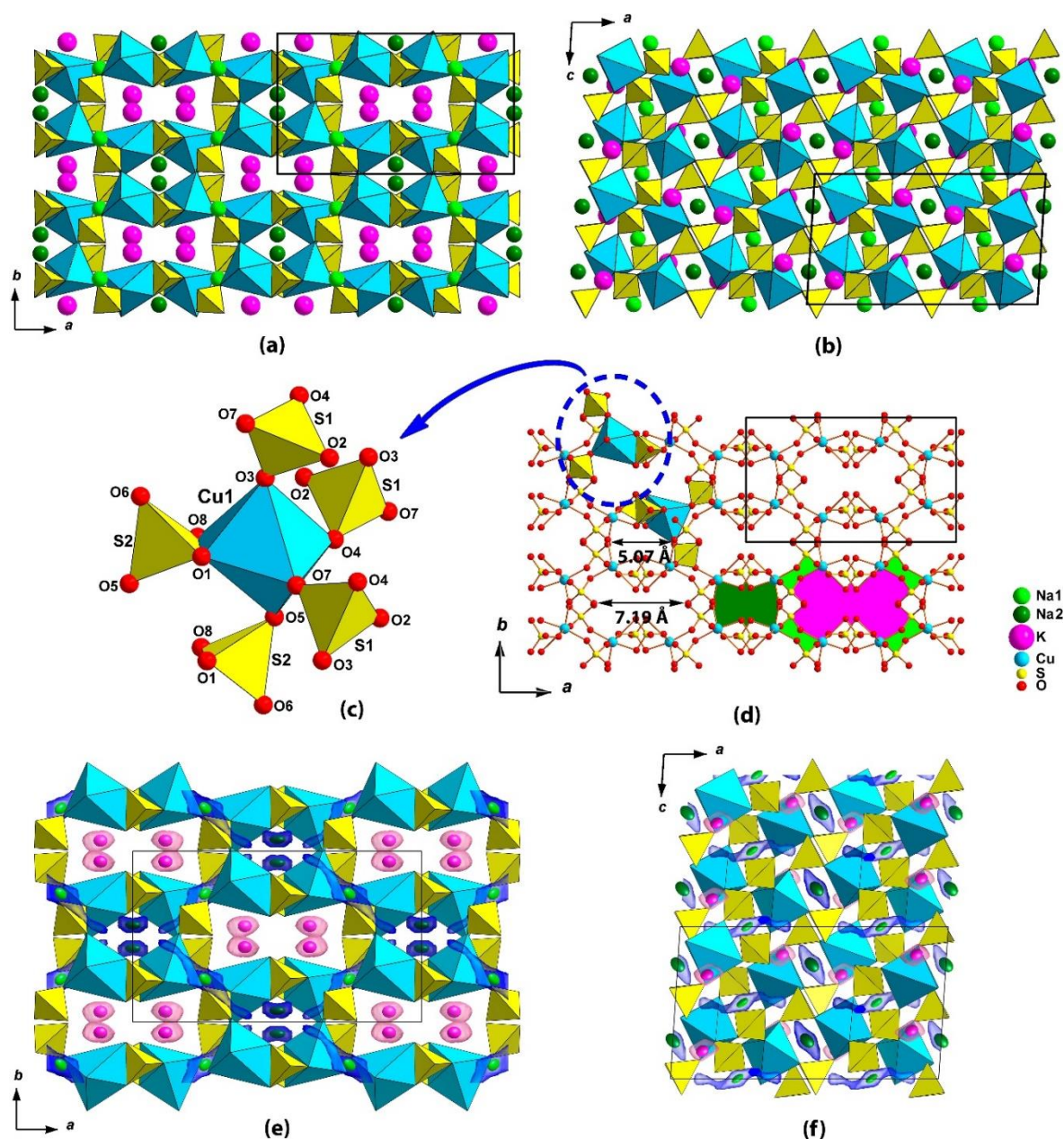


**Рис. 26.** Координация катионов в кристаллической структуре  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ; условные обозначения:  $\text{K}^+$  = розовый;  $\text{Na}^+$  = зеленый,  $\text{Cu}^{2+}$  = светло-голубой;  $\text{S}^{6+}$  = желтый;  $\text{O}^{2-}$  = красный; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; все межатомные расстояния приведены в Å

Каждый из тетраэдров  $\text{SO}_4$  в структуре  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  делит по одному атому кислорода ( $\text{O}_2$  или  $\text{O}_6$ ) с полиэдрами  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ , а остальные три включены в координационное окружение меди. Полиэдр  $\text{Cu}$  имеет общие вершины с пятью тетраэдрами  $\text{SO}_4$  (с двумя  $\text{S}_2\text{O}_4$  и тремя  $\text{S}_1\text{O}_4$ ), что согласуется с конфигурацией (4+1), рассмотренной выше. Как было описано ранее, апикальные атомы  $\text{O}_8$  и  $\text{O}_1$ , лежащие в экваториальной плоскости, принадлежат одному и тому же сульфатному тетраэдру  $\text{S}_2\text{O}_4$  и образуют одно из его ребер. Данная конфигурация не является обычным типом октаэдрической координации (4+1+1) и может быть обозначена как [(4+1)+1].

Как правило, реберные сочленения между полиэдрами  $\text{CuO}_6$  и тетраэдрами  $\text{SO}_4$  довольно редки (Hawthorne *et al.*, 2000), вероятно, из-за препятствующего этому взаимного отталкивания катионов (что соответствует третьему правилу Л. Полинга). Для  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  расстояние  $\text{Cu}1\text{--S}2$  вдоль  $\text{S}2\text{--O}8\text{--Cu}1$  составляет всего 2.81 Å. Пример обобществления ребер между октаэдрами  $\text{CuO}_6$  и тетраэдрами  $\text{SO}_4$  также был описан в кристаллической структуре хлоротионита  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$  (Giacovazzo *et al.*, 1976) с еще более коротким расстоянием  $\text{Cu--S}$ , равным 2.59 Å.

Объединяясь с тетраэдрами  $\text{SO}_4$  полиэдры  $\text{CuO}_6$  образуют пористый каркас  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]_2$ , показанный в проекции на Рис. 27a,b. Данный каркас содержит два типа каналов, идущих вдоль оси  $c$  (Рис. 27a,d). Более крупные каналы заняты ионами  $\text{K}^+$ , в то время как меньшие заполнены  $\text{Na}^+$  (а именно —  $\text{Na}_2$ ). Катионы  $\text{Na}^+$  в позициях  $\text{Na}1$  располагаются в центрах инверсии в меньших полостях, как показано на Рис. 27d.



**Рис. 27.** Проекция кристаллической структуры  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  вдоль осей  $c$  (a) и  $b$  (b); каркас  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  образован октаэдрами  $\text{CuO}_6$  и тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , объединенным по вершинам и ребрам (c); большие каналы в каркасе  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  (обозначены розовым) заселены атомами K, в то время как меньшие (обозначены зеленым) заселены атомами Na (d); несвязанные изоповерхности, рассчитанные методом BVEL (синие для  $\text{Na}^+$  и розовые для  $\text{K}^+$ ) нанесены согласно значениям в 1.6 eV вдоль осей  $c$  (e) и  $b$  (f); эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 90 %

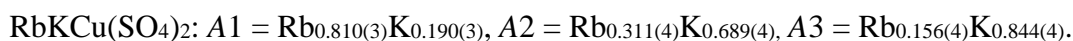
#### $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$

Данные соединения (Siidra *et al.*, 2021c) являются изоструктурными описанному выше  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и имеют параметры элементарной ячейки:  $a = 16.034(3)$ ,  $b = 9.560(2)$ ,  $c = 9.170(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.792(6)^\circ$ ,  $V = 1403.9(5) \text{ \AA}^3$  для  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $a = 16.1865(14)$ ,  $b = 10.0026(9)$ ,  $c = 9.3923(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.149(2)^\circ$ ,  $V = 1519.6(2) \text{ \AA}^3$  для  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ . Исходя из приведенных параметров видно значительное увеличение элементарной ячейки на 7.62 %,

которым сопровождается замена Na на K. Обе структуры содержат по одной симметрично независимой позиции Cu, две позиции S и три позиции A ( $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ ), обозначенные ниже как A1–A3 (Рис. 28).

В окружение катиона  $\text{Cu}^{2+}$  входят четыре короткие связи  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{eq}}$  с расстояниями около 2 Å и образованием слабо искаженной координации в виде плоского квадрата. Длина пятой связи  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ap}}$  существенно выше — 2.236(2) Å в  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и 2.547(3) Å в  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ . Подобное влияние размера щелочного катиона на координацию  $\text{Cu}^{2+}$  было описано ранее в слоистых селенит-галогенидах меди (Charkin *et al.*, 2019). Тетрагональные пирамиды  $\text{CuO}_5$  дополняются шестой относительно слабой связью, с межатомным расстоянием в 2.604(2) Å и 2.713(3) Å для  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ , соответственно. Таким образом, координационный полиэдр  $\text{Cu}^{2+}$  в рассматриваемых структурах может быть отнесен к типу (4+1+1).

В отличие от  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , степень упорядочения катионов в структурах данных соединений чуть ниже. Лишь позиция A1 в  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  полностью заселена  $\text{Rb}^+$ , в то время как другие позиции щелочных металлов имеют смешанные заселенности:



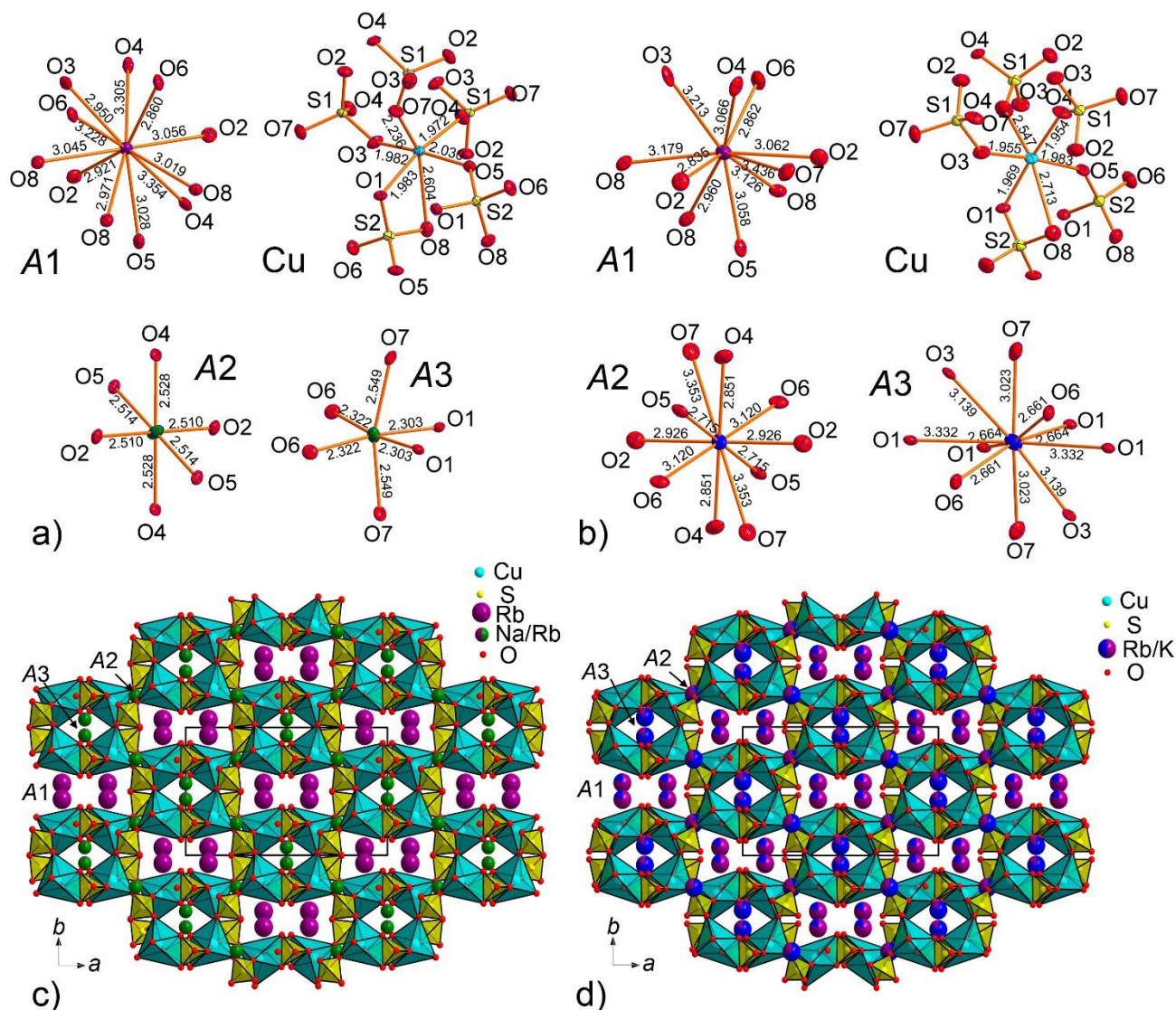
Позиции A2 и A3 в структуре  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  содержат незначительное количество примеси  $\text{Rb}^+$ . Координационное окружение данных атомов типично для катионов  $\text{Na}^+$  (оно представлено искаженными октаэдрами, Рис. 28a), в то время как позиция A1 имеет характерное для  $\text{Rb}^+$  КЧ = 11. В структуре  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  позиции A2 и A3 имеют высокие координационные числа (КЧ = 10), что определяется большим радиусом катиона  $\text{K}^+$  (Рис. 28b). В данном случае разупорядочение катионов имеет более выраженный характер, что согласуется с меньшими относительными размерами катионов.

Сульфатные группы в данных структурах имеют геометрию, близкую к правильному тетраэдру. Как и в предыдущем случае, несмотря на взаимное отталкивание между  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{S}^{6+}$ , сульфатные тетраэдры связаны по общим ребрам с октаэдрами  $\text{CuO}_6$  ( $\text{Cu}-\text{S}2 = 2.8315(8)$  Å и 2.8756(11) Å для  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ , соответственно) (Рис. 28).

Как было отмечено выше, соединения  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  формально изоструктурны описанному ранее в настоящей работе  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , а также полностью калиевому аналогу —  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020). Однако, прослеживается ряд различий в координации катионов. Тетраэдры  $\text{SO}_4$  и полиэдры  $\text{CuO}_6$  образуют пористый каркас  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  с двумя типами каналов, параллельных оси *c*. Большие каналы заняты предпочтительно крупными катионами  $\text{Rb}^+$  (позиции A1), тогда как меньшие заполнены в основном катионами  $\text{Na}^+$  (в  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ) или  $\text{K}^+$  (в  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ ). Также, стоит обратить



внимание на полное упорядочение катионов щелочных металлов в  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , которое несколько «размыто» в его рубидиевых аналогах.

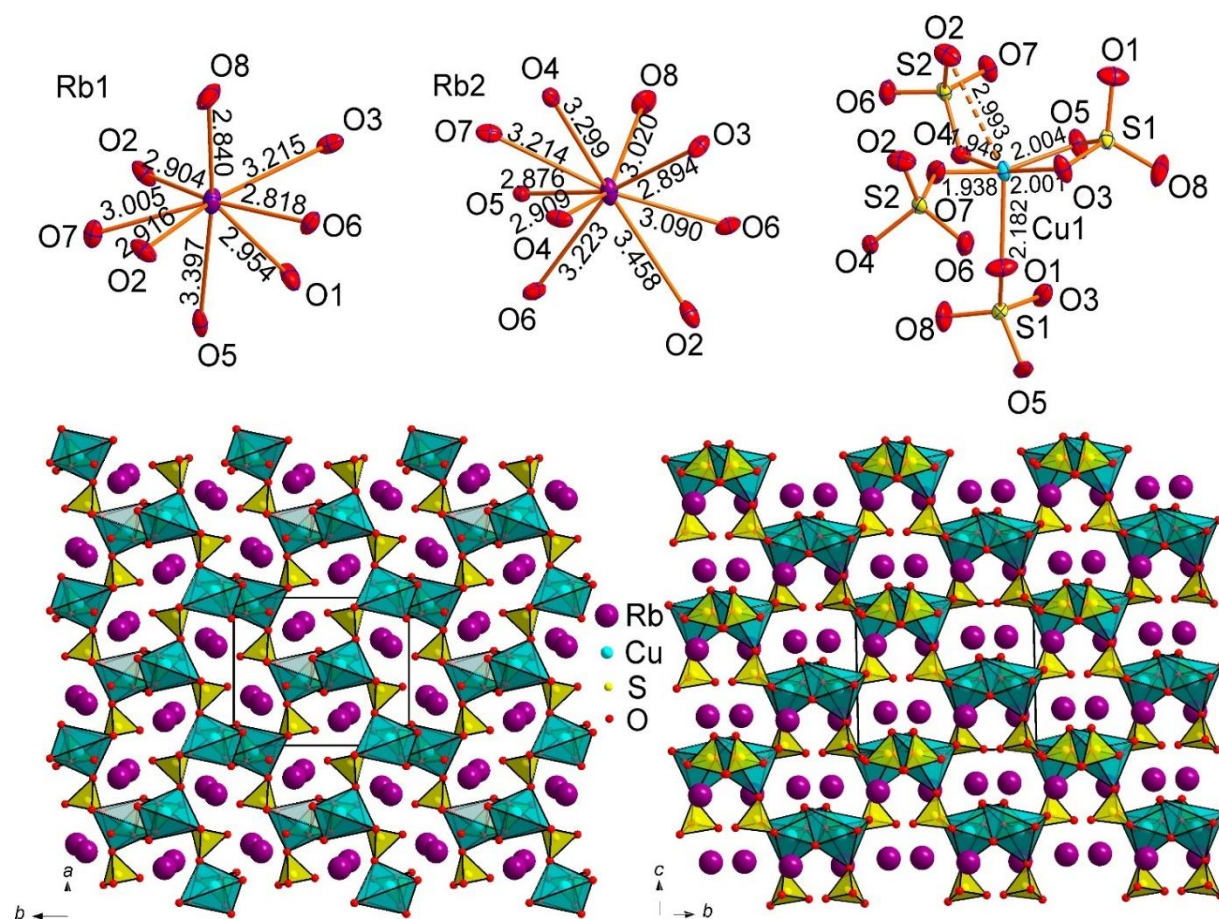


**Рис. 28.** Координационное окружение катионов  $A^+$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{S}^{6+}$  в кристаллических структурах  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  (a) и  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  (b); общие проекции кристаллических структур  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  (c) и  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  (d) вдоль осей  $c$ ; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; все межатомные расстояния приведены в Å

### 3.3.3. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\delta$ -тип)

Безводный сульфат рубидия и меди  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2021c), отнесенный к типу  $\delta$ , обладает кристаллической структурой, отличной от описанных выше смешанных Rb-Na и Rb-K соединений. Исходя из анализа дифракционных данных для соединения  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  была определена пространственная группа  $Pna2_1$ . Параметр  $|E^2-1|$  (Marsh, 1995) для данной структуры равен 0.668, что указывает на высокую вероятность нецентросимметричности. Данное предположение было подтверждено последующим решением и уточнением структуры  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ .

Кристаллическая структура  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  соединения содержит одну симметрично независимую позицию  $\text{Cu}^{2+}$ , две —  $\text{Rb}^+$  и две —  $\text{S}^{6+}$ . Атом  $\text{Cu}1$  имеет четыре прочные связи  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{eq}} (\leq 2 \text{ \AA})$ , с образованием квадратной координации  $\text{CuO}_4$ , которая дополняется пятой, более длинной связью  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ap}}$  длиной  $2.182 \text{ \AA}$ , образуя искаженную тетрагональную пирамиду  $\text{CuO}_5$  (Рис. 29). Шестая связь с большим межатомным расстоянием в  $2.994(4) \text{ \AA}$ , дополняет координацию меди до октаэдра  $\text{CuO}_6$ , относящегося к типу  $(4+1+1)$  и сильно искаженного ввиду эффекта Яна-Теллера.



**Рис. 29.** Координационное окружение катионов  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{S}^{6+}$  (вверху) в кристаллической структуре  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ; общая проекция кристаллической структуры  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  вдоль осей *c* и *a*, соответственно (внизу); эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; все межатомные расстояния приведены в  $\text{ \AA}$

Атомы  $\text{Rb}$  в данной структуре имеют координационные числа 8 (для  $\text{Rb}1$ ) и 9 (для  $\text{Rb}2$ ), и окружены соответствующим числом атомов кислорода с образованием геометрически неправильных полиэдров. Средняя длина связи  $\text{S}-\text{O}$  в сульфатных тетраэдрах равна  $1.47 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется со среднестатистическим значением в  $1.473 \text{ \AA}$  (Hawthorne *et al.*, 2000).

Полиэдры  $\text{CuO}_6$  имеют общие с сульфатными тетраэдрами грани  $\text{O}3-\text{O}5$  и  $\text{O}4-\text{O}5$ , а также вершины  $\text{O}1$  и  $\text{O}7$ , образуя кластеры, изображенные на Рис. 29. Они связаны в

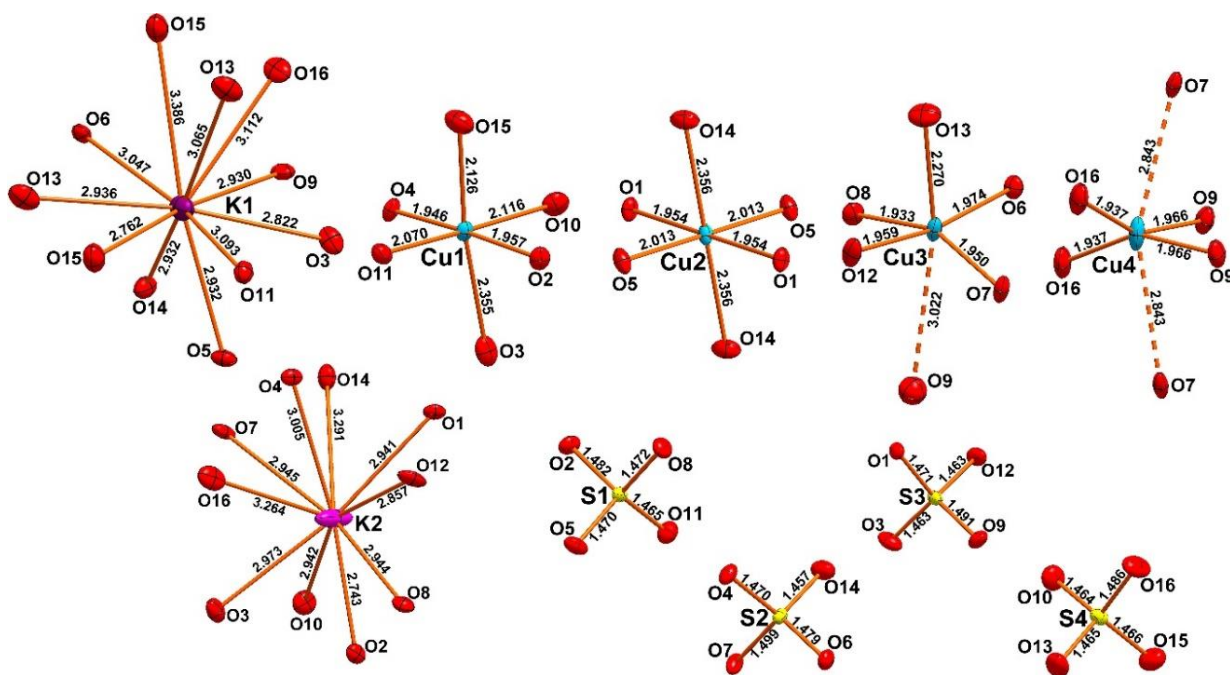
открытый каркас с трехмерной системой каналов, заселенных катионами  $\text{Rb}^+$ . На проекции в плоскости  $bc$  хорошо видна ориентация всех сульфатных групп в одном направлении, вдоль оси  $2_1$ , что подтверждает нецентросимметричность данной структуры. Топология каркаса  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  в структуре  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  имеет уникальный характер, в настоящей работе она описана впервые.

### 3.4. Кристаллические структуры новых соединений — стехиометрических аналогов ительменита $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

В ходе исследования синтетических аналогов сульфатных минералов, описанных в этой главе, было также получено два новых соединения, являющихся стехиометрическими аналогами фумарольного сульфатного минерала ительменита  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018) —  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  и  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ . Оба соединения относятся к новым структурным типам, и имеют каркасные структурные архитектуры — их рассмотрение станет продолжением описания новых безводных сульфатов каркасного строения.

#### 3.4.1. Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$

Безводный сульфат калия и меди  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  (Borisov *et al.*, 2021) кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $C2/c$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 13.6088(5)$ ,  $b = 11.9627(5)$ ,  $c = 17.0791(7)$  Å,  $\beta = 112.450(1)^\circ$ ,  $V = 2569.72(18)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  содержит четыре симметрично независимых атома Cu с различным координационным окружением (Рис. 30). Атомы Cu1 и Cu2 координированы шестью атомами кислорода, с образованием октаэдров  $\text{CuO}_6$ , которые в различной степени искажены ввиду эффекта Яна-Теллера. Расстояния  $\langle\text{Cu}-\text{O}\rangle$  составляют 2.095 и 2.108 Å для октаэдров, центрированных Cu1 и Cu2 соответственно. Значения  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  для данных октаэдров (Brown, Shannon, 1973; Wildner, 1992) составляют 4.21 и 7.07. По этим значениям видно более сильное искажение полиэдра Cu2, чем в случае Cu1, несмотря на более высокую симметрию его позиции. Полиэдр  $\text{Cu1O}_6$  можно рассматривать как промежуточный случай между идеальной координацией типа (4+2), где расстояния до апикальных атомов O примерно равны, и координацией типа (4+1+1), где они существенно различаются. Разница между двумя удлинненными связями Cu1–O составляет около 10 % и, таким образом, близка к 12.5 %, предложенным ранее в качестве границы между октаэдрическими координациями типов (4+2) и (4+1+1) (Burns, Hawthorne, 1995). Заметим, что более короткая из данных связей (Cu1–O15, 2.126(2) Å) не сильно отличается от средней длины связи Cu1–O<sub>eq</sub> (2.022 Å) (O<sub>eq</sub> = атомы кислорода в экваториальной плоскости).



**Рис. 30.** Координация катионов в кристаллической структуре  $K_2Cu_3(SO_4)_4$ ; условные обозначения:  $K^+$  = розовый,  $Cu^{2+}$  = светло-голубой,  $S^{6+}$  = желтый,  $O^{2-}$  = красный; эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %; все межатомные расстояния приведены в Å

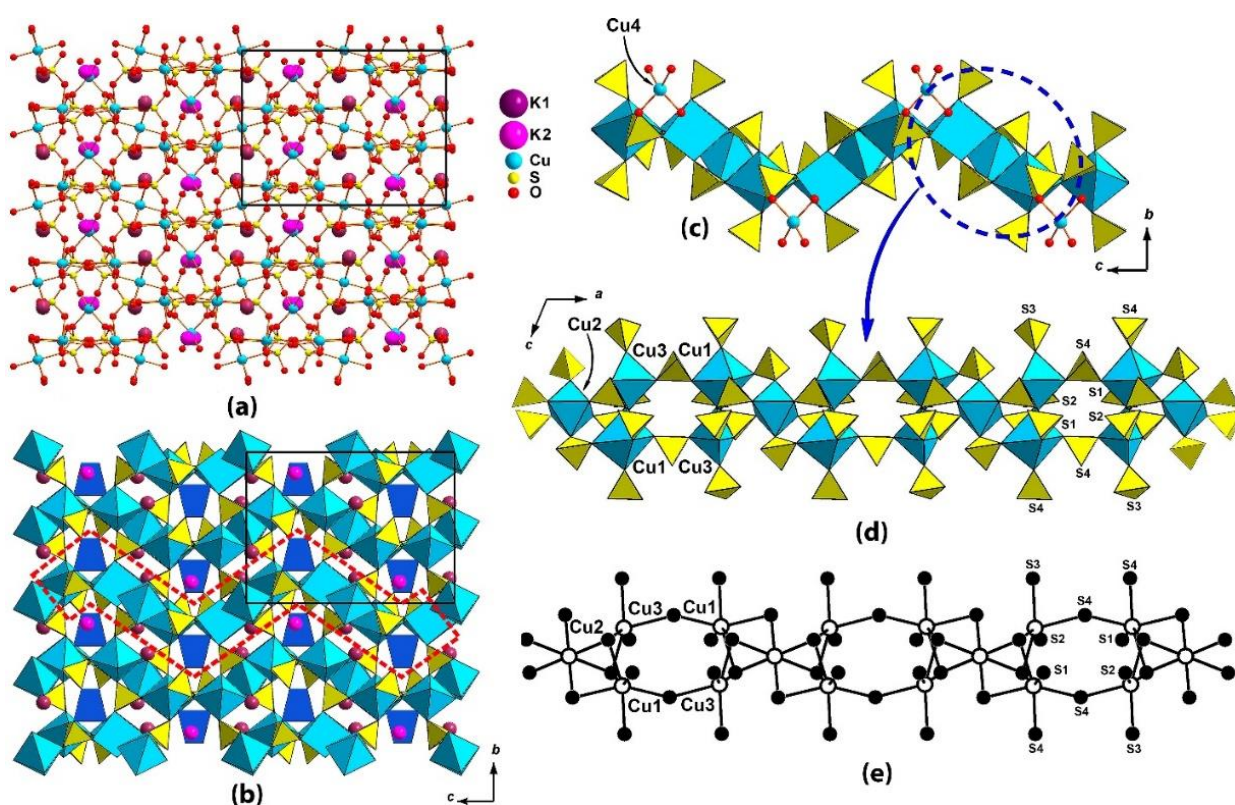
Полиэдр  $Cu_2O_6$  представляет собой искаженный centrosymmetric октаэдр, относящийся к типу (4+2). Атом  $Cu_3$  координирован пятью атомами кислорода, четыре из которых находятся в экваториальной плоскости, а один (O13) занимает апикальную вершину; таким образом, в первом приближении он образует искаженную квадратную пирамиду (4+1)  $CuO_5$  с расстоянием  $\langle Cu_3-O \rangle$  в 2.017 Å. Дополнительный шестой атом кислорода (O9) напротив атома O13 завершает *квази*-(4+1+1) октаэдрическую геометрию, при этом расстояние в 3.022(2) Å от  $Cu_3$  можно расценивать как очень слабую связь. Эта связь на 33 % длиннее, чем удлиненная связь от центрального атома к атому O13 (2.270(2) Å). Атом  $Cu_4$  имеет координацию плоского квадрата с четырьмя экваториальными атомами кислорода (Рис. 30). Квадрат дополняется двумя длинными связями с апикальными атомами кислорода  $Cu-O$  2.843(2) Å, что приводит к сильно искаженному октаэдру  $CuO_{4+2}$ . Этот полиэдр имеет точечную симметрию 2, а экваториальную плоскость можно охарактеризовать как уплощенный дисфеноид.

Четыре позиции атомов  $S^{6+}$  образуют симметричные тетраэдры  $SO_4$ . Средняя длина связи находится в узком диапазоне 1.470–1.476 Å и отлично согласуется со среднестатистическим расстоянием  $\langle S-O \rangle$  (Hawthorne *et al.*, 2000).

Для рассмотрения двух симметрично независимых позиций калия учитывались все связи  $K-O \leq 3.55$  Å. Атом K1 окружен одиннадцатью атомами кислорода, а атом K2 — десятью. Оба координационных окружения являются весьма распространенными для

катионов  $K^+$  (Waroquiers *et al.*, 2017). Суммы валентных усилий для обоих атомов К немного выше номинального значения в 1 *в.е.* (1.08 и 1.01 *в.е.* для К1 и К2, соответственно), что может указывать на сильную химическую связь, и, следовательно, на их «крепкую» локализацию в структуре.

В основе кристаллической структуры  $K_2Cu_3(SO_4)_4$  лежит каркас  $[Cu_3(SO_4)_4]_2$  (Рис. 31*a,b*) с относительно простой топологией. Каждый полиэдр  $CuO_n$  ( $n = 4-6$ ) имеет общие вершины с тетраэдрами  $SO_4$ . В свою очередь, каждый тетраэдр  $SO_4$  имеет три общих атома кислорода с Cu-центрированными полиэдрами и один — с полиэдром К. Каркас можно разделить на зигзагообразные слои, как показано на Рис. 31*b,c*. Сами слои состоят из пористых лент (Рис. 31*d,e*), расположенных вдоль оси *a*. Катионы  $K^+$  находятся в полостях каркаса  $[Cu_3(SO_4)_4]_2$ .

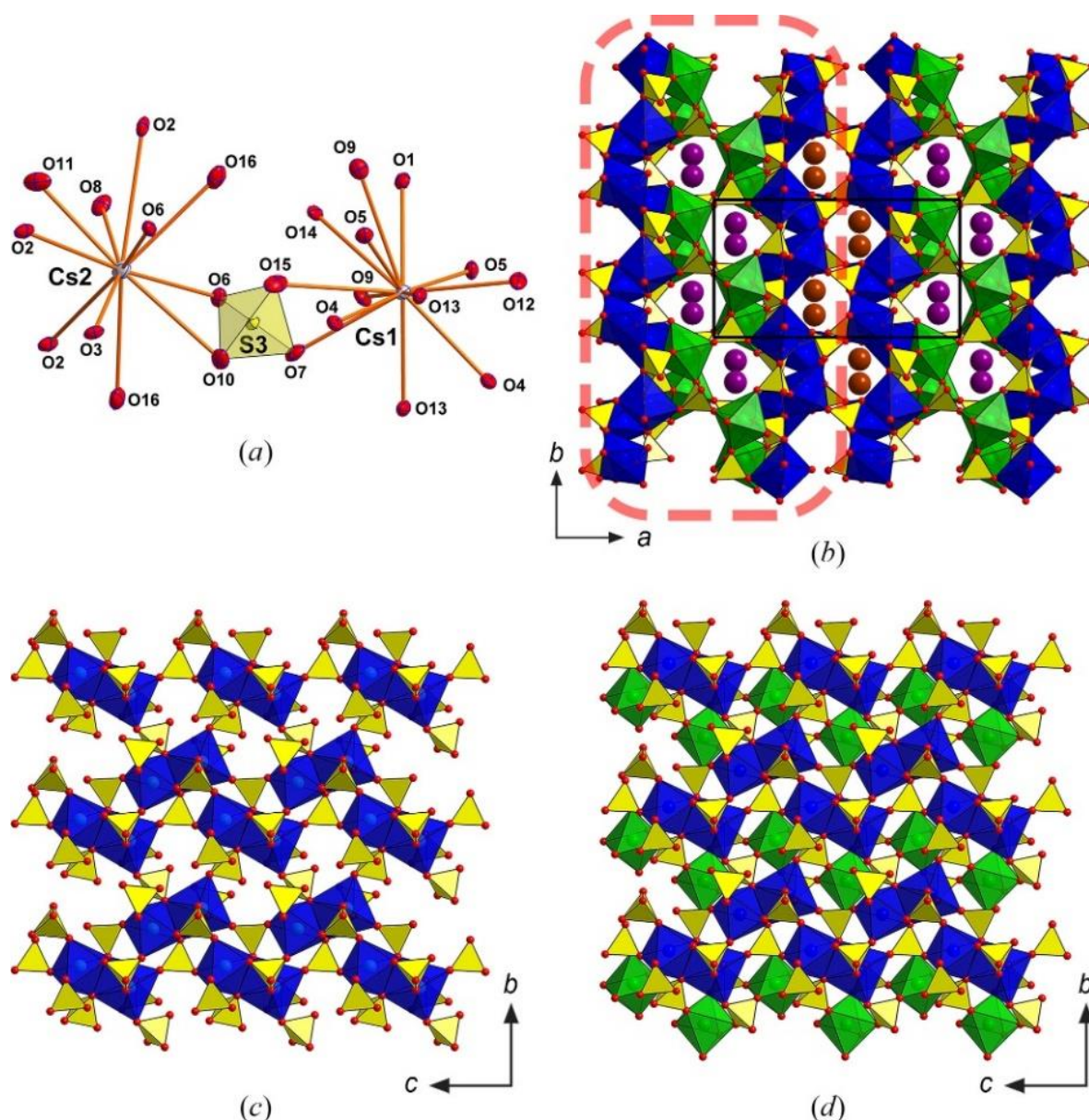


**Рис. 31.** Кристаллическая структура  $K_2Cu_3(SO_4)_4$  вдоль оси *a* в шариковом (*a*) и полиэдрическом (*b*) представлении; условные обозначения: полиэдры  $Cu1O_6$ ,  $Cu2O_6$ ,  $Cu3O_5$  = синие, квадрат  $Cu4O_4$  = тёмно-синий, тетраэдры  $SO_4$  = желтые; каркас  $[Cu_3(SO_4)_4]_2^{2-}$  может быть разделен на зигзагообразные слои, обозначенные красной пунктирной линией (*b,c*); слои состоят из пористых лент (полиэдрическое представление (*d*) и соответствующий реальный граф (*e*))

### 3.4.2. Кристаллическая структура $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$

Кристаллическая структура соединения  $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$  (полученного в качестве побочного продукта при исследовании белоусовитоподобных систем с кадмием (Borisov *et al.*, 2022*b*)) принадлежит к моноклинной сингонии, имеет пространственную группу  $P2_1/c$  и параметры элементарной ячейки  $a = 16.9563(11)$ ,  $b = 9.3921(6)$ ,  $c = 9.3799(7)$  Å,

$\beta = 95.066(2)^\circ$ ,  $V = 1487.96(18) \text{ \AA}^3$ . Данная структура содержит две симметрично независимые позиции Cs, три — Cd и четыре сульфатных тетраэдра (Рис. 32a). Все катионы  $\text{Cd}^{2+}$  имеют октаэдрическую координацию из атомов кислорода, что довольно типично для данного металла (Waroquiers *et al.*, 2017). Средние длины связей в кадмиевых октаэдрах равны 2.320, 2.311 и 2.269  $\text{ \AA}$  для Cd1, Cd2 и Cd3, соответственно. Аналогичные значения для сульфатных тетраэдров лежат в диапазоне от 1.466  $\text{ \AA}$  до 1.473  $\text{ \AA}$ . Атомы Cs1 и Cs2 имеют высокие координационные числа — 11 и 13, соответственно; их полиэдры связаны между собой сульфатным тетраэдром S3O<sub>4</sub> (Рис. 32a).



**Рис. 32.** Координация атомов цезия в кристаллической структуре  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  (a); общая проекция структуры  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  (b); условные обозначения:  $\text{Cd1O}_6$ ,  $\text{Cd2O}_6$  = синий;  $\text{Cd3O}_6$  = зеленый;  $\text{SO}_4$  = желтый; Cs1 = коричневый; Cs2 = фиолетовый; каркас в структуре  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  состоит из блоков (обозначены красной пунктирной линией), которые можно разделить на слои; слои состоят из димеров  $\text{Cd2O}_{10}$  связанных по вершинам с тетраэдрами  $\text{SO}_4$  (c) и октаэдров  $\text{CdO}_6$  (d); эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний атомов указаны с вероятностью 50 %

Кристаллическую структуру  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  можно рассмотреть как каркас, состоящий из блоков  $[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$ , каждый из которых может быть разделен на слои (Рис. 32*b–d*). Данные слои состоят из димеров  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  (включающих реберносвязанные октаэдры  $\text{Cd}_1\text{O}_6$  и  $\text{Cd}_2\text{O}_6$ ), объединенных группами  $\text{S}_1\text{O}_4$  (через атомы  $\text{O}_5$  и  $\text{O}_{12}$ ). Октаэдры  $\text{Cd}_3\text{O}_6$  соединяются с данными слоями через сульфатные тетраэдры  $\text{S}_2\text{O}_4$  и  $\text{S}_3\text{O}_4$ , образуя блоки  $[\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$ . В результате формируется пористый каркас, в полостях которого находятся атомы  $\text{Cs}_1$  и  $\text{Cs}_2$ , чередующиеся вдоль оси  $a$ . Таким образом, кристаллическая структура двойного сульфата  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ , относится к новому структурному типу. Стоит отметить, что несмотря на близкие ионные радиусы  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (Shannon, 1976), данное соединение не является изоструктурным  $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$  (Fang *et al.*, 2022).

## Глава 4. Топологический анализ и оценка миграции ионов в безводных каркасных сульфатах меди

Внимание к сульфатным минералам и неорганическим соединениям с позиций материаловедения обусловлено целым рядом причин. Из них отдельный интерес представляет поиск новых материалов для возможного применения в качестве катодов в перезаряжаемых металл-ионных батареях (Goodenough, Park, 2013; Masquelier, Croguennec, 2013; Sun *et al.*, 2019). В настоящее время наиболее широко используемые полианионные материалы для катодов представлены фосфатами. Однако, сульфаты являются весьма перспективными в качестве альтернативы фосфатам, особенно учитывая их превосходную электроотрицательность (Lander *et al.*, 2018; Barpanda, 2015; Rouse, Tarascon, 2014). Что касается катионов, то на сегодняшний день наибольшее распространение имеют аккумуляторные батареи на основе лития. В то же время, в современном материаловедении большое количество исследований посвящено натрий-ионным и калий-ионным батареям. Аккумуляторы такого типа рассматриваются как альтернатива литиевым по нескольким причинам: из-за их высокой химической активности, существенно лучшей безопасности при эксплуатации, и более низкой стоимости. При этом, плотность накапливаемой энергии остается практически на аналогичном уровне. Кроме того, в последние годы сильно растет спрос на литий-ионные аккумуляторы, ввиду их использования, к примеру, в электромобилях, средствах сотовой связи и различных беспроводных устройствах. Ресурсы лития сильно ограничены в своем количестве, а большая часть месторождений сосредоточена лишь в нескольких странах мира. Все эти факторы свидетельствуют о том, что в долгосрочной (а возможно, и в среднесрочной) перспективе литий может стать экономически нерентабельным ресурсом для производства аккумуляторных батарей.

В отличие от Li, запасы K и Na велики, и широко распространены по всему миру, что делает их дешевым и доступным сырьем. Именно поэтому Na- и K-ионные батареи считаются хорошей альтернативой распространенной на сегодняшний день технологии литий-ионных аккумуляторов (Hwang *et al.*, 2017; Hosaka *et al.*, 2020). Очевидно, что прежде чем подобные соединения получат широкое использование в промышленности, предстоит решить большое число проблем как научного, так и технического характера, лежащих в области кристаллографии, кристаллохимии и материаловедения.

Известно, что соединения на основе меди довольно редко рассматриваются в качестве материалов для электродов современных аккумуляторов. В первую очередь из-за низких рабочих напряжений окислительно-восстановительной пары  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ , а также из-за их нестабильности при реализации электрохимического цикла. Тем не менее, в работе Xu



*et al.* (2014) была продемонстрирована обратимая электрохимическая активность в оксидных материалах слоистой структуры на основе окислительно-восстановительной пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  с ее существенным рабочим напряжением — около 4 В. Другие работы показали, что некоторые соединения на основе меди, имеющие стабильную структуру, также могут рассматриваться как потенциальные электродные материалы. Примерами являются разупорядоченные структуры, основанные на медь-сульфатных цепочках, относящиеся к типу вюрцита:  $\text{Li}_2\text{CuVO}_4$  (Ben Yahia *et al.*, 2016) и  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (Sun *et al.*, 2015). К сожалению, ни одна из данных структур не сохраняется после окончания электрохимического цикла, поскольку катионы  $\text{Li}^+$  необходимы для их стабильности, и, как следствие, их удаление во время циклирования приводит к деформации структуры и ее последующему разрушению. Это позволяет предположить, что Cu-содержащие структуры, имеющие каркасное строение, в которых щелочные катионы, такие как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ , не являются составной частью каркаса, а играют роль «гостевых атомов», могут обеспечить хорошую стабильность при электрохимическом цикле.

В предыдущей главе был описан ряд новых соединений — безводных сульфатов меди и щелочных металлов, в том числе — K и Na, имеющих каркасную структурную архитектуру. Имея большой массив данных, накопленных по данным структурам, а также опираясь на ранее опубликованные данные по другим родственным им соединениям, в рамках настоящей работы была предпринята попытка оценки свойств миграции щелочных катионов различными методами, с целью определения наиболее перспективных соединений на предмет электрохимических приложений (Borisov *et al.*, 2021). В настоящей главе приведены результаты как топологического анализа кристаллических структур, так и анализа методами BVEL (bond-valence energy landscapes) и *procrystal*. Топологический анализ проведен на примере двух новых соединений, описанных в главе 3: стехиометрических аналогов саранчинаита —  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и ительменита —  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ , как представителей различных структурных типов.

#### 4.1. Топологический анализ безводных каркасных сульфатов меди

В данном разделе представлен анализ и сравнение топологий, встречающихся в известных на сегодняшний день безводных каркасных сульфатах меди. Такое описание представляется интересным, поскольку данный подход может существенно облегчить оценку потенциала рассматриваемых соединений в качестве ионообменных материалов. В рассмотрение включены минералы и синтетические соединения, обладающие трехмерными каркасными структурами, образованными полиэдрами  $\text{CuO}_n$  и тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , объединенными по вершинам и/или ребрам. Также были включены соединения, в которых

двухвалентная медь замещается другими катионами (или когда дополнительные позиции в структуре занимают иные металлы). Первый подобный пример реализуется в гликините с идеализированной формулой  $Zn_3(SO_4)_2O$  (Nazarchuk *et al.*, 2020), где во всех трех симметрично независимых катионных позициях присутствует значительное количество  $Cu^{2+}$ , замещающее Zn. Общее соотношение Zn:Cu составляет приблизительно 2:1, а формула —  $(Zn,Cu)_3(SO_4)_2O$ . Другой пример — ительменит  $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018). Особо стоит отметить, что большинство соединений, удовлетворяющих указанным критериям, встречаются в природе в качестве минералов. Для некоторых из рассмотренных синтетических соединений минеральные аналоги не известны, по крайней мере, на сегодняшний день (Табл. 13 и 14).

Все рассмотренные соединения были разделены на две группы. В первой — соединения, обладающие каркасными структурами с пустыми полостями (Табл. 13), такие как простой сульфат меди  $Cu(SO_4)$ , также известный как минерал халькокианит (Wildner, Giester, 1988; Siidra *et al.*, 2018b), двойной сульфат меди и цинка германнит  $CuZn(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018b), с пока неизвестным синтетическим аналогом, а также изоструктурный ему дравертит  $CuMg(SO_4)_2$  (Pekov *et al.*, 2017). Кроме того — два окосульфата с дополнительными атомами кислорода в структуре (Krivovichev *et al.*, 2013), а именно — долерофанит  $Cu_2(SO_4)O$  (Effenberger, 1985) и гликинит  $(Zn,Cu)_3(SO_4)_2O$  (Nazarchuk *et al.*, 2020).

**Таблица 13.** Рассмотренные безводные каркасные сульфаты меди, их кристаллографические данные, значения пористости (FP) и плотности (FD) каркасов

Минерал Формула	Пр. группа	$a$ (Å) $\alpha$ (°)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å) $\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $Z$	FP (%)	FD	Ссылка
Германнит $CuZn(SO_4)_2$	$P2_1/n$	4.8076	8.4785	6.7648	275.35 2	71	29.05	Siidra <i>et al.</i> , 2018b
Халькокианит $Cu(SO_4)$	$Pnma$	8.4123	6.7040	4.8303	272.41 2	76	29.37	Wildner, Giester, 1988; Siidra <i>et al.</i> , 2018b
Гликинит $(Zn,Cu)_3(SO_4)_2O$	$P2_1/m$	7.298	6.588	7.840	335.4 2	74	29.82	Nazarchuk <i>et al.</i> , 2020
Долерофанит $Cu_2(SO_4)O$	$C2/m$	9.370	6.319	7.639	382.1 4	73	31.40	Effenberger, 1985

Во второй группе соединений (Табл. 14) полости и/или каналы в каркасах заполняют катионы щелочных металлов. В эту группу входят недавно открытые минералы саранчинаит  $Na_2Cu(SO_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a), цезиодимит  $CsKCu_5(SO_4)_5O$  (Pekov *et al.*, 2018b) и изоструктурный ему криптохальцит  $K_2Cu_5(SO_4)_5O$  (Pekov *et al.*, 2018b), а также ительменит  $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018). Другой рассмотренный сульфатный минерал — камчаткит  $KCu_3(SO_4)_2OCl$  (Siidra *et al.*, 2017), содержит дополнительные комплексы KCl в полостях каркаса.

Топологическая классификация проводилась с помощью программного пакета *ToposPro* (Blatov *et al.*, 2014). Для всех рассмотренных структур значения пористости каркаса (FP, framework porosity) были рассчитаны с использованием атомных радиусов Слейтера, и проведено их сравнение с плотностью каркаса (FD, framework density), рассчитанной как количество образующих каркас катионов (Cu/Zn/Mg и S) на  $1000 \text{ \AA}^3$ . Разделение медь-сульфатных каркасов на две группы (Табл. 13 и 14) хорошо коррелирует с рассчитанными значениями FP и FD. Кристаллические структуры германнита, халькокианита, гликинита и долерофанита характеризуются относительно высокими значениями FD (Табл. 13), причем наиболее плотный каркас имеет долерофанит. Интересно, что наличие дополнительного атома кислорода в структурах гликинита и долерофанита, который позволяет рассматривать атомы меди как часть тетраэдрических анионцентрированных комплексов  $\text{OCu}_4$ , делает их более плотными, чем структуры без дополнительных атомов O. Группа сульфатов меди с катионами щелочных металлов (Табл. 14) включает структуры со значительно большей пористостью и, как следствие, меньшей плотностью. Наиболее плотный каркас в этой группе имеет ительменит ( $\text{FD} = 23.19$ ). Отметим, что камчаткит, криптохальцит и изоструктурный последнему цезиодимит имеют очень близкие значения FD и FP (в структурах данных минералов также содержится дополнительный атом кислорода). Новый тип каркаса  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ , описанный в настоящей работе, имеет промежуточное (по сравнению с остальными) значение FD, равное 21.79. Новый сульфат  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , также описанный выше, как и родственный ему  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020), имеет самую высокую пористость среди всех рассмотренных безводных каркасных сульфатов меди. Саранчинаит  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a) и его синтетический аналог (Kovrugin *et al.*, 2019) обладают таким же соотношением катионов и анионов, как  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , но топологии их структур носят совершенно иной характер. Несмотря на это, значения FP для этих соединений совпадают.

Плотность каркасов (FD) уменьшается в ряду соединений  $\text{A}^+\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  с увеличением ионных радиусов  $\text{A}^+$  (где  $\text{A}^+ = \text{Na}, \text{K}$ ) и одновременным увеличением объема элементарной ячейки. Анализ пористости соединений с общей формулой  $\text{A}^+\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  показывает, что характеристика данных структур по значению FD более чувствительна, чем FP, и лучше отражает структурные особенности.

**Таблица 14.** Рассмотренные безводные каркасные сульфаты (каркасы выделены квадратными скобками), содержащие катионы щелочных металлов, рассчитанные значения пороговых энергий ( $E_{th}$ ), теоретическая емкость для миграции одного электрона ( $C_{th}$ ), значения пористости (FP) и плотности (FD) каркасов

Формула		Пр. группа	$a$ (Å) $\alpha$ (°)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å) $\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $Z$	$E_{th}$ (Na <sup>+</sup> , эВ)	$E_{th}$ (K <sup>+</sup> , эВ)	$C_{th}$ (мАч/г)	FP (%)	FD	Ссылка
<b>Минералы</b>												
Na <sub>1.92</sub> K <sub>0.08</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Саранчинаит	$P2_1$	9.0109	15.6355 107.079	10.1507	1367.06 2	2.26		88.8	86	17.56	Siidra <i>et al.</i> , 2018a
Na <sub>1.98</sub> K <sub>0.02</sub> [Cu <sub>1.3</sub> Mg <sub>1.6</sub> Zn <sub>0.1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Ительменит	$Pbca$	9.568	8.790	28.715	2415.0 4	3.30		49.4	79	23.19	Nazarchuk <i>et al.</i> , 2018
K[Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O]Cl	Камчаткит	$Pnma$	9.755	7.0152	12.886	881.8 8		4.56	40.3	79	22.68	Siidra <i>et al.</i> , 2017
K <sub>2</sub> [Cu <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> O]	Криптохальцит	$P\bar{1}$	10.0045 102.194	12.6663 101.372	14.4397 90.008	1751.7 4		2.14	30.0	80	22.83	Pekov <i>et al.</i> , 2018b
K <sub>1.1</sub> Rb <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.7</sub> [Cu <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> O]	Цезиодимит	$P\bar{1}$	10.0682 102.038	12.7860 100.847	14.5486 89.956	1797.5 4		1.37	27.2	81	22.25	Pekov <i>et al.</i> , 2018b
<b>Синтетические соединения</b>												
	<b>Стр. тип</b>											
Na[Cu(SO <sub>4</sub> )F]	Таворит	$C2/c$	6.8231	8.5246 110.745	6.8778	374.11 4	4.78		132.9	81	21.38	Reynaud <i>et al.</i> , 2012
Na <sub>2</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Саранчинаит	$P2_1$	8.9711	15.5482 107.155	10.1421	1351.73 2	2.28		88.8	86	17.76	Kovrugun <i>et al.</i> , 2019
K(Na,K)Na <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]		$P2_1/c$	12.5085	9.3166 107.775	12.7894	1419.28 1	2.40				16.91	Данная работа
KNa[Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]		$C2/c$	15.9721	9.4576 93.6350	9.0679	1367.02 8	2.86	18.91	84.3	86	17.56	Данная работа
K <sub>2</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]		$C2/c$	16.0433	9.7819 93.2680	9.2341	1446.79 8		15.31	80.3	86	16.59	Zhou <i>et al.</i> , 2020
K <sub>2</sub> [Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]		$C2/c$	13.6088	11.9627 112.4500	17.0791	2569.72 8		6.62	41.0	82	21.79	Данная работа
<b>Контрольные (референсные) фазы</b>												
	<b>Стр. тип</b>											
K[Fe(SO <sub>4</sub> )F]	КТiOPO <sub>4</sub>	$Pna2_1$	13.15116	6.539302	10.8689	934.716 4		0.65	127.6	84	17.12	Lander <i>et al.</i> , 2015
Na <sub>2.56</sub> [Fe <sub>1.72</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	Аллоодит	$C2/c$	12.6556	12.7726 115.5439	6.5144	950.09 4	1.34		60.5	81	21.05	Lu <i>et al.</i> , 2017

Для поиска схожих топологий среди кристаллических структур применялся стандартный метод упрощения (Blatov *et al.*, 2014). Процедура включает «сведение» многоатомных структурных комплексов (к примеру, октаэдров или тетраэдров) к их центрам, таким образом формируя узлы сетки, и удаление из рассмотрения 0-, 1- и 2-координированных узлов (Рис. 33). Полученные упрощенные сетки сравнивались с известными сетками из топологической базы данных *ToposPro*. Кроме того, каркасные структуры соединений  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  и  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  были охарактеризованы с применением методов натурального тайлинга (Blatov *et al.*, 2007).

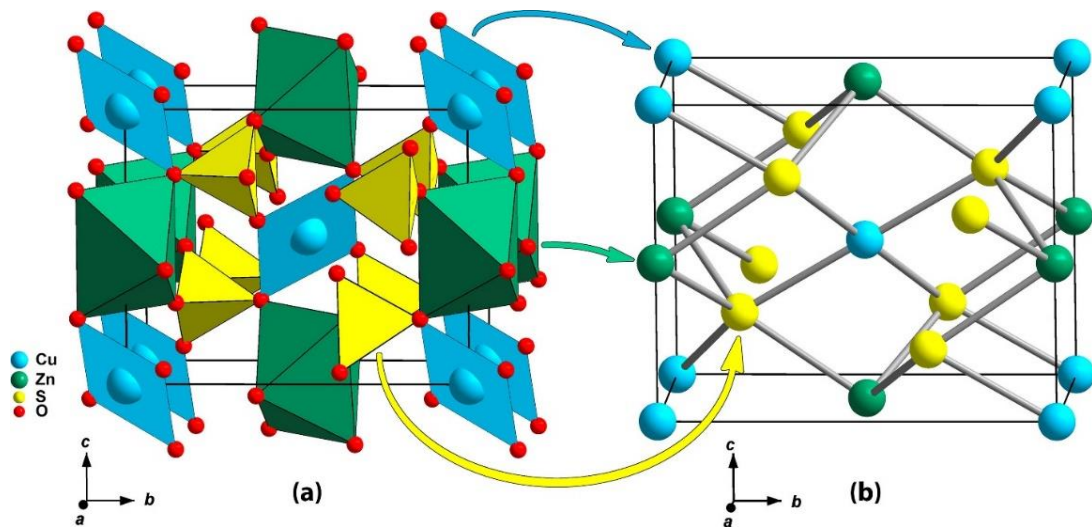
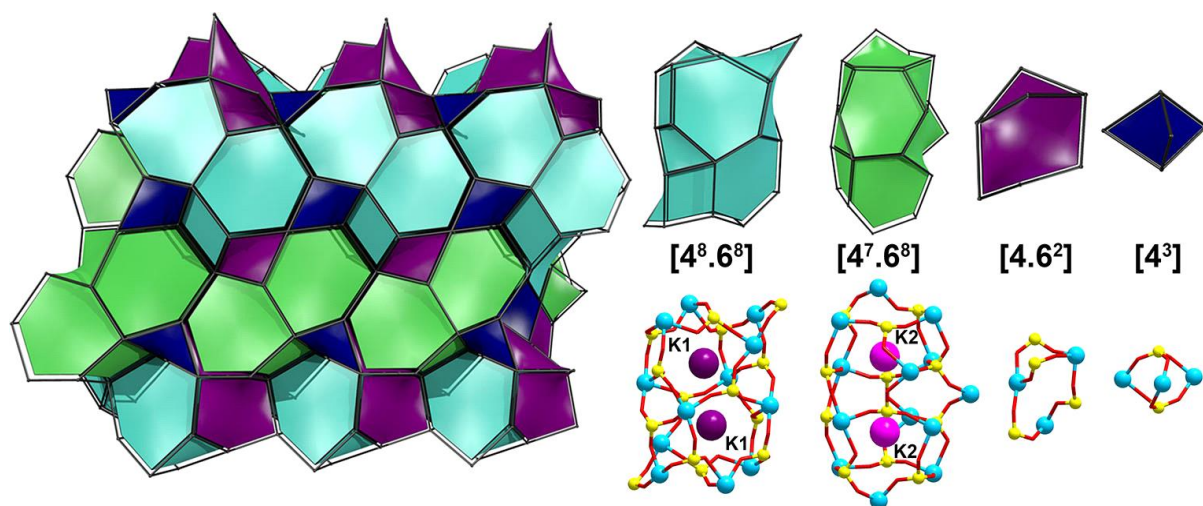


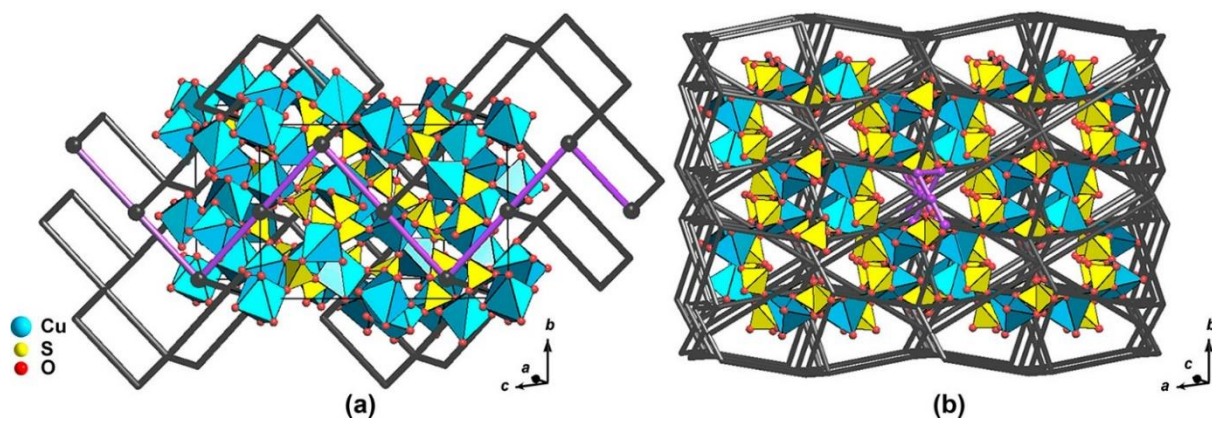
Рис. 33. Стандартное упрощение структуры германнита (a) в периодический граф (сетку) (b)

Согласно результатам топологического анализа, структура  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  в стандартном представлении имеет 8-узловую 4-, 5-, и 6-координированную сетку, на данный момент не известную в других структурах (Рис. 34). Итоговый символ сетки (Blatov *et al.*, 2010) можно записать как  $\{4.6^5\}\{4^2.6^4\}_2\{4^3.6^6.8\}_2\{4^4.6^2\}_6\{4^6.6^6.8^3\}\{4^6.6^7.8^2\}_2$ . Натуральный тайлинг состоит из тайлов  $[4^3]$ ,  $[4.6^2]$ ,  $[4^7.6^8]$  и  $[4^8.6^8]$  в соотношении 5:4:1:1 (Рис. 34). Таким образом, каркас имеет четыре типа тайлов, из которых только два последних достаточно объемны, чтобы вместить атомы К. Эти тайлы соединены между собой шестичленными кольцами и образуют трехмерную систему каналов с топологией **pts** (Рис. 35a). Наиболее широкие каналы имеют зигзагообразную форму и проходят вдоль оси *c*. Топология **pts** впервые описана на основе кристаллической структуры куперита PtS (Rozhdestvina *et al.*, 2016).

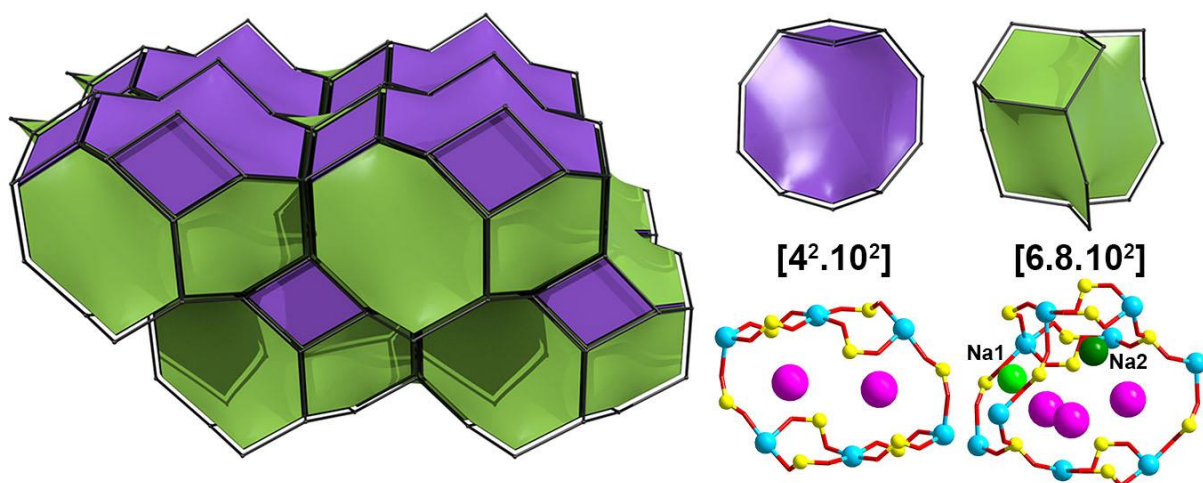
Сетка в структуре  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  соответствует топологии 3.4T1, описанной в  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020). Натуральный тайлинг образован тайлами  $[4^2.10^2]$  и  $[6.8.10^2]$  в соотношении 1:2 (Рис. 36). Сетки, соответствующие тайлам, образуют трехмерную систему каналов (Рис. 35b). Наиболее широкие каналы проходят вдоль оси *c* и имеют спиралевидную форму.



**Рис. 34.** Натуральные тайлинги, тайлы, и соответствующие им сетки в кристаллической структуре  $K_2Cu_3(SO_4)_4$



**Рис. 35.** Трехмерные системы каналов, образованные наибольшими порами в кристаллических структурах  $K_2Cu_3(SO_4)_4$  (a) и  $KNaCu(SO_4)_2$  (b); широчайшие каналы отмечены фиолетовым цветом



**Рис. 36.** Натуральные тайлинги, тайлы, и соответствующие им сетки в кристаллической структуре  $KNaCu(SO_4)_2$

## 4.2. Оценка миграции ионов в безводных каркасных сульфатах меди

Чтобы оценить возможные пути миграции ионов в рассмотренных природных и синтетических каркасных сульфатах меди, был использован расчет энергии на основе валентности связей (BV, bond valence). Этот метод является экономичным с точки зрения занимаемых вычислительных мощностей и существенно сокращает время анализа. Классический метод проверки уточнения кристаллической структуры на базе локального баланса валентностей (напр. Brown, 2009, 2016), таким образом, дополняется подходом, который основан на получении данных из корреляции между путями миграции ионов и картами распределения пониженных значений валентности связи (метод BVEL — bond-valence energy landscapes) (Adams, 2000; Adams, Prasada Rao, 2011). Построение BVELs служит в качестве визуализации сетей ионной диффузии как карт на изоповерхностях распределения энергии (Fedotov *et al.*, 2018; Katcho *et al.*, 2019; Yasui *et al.*, 2019). Для проведения расчетов методом BVEL использовалось программное обеспечение 3DBVSMAPPER (Sale, Avdeev, 2012), которое анализирует пространственное распределение значений энергии для создания трехмерной поверхности внутри элементарной ячейки. В данной работе для расчетов было задано пространственное разрешение 0.2 Å. Были рассчитаны BVS для пробного иона ( $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) и определено отклонение от эталонного значения. Чем выше рассогласование BV, тем выше энергетические барьеры и, следовательно, ниже вероятность миграции ионов.

Пороговое значение энергии ( $E_{th}$ ), при котором происходит перколяция изоповерхностей в объеме элементарной ячейки, по крайней мере в одном измерении, можно рассматривать как грубую оценку энергии физической активации для процесса миграции ионов. Ранее было описано, что в некоторых случаях  $E_{th}$  значительно отличается от реальной энергии миграции ионов (Katcho *et al.*, 2019). Тем не менее, даже несмотря на то, что во внимание не принимаются эффекты релаксации решетки, и вопреки относительно низкой количественной точности метода BVEL, было отмечено, что результаты, полученные с помощью этого подхода, в целом хорошо согласуются с результатами, полученными гораздо более требовательным методом, основанным на квантово-механических вычислениях (Xiao *et al.*, 2015; Deng *et al.*, 2018).

В данной работе был проведен анализ методом BVEL всех включенных в рассмотрение природных и синтетических сульфатов меди и щелочных металлов, имеющих каркасную структуру. Результаты расчетов приведены в Табл. 14. Для нового синтетического соединения  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  изоповерхности энергии  $E_{th}$  были рассчитаны отдельно для калия и для натрия. Как видно из Табл. 14, значения  $E_{th}$  являются

относительно высокими для большинства каркасных сульфатов меди. Общепринято, что для осуществления перколяции ионов щелочных металлов в полианионных соединениях значения энергетических барьеров не должны превышать 1.6 эВ (Adams, Prasada Rao, 2014; Voivin *et al.*, 2017). Следовательно, значения  $E_{th} < 1.6$  эВ могут указывать на миграцию ионов при реализации электрохимического цикла. К примеру, проведенные расчеты  $E_{th}$  для сульфата железа, принадлежащего к структурному типу аллюодита, рассматриваемого как многообещающий электродный материал (Lu *et al.*, 2017) и включенного в данную работу в качестве опорного материала (референса), дают значение 1.21 эВ для миграции  $Na^+$ . Аналогичные расчеты для структуры ромбического  $KFe(SO_4)F$  показывают, что ионы  $K^+$  начинают мигрировать при 0.65 эВ, в что хорошо соотносится с опубликованными данными об обратимых свойствах интеркаляции/деинтеркаляции калия (Recham *et al.*, 2012).

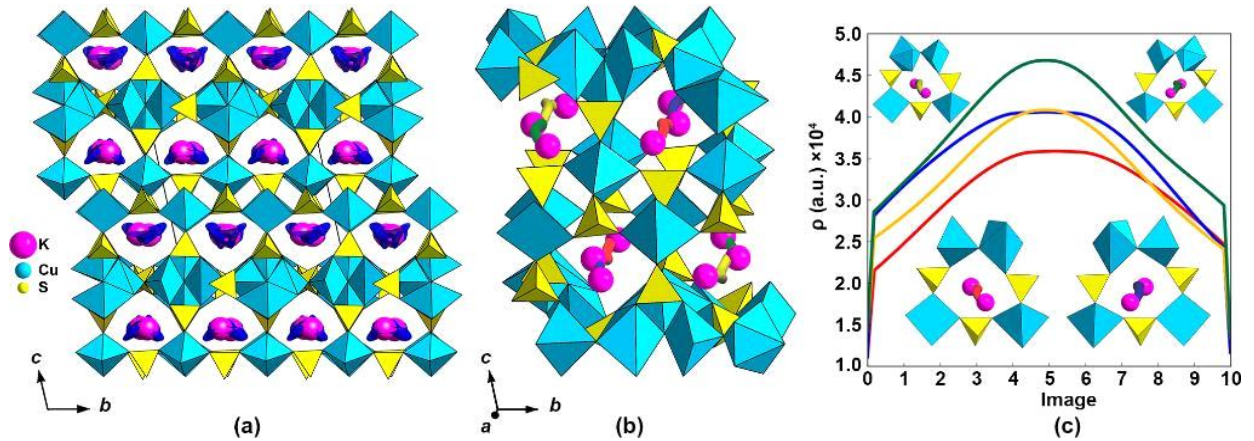
Расчеты для синтетического соединения  $NaCu(SO_4)F$  принадлежащего к структурному типу таворита с наивысшей теоретической емкостью среди всех выбранных каркасных соединений, демонстрируют очень высокое значение  $E_{th}$ , равное 4.78 эВ, что соответствует экспериментально подтвержденной полной электрохимической неактивности соединения (Reynaud *et al.*, 2012). Вероятно, это связано с характером координационного окружения Na, который прочно связан четырьмя атомами  $O^{2-}$  и одним атомом  $F^-$  на небольшом расстоянии в 2.2 Å.

Несмотря на высокую пористость, каркас изученного нами соединения  $KNaCu(SO_4)_2$  показывает плохую рассчитанную способность к миграции ионов как для  $Na^+$ , так и для  $K^+$  (Рис. 27e,f). Фактически, рассчитанный высокий энергетический барьер ( $E_{th} = 2.86$  эВ) для миграции  $Na^+$  согласуется с результатами электрохимических экспериментов, проведенных с изоструктурной фазой  $K_2Cu(SO_4)_2$ . Данные эксперименты, проведенные для пары  $Na^+/Na$ , выявили низкую емкость и общую структурную нестабильность в ходе электрохимического цикла (Zhou *et al.*, 2020). Как отмечалось в разделе 3.3.2., такая ограниченная способность к миграции ионов, вероятно, связана с «жестким» координационным окружением щелочных катионов в структуре  $KNaCu(SO_4)_2$ . Сумма валентных усилий для атомов K1 и Na2, расположенных в открытых каналах, превышает 1 *v.e.*, что свидетельствует о сильной связи каждого из ионов  $K^+$  и  $Na^+$  со своим окружением. Низкое значение сумм валентных усилий для атома Na1, описанное выше, вероятно, связано с определенной степенью делокализации, как отмечено на Рис. 27e,f. Понижение в энергетическом ландшафте, где  $E_{th} < 1.6$  эВ, ограничено в обоих направлениях высокими энергетическими барьерами, создаваемыми окружающей структурой.

Расчеты, выполненные для изоструктурных Cs-, Rb-, K-содержащего цезиодимита и K-содержащего криптохальцита, показывают относительно низкие значения  $E_{th}$  для



перколяции  $K^+$ . Низкое значение  $E_{th}$  (всего 1.37 эВ) для миграции  $K^+$  в цезиодимите (Рис. 37a), вероятно, связано с замещением  $K^+$  (ионный радиус 1.38 Å) на большие катионы  $Cs^+$  и  $Rb^+$  (ионные радиусы 1.67 и 1.52 Å соответственно), что способствует расширению пустот в каркасе, благоприятствующему миграции ионов калия.



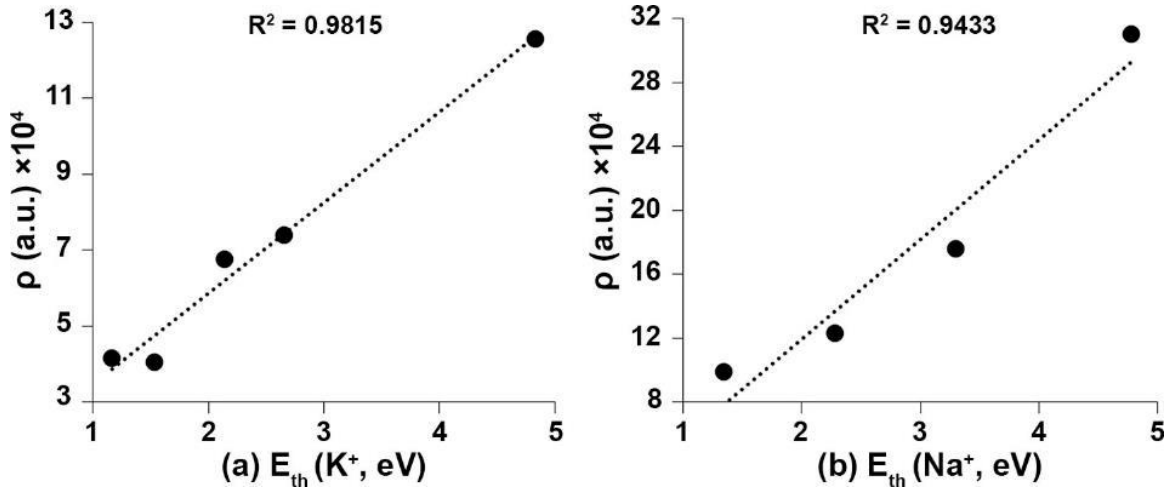
**Рис. 37.** Направления ионной проводимости для ионов  $K^+$  в цезиодимите  $CsK[Cu_5O(SO_4)_5]$ , полученные с использованием метода BVEL; несвязанные изоповерхности энергий (тёмно-синий цвет) вдоль направления  $[100]$  нанесены согласно значениям в 1.6 eV; смешанно-заселенные (K, Cs, Rb) позиции катионов щелочных металлов отмечены розовым цветом (a); два симметрично неэквивалентных одномерных градиента для миграции ионов в структуре  $K_2[Cu_5O(SO_4)_5]$  вдоль направления  $[100]$ ; данные градиенты, соединяющие позиции катионов K состоят из чередующихся красных, синих, зеленых и желтых частей (b); профили распределения электронной плотности вдоль данных градиентов, указаны вместе с соответствующими фрагментами каркасов Cu-SO<sub>4</sub> и расположены в соответствии с максимальным энергетическим барьером (c)

В качестве дополнительного метода был проведен поиск возможных путей миграции ионов по конкретным кристаллографическим направлениям, совмещенный с оценкой миграционных барьеров. Данная работа была выполнена с использованием программы *IonExplorer* (<https://github.com/angolov1990/IonExplorer>), которая основана на анализе распределения электронной плотности в т.н. *прокристаллах* (Downs *et al.*, 2002) — идеализированных структурных моделях. В рамках этого подхода траектория миграции катионов аппроксимируется путями (градиентами) с наименьшими значениями электронной плотности между начальным и конечным положениями мигрирующего иона, а в качестве барьера рассматривается максимальное значение электронной плотности вдоль пути миграции. В недавно опубликованной работе (Zolotarev *et al.*, 2019) была показана хорошая корреляция этого подхода с результатами метода упругой эластичной ленты (NEB) в рамках теории функционала плотности [NEB (DFT), Nudged Elastic Band (Density Functional Theory)].

Градиенты миграции и критические точки определялись с помощью программы *Critic2* (Otero-de-la-Roza *et al.*, 2009). В качестве исходной информации использовались экспериментальные кристаллографические данные. Миграция ионов моделировалась в

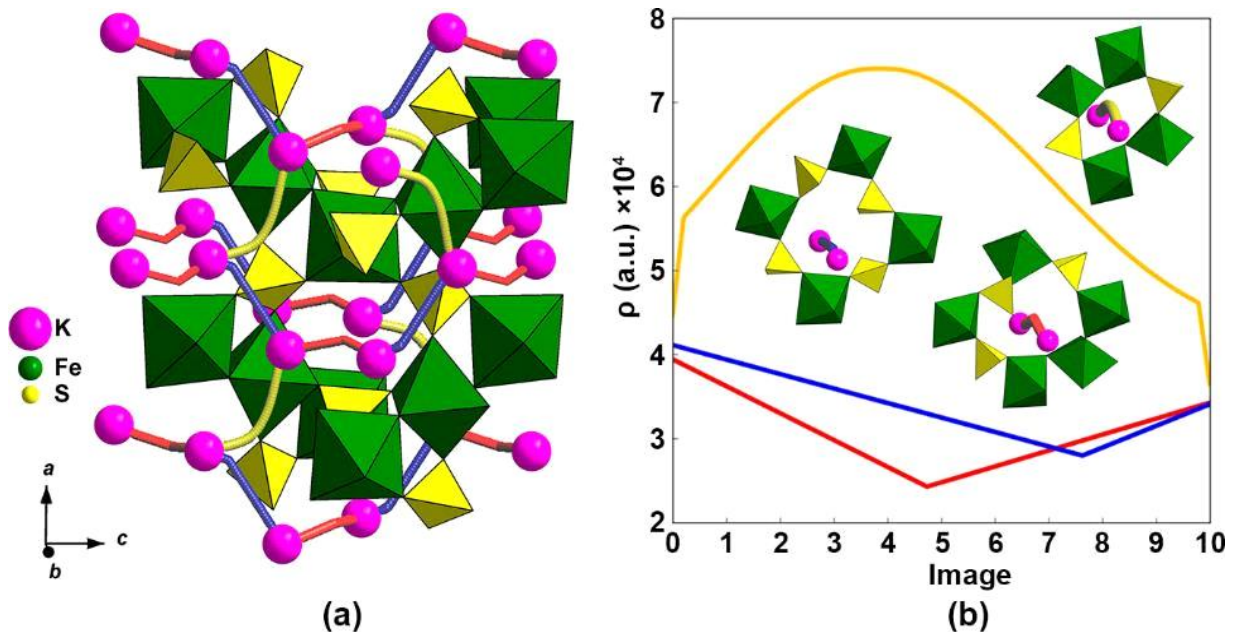
рамках одновакансионного прыжкового механизма. Были рассмотрены все неэквивалентные по симметрии пути миграции между соседними позициями в кристаллической структуре. Таким образом были получены одномерные, двумерные и трехмерные карты миграции ионов с наиболее низкими барьерами, и были построены профили электронной плотности для путей миграции. Термин «image», примененный на графиках, использовался (по аналогии с профилями энергии, полученными методом NEB) для обозначения координат градиента пути в профиле электронной плотности. Для изоструктурных соединений — саранчинаита и его синтетического аналога, а также криптохальцита и цезиодимита — были рассмотрены только структурные модели, в которых позиции полностью заняты каким-либо одним щелочным катионом, то есть  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ . В случае ительменита была использована модель идеального состава  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ .

Оба подхода — BVEL и анализ электронной плотности в прокристаллах — дают сопоставимые рассчитанные значения для K- (Рис. 38a) и Na-содержащих (Рис. 38b) соединений (Табл. 13 и 14). Была обнаружена хорошая корреляция между результатами, полученными обоими методами. Самые низкие барьеры ионной проводимости среди изученных структур были получены для  $\text{K}_2\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_5\text{O}$ ,  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  и  $\text{Na}_{2.56}\text{Fe}_{1.72}(\text{SO}_4)_3$  (Табл. 15 и 16). Одномерная карта миграции для соединения  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  состоит из двух симметрично неэквивалентных, чередующихся друг за другом путей (обозначены красным и синим на Рис. 39), расположенных вдоль оси *c*. Третий градиент миграции (обозначен желтым на Рис. 39) дополняет красный/синий, тем самым увеличивая размерность градиентов, в рамках которых может происходить миграция, но в данном случае препятствует значительный барьер (Рис. 39b). Профили электронной плотности, обозначенные красным и синим цветами, вдоль соответствующих путей миграции имеют выпуклую форму (Рис. 39b). Это означает, что катионы, находящиеся в равновесном положении на концах пути, подвержены взаимному электростатическому отталкиванию. Таким образом, введение вакансии на одном из концов пути миграции привело бы к смещению положения равновесия катиона на противоположную сторону. Данные результаты по железосодержащим соединениям, взятым в качестве референсных, совпадают с уже опубликованными экспериментальными результатами, что дополнительно подтверждает применимость данного метода к соединениям, рассмотренным в настоящей работе.

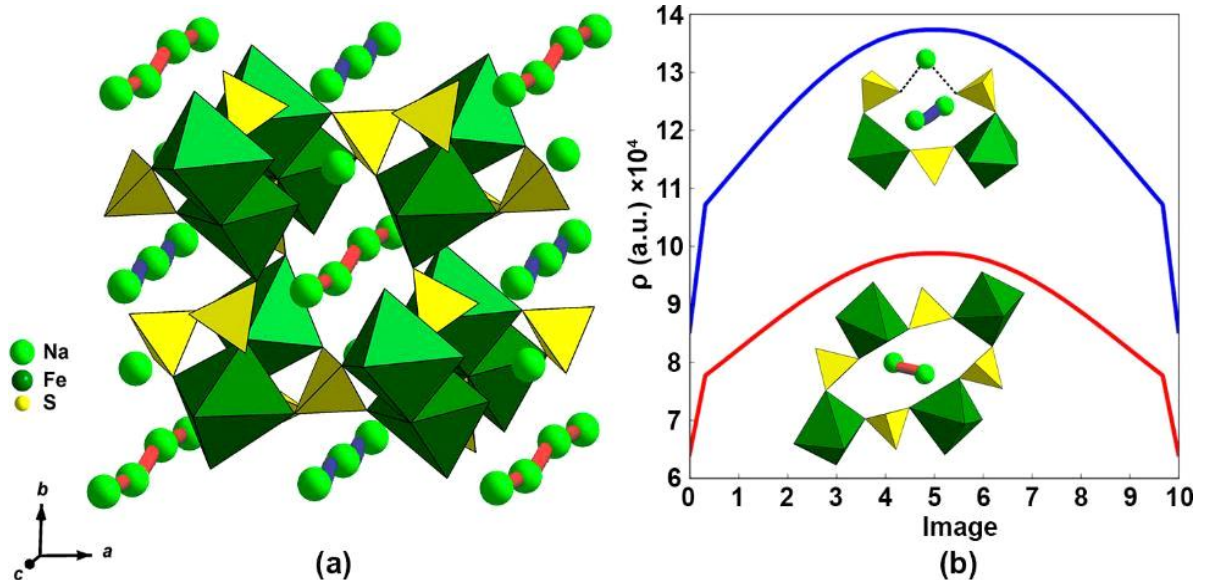


**Рис. 38.** Сравнение максимальных значений электронной плотности ( $\rho$ ) вдоль градиентов и пороговых значений энергии ( $E_{th}$ ), рассчитанных методом BVEL для соединений, содержащих  $K^+$  (a) и  $Na^+$  (b), показывает хорошую корреляцию между данными параметрами

Используя данный метод, был обнаружен низкий барьер миграции ионов для Si-содержащего минерала — криптохальцита. Его каркас содержит две неэквивалентных по симметрии системы каналов, идущих вдоль оси  $a$ , в пределах которых возможна миграция катионов (Рис. 37b). Схема одномерной миграции ионов состоит из двух симметрично независимых частей, каждая из которых включает два чередующихся пути (красного/синего или желтого/зеленого цветов на Рис. 37c). На основе распределения электронной плотности очевидно, что только красный/синий путь обеспечивает выгодный путь для миграции ионов (Рис. 37c).



**Рис. 39.** Схема трехмерной миграции ионов в структуре  $K[FeSO_4F]$ , построенная с учетом наименьших барьеров (a) и профиль распределения электронной плотности (b) вместе с соответствующими фрагментами кристаллической структуры



**Рис. 40.** Схема одномерной миграции ионов в структуре  $\text{Na}_{2.6}[\text{Fe}_{1.7}(\text{SO}_4)_3]$  (a) и профиль распределения электронной плотности (b) вместе с соответствующими фрагментами кристаллической структуры

Схема миграции с самым низким барьером была получена для соединения  $\text{Na}_{2.56}\text{Fe}_{1.72}(\text{SO}_4)_3$ , использованного в качестве референса. Она включает градиент только одного типа между позициями Na3 (обозначена красным на Рис. 40). Градиенты между атомами Na2, а также парами Na1–Na3 и Na1–Na2 требуют гораздо более высокой энергии активации. Таким образом, только одна треть всех атомов Na в структуре участвует в переносе заряда, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований и расчетов валентностей связи (BVS и DFT), опубликованными в недавней работе (Wong *et al.*, 2015).

**Таблица 15.** Безводные каркасные сульфаты меди и железа с катионами калия, и максимальные значения электронной плотности ( $\rho$ ) вдоль градиентов миграции

Соединение	Периодичность	Градиент	$\rho(\text{a.u.}) \times 10^4$
$\text{K}_2[\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5]$	1	0, 1	4.054
	2	0, 1, 2, 3, 5, 4	20.843
	3	0, 1, 2, 3, 5, 4, 9, 8, 18, 21, 20, 17, 27, 10, 29, 11, 26, 33, 24, 32, 12	47.670
$\text{K}[\text{FeSO}_4\text{F}]$	1	0, 1	4.155
	2	-	-
	3	0, 1, 2	7.397
$\text{K}[\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2]\text{Cl}$	1	0	6.753
	2	-	-
	3	0, 2, 1	37.352
$\text{K}_2[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4]$	1	3, 0, 2	7.400
	2	-	-
	3	3, 0, 2, 1	10.769
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	1	0, 1, 2	12.558
	2	-	-
	3	0, 1, 2, 3	12.798

**Таблица 16.** Безводные каркасные сульфаты меди и железа с катионами натрия, и максимальные значения электронной плотности ( $\rho$ ) вдоль градиентов миграции

Соединение	Периодичность	Градиент	$\rho(a.u.) \times 10^4$
$\text{Na}_{2.6}[\text{Fe}_{1.7}(\text{SO}_4)_3]$	1	1	9.872
	2	1, 0, 3, 2	20.301
	3	1, 0, 3, 2, 4, 5, 9, 7	65.832
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	1	14, 4, 17, 22, 15, 10, 6, 2	12.312
	2	14, 4, 17, 22, 15, 10, 6, 2, 13, 39, 21, 18, 9, 11, 16, 20, 57, 0	15.907
	3	14, 4, 17, 22, 15, 10, 6, 2, 13, 39, 21, 18, 9, 11, 16, 20, 57, 0, 7	15.951
$\text{Na}_2[\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4]$	1	-	-
	2	1, 0, 5	17.599
	3	1, 0, 5, 3	17.7445
$\text{Na}[\text{CuSO}_4\text{F}]$	1	1	31.051
	2	-	-
	3	1, 0	33.386

### Обсуждение результатов

В ходе данного исследования было показано, что соединения, состоящие из полиэдров  $\text{CuO}_n$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ , с добавлением щелочных катионов Na и K (или без таковых) могут образовывать разнообразные каркасные структурные архитектуры. Такие структуры могут вызывать интерес как материалы для электрохимических применений, в частности, когда они содержат щелочные катионы, способные мигрировать через каркас, не нарушая его целостности и стабильности. Минералогические исследования активных fumarol выявили наличие большого числа новых минералов в системах Cu–SO<sub>4</sub> (со щелочными металлами и иными элементами). Однако, еще не все из них имеют синтетические аналоги. Вероятно, это связано со значительным разнообразием физико-химических условий fumarol, в которых образуются данные минералы — некоторые из них не так просто воспроизвести в лаборатории. К таким условиям относятся, например, химический состав fumarольных газов, природа вмещающих пород, температура, давление, фугитивность кислорода, влажность и т.д. Эти факторы часто изменяются даже в небольших временных и пространственных масштабах, создавая, таким образом, множество различных локальных вариаций. Принимая во внимание возможные электрохимические применения, следует признать, что, даже если бы подходящие минералы были найдены, а условия, при которых они образовались, были бы известны и могли бы быть воспроизведены в лаборатории, вероятно, потребовались бы значительные инженерные изыскания, прежде чем можно было бы рассмотреть практическое применение.

Что касается кристаллохимии, определение структуры двух новых синтетических соединений в изученной системе показало, что «гибкие» полиэдры  $\text{CuO}_n$  довольно чувствительны к своему координационному окружению, которое в данном случае представлено «жесткими» тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , а также Na или K в их обычной координации. В ительменитоподобном соединении  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  медь имеет четыре различных координационных полиэдра, а в аналоге саранчинаита  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  единственный искаженный октаэдр Cu связан с тетраэдрами  $\text{SO}_4$  как через вершины, так и через ребра. Это свидетельствует о высокой структурной гибкости рассмотренных систем Cu– $\text{SO}_4$  (со щелочными металлами).

Рассмотрение каркасных кристаллических структур в минералах и синтетических соединениях, не содержащих щелочных катионов (Табл. 13) не исключает возможные (де)интеркаляционные свойства. Это подтверждается недавним открытием и описанием еще одного фумарольного минерала — корякита  $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$  (Siidra *et al.*, 2020b), с топологией каркаса, идентичной миллозевичиту  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Dahmen, Gruehn, 1993) и микасаиту  $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$  (Christidis, Rentzeperis, 1976). Замена части трехвалентных катионов в данных минералах на двухвалентные придает каркасу отрицательный заряд и позволяет включать щелочные катионы в каналы кристаллических структур. Такой механизм известен как концепция наполняемых производных структур, и впервые был предложен в работе Vuerger (1954).

Также была продемонстрирована эффективность метода BVEL для предсказания свойств миграции ионов щелочных металлов в каркасных структурах. С помощью этого подхода были определены пороговые значения энергии для осуществления миграции. Кроме того, было проведено моделирование карт миграции ионов путем анализа распределения электронной плотности в прокристаллах. Показана согласованность и взаимодополняемость обоих использованных методов. И тот и другой выявили относительно низкие барьеры для миграции ионов в структурах типа криптохальцита (цезиодимита). На основе этого, можно предположить пригодность его структуры для электрохимических приложений.

## Заключение

1. Впервые выполнена серия экспериментов по гидратации и дегидратации ряда эксгальсионных высокотемпературных сульфатных минералов. Эксперименты по гидратации изученных сульфатов вносят вклад в активно развивающееся направление эволюции минеральных систем. Показано, что образование многих гидратированных сульфатов в активных фумаролах шлаковых конусов вулкана Толбачик связано с гидратацией эвхлорина и других наиболее распространенных первичных минералов, образующихся из газа. Некоторые из обнаруженных фаз не описаны пока в качестве минералов. Так, например, вероятно установление в качестве новых минеральных видов K,Na-аналогов цианохроита и крэнкита.
2. Впервые установлена система водородных связей в структуре каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ , встречающегося во вторичных фумарольных минеральных ассоциациях. Методами порошковой рентгенографии и комплексного термического анализа исследовано высокотемпературное поведение данного минерала и его трансформация при процессах дегидратации. Впервые изучен характер термического расширения структуры каинита. На основе данных термического анализа получено подтверждение существования частично дегидратированного аналога каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot (2\pm\delta)\text{H}_2\text{O}$ ,  $\delta \sim 0.1$ .
3. Синтезировано и структурно охарактеризовано 12 новых синтетических аналогов белоусовита  $A^+\text{Zn}(\text{SO}_4)X$  ( $A^+ = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4^+$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), образующих морфотропный ряд. Наиболее сильная деформация структуры и скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки зарегистрированы для  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$ . В результате экспериментов также получены новые соединения  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ , относящиеся к новым структурным типам.
4. Получено 6 новых безводных каркасных сульфатов меди и щелочных металлов, 4 из которых относятся к новым структурным типам. Показано значительное разнообразие кристаллических структур в саранчинаитовом морфотропном ряду  $A_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ . По результатам расчетов методами BVEL и *procrystal* показано, что наиболее перспективным среди безводных каркасных сульфатов меди и щелочных металлов для электрохимических приложений является структурный тип криптохальцита.

## Список литературы

1. *Вергасова Л. П., Филатов С. К.* Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканол. сейсмол. **2012**. Т. 5. С. 3–12.
2. *Вергасова Л. П., Филатов С. К.* Опыт изучение вулканогенно-эксгалиционной минерализации // Вулканол. сейсмол. **2016**. Т. 2. С. 3–17.
3. *Горская М. Г., Вергасова Л. П., Филатов С. К., Ролич Д. В., Ананьев В. В.* Алюмоключевскит  $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$  — новый оксисульфат К, Cu и Al из вулканических эксгалиций Камчатки, Россия // Зап. Росс. минерал. о-ва. **1995**. Т. 124. С. 95–100.
4. *Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н.* Геохимические особенности эксгалиций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**.
5. *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 // Геол. геофиз. **2020**. Т. 61. С. 826–843.
6. *Федотов С. А.* (ред.) Большое трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг., Камчатка). М.: Наука, **1984**.
7. *Филатов С. К., Семенова Т. Ф., Вергасова Л. П.* Типы полимеризации тетраэдров  $[OSi_4]^{6+}$  в соединениях с дополнительными атомами кислорода // ДАН СССР. **1992**. Т. 322. С. 536–539.
8. *Adams S.* Modelling ion conduction pathways by bond valence pseudopotential maps // Solid State Ionics. **2000**. Vol. 136–137. P. 1351–1361.
9. *Adams S., Prasada Rao R.* High power lithium ion battery materials by computational design // Phys. Status Solidi. **2011**. Vol. A208. P. 1746–1753.
10. *Adams S., Prasada Rao R.* Understanding ionic conduction and energy storage materials with bond-valence-based methods. In: Bond Valences. Structure and Bonding. Brown I. D., Poeppelmeier K. R. (eds.). Springer: Berlin, Heidelberg. **2014**. Vol. 158. P. 129–159.
11. *Altheide T., Chevrier V., Nicholson C., Denson J.* Experimental investigation of the stability and evaporation of sulfate and chloride brines on Mars // Earth Planet. Sci. Lett. **2009**. Vol. 282. P. 69–78.
12. *Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A., Bethke J., Heger G.* The phase transition of  $K_2SO_4$  at about 850 K // Acta Crystallogr. **1981**. Vol. B37. P. 1643–1651.



13. *Ati M., Melot B. C., Chotard J.-N., Rousse G., Reynaud M., Tarascon J.-M.* Synthesis and electrochemical properties of pure  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  in the triplite structure // *Electrochem. Commun.* **2011**. Vol. 13. P. 1280–1283.
14. *Babel M., Schreiber B. C.* Geochemistry of evaporites and evolution of seawater. In: *Treatise on Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Holland H. D., Turekian K. K. (eds.). Elsevier: Oxford, UK. **2014**. Vol. 9. P. 483–560.
15. *Bacon G. E., Titterton D. H.* Neutron-diffraction studies of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  // *Z. Kristallogr.* **1975**. Vol. 141. P. 330–341.
16. *Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T. L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D'Orazio L.* Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review // *Minerals*. **2019**. Vol. 9. Paper 730.
17. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Acquafredda P., Leonardsen E., Jakobsson S. P.* Eldfellite,  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ , a new fumarolic mineral from Eldfell volcano, Iceland // *Mineral. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 51–57.
18. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S. P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P.* Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*. K. Nemeth (ed.). InTechOpen. **2016**. P. 267–322.
19. *Barlow N.* Mars: an introduction to its interior, surface and atmosphere. Cambridge: Cambridge University Press. **2008**.
20. *Barpanda P.* Sulfate chemistry for high-voltage insertion materials: synthetic, structural and electrochemical insights // *Isr. J. Chem.* **2015**. Vol. 55. P. 537–557.
21. *Barpanda P., Chotard J.-N., Delacourt C., Reynaud M., Filinchuk Y., Armand M., Deschamps M., Tarascon J.-M.*  $\text{LiZnSO}_4\text{F}$  made in an ionic liquid: a ceramic electrolyte composite for solid-state lithium batteries // *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**. Vol. 50. P. 2526–2531.
22. *Barpanda P., Oyama G., Ling C. D., Yamada A.* Kröhnkite-type  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries // *Chem. Mater.* **2014**. Vol. 26. P. 1297–1299.
23. *Baur W. H.* Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Leonhardtite) und  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Rozenit) // *Acta Crystallogr.* **1962**. Vol. 15. P. 815–826.
24. *Baur W. H., Rolin J. L.* Salt hydrates. IX. The comparison of the crystal structure of magnesium sulfate pentahydrate with copper sulfate pentahydrate and magnesium chromate pentahydrate // *Acta Crystallogr.* **1972**. Vol. B28. P. 1448–1455.

25. *Ben Yahia H., Shikano M., Yamaguchi Y.* Li<sub>2</sub>CuVO<sub>4</sub>: a high capacity positive electrode material for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. **2016**. Vol. 320. P. 43–48.
26. *Binnewies M., Glaum R., Schmidt M., Schmidt P.* Chemical vapor transport reactions – a historical review // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**. Vol. 639. P. 219–229.
27. *Bish L., Scanlan M. K.* The hydration and dehydration of hydrous mixed-cations // *Lunar and Planetary Sci.* **2006**. Paper 1011.
28. *Blatov V. A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D. M.* Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets // *Acta Crystallogr.* **2007**. Vol. A63. P. 418–425.
29. *Blatov V. A., O'Keeffe M., Proserpio D. M.* Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology // *CrystEngComm*. **2010**. Vol. 12. P. 44–48.
30. *Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M.* Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* **2014**. Vol. 14. P. 3576–3586.
31. *Boivin E., Chotard J.-N., Bamine T., Carlier D., Serras P., Palomares V., Rojo T., Iadecola A., Dupont L., Bourgeois L., Fauth F., Masquelier C., Croguennec L.* Vanadyl-type defects in tavorite-like NaVPO<sub>4</sub>F: from the average long range structure to local environments // *J. Mater. Chem.* **2017**. Vol. A5. P. 25044–25055.
32. *Borisov A. S., Siidra O. I., Kovrugin V. M., Golov A. A., Depmeier W., Nazarchuk E. V., Holzheid A.* Expanding the family of mineral-like anhydrous alkali copper sulfate framework structures: New phases, topological analysis and evaluation of ion migration potentialities // *J. Appl. Crystallogr.* **2021**. Vol. 54. P. 237–250.
33. *Borisov A. S., Siidra O. I., Ugolkov V. L., Kuznetsov A. N., Firsova V. A., Charkin D. O., Platonova N. V., Pekov I. V.* Complex hydrogen bonding and thermal behavior over a wide temperature range of kainite KMg(SO<sub>4</sub>)Cl·2.75H<sub>2</sub>O // *Mineral. Mag.* **2022a**. Vol. 86. P. 37–48.
34. *Borisov A. S., Charkin D. O., Zagidullin K. A., Burshtynovich R. K., Vlasenko N. S., Siidra O. I.* Exploring new belousovite-related zinc and cadmium alkali sulfate halides: synthesis and structural variability // *Acta Crystallogr.* **2022b**. Vol. B78. P. 499–509.
35. *Bosi F., Belardi G., Ballirano P.* Structural features in Tutton's salts K<sub>2</sub>[M<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, with M<sup>2+</sup> = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 74–82.
36. *Bosson B.* The crystal structure of Tl(ZnSO<sub>4</sub>Cl) // *Acta Chem. Scand.* **1973**. Vol. 27. P. 2230–2231.
37. *Bosson B.* The crystal structures of RbZnSO<sub>4</sub>Cl and TlZnSO<sub>4</sub>Cl // *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. B32. P. 2044–2047.

38. *Braitsch O.* Salt deposits: their origin and composition. Berlin: Springer, **1971**.
39. *Brese N. E., O’Keeffe M., Ramakrishna B. L., Von Dreele R. B.* Low-temperature structures of CuO and AgO and their relationships to those of MgO and PdO // *J. Solid State Chem.* **1990**. Vol. 89. P. 184–190.
40. *Brown I. D.* Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* **2009**. Vol. 109. P. 6858–6919.
41. *Brown I. D.* The bond valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. In: *Structure and bonding in crystals*. O’Keeffe M., Navrotsky A. (eds.). Academic Press: New York. **1981**. Vol. 2. P. 1–30.
42. *Brown I. D.* The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, **2016**.
43. *Brown I. D., Shannon R. D.* Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // *Acta Crystallogr.* **1973**. Vol. A29. P. 266–282.
44. Bruker AXS. Topas V5.0. Karlsruhe, Germany. **2014a**.
45. Bruker AXS. Bruker APEX2. Madison, Wisconsin, USA. **2014b**.
46. *Bubnova R. S., Firsova V. A., Filatov S. K.* Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (ThetaToTensor-TTT) // *Glass Phys. Chem.* **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
47. *Buerger M. J.* The stuffed derivatives of the silica structures // *Am. Mineral.* **1954**. Vol. 39. P. 600–614.
48. *Burns P. C., Hawthorne F. C.* Coordination-geometry structural pathways in Cu<sup>2+</sup> oxysalt minerals // *Can. Mineral.* **1995**. Vol. 33. P. 889–905.
49. *Burns P. C., Roberts A. C., Nikischer A. J.* The crystal structure of Ca[Zn<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>, a new phase from slag dumps at Val Varenna, Italy // *Eur. J. Mineral.* **1998**. Vol. 10. P. 923–930.
50. *Calleri M., Gavetti A., Ivaldi G., Rubbo M.* Synthetic epsomite, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: absolute configuration and surface features of the complementary {111} forms // *Acta Crystallogr.* **1984**. Vol. B40. P. 218–222.
51. *Censi P., Sposito F., Inguaggiato C., Venturi M., Censi V., Falcone E. E.* Weathering of evaporites: natural versus anthropogenic signature on the composition of river waters // *Rend. Lincei.* **2016**. Vol. 27. P. 29–37.
52. *Charkin D. O., Markovski M. R., Siidra O. I., Nekrasova D. O., Grishaev V. Yu.* Influence of the alkali cation size on the Cu<sup>2+</sup> coordination environments in (AX)[Cu(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (A = Na, K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs; X = Cl, Br) layered copper hydrogen selenite halides // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2019**. Vol 234. P. 739–747.

53. *Cheng L., Li W., Li Y., Yang Y., Li Y., Cheng Y., Song D.* Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**. Vol. 135. P. 2697–2703.
54. *Chipera S. J., Vaniman D. T.* Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2007**. Vol. 71. P. 241–250.
55. *Christidis P. C., Rentzeperis P. J.* The crystal structure of rhombohedral  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Z. Kristallogr.* **1976**. Vol. 144. P. 341–352.
56. *Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer: Dordrecht, Heidelberg, New York, London. **2014**. 1726 p.
57. *Dahmen T., Gruehn R.* Beiträge zum thermischen Verhalten von Sulfaten. IX. Einkristallstrukturverfeinerung der Metall(III)-sulfate  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Z. Kristallogr.* **1993**. Vol. 204. P. 57–65.
58. *Demartin F., Gramaccioli C. M., Campostrini I.* Adranosite,  $(\text{NH}_4)_4\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_2$ , a new ammonium sulfate chloride from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy // *Can. Mineral.* **2010**. Vol. 48. P. 315–321.
59. *Deng Y., Eames C., Nguyen L. H. B., Pecher O., Griffith K. J., Courty M., Fleutot B., Chotard J.-N., Grey C. P., Islam M. S., Masquelier C.* Crystal structures, local atomic environments, and ion diffusion mechanisms of scandium-substituted sodium superionic conductor (NASICON) solid electrolytes // *Chem. Mater.* **2018**. Vol. 30. P. 2618–2630.
60. *Depmeier W.* Minerals as advanced materials // *Cryst. Res. Technol.* **2009**. Vol. 44. P. 1122–1130.
61. *Dhanuskodi S., Jeyakumari A. P.* EPR studies of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in kainite single crystals // *Mater. Chem. Phys.* **2004**. Vol. 87. P. 292–296.
62. *Dhanuskodi S., Jeyakumari A. P.* EPR studies of  $\text{VO}^{2+}$  ions in kainite single crystals // *Spectrochim. Acta.* **2001**. Vol. A57. P. 971–975.
63. *Downs R. T., Gibbs G. V., Boisen-Jr. M. B., Rosso K. M.* A comparison of procrystal and ab initio model representations of the electron-density distributions of minerals // *Phys. Chem. Miner.* **2002**. Vol. 29. P. 369–385.
64. *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 // *Monatsh. Chem.* **1985**. Vol. 116. P. 927–931.
65. *Eggenkamp H. G. M., Kreulen R., Koster Van Groos A. F.* Chlorine stable isotope fractionation in evaporates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1995**. Vol. 59. P. 5169–5175.

66. *Fan X.-F., Sun H.-D., Shen Z.-X., Kuo J.-L., Lu Y.-M.* A first-principle analysis on the phase stabilities, chemical bonds and band gaps of wurtzite structure  $A_xZn_{1-x}O$  alloys ( $A = Ca, Cd, Mg$ ) // *J. Phys. Condens. Matter*. **2008**. Vol. 20. Paper 235221.
67. *Fang P., Tang W., Shen Y., Hong J., Li Y., Jia J.* Crystal structure and theoretical analysis of  $Cs_2Ca_3(SO_4)_4$  // *Crystals*. **2022**. Vol. 12. Paper 126.
68. *Fedotov S. S., Kabanova N. A., Kabanov A. A., Blatov V. A., Khasanova N. R., Antipov E. V.* Crystallochemical tools in the search for cathode materials of rechargeable Na-ion batteries and analysis of their transport properties // *Solid State Ionics*. **2018**. Vol. 314. P. 129–140.
69. *Filatov S. K., Andrianova L. V., Bubnova R. S.* Regularities of thermal deformations in monoclinic crystals // *Cryst. Res. Technol*. **1984**. Vol. 19. P. 563–569.
70. *Filatov S. K., Shablinskii A. P., Krivovichev S. V., Vergasova L. P., Moskaleva S. V.* Petrovite,  $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ , a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // *Mineral. Mag*. **2020**. Vol. 84. P. 691–698.
71. *Fischer W., Hellner E.* Ueber die Struktur des Vanthoffits // *Acta Crystallogr*. **1964**. Vol. 17. P. 1613–1613.
72. *Fleck M., Kolitsch U., Hertweck B.* Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains: review and classification // *Z. Kristallogr*. **2002**. Vol. 217. P. 435–443.
73. *Fujihala M., Mitsuda S., Mole R. A., Yu D. H., Watanabe I., Yano S., Kuwai T., Sagayama H., Kouchi T., Kamebuchi H., Tadokoro M.* Spin dynamics and magnetic ordering in the quasi-one-dimensional  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnet  $Na_2CuSO_4Cl_2$  // *Phys. Rev*. **2020a**. B101. Paper 024410.
74. *Fujihala M., Morita K., Mole R., Mitsuda S., Tohyama T., Yano S., Yu D., Sota S., Kuwai Y., Koda A., Okabe H., Lee H., Itoh S., Hawaii T., Masuda T., Sagayama A., Matsuo A., Kindo K., Ohira-Kawamura S., Nakajima K.* Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet // *Nat. Commun*. **2020b**. Vol. 11. Paper 3429.
75. *Gagné O. C., Hawthorne F. C.* Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: alkali and alkaline-earth metals // *Acta Crystallogr*. **2016**. Vol. B72. P. 602–625.
76. *Gagné O. C., Hawthorne F. C.* Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: results for the non-metals and discussion of lone-pair stereoactivity and the polymerization of  $PO_4$  // *Acta Crystallogr*. **2018**. Vol. B74. P. 79–96.
77. *Gagné O. C., Hawthorne F. C.* Empirical Lewis acid strengths for 135 cations bonded to oxygen // *Acta Crystallogr*. **2017**. Vol. B73. P. 956–961.
78. *Ge G., Luo W., Zhang L., Du X., Liang L.*  $NH_4MSO_4F$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ): A series of thermally stable transition metal fluorosulfates with KTP-type structure // *Polyhedron*. **2018**. Vol. 152. P. 55–60.

79. *Giacovazzo C., Scandale E., Scordari F.* The crystal structure of chlorotitionite,  $\text{CuK}_2\text{Cl}_2\text{SO}_4$  // *Z. Kristallogr.* **1976**. Vol. 144. P. 226–237.
80. *Giester G., Lengauer C. L., Redhammer G.* Characterization of the  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solid-solution series, and the nature of poitevinitite,  $(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Can. Mineral.* **1994**. Vol. 32. P. 873–884.
81. *Giester G., Zemann J.* The crystal structure of the natrochalcite-type compounds  $\text{Me}^+\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{zO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}^+ = \text{Na, K, Rb}$ ;  $z = \text{S, Se}$ ), with special reference to the hydrogen bonds // *Z. Kristallogr.* **1987**. Vol. 179. P. 431–442.
82. *Goodenough J. B., Park K.-S.* The Li-ion rechargeable battery: a perspective // *J. Am. Chem. Soc.* **2013**. Vol. 135. P. 1167–1176.
83. *Grevel K.-D., Majzlan J.* Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2009**. Vol. 73. P. 6805–6815.
84. *Hälg M., Lorenz W. E. A., Povarov K. Yu., Månsson M., Skourski Y., Zheludev A.* Quantum spin chains with frustration due to Dzyaloshinskii-Moriya interactions // *Phys. Rev.* **2014**. Vol. B90. Paper 174413.
85. *Hancer M., Miller J. D.* The flotation chemistry of potassium double salts: Schoenite, kainite, and carnallite // *Miner. Eng.* **2000**. Vol. 13. P. 1483–1493.
86. *Hawthorne F. C.* The role of OH and  $\text{H}_2\text{O}$  in oxide and oxysalt minerals // *Z. Kristallogr.* **1992**. Vol. 201. P. 183–206.
87. *Hawthorne F. C.* Toward theoretical mineralogy: A bond-topological approach // *Am. Mineral.* **2015**. Vol. 100. P. 696–713.
88. *Hawthorne F. C., Ferguson R. B.* Refinement of the crystal structure of kröhnkite // *Acta Crystallogr.* **1975**. Vol. B31. P. 1753–1755.
89. *Hawthorne F. C., Groat L. A., Eby R. K.* Antlerite,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ , a heteropolyhedral wallpaper structure // *Can. Mineral.* **1989**. Vol. 27. P. 205–209.
90. *Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C.* The crystal chemistry of sulfate minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**. Vol. 40. P. 1–112.
91. *Hawthorne F. C., Sokolova E.* Simonkolleite,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ , a decorated interrupted-sheet structure of the form  $[\text{M}\phi_2]_4$  // *Can. Mineral.* **2002**. Vol. 40. P. 939–946.
92. *Hazen R. M., Papineau D., Bleeker W., Downs R. T., Ferry J. M., McCoy T. J., Sverjensky D. A., Yang H.* Mineral evolution // *Am. Mineral.* **2008**. Vol. 93. P. 1693–1720.
93. *Hosaka T., Kubota K., Hameed A. S., Komaba S.* Research development on K-Ion batteries // *Chem. Rev.* **2020**. Vol. 120. P. 6358–6466.
94. *Hryniv S., Parafiniuk J., Peryt T.M.* Sulphur isotopic composition of K–Mg sulphates of the Miocene evaporites of the Carpathian Foredeep, Ukraine. In: Geological Society, London,

- Special Publications. Schreiber B. C., Lugli S., Babel M. (eds.). The Geological Society of London: UK. **2007**. Vol. 285. P. 265–273.
95. *Hughes J. M., Stoiber R. E.* Vanadium sublimates from the fumaroles of Izalco Volcano, El Salvador // *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1985**. Vol. 24. P. 283–291.
  96. *Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.* Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* **2017**. Vol. 46. P. 3529–3614.
  97. *Jänecke E.* Über reziproke Salzpaare. II // *Z. Phys. Chem.* **1912**. Vol. 80U. P. 1–12.
  98. *Jena S. K.* A review on potash recovery from different rock and mineral sources // *Min. Metall. Explor.* **2021**. Vol. 38. P. 47–68.
  99. *Jiang H.-L., Feng M.-L., Mao J.-G.* Syntheses, crystal structures and characterizations of  $\text{BaZn}(\text{SeO}_3)_2$  and  $\text{BaZn}(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  // *J. Solid State Chem.* **2006**. Vol. 179. P. 1911–1917.
  100. *Johnson M., Törnroos K. W.* A synthetic zinc tellurium oxochloride,  $\text{Zn}_2(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  // *Acta Crystallogr.* **2003a**. Vol. C59. P. i53–i54.
  101. *Johnson M., Törnroos K. W.* Synthesis and crystal structure of the layered compound  $\text{CuZn}(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  // *Solid State Sci.* **2003b**. Vol. 5. P. 263–266.
  102. *Johnson M., Törnroos K. W.* Zinc selenium oxochloride,  $\beta\text{-Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$ , a synthetic polymorph of the mineral sopsiite // *Acta Crystallogr.* **2007**. Vol. C63. P. i34–i36.
  103. *Kahler E.* Die Kristallstruktur von Dolerophanit,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ , ein Beispiel fuer 5-koordiniertes Kupfer // *Naturwissenschaften.* **1962**. Vol. 49. P. 298.
  104. *Kálmán A.* Morphotropism: link between the isostructurality, polymorphism and (stereo)isomerism of organic crystals // *Acta Crystallogr.* **2005**. Vol. B61. P. 536–547.
  105. *Kassner B.* Die Bildung von Kainit im Ultraschallfeld als Festkörperreaktion und Untersuchungen über den Anhydrokainit // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**. Vol. 297. P. 139–145.
  106. *Katcho N. A., Carrete J., Reynaud M., Rouse G., Casas-Cabanas M., Mingo N., Rodríguez-Carvajal J., Carrasco J.* An investigation of the structural properties of Li and Na fast ion conductors using high-throughput bond-valence calculations and machine learning // *J. Appl. Crystallogr.* **2019**. Vol. 52. P. 148–157.
  107. *Kikuchi H., Kunieda K., Fujii Y., Astuti F., Sari D. P., Watanabe I.* Successive magnetic phase transition of the new frustrated compound  $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$  // *RIKEN Accelerator Progress Rep.* **2017**. Vol. 50. P. 236.
  108. *Kovrugin V. M., Nekrasova D. O., Siidra O. I., Mentré O., Masquelier C., Stefanovich S. Yu., Colmont M.* Mineral-inspired crystal growth and physical properties of  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  and review of  $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x = 0\text{--}6$ ) compounds // *Cryst. Growth Des.* **2019**. Vol. 19. P. 1233–1244.

109. *Kresse G., Furthmüller J.* Vienna ab-initio simulation package (VASP), version 5.4.4. VASP Software GmbH. **2017**.
110. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev.* **1999**. Vol. B59. P. 1758.
111. *Krivovichev S. V.* Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallogr.* **2012**. Vol. A68. P. 393–398.
112. *Krivovichev S. V.* Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Mineral. Mag.* **2013**. Vol. 77. P. 275–326.
113. *Krivovichev S. V.* Which inorganic structures are the most complex? // *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**. Vol. 53. P. 654–661.
114. *Krivovichev S. V., Mentré O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S. K.* Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // *Chem. Rev.* **2013**. Vol. 113. P. 6459–6535.
115. *Lander L., Rouse G., Abakumov A. M., Sougrati M., van Tendeloo G., Tarascon J.-M.* Structural, electrochemical and magnetic properties of a novel  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  polymorph // *J. Mater. Chem.* **2015**. Vol. A3. P. 19754–19764.
116. *Lander L., Rouse G., Batuk D., Colin C. V., Dalla Corte D. A., Tarascon J.-M.* Synthesis, structure, and electrochemical properties of K-based sulfates  $\text{K}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  with  $\text{M} = \text{Fe}$  and  $\text{Cu}$  // *Inorg. Chem.* **2017**. Vol. 56. P. 2013–2021.
117. *Lander L., Tarascon J. M., Yamada A.* Sulfate-based cathode materials for Li- and Na-ion batteries // *Chem. Rec.* **2018**. Vol. 18. P. 1394–1408.
118. *Lesly Fathima A., Sivananthan S., Somasundari C. V., Neelakandapillai N.* X-ray diffraction and micro hardness measurement on  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  single crystals doped with ZnO grown from aqueous solution // *Arch. Phys. Res.* **2012**. Vol. 3. P. 407–410.
119. *Liebau F.* Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and classification // Springer-Verlag, Berlin. **1985**. 348 p.
120. *Lindström N., Talreja T., Linnow K., Stahlbuhk A., Steiger M.* Crystallization behavior of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$  salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior // *Appl. Geochem.* **2016**. Vol. 69. P. 50–70.
121. *Lu J., Nishimura S., Yamada A.* Polyanionic solid-solution cathodes for rechargeable batteries // *Chem. Mater.* **2017**. Vol. 29. P. 3597–3602.
122. *Ma H., Bish D. L., Wang H. W., Chipera S. J.* Determination of the crystal structure of sanderite,  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , by X-ray powder diffraction and the charge flipping method // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 622–625.
123. *Marsh R. E.* Some thoughts on choosing the correct space group // *Acta Crystallogr.* **1995**. Vol. B51. P. 897–907.



124. *Masquelier C., Croguennec L.* Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries // *Chem. Rev.* **2013**. Vol. 113. P. 6552–6591.
125. *Melot B. C., Gousse G., Chotard J.-N., Ati M., Rodriguez-Carvajal J., Kemei M. C., Tarascon J.-M.* Magnetic structure and properties of the Li-ion battery materials  $\text{FeSO}_4\text{F}$  and  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  // *Chem. Mater.* **2011**. Vol. 23. P. 2922–2930.
126. *Menyailov I. A., Nikitina L. P.* Chemistry and metal contents of magmatic gases: the New Tolbachik Volcanoes case (Kamchatka) // *Bull. Volcanol.* **1980**. Vol. 43. P. 195–205.
127. *Mereiter K.* Refinement of the crystal structure of langbeinite  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Neues Jb. Miner. Monat.* **1979**. P. 182–188.
128. *Merlino S., Perchiazzi N., Franco D.* Brochantite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ : OD character, polytypism and crystal structures // *Eur. J. Mineral.* **2003**. Vol. 15. P. 267–275.
129. *Miller J. D., Yalamanchili M. R.* Fundamental aspects of soluble salt flotation // *Miner. Eng.* **1994**. Vol. 7. P. 305–317.
130. *Mills S. J., Wilson S. A., Dipple G. M., Raudsepp M.* The decomposition of konyaite: Importance in  $\text{CO}_2$  in mine tailings // *Mineral. Mag.* **2010**. Vol. 74. P. 903–917.
131. *Mitev P. D., Gajewski G., Hermansson K.* Anharmonic OH vibrations in brucite: small pressure-induced redshift in the range 0–22 GPa // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 1687–1697.
132. *Mullauer W., Beddoe R. E., Heinz D.* Sulfate attack expansion mechanisms // *Cem. Concr. Res.* **2013**. Vol. 52. P. 208–215.
133. *Murthy T. S. N., Srinivas V., Dayanand C., Salagram M.* EPR Spectra of  $\text{SO}_4^-$  centres in X-irradiated kainite ( $\text{KMgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) crystals // *Phys. Status Solidi.* **1992a**. Vol. A133. P. K33–K36.
134. *Murthy T. S. N., Srinivas V., Dayanand C., Salagram M.* EPR characterisation of  $\text{SO}_3^-$  radical in X-irradiated kainite ( $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) crystals // *Solid State Commun.* **1992b**. Vol. 84. P. 673–677.
135. *Nagase K., Yokobayashi H., Sone K.* Spectrophotometric and thermoanalytical studies on the dehydration of copper (II) sulfate and its double salts // *Thermochim. Acta.* **1978**. Vol. 23. P. 283–291.
136. *Narasimhulu K. V., Sunandana C. S., Rao J. L.* Electron paramagnetic resonance studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in  $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : an observation of Jahn–Teller distortion // *J. Phys. Chem. Solids.* **2000**. Vol. 61. P. 1209–1215.

137. *Nazarchuk E. V., Siidra O. I., Agakhanov A. A., Lukina E. A., Avdontseva E. Yu., Karpov G. A.* Itelmenite,  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ , a new anhydrous sulfate mineral from the Tolbachik Volcano // *Mineral. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. 1233–1241.
138. *Nazarchuk E. V., Siidra O. I., Nekrasova D. O., Shilovskikh V. V., Borisov A. S., Avdontseva E. Yu.* Glikinite,  $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , a new anhydrous zinc oxysulfate mineral structurally based on  $\text{OZn}_4$  tetrahedra // *Mineral. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 563–567.
139. *Nazzareni S., Comodi P., Hanfland M.* High-pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction of kainite ( $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) // *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 727–743.
140. *Nekrasova D. O., Siidra O. I., Zaitsev A. N., Ugolkov V. L., Colmont M., Charkin D. O., Mentré O., Chen R., Kovrugin V. M., Borisov A. S.* A fumarole in a one-pot: synthesis, crystal structure and properties of Zn- and Mg-analogs of itelmenite and a synthetic analog of glikinite // *Phys. Chem. Miner.* **2021**. Vol. 46. Paper 6.
141. *Nekrasova D. O., Tsirlin A. A., Colmont M., Siidra O. I., Vezin H., Mentré O.* Magnetic hexamers interacting in layers in the  $(\text{Na,K})_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  minerals // *Phys. Rev.* **2020**. Vol. B102. 184405.
142. *Neville A.* The confused world of sulfate attack on concrete // *Cem. Concr. Res.* **2004**. Vol. 34. P. 1275–1296.
143. *Nordstrom D. K.* The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--SO}_3$  at 298 K // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1982**. Vol. 46. P. 618–692.
144. *Otero-de-la-Roza A., Blanco M. A., Martín Pendás A., Luaña V.* Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities // *Comput. Phys. Commun.* **2009**. Vol. 180. P. 157–166.
145. *Pannell K. H., Kapoor R. N., Raptis R., Párkányi L., Fülöp V.* Concerning the silicon-germanium bond. The structures of isomeric  $\text{Ph}_3\text{E--E}'\text{Me}_3$ ,  $\text{E} = \text{Ge}$ ,  $\text{E}' = \text{Si}$  and  $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{E}' = \text{Ge}$  // *J. Organomet. Chem.* **1990**. Vol. 384. P. 41–47.
146. *Pautov L. A., Mirakov M. A., Siidra O. I., Faiziev A. R., Nazarchuk E. V., Karpenko V. Yu., Makhmadsharif S.* Falgarite,  $\text{K}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5$ , a new mineral from sublimates of a natural underground coal fire at the tract of Kukhi-Malik, Fan-Yagnob Coal Deposit, Tajikistan // *Mineral. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 455–462.
147. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Chukanov N. V., Kasatkin A. V., Kuznetsov A. M., Pushcharovsky D. Y.* Kobyashevite,  $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a new devilline-group mineral from the Vishnevye Mountains, South Urals, Russia // *Miner. Petrol.* **2013**. Vol. 107. P. 201–210.

148. *Pekov I. V., Siidra O. I., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Murashko M. N., Sidorov E. G.* Kaliochalcite,  $\text{KCu}_2(\text{SO}_4)_2[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ , a new tsumcorite-group mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Eur. J. Mineral.* **2014a**. Vol. 26. P. 597–604.
149. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Chukanov N. V., Lykova I. S., Savelyev D. P., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu.* Wulffite,  $\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ , and parawulffite,  $\text{K}_5\text{Na}_3\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$ , two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // *Can. Mineral.* **2014b**. Vol. 52. P. 699–716.
150. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Pautov L. A., Yapaskurt V. O., Chukanov N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y.* Chubarovite,  $\text{KZn}_2(\text{BO}_3)\text{Cl}_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Can. Mineral.* **2015a**. Vol. 53. P. 273–284.
151. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Lykova I. S., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu.* Sanguite,  $\text{KCuCl}_3$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Can. Mineral.* **2015b**. Vol. 53. P. 633–641.
152. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Agakhanov A. A., Yapaskurt V. O., Chukanov N. V., Belakovskiy D. I., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y.* Dravertite,  $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *European Journal of Mineralogy.* **2017**. Vol. 29. P. 323–330.
153. *Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Zubkova N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Yapaskurt V. O., Agakhanov A. A., Shchipalkina N. V., Turchkova A. G., Sidorov E. G.* Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // *Eur. J. Mineral.* **2018a**. Vol. 30. P. 305–322.
154. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Agakhanov A. A., Pushcharovsky D. Y., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Britvin S. N.* Cryptochalcite,  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ , and cesiodymite,  $\text{CsKCu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ , two new isotypic minerals and the K–Cs isomorphism in this solid-solution series // *Eur. J. Mineral.* **2018b**. Vol. 30. P. 593–607.
155. *Ramamurthy P., Secco E. A.* Studies on metal hydroxyl compounds. XII. Thermal analyses, decomposition kinetics, and infrared spectra of copper basic oxysalts // *Can. J. Chem.* **1970**. Vol. 48. P. 3510–3519.
156. *Rao S. N., Vedanand S., Ravikumar R., Ravikumar R. V. S. S. N., Reddy Y. P.* Optical absorption spectra of cobalt and nickel doped kainite // *Solid State Commun.* **1994**. Vol. 92. P. 815–819.
157. *Rasmussen S. E., Jorgensen J. E., Lundtoft B.* Structures and phase transitions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  // *J. Appl. Crystallogr.* **1996**. Vol. 29. P. 42–47.

158. *Recham N., Rousse G., Sougrati M. T., Chotard J.-N., Frayret C., Mariyappan S., Melot B. C., Jumas J.-C., Tarascon J.-M.* Preparation and characterization of a stable FeSO<sub>4</sub>F-based framework for alkali ion insertion electrodes // *Chem. Mater.* **2012**. Vol. 24. P. 4363–4370.
159. *Rentzeperis P. J., Soldatos C. T.* The crystal structure of the anhydrous magnesium sulphate // *Acta Crystallogr.* **1958**. Vol. 11. P. 686–688.
160. *Reynaud M., Barpanda P., Rousse G., Chotard J.-N., Melot B.C., Recham N., Tarascon J.-M.* Synthesis and crystal chemistry of the NaMSO<sub>4</sub>F family (M = Mg, Fe, Co, Cu, Zn) // *Solid State Sci.* **2012**. Vol. 14. P. 15–20.
161. *Reynaud M., Rousse G., Abakumov A. M., Sougrati M. T., Van Tendeloo G., Chotard J.-N., Tarascon J.-M.* Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O // *J. Mater. Chem.* **2014**. Vol. A2. P. 2671–2680.
162. *Ri G.-C., Choe S.-H., Yu C.-J.* First-principles study of mixed eldfellite compounds Na<sub>x</sub>(Fe<sub>1/2</sub>M<sub>1/2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x=0-2, M = Mn, Co, Ni): a new family of high electrode potential cathodes for the sodium-ion battery // *J. Power Sources.* **2018**. Vol. 378. P. 375–382.
163. *Rice M. S., Bell J. F. III, Cloutis E. A., Wang A., Ruff S. W., Craig M. A., Bailey D. T., Johnson J. R., De Souza Jr. P. A., Farrand W. H.* Silica-rich deposits and hydrated minerals at Gusev Crater, Mars: Vis-NIR spectral characterization and regional mapping // *Icarus.* **2010**. Vol. 205. P. 375–395.
164. Rigaku OD. CrysAlisPro software system version *1.171.41.103a*. Rigaku Corporation, Oxford, U.K. **2021**.
165. Rigaku OD. PDXL: Integrated X-ray powder diffraction software. Rigaku Corporation, Oxford, U.K. **2016**.
166. *Robinson D. J., Kennard C. H. L.* Potassium hexa-aquacopper(II) sulfate, CuH<sub>12</sub>K<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (neutron) // *Cryst. Struct. Commun.* **1972**. Vol. 1. P. 185–188.
167. *Robinson P. D., Fang J. H., Ohya Y.* The crystal structure of kainite // *Am. Mineral.* **1972**. Vol. 57. P. 1325–1332.
168. *Rousse G., Tarascon J.-M.* Sulfate-based polyanionic compounds for Li-ion batteries: synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects // *Chem. Mater.* **2014**. Vol. 26. P. 394–406.
169. *Rozas I., Alkorta I., Elguero J.* Bifurcated hydrogen bonds: three-centered interactions // *J. Phys. Chem.* **1998**. Vol. A102. P. 9925–9932.
170. *Rozhdestvina V. I., Udovenko A. A., Rubanov S. V., Mudrovskaya N. V.* Structural investigation of cooperite (PtS) crystals // *Crystallogr. Rep.* **2016**. Vol. 61. P. 193–202.
171. *Salagram M., Madhukar K., Murthy T. S. N., Sunandana C. S.* ESR characterisation of SO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radicals in X-irradiated kainite (KMgClSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) // *Spectrochim. Acta A.* **1994**.

Vol. 50. P. 1309–1315.

172. *Salagram M., Seetharam K., Siddambary P., Murthy T. S. N.* Infrared characterisation of the oxyanion in kainite // *Phys. Status Solidi*. **1988**. Vol. A106. P. K185–K190.
173. *Sale M., Avdeev M.* 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes // *J. Appl. Crystallogr.* **2012**. Vol. 45. P. 1054–1056.
174. *Schäfer M. C., Bobev S.* On the possibility for Rb- and Eu-cation ordering in type-I clathrates: synthesis and homogeneity range of the novel compounds  $\text{Rb}_{8-x}\text{Eu}_x(\text{In,Ge})_{46}$  ( $0.6 \leq x \leq 1.8$ ) // *Acta Crystallogr.* **2013**. Vol. C69. P. 1457–1461.
175. *Scordari F., Stasi F.* The crystal structure of euchlorine,  $\text{NaKCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  // *Neues Jb. Miner. Abh.* **1990**. Vol. 161. P. 241–253.
176. *Semenova T. F., Rozhdestvenskaya I. V., Filatov S. K., Vergasova L. P.* Crystal structure and physical properties of sophiite,  $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$ , a new mineral // *Mineral. Mag.* **1992**. Vol. 56. P. 241–245.
177. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. A32. P. 751–767.
178. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
179. *Shields G. A., Mills B. J. W.* Evaporite weathering and deposition as a long-term climate forcing mechanism // *Geology*. **2021**. Vol. 49. P. 299–303.
180. *Shoval S., Yariv S.* The effect of alkali-chloride on the thermal hydrolysis of hydrated magnesium-chloride // *Thermochim. Acta*. **1985**. Vol. 92. P. 819–822.
181. *Shoval S., Yariv S., Kirsch Y., Peled H.* The effect of alkali halides on the thermal hydrolysis of magnesium chloride and magnesium bromide // *Thermochim. Acta*. **1986**. Vol. 109. P. 207–226.
182. *Siidra O. I., Vergasova L. P., Krivovichev S. V., Kretser Y. L., Zaitsev A. N., Filatov S. K.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik Volcano, Kamchatka peninsula, Russia. I. Markhininite,  $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$  // *Mineral. Mag.* **2014a**. Vol. 78. P. 1687–1698.
183. *Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Y. L., Polekhovskiy Y. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik Volcano, Kamchatka peninsula, Russia. II. Karpovite,  $\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  // *Mineral. Mag.* **2014b**. Vol. 78. P. 1699–1709.
184. *Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Y. L., Polekhovskiy Y. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik Volcano, Kamchatka

- peninsula, Russia. III. Evdokimovite,  $\text{Ti}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$  // Mineral. Mag. **2014c**. Vol. 78. P. 1711–1724.
185. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Lukina E. A., Avdontseva E. Yu., Vergasova L. P., Vlasenko N. S., Filatov S. K., Turner R., Karpov G. A.* Copper oxosulphates from fumaroles of Tolbachik Volcano: puninite,  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  – a new mineral species and structure refinements of kamchatkite and alumoklyuchevskite // Eur. J. Mineral. **2017**. Vol. 29. P. 499–510.
186. *Siidra O. I., Lukina E. A., Nazarchuk E. V., Depmeier W., Bubnova R. S., Agakhanov A. A., Avdontseva E. Yu., Filatov S. K., Kovrugin V. M.* Saranchinaite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , a new exhalative mineral from Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the reversible dehydration of kröhnkite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  // Mineral. Mag. **2018a**. Vol. 82. P. 257–274.
187. *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., 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 // Miner. Petrol. **2018b**. Vol. 112. P. 123–134.
188. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Lukina E. A., Zaitsev A. N., Shilovskikh V. V.* Belousovite,  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , a new sulfate mineral from the Tolbachik Volcano with apophyllite sheet-topology // Mineral. Mag. **2018c**. Vol. 82. P. 1079–1088.
189. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Agakhanov A. A., Polekhovskiy Yu. S.* Aleutite  $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ , a new complex salt-inclusion mineral with  $\text{Cu}^{2+}$  substructure derived from Kagome-net // Mineral. Mag. **2019a**. Vol. 83. P. 847–853.
190. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Polekhovskiy Yu. S., Wenzel T., Spratt J.* Dokuchaevite,  $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ , a new mineral with remarkably diverse  $\text{Cu}^{2+}$  mixed-ligand coordination environments // Mineral. Mag. **2019b**. Vol. 83. P. 749–755.
191. *Siidra O. I., Borisov A. S., Lukina E. A., Depmeier W., Platonova N. V., Colmont M., Nekrasova D. O.* Reversible hydration/dehydration and thermal expansion of euchlorine, ideally  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  // Phys. Chem. Mineral. **2019c**. Vol. 46. P. 403–416.
192. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Shilovskikh V. V.* Majzlanite,  $\text{K}_2\text{Na}(\text{ZnNa})\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$ , a new anhydrous sulfate mineral with complex cation substitutions from Tolbachik Volcano // Mineral. Mag. **2020a**. Vol. 84. P. 153–158.
193. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Vlasenko N. S.* Koryakite,  $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$ , a new NASICON-related anhydrous sulfate mineral from Tolbachik Volcano // Mineral. Mag. **2020b**. Vol. 84. P. 283–287.

194. *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. Mag.* **2021a**. Vol. 85. P. 262–277.
195. *Siidra O. I., Charkin D. O., Kovrugin V. M., Borisov A. S.* K(Na,K)Na<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]: a new highly porous anhydrous sulfate and evaluation of possible ion migration pathways // *Acta Crystallogr.* **2021b**. Vol. B77. P. 1003–1011.
196. *Siidra O. I., Nekrasova D. O., Charkin D. O., Zaitsev A. N., Borisov A. S., Colmont M., Mentré O., Spiridonova D. V.* Anhydrous alkali copper sulfates – a promising playground for new Cu<sup>2+</sup> oxide complexes: new Rb-analogues of fumarolic minerals // *Mineral. Mag.* **2021c**. Vol. 85. P. 831–845.
197. *Siidra O.I., Nekrasova D.O., Blatova O.A., Colmont M., Mentré O., Charkin D.O.* Morphotropism in fumarolic mineral-related anhydrous sulfates: novel representatives in A<sup>+</sup><sub>2</sub>M<sup>2+</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and A<sup>+</sup><sub>2</sub>M<sup>2+</sup><sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> series // *Acta Crystallogr.* **2022**. Vol. B78. P. 153–161.
198. *Singh P., Shiva K., Celio H., Goodenough J. B.* Eldfellite, NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* **2015**. Vol. 8. P. 3000–3005.
199. *Sklute E. C., Rogers A. D., Gregerson J. C., Jensen H. B., Reeder R. J., Dyar M. D.* Amorphous salts formed from rapid dehydration of multicomponent chloride and ferric sulfate brines: implications for Mars // *Icarus.* **2018**. Vol. 302. P. 285–295.
200. *Soldatov T. A., Smirnov A. I., Povarov K. Yu., Hälg M., Lorenz W. E. A., Zheludev A.* Spin gap in the quasi-one-dimensional  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnet K<sub>2</sub>CuSO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> // *Phys. Rev.* **2018**. Vol. B98. Paper 144440.
201. *Spencer R. J.* Sulfate minerals in evaporite deposits // *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**. Vol. 40. P. 173–192.
202. *Stanimirova T., Ivanova K.* Transformation of ktenasite-type minerals to langite, posnjakite, and brochantite under water treatment // *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **2019**. Vol. 72. P. 768–776.
203. *Starova G. L., Filatov S. K., Fundamenskii V. S., Vergasova L. P.* The crystal structure of fedotovite, K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // *Mineral. Mag.* **1991**. Vol. 55. P. 613–616.
204. *Steiger M., Linnow K., Ehrhardt D., Rohde M.* Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the MgSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O and Na<sup>+</sup>–Mg<sup>2+</sup>–Cl<sup>–</sup>–SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>–H<sub>2</sub>O systems with implication for Mars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2011**. Vol. 75. P. 3600–3626.
205. *Steiner T.* The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**. Vol. 41. P. 48–76.
206. *Subramanian P., Hariharan N.* Electron paramagnetic resonance study of Mn<sup>2+</sup> in kainite //

- Pramana. **1986**. Vol. 26. P. 555–560.
207. Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional // Phys. Rev. Lett. **2015**. Vol. 115. Paper 036402.
208. Sun M., Rousse G., Abakumov A. M., Saubanère M., Doublet M.-L., Rodríguez-Carvajal J., Van Tendeloo G., Tarascon J.-M.  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ : a possible electrode for sustainable Li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  // Chem. Mater. **2015**. Vol. 27. P. 3077–3087.
209. Sun M., Rousse G., Corte D. D., Saubanere M., Doublet M.-L., Tarascon J.-M. A fully ordered triplite,  $\text{LiCuSO}_4\text{F}$  // Chem. Mater. **2016**. Vol. 28. P. 1607–1610.
210. Sun Y., Guo S., Zhou H. Exploration of advanced electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries // Adv. Energy Mater. **2019**. Vol. 9. Paper 1800212.
211. Tanaka H., Koga N. Preparation and thermal decomposition of basic copper (II) sulfates // Thermochim. Acta. **1988**. Vol. 133. P. 221–226.
212. Taylor R., Kennard O., Versichel W. Geometry of the  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  hydrogen bond. 2. Three-center (“bifurcated”) and four-center (“trifurcated”) bonds // J. Am. Chem. Soc. **1984**. Vol. 106. P. 244–248.
213. 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 // Chem. Commun. **2009**. Vol. 48. P. 7527–7529.
214. Tripathi R., Popov G., Sun X., Ryan D. H., Nazar L. F. Ultra-rapid microwave synthesis of triplite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  // J. Mater. Chem. **2013**. Vol. A1. P. 2990–2994.
215. Trussov I. A., Driscoll L. L., Male L. L., Sanjuan M. L., Orera A., Slater P. R. Synthesis and structures of sodium containing  $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  langbeinite phases // J. Solid State Chem. **2019**. Vol. 276. P. 37–46.
216. Uzunov I., Klissurski D., Teocharov L. Thermal decomposition of basic copper sulfate monohydrate // J. Therm. Anal. **1995**. Vol. 44. P. 685–696.
217. Vaniman D. T., Bish D. L., Chipera S. J., Fialips C. I., Carey J. W., Feldman W. G. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars // Nature. **2004**. Vol. 431. P. 663–665.
218. Wang H.-Y., Guo H.-M., Xiu W., Bauera J., Sun G.-X., Tang X.-H., Norra S. Indications that weathering of evaporite minerals affects groundwater salinity and As mobilization in aquifers of the northwestern Hetao Basin, China // Appl. Geochem. **2019**. Vol. 109. 104416.
219. Waroquiers D., Gonze X., Rignanese G.-M., Welker-Nieuwoudt C., Rosowski F., Göbel M., Schenk S., Degelmann P., André R., Glaum R., Hautier G. Statistical analysis of coordination environments in oxides // Chem. Mater. **2017**. Vol. 29. P. 8346–8360.



220. Warren J. K. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits // *Earth-Sci. Rev.* **2010**. Vol. 98. P. 217–268.
221. Watcharatharapong T., T-Thienprasert J., Barpanda P., Ahuja R., Chakraborty S. Mechanistic study of Na-ion diffusion and small polaron formation in kröhnkite  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  based cathode materials // *J. Mater. Chem.* **2017**. Vol. A5. P. 21726–21739.
222. Wedepohl K. H. Sulfur in the Earth's crust, its origin and natural cycle // *Stud. Inorg. Chem.* **1984**. Vol. 5. P. 39–54.
223. Wildner M. On the geometry of  $\text{Co}(\text{II})\text{O}_6$  polyhedra in inorganic compounds // *Z. Kristallogr.* **1992**. Vol. 202. P. 51–70.
224. Wildner M., Giester G. Crystal structure refinements of synthetic chalcocyanite ( $\text{CuSO}_4$ ) and zincosite ( $\text{ZnSO}_4$ ) // *Mineral. Petrol.* **1988**. Vol. 39. P. 201–209.
225. Wong L., Chen H., Adams S. Sodium-ion diffusion mechanisms in the low cost high voltage cathode material  $\text{Na}_{2+\delta}\text{Fe}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**. Vol. 17. P. 9186–9193.
226. Xiao R., Li H., Chen L. High-throughput design and optimization of fast lithium ion conductors by the combination of bond-valence method and density functional theory // *Sci. Rep.* **2015**. Vol. 5. P. 14227.
227. Xu S.-Y., Wu X.-Y., Li Y.-M., Hu Y.-S., Chen L.-Q. Novel copper redox-based cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries // *Chinese Phys.* **2014**. Vol. B23. Paper 118202.
228. Xu W., Tosca N. J., McLennan S. M., Parise J. B. Humidity-induced phase transitions of ferric sulfate minerals studied by in situ and ex situ X-ray diffraction // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 1629–1637.
229. Yakubovich O., Kiriukhina G., Volkov A., Dimitrova O. The rich crystal chemistry of the  $\text{AMM}'(\text{PO}_4)_2$  morphotropic series:  $\text{NaZnAl}(\text{PO}_4)_2$ , the first Na representative with a new structure type // *Acta Crystallogr.* **2019**. Vol. C75. P. 514–522.
230. Yasui Y., Niwa E., Matsui M., Fujii K., Yashima M. Discovery of a rare-earth-free oxide-ion conductor  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  by screening through bond valence-based energy calculations, synthesis, and characterization of structural and transport properties // *Inorg. Chem.* **2019**. Vol. 58. P. 9460–9468.
231. Yoder C. H., Agee T. M., Ginion K. E., Hofmann A. E., Ewanichak J. E., Schaeffer C. D. Jr., Carroll M. J., Schaeffer R. W., McCaffrey P. F. The relative stabilities of the copper hydroxyl sulfates // *Mineral. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 571–577.

232. Yu C.-J., Choe S.-H., Ri G.-C., Kim S.-C., Ryo H.-S., Kim Y.-J. Ionic diffusion and electronic transport in eldfeelite  $\text{Na}_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  // *Phys. Rev. Appl.* **2017**. Vol. 8. Paper 024029.
233. Zahrobsky R. F., Baur W. H. On the crystal chemistry of salt hydrates. V. The determination of the crystal structure of  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (bonattite) // *Acta Crystallogr.* **1968**. Vol. B24. P. 508–513.
234. Zalkin A., Ruben H., Templeton D. H. The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate // *Acta Crystallogr.* **1964**. Vol. 17. P. 235–240.
235. Zhang D., Johnson M.  $\text{Zn}_2(\text{TeO}_3)\text{Br}_2$  // *Acta Crystallogr.* **2008**. Vol. E64. P. i26.
236. Zhou H. A., Liu Z., Ang S. S., Zhang J.-J. Synthesis, structure, and electrochemical performances of a novel three-dimensional framework  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$  // *Solid State Sci.* **2020**. Vol. 100. Paper 106104.
237. Zhu L., Seff K., Witzke T., Nasdala L. Crystal structure of  $\text{Zn}_4\text{Na}(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Crystallogr.* **1997**. Vol. 27. P. 325–329.
238. Zincken C. Ueber ein neues salz von Leopoldshall bei Staßfurth // *Berg- und Hüttenmännische Zeitung.* **1865**. Vol. 24. P. 79–80.
239. Zolotarev P. N., Golov A. A., Nekrasova N. A., Eremin R. A. Topological analysis of procrystal electron densities as a tool for computational modeling of solid electrolytes: A case study of known and promising potassium conductors // *AIP Conf. Proc.* **2019**. Vol. 2163. Paper 020007.

## Приложения

### Приложение 1. Экспериментальные данные исследования эвхлорина $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$

**Электронно-зондовый микроанализ.** Полуколичественный электронно-зондовый микроанализ проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N (оснащенного энерго-дисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 20) с ускоряющим напряжением 20 кВ, током пучка 1.0 нА и диаметром расфокусированного пучка 15 мкм. В качестве стандартов использовались: KCl (K), NaCl (Na),  $\text{CaSO}_4$  (S). Эмпирическая формула (по среднему из 10 анализов) в расчете на O = 13 *apfu* —  $\text{K}_{0.68}\text{Na}_{1.32}\text{S}_{3.00}\text{O}_{13}$ . Остальные элементы находились ниже предела обнаружения.

**Высокотемпературная порошковая рентгенография.** Термическое поведение эвхлорина было изучено с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (CoK $\alpha$ -излучение) и высокотемпературной камеры Rigaku HTA 1600. Порошковый образец был приготовлен в виде суспензии на основе гептана и помещен на Pt–Rh подложку. Съёмки проводились в температурном режиме от 25 °C до 625 °C с шагом 25 °C. Параметры элементарной ячейки при различных температурах были уточнены методом наименьших квадратов. Коэффициенты тензора термического расширения были определены с использованием линейной аппроксимации в программном комплексе ThetaToTensor (Bubnova *et al.*, 2013).

**Рентгеноструктурный анализ.** Массив экспериментальных данных для уточнения кристаллической структуры эвхлорина был получен на монокристалльном дифрактометре Bruker SMART APEX II, оснащённом CCD-детектором и микрофокусной рентгеновской трубкой (MoK $\alpha$  излучение, 50 кВ, 0.6 мА). Для монокристалльного эксперимента был выбран светло-зеленый полупрозрачный кристалл эвхлорина размером 0.18×0.10×0.12 мм. Данные собирались с экспозицией 20 сек. через каждые 0.5° по  $\omega$ . Процедуры сбора и обработки данных (интегрирования, введения поправки на поглощение, создания файлов .ins) проводились с использованием программных пакетов Bruker APEX2 и Bruker SAINT (Bruker, 2014). Для уточнения кристаллической структуры использовалась программа SHELXL (Sheldrick, 2015). Все экспериментальные данные приведены в таблицах S1-S3.

**Таблица S1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры эвхлорина  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$

<b>Кристаллографические данные</b>	
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$C2/c$
$a$ (Å)	18.131(15)
$b$ (Å)	9.386(8)
$c$ (Å)	14.353(12)
$\beta$ (°)	113.217(12)
Объем (Å <sup>3</sup> )	2245(3)
$D_{\text{расч}}$ (г·см <sup>-3</sup> )	3.264
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	6.564
Размер кристалла (мм)	0.18×0.10×0.12
<b>Сбор данных</b>	
Температура (К)	296(2)
Излучение, длина волны (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$F(000)$	2131
Диапазон $\theta$ (°)	2.445–21.798
Всего рефлексов	6814
Независимых рефлексов ( $R_{\text{int}}$ )	1338 (0.06)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma(F)$	1018
<b>Уточнение структуры</b>	
Параметры весовой схемы $a, b$	0.0743, 0.0
$R_1[F > 4\sigma_F], wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.046, 0.069
$R_1, wR_2$	0.107, 0.121
Goodness-of-fit	1.024
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.273, -0.765

**Таблица S2.** Некоторые длины связей (Å) в кристаллической структуре эвхлорина  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$

Cu1–O2	1.941(7)	A1–O7	2.560(8)	S1–O4	1.435(8)
Cu1–O6	1.945(8)	A1–O11	2.630(9)	S1–O5	1.465(8)
Cu1–O1	1.952(7)	A1–O8	2.731(9)	S1–O6	1.481(8)
Cu1–O7	1.958(8)	A1–O6	2.764(8)	S1–O3	1.501(8)
		A1–O10	2.767(8)	$\langle S1-O \rangle$	1.471
Cu2–O1	1.926(6)	A1–O12	2.813(8)		
Cu2–O11	1.964(7)	A1–O5	3.035(8)	S2–O8	1.434(8)
Cu2–O3	1.978(8)	$\langle A1-O \rangle$	2.757	S2–O9	1.476(8)
Cu2–O5	2.020(8)			S2–O7	1.489(8)
Cu2–O13	2.223(7)	A2–O4	2.242(9)	S2–O10	1.490(8)
		A2–O8	2.377(9)	$\langle S2-O \rangle$	1.472
Cu3–O2	1.919(6)	A2–O3	2.454(9)		
Cu3–O14	1.941(7)	A2–O13	2.467(9)	S3–O12	1.467(8)
Cu3–O10	2.004(8)	A2–O14	2.541(9)	S3–O13	1.474(8)
Cu3–O9	2.008(8)	A2–O4	2.586(9)	S3–O11	1.476(8)
Cu3–O12	2.278(7)	A2–O9	2.955(9)	S3–O14	1.484(7)
		$\langle A2-O \rangle$	2.517	$\langle S3-O \rangle$	1.475
		O1–Cu2 × 2	1.926(6)	O2–Cu2 × 2	1.919(6)
		O1–Cu1 × 2	1.952(7)	O2–Cu2 × 2	1.941(7)
		$\langle O-Cu \rangle$	1.939	$\langle O-Cu \rangle$	1.930

**Таблица S3.** Координаты атомов и параметры теплового смещения ( $\text{\AA}^2$ ) в кристаллической структуре эвхлорина  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu1	0.58428(8)	0.25372(14)	0.29486(10)	0.0251(4)	0.0379(10)	0.0171(8)	0.0249(8)	0.0012(6)	0.0174(7)	0.0002(6)
Cu2	0.48141(9)	0.98144(14)	0.34341(10)	0.0239(4)	0.0391(9)	0.0222(8)	0.0184(8)	0.0039(6)	0.0198(7)	0.0004(6)
Cu3	0.51600(9)	0.52368(14)	0.36100(10)	0.0239(4)	0.0375(9)	0.0216(8)	0.0194(8)	-0.0050(6)	0.0186(7)	-0.0024(6)
S1	0.65719(19)	0.9683(3)	0.3684(2)	0.0258(8)	0.039(2)	0.0214(16)	0.0232(16)	0.0030(13)	0.0191(15)	0.0032(14)
S2	0.65666(18)	0.5413(3)	0.2914(2)	0.0247(7)	0.0327(19)	0.0212(16)	0.0245(17)	0.0018(13)	0.0160(14)	-0.0009(14)
S3	0.49912(17)	0.7512(3)	0.51296(19)	0.0217(7)	0.0391(19)	0.0162(15)	0.0165(15)	-0.0006(12)	0.0182(14)	-0.0003(13)
A1*	0.6940(2)	0.2434(4)	0.6311(3)	0.0498(17)	0.034(3)	0.053(3)	0.064(3)	-0.0100(19)	0.0217(19)	0.0026(18)
A2**	0.6752(3)	0.7698(5)	0.5475(4)	0.039(2)	0.046(4)	0.037(3)	0.040(3)	0.008(2)	0.023(3)	0.006(2)
O1	½	0.1094(10)	¼	0.021(2)	0.036(7)	0.023(6)	0.004(5)	0	0.008(5)	0
O2	½	0.3964(10)	¼	0.022(2)	0.035(7)	0.021(6)	0.010(5)	0	0.009(5)	0
O3	0.5973(5)	0.9407(8)	0.4146(5)	0.031(2)	0.051(6)	0.033(5)	0.021(4)	0.005(4)	0.029(4)	0.002(4)
O4	0.7306(4)	0.8970(8)	0.4288(6)	0.0290(19)	0.032(5)	0.027(5)	0.026(4)	0.003(4)	0.009(4)	0.006(4)
O5	0.6252(5)	0.9174(8)	0.2621(5)	0.032(2)	0.050(6)	0.025(4)	0.025(4)	-0.003(4)	0.021(4)	0.010(4)
O6	0.6704(4)	0.1223(8)	0.3691(6)	0.032(2)	0.037(5)	0.027(5)	0.032(5)	0.001(4)	0.013(4)	-0.004(4)
O7	0.6714(5)	0.3874(8)	0.3109(6)	0.035(2)	0.040(5)	0.025(5)	0.042(5)	0.007(4)	0.020(4)	-0.003(4)
O8	0.7314(5)	0.6104(8)	0.3084(6)	0.031(2)	0.043(5)	0.028(5)	0.029(5)	-0.003(4)	0.022(4)	-0.006(4)
O9	0.6198(5)	0.5971(8)	0.3603(6)	0.034(2)	0.045(5)	0.034(5)	0.035(5)	-0.011(4)	0.027(4)	-0.015(4)
O10	0.6016(5)	0.5636(8)	0.1836(5)	0.0287(19)	0.040(5)	0.031(5)	0.020(4)	0.005(4)	0.018(4)	-0.005(4)
O11	0.4541(5)	0.8521(7)	0.4326(6)	0.0291(19)	0.041(5)	0.021(4)	0.031(5)	0.010(4)	0.021(4)	0.007(4)
O12	0.4401(4)	0.6755(8)	0.5422(5)	0.0262(18)	0.036(5)	0.019(4)	0.029(4)	0.004(3)	0.019(4)	-0.002(4)
O13	0.5596(4)	0.8273(7)	0.5991(5)	0.0252(19)	0.037(5)	0.016(4)	0.030(5)	-0.004(3)	0.021(4)	-0.001(4)
O14	0.5449(4)	0.6482(7)	0.4780(5)	0.027(2)	0.038(5)	0.021(4)	0.026(5)	-0.016(3)	0.017(4)	-0.002(3)

\* - заселенность позиции  $\text{K}_{0.65(3)}\text{Na}_{0.35(3)}$ ; \*\* - заселенность позиции  $\text{Na}_{0.98(3)}\text{K}_{0.02(3)}$ .

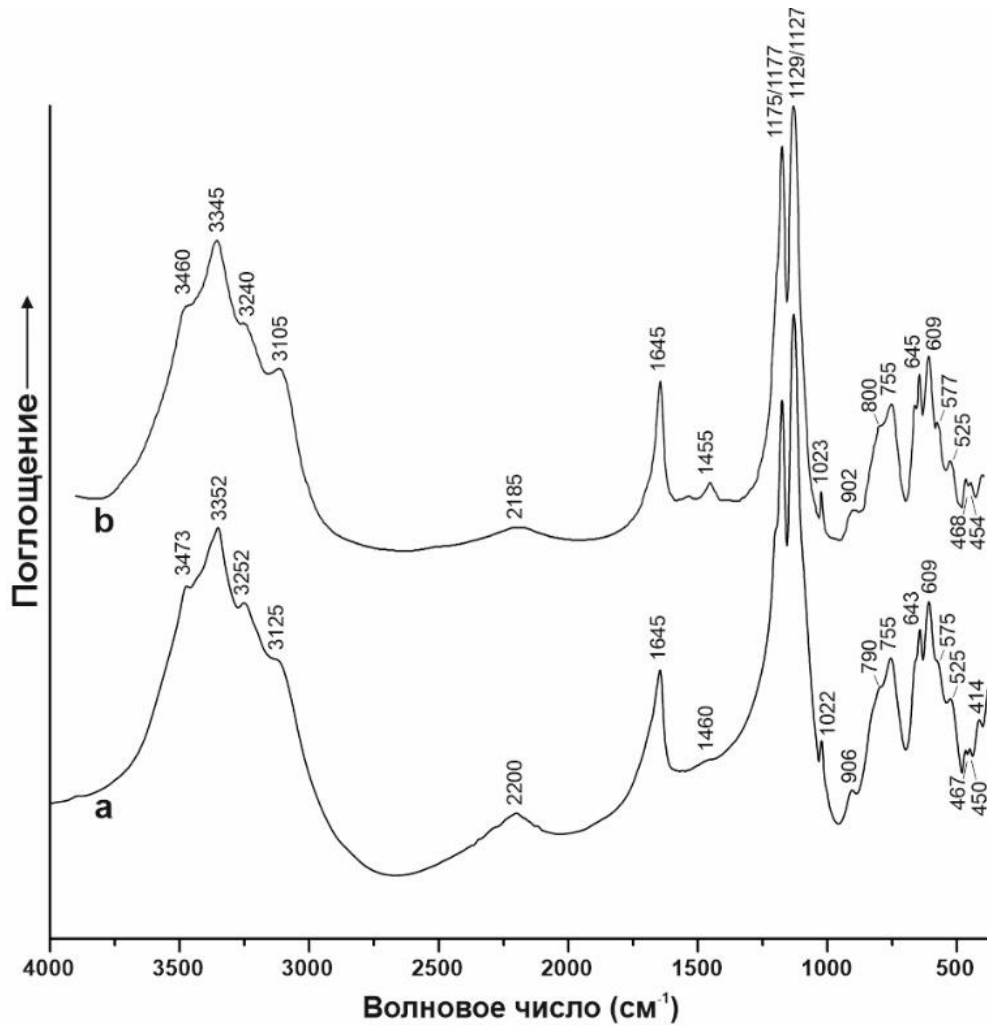
## Приложение 2. Экспериментальные данные исследования каинита $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

Образец каинита, изученный в рамках настоящей работы, добыт на месторождении калийной соли Вильгельмсхалл, расположенном недалеко от города Хальберштадт, Саксония-Анхальт, Германия. Для исследования была использована часть крупного ( $1.5\times 4\times 5$  см), прозрачного, бесцветного, таблитчатого кристалла.

**Электронно-зондовый микроанализ.** Полуколичественный электронно-зондовый микроанализ проводился с использованием растрового электронного микроскопа JXA 850A, оснащенного энергодисперсионным спектрометром LINK 1000. Использовался режим EDS с ускоряющим напряжением 20 кВ, током пучка 2 нА и диаметром пучка 5 мкм. Данные показали наличие в образце значительных количеств К, Mg, S, Cl и O. Содержание других элементов с атомным номером выше, чем у кислорода, находилось ниже пределов обнаружения.

**Инфракрасная спектроскопия.** В качестве дополнительного метода для подтверждения диагностики каинита была проведено исследование образца методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектр каинита был получен на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне длин волн  $370\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  ( $4\text{ см}^{-1}$ , 32 сканирования). Образец был измельчен, смешан с предварительно нагретым бромидом калия (Sigma-Aldrich, > 99.0 %), и спрессован в форме таблетки. Аналогичная таблетка чистого KBr использовалась в качестве эталона.

ИК-спектр образца каинита представлен на рис. S1; он практически совпадает со спектром, описанным в работе Chukanov (2014) для образца каинита из типового местонахождения. В спектре присутствуют полосы, соответствующие колебаниям сульфатных групп и молекул воды. Их положения (в  $\text{см}^{-1}$ ) и описания следующие: 3473, 3352, 3252, 3125 [O–H колебания растяжения молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ ], 2200 [смещение протона от молекулы воды к сульфатному аниону с образованием  $\text{HSO}_4^-$ ], 1645 [колебания изгиба молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ], 1460 [возможно, колебания изгиба примесных катионов  $\text{NH}_4^+$ ], 1175, 1129 [ $\nu_3(F_2)$  асимметричные колебания  $\text{SO}_4^{2-}$ ], 1022 [ $\nu_1(A_1)$  симметричные колебания  $\text{SO}_4^{2-}$ ], 906, 790, 755 [либрационные моды  $\text{H}_2\text{O}$  и OH], 643, 609, 575 [ $\nu_4(F_2)$   $\text{SO}_4^{2-}$ ], 525, 467, 450, 414 [валентные колебания Mg–O,  $\nu_2(E)$   $\text{SO}_4^{2-}$ , а также колебания решетки].



**Рис. S1.** Инфракрасные (ИК) спектры изученного каинита из Вильгельмсхалла (a) и каинита из его типового местонахождения Брефельд, Тартун, калийное месторождение Штассфурт, Саксония-Анхальт, Германия (b) (Chukanov, 2014)

**Рентгеноструктурный анализ.** Подходящий для рентгеноструктурного исследования фрагмент кристалла каинита был отобран под оптическим микроскопом, и зафиксирован на стеклянной игле. Рентгеноструктурный эксперимент проводился с использованием дифрактометра XtaLAB Synergy, оснащенного микрофокусной рентгеновской трубкой (CuK $\alpha$  излучение, 50 кВ, 1.0 мА) в атмосфере азота при температуре 100 К. Данные собирались с экспозицией 0.15–0.40 сек. (в соответствии с рассчитанной стратегией) через каждые 0.5° по  $\omega$ . Данные были проинтегрированы с помощью программного пакета CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku OD, 2021), эмпирическая поправка на поглощение была введена с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK. Для уточнения кристаллической структуры использовалась программа SHELXL (Sheldrick, 2015). Структура была уточнена до  $R_1 = 0.0229$  на основе 3080 отражений, удовлетворяющих условию  $|F_o| \geq 4\sigma F$ . Все экспериментальные данные приведены в таблице S4.

**Таблица S4.** Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

<b>Кристаллографические данные</b>	
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$
$a$ (Å)	19.6742(2)
$b$ (Å)	16.18240(10)
$c$ (Å)	9.49140(10)
$\beta$ (°)	94.8840(10)
Объем (Å <sup>3</sup> )	3010.86(5)
$D_{\text{расч}}$ (г/см <sup>3</sup> )	2.157
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	12.900
Размер кристалла (мм)	0.14×0.10×0.05
<b>Сбор данных</b>	
Температура (К)	100(2)
Излучение, длина волны (Å)	$\text{CuK}\alpha$ , 1.54184
Диапазон $\theta$ (°)	3.542–76.954
Всего рефлексов	12153
Независимых рефлексов ( $R_{\text{int}}$ )	3169 (0.0263)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma F$	3080
<b>Уточнение структуры</b>	
Параметры весовой схемы $a, b$	0.0376, 3.7245
Коэффициент экстинкции	0.000140(18)
$R_1[F > 4\sigma_F]$ , $wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.0230, 0.0652
$R_1, wR_2$	0.0235, 0.0656
Goodness-of-fit	1.074
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.566, -0.638

Координаты атомов К, Mg, S, Cl и O для исходной структурной модели были взяты из работы Robinson *et al.* (1972). Были проверены все подгруппы пространственной группы  $C2/m$ , но ни одна из них не привела к лучшим, чем представленные в настоящей работе, результатам локализации атомов водорода. Все атомы водорода определены из анализа разностного Фурье-синтеза и уточнены с ограничениями расстояний O–H  $1.00 \pm 0.005$  Å. Изотропные параметры смещения для атомов водорода были зафиксированы на уровне  $0.065$  Å<sup>2</sup>. Расстояния H1B...H5B и H2B...H4B имеют относительно малую длину, в то время как их «принудительное» удлинение и дополнительная фиксация приводят к сильным искажениям геометрии молекул воды. Незначительно более высокое значение  $U_{\text{eq}}$  для атома кислорода Ow7 соответствующей молекулы воды (табл. S5) может быть объяснено тем, что данная молекула (H<sub>2</sub>O)<sup>0</sup> имеет «свободный» характер.



**Таблица S5.** Координаты и параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2$ ) неводородных атомов в кристаллической структуре каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

<i>Атом</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>	<i>U<sub>11</sub></i>	<i>U<sub>22</sub></i>	<i>U<sub>33</sub></i>	<i>U<sub>23</sub></i>	<i>U<sub>13</sub></i>	<i>U<sub>12</sub></i>
K1	0.19146(2)	½	0.41940(5)	0.00972(12)	0.0086(2)	0.0101(2)	0.0108(2)	0	0.00303(18)	0
K2	0.19274(2)	0	0.93944(5)	0.00870(11)	0.0079(2)	0.0091(2)	0.0094(2)	0	0.00215(17)	0
K3	0.19459(2)	0.30633(2)	0.84773(4)	0.01079(10)	0.00961(17)	0.01477(19)	0.00804(17)	-0.00005(13)	0.00105(12)	-0.00289(13)
Mg1	0	½	½	0.0056(2)	0.0043(4)	0.0061(5)	0.0064(5)	0	0.0011(4)	0
Mg2	0	0	0	0.0060(2)	0.0052(5)	0.0063(5)	0.0066(5)	0	0.0015(4)	0
Mg3	¼	¼	½	0.00650(16)	0.0054(3)	0.0070(4)	0.0072(3)	0.0000(3)	0.0017(3)	0.0006(3)
Mg4	0.00014(2)	0.24850(3)	0.24822(5)	0.00590(13)	0.0051(3)	0.0074(3)	0.0053(3)	-0.0005(2)	0.0006(2)	0.0002(2)
S1	0.09713(2)	0.33123(2)	0.51696(4)	0.00498(10)	0.00396(18)	0.0060(2)	0.00497(19)	0.00014(13)	0.00056(13)	0.00030(13)
S2	-0.09851(2)	0.16750(2)	-0.01353(4)	0.00515(10)	0.00431(18)	0.0062(2)	0.00502(19)	0.00004(13)	0.00069(13)	0.00003(13)
Cl1	0.21237(3)	0	0.27354(6)	0.01229(13)	0.0153(3)	0.0112(3)	0.0105(3)	0	0.0013(2)	0
Cl2	0.13966(3)	0	0.62304(6)	0.01103(12)	0.0102(2)	0.0109(3)	0.0121(3)	0	0.00190(19)	0
Cl3	0.17902(2)	0.38978(3)	0.13560(4)	0.01358(11)	0.00884(18)	0.0162(2)	0.0160(2)	-0.00495(15)	0.00302(14)	-0.00235(14)
O1	0.07142(5)	0.23267(7)	0.91539(12)	0.0081(2)	0.0075(5)	0.0086(5)	0.0079(5)	0.0012(4)	-0.0002(4)	0.0002(4)
O2	0.07127(5)	0.26847(7)	0.41419(12)	0.0087(2)	0.0074(5)	0.0100(6)	0.0084(5)	-0.0017(4)	-0.0004(4)	0.0000(4)
O3	0.07516(6)	0.31213(7)	0.65747(12)	0.0087(2)	0.0081(5)	0.0121(6)	0.0063(5)	0.0009(4)	0.0023(4)	-0.0016(4)
O4	0.07351(6)	0.41410(7)	0.47141(12)	0.0084(2)	0.0077(5)	0.0077(5)	0.0102(5)	0.0017(4)	0.0022(4)	0.0022(4)
O5	0.07163(6)	0.08636(7)	0.96308(12)	0.0082(2)	0.0085(5)	0.0065(5)	0.0097(5)	-0.0015(4)	0.0020(4)	-0.0011(4)
O6	0.07652(6)	0.18429(7)	0.15636(12)	0.0081(2)	0.0076(5)	0.0106(6)	0.0063(5)	-0.0010(4)	0.0018(4)	0.0013(4)
O7	0.17258(5)	0.33261(7)	0.52621(12)	0.0074(2)	0.0049(5)	0.0072(5)	0.0100(5)	-0.0004(4)	0.0009(4)	0.0005(4)
O8	0.17301(6)	0.16660(7)	0.01779(12)	0.0080(2)	0.0052(5)	0.0097(6)	0.0093(5)	0.0006(4)	0.0008(4)	0.0004(4)
Ow1	0.04007(8)	0	0.21913(17)	0.0095(3)	0.0095(7)	0.0113(8)	0.0079(7)	0	0.0018(6)	0
Ow2	0.02095(8)	½	0.71999(17)	0.0091(3)	0.0089(7)	0.0111(8)	0.0073(8)	0	0.0008(6)	0
Ow3	0.21256(6)	0.17391(7)	0.65194(13)	0.0124(2)	0.0120(6)	0.0111(6)	0.0145(6)	0.0033(5)	0.0032(4)	0.0001(4)
Ow4	0.02579(6)	0.35847(7)	0.14657(12)	0.0088(2)	0.0082(5)	0.0085(5)	0.0098(5)	-0.0004(4)	0.0019(4)	0.0000(4)
Ow5	0.01978(6)	0.13549(7)	0.64843(12)	0.0096(2)	0.0088(5)	0.0096(6)	0.0104(5)	-0.0002(4)	0.0013(4)	0.0020(4)
Ow6	0.19665(6)	0.18599(8)	0.34253(13)	0.0107(2)	0.0078(5)	0.0115(6)	0.0124(6)	-0.0030(5)	-0.0020(4)	0.0017(4)
Ow7	0.14690(10)	½	0.8420(2)	0.0434(7)	0.0126(9)	0.106(2)	0.0111(10)	0	-0.0012(8)	0

Таблица S6. Межатомные расстояния (Å) в структуре каинита  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ 

K1–O4	×2	2.7850(12)	Mg1–O4	×4	2.0406(11)
K1–O7	×2	2.9270(11)	Mg1–Ow2	×2	2.0936(16)
K1–Cl3	×2	3.2225(6)	⟨Mg1–O⟩		2.058
K1–Cl1		3.3369(7)			
K1–Cl2		3.3807(7)	Mg2–O5	×4	2.0362(11)
⟨K1–O⟩		2.856	Mg2–Ow1	×2	2.1606(16)
⟨K1–Cl⟩		3.291	⟨Mg2–O⟩		2.078
K2–O5	×2	2.7877(12)	Mg3–Ow6	×2	2.0350(12)
K2–O8	×2	2.8321(12)	Mg3–O7	×2	2.0575(11)
K2–Cl2		3.0943(7)	Mg3–Ow3	×2	2.0782(12)
K2–Cl1		3.1617(7)	⟨Mg3–O⟩		2.057
K2–Cl3	×2	3.2188(5)			
⟨K2–O⟩		2.810	Mg4–O1		2.0216(12)
⟨K2–Cl⟩		3.173	Mg4–O2		2.0419(12)
			Mg4–O3		2.0692(12)
K3–O1		2.8231(12)	Mg4–O6		2.0788(12)
K3–O8		2.8312(12)	Mg4–Ow4		2.1061(13)
K3–O8		2.8355(11)	Mg4–Ow5		2.1273(13)
K3–O3		2.8405(12)	⟨Mg4–O⟩		2.074
K3–Ow3		2.8778(13)			
K3–Ow6		2.9176(13)	S1–O2		1.4688(12)
K3–O7		3.0750(12)	S1–O3		1.4694(12)
K3–Cl3		3.0864(5)	S1–O4		1.4720(12)
K3–Ow7		3.2706(7)	S1–O7		1.4798(11)
⟨K3–O⟩		2.934	⟨S1–O⟩		1.473
⟨K3–Cl⟩		3.086			
			S2–O8		1.4629(11)
			S2–O1		1.4762(12)
			S2–O5		1.4798(12)
			S2–O6		1.4828(11)
			⟨S2–O⟩		1.475

**Расчеты методом функционала электронной плотности (DFT).** DFT-расчеты для структуры каинита проводились с использованием метода проекционных дополненных волн (PAW), реализованного в псевдопотенциальном коде *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) (Kresse, Joubert, 1999; Kresse, Furthmüller, 2017). Была проведена оптимизация структуры с ограничениями, сохраняя метрику элементарной ячейки и допуская полную релаксацию координат атомов. Для данного процесса экспериментально уточненная структура была трансформирована в пространственную группу *P1* и использована в качестве стартовой модели. В расчетах использовался обменно-корреляционный функционал SCAN типа MetaGGA (Sun *et al.*, 2015). Энергия отсечки была установлена на 500 эВ, а для дискретизации зоны Бриллюэна использовалась гамма-центрированная *k*-точечная сетка 6×6×12. Критерий сходимости для процедуры был установлен на уровне  $5 \times 10^{-3}$  мэВ. Оптимизированные координаты атомов водорода

сравниваются с координатами, полученными из рентгеновского дифракционного эксперимента, в таблице S7. Было достигнуто очень хорошее соответствие между данными рентгеноструктурного эксперимента и расчетами DFT, что подтверждается тем фактом, что рассчитанные положения атомов водорода, которые вносят наименьший вклад в общую энергию, очень близко совпали с экспериментальными. Этот факт подтверждает правильность нашей модели. Незначительные различия между результатами XRD и DFT можно объяснить влиянием температуры, так как номинальная температура для DFT расчетов равна 0 К, а температура, использованная для при рентгеноструктурном эксперименте, составляла 100 К.

**Таблица S7.** Координаты позиций H в кристаллической структуре каинита, определенные с помощью XRD и расчетов по теории функционала плотности (DFT)

Атом	Метод	x	y	z
H1a	XRD	0.0910(3)	0	0.231(5)
	DFT	0.106293	0	0.292659
H1b	XRD	0.014(2)	0	0.305(3)
	DFT	0.014811	0	0.342652
H2a	XRD	0.0706(6)	½	0.753(5)
	DFT	0.078463	½	0.756077
H2b	XRD	0.000(2)	½	0.812(2)
	DFT	0.003230	½	0.791945
H3a	XRD	0.2469(12)	0.150(2)	0.724(3)
	DFT	0.247731	0.153191	0.728678
H3b	XRD	0.1823(14)	0.1249(13)	0.634(4)
	DFT	0.182785	0.127073	0.631840
H4a	XRD	0.0758(4)	0.365(2)	0.140(4)
	DFT	0.074493	0.358552	0.130331
H4b	XRD	0.0040(16)	0.4039(15)	0.198(3)
	DFT	0.004551	0.408167	0.201796
H5a	XRD	0.0646(9)	0.1068(19)	0.651(4)
	DFT	0.065711	0.100932	0.676725
H5b	XRD	-0.0084(15)	0.0939(16)	0.695(3)
	DFT	-0.013175	0.089448	0.663211
H6a	XRD	0.2006(17)	0.1254(5)	0.327(3)
	DFT	0.204667	0.124282	0.332483
H6b	XRD	0.1528(9)	0.205(2)	0.293(3)
	DFT	0.152895	0.195330	0.290814
H7a	XRD	0.1921(11)	½	0.801(5)
	DFT	0.195882	½	0.809462
H7b	XRD	0.149(2)	½	0.9473(7)
	DFT	0.155806	½	0.949561

**Низко- и высокотемпературная порошковая рентгенография.** Данные порошковой рентгенографии были получены с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV, оснащенного линейным PSD детектором (камера Rigaku R-300, CuK $\alpha$ -излучение для диапазона температур -150 °C...50 °C и камера Rigaku HTA 1600, CoK $\alpha$ -излучение для диапазона 50C...600 °C). Образец был измельчен, перенесен на Pt-Rh держатель и

зафиксирован с использованием гептана. Скорость нагрева составляла 2 °С/мин. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы данных PDF-2 (2020), а также программных комплексов PDXL (Rigaku, 2016) и TOPAS V.5.0 (Bruker, 2014). Тепловое расширение каинита рассчитывалось с использованием программы Theta-To-Tensor (Bubnova *et al.*, 2013). Поскольку в разных температурных интервалах использовались различные длины волн, то результаты представлены в виде зависимости  $I$  от  $d^{-1}$  (Å<sup>-1</sup>).

**Термический анализ и масс-спектропия.** Термические преобразования каинита также изучались с использованием анализатора NETZSCH STA 429 CD с применением держателя TG+DSC и термопар Pt/Pt-Rh (тип S). Нагрев проводился в диапазоне от 35 до 600 °С, а охлаждение – от 550 до 200 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке воздуха (50 мл/мин). Образец был измельчен и спрессован в таблетки (1 кгс/мм<sup>2</sup>). Изначальный вес образца составлял 25.23 мг. Таблетка была помещена в открытый алуноводный тигель. Данные ТГ (%) и ДСК (мВт/мг) регистрировались одновременно. Образец был сфотографирован *in situ* до и после цикла нагревания/охлаждения.

### **Приложение 3. Синтез и рентгеноструктурные исследования новых минералоподобных безводных сульфатов**

#### **3.1. Синтез и рентгеноструктурный анализ новых соединений, структурно родственных белоусовиту $A^+Zn(SO_4)X$ ( $A^+ = K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+$ ; $X = Cl, Br, I$ ), а также $Na_4Zn(SO_4)_2Cl_2$ и $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$ (побочных продуктов, полученных в данных системах)**

**Синтез.** Для получения синтетических аналогов белоусовита в рамках данной работы были использованы две различные методики. Первым методом был синтез из расплава, проведенный в соответствии с работой Bosson (1976). В качестве исходных реактивов были взяты галогениды щелочных металлов (предварительно просушенные при 150 °С в течение 1–2 часов), а также галогениды таллия, и безводный сульфат цинка (просушенный при 450 °С в течение 3–4 часов) в молярном соотношении 1:1 (2–3 ммоль каждого), перемешаны, измельчены и помещены в кварцевые трубки. Данные трубки были вакуумированы (в условиях медленного нагрева до 100–150 °С (кроме Tl-содержащих образцов из-за высокой летучести TlX)), до достижения остаточного давления в  $(2.5–3) \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., и затем герметично запаены. Полученные кварцевые ампулы (имеющие внутренний диаметр 6 мм, и длину – 150 мм) были помещены в горизонтальную трубчатую муфельную печь таким образом, чтобы «холодный» конец трубки слегка выступал наружу для конденсации остатков воды и других летучих веществ. Нагрев проводился до 525–550 °С (со скоростью 50 °С/час), с выдержкой при данной температуре в течение 48–60 ч.

Затем печь охлаждали до 300 °С в течение 60 ч, после чего выключали. В пробах, содержащих NaBr, NaI, KI и TlI, существенные количества кристаллического сублимата конденсировались в «холодной» части трубок. Сублиматы быстро разлагались на открытом воздухе и, скорее всего, были представлены безводными галогенидами  $ZnX_2$ . Данным методом была получена большая часть сульфат-галогенидов цинка и щелочных металлов (и таллия).

Тестовые эксперименты, проведенные с  $MgSO_4$ ,  $CdSO_4$  и  $CoSO_4$ , также не привели к получению аналогов белоусовита. Реакция KCl и  $CoSO_4$  дала темно-синие кристаллы  $K_2CoCl_4$  и розовые кристаллы кобальтового аналога лангбейнита  $K_2Co_2(SO_4)_3$ . При взаимодействии KCl и  $MgSO_4$  (при различных температурах) были получены крупные кристаллы синтетического лангбейнита  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ . Продуктом реакции CsCl и  $CdSO_4$ , стал новый безводный сульфат,  $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$ , который описан в рамках настоящей работы. Эксперимент, имитирующий природные условия образования белоусовита, был проведен для его прямого синтетического аналога —  $KZn(SO_4)Cl$ . Смесь KCl и  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  в соотношении 1:1 была измельчена, помещена в фарфоровую лодочку внутри кварцевой ампулы и была нагрета в трубчатой муфельной печи до 550 °С в потоке воздуха, пропущенного через емкость с концентрированной соляной кислотой. Согласно данным порошковой рентгенографии, полученная таким способом проба была представлена в основном чистым  $KZn(SO_4)Cl$ , и содержала лишь 3–5 % примесей.

Для получения аммоний-содержащих аналогов белоусовита был применен иной метод синтеза — синтез из растворов. Смесь  $A^+X^-$  (где  $A^+ = NH_4^+$ ;  $X^- = Cl/Br/I$ ) и  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , взятых в молярном соотношении 1:1 (по 10 ммоль каждого), была растворена в 5–10 мл дистиллированной воды и выпарена на паровой бане вплоть до начала кристаллизации и уменьшения количества жидкой фазы до ~1 мл. Образовавшиеся кристаллы были отделены с помощью небольшого стеклянного фильтра. Как правило, маточный раствор застывал при охлаждении с образованием различных гидратов. С помощью этого подхода были получены два новых аммонийных представителя —  $NH_4Zn(SO_4)Cl$  и  $NH_4Zn(SO_4)Br$ .

При экспериментах с  $Na^+$  вместо ожидаемого  $NaZn(SO_4)Cl$  было получено химически и структурно иное соединение  $Na_4Zn(SO_4)_2Cl_2$ . Взаимодействие CsCl и  $CdSO_4$  также дало не белоусовито-подобное соединение, а новый сульфат  $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$ .

**Рентгеноструктурный анализ.** Подходящие для рентгеноструктурного исследования кристаллы исследуемых соединений были отобраны под оптическим микроскопом, и зафиксированы на стеклянных иглах. Рентгеноструктурные эксперименты для всех изученных соединений (кроме  $NH_4$ -содержащих) проводились на дифрактометре

Bruker APEX-II CCD, оснащенном микрофокусной рентгеновской трубкой (излучение  $\text{MoK}\alpha$ ), при 50 кВ и 0.6 мА. Сбор и обработка дифракционных данных (интегрирование, введение поправки на поглощение и т.д.) проводились с использованием программных пакетов Bruker APEX2 и Bruker SAINT (Bruker, 2014). Для уточнения кристаллической структуры использовался комплекс программ SHELXL (Sheldrick, 2015).

Данные для  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  были получены на дифрактометрах SuperNova и XtaLAB Synergy, соответственно, в атмосфере  $\text{N}_2$  при температуре 100 К. Данные были проинтегрированы с помощью программного пакета CrysAlisPro (Rigaku OD, 2021), введение эмпирической поправки на поглощение было проведено с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK. В таблицах S10–S21 приведены результаты расчета баланса валентных усилий, проведенного с использованием параметров, опубликованных в работе Gagné, Hawthorne (2015).

**Таблица S8.** Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ ,  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$ ,  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  и  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$

	$\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$	$\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$	$(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$	$(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$	$\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$	$\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$
<b>Кристаллографические данные</b>						
Сингония				Моноклинная		
Пространственная группа				$P2_1/c$		
$a$ (Å)	6.9324(16)	7.0420(5)	7.2019(3)	7.3255(2)	7.2692(5)	7.3573(1)
$b$ (Å)	9.606(2)	9.7207(7)	9.5479(4)	9.6732(3)	9.6261(7)	9.7091(2)
$c$ (Å)	8.2227(19)	8.4233(6)	8.2214(4)	8.5038(3)	8.3178(6)	8.5753(2)
$\beta$ (°)	96.524(5)	98.201(2)	95.107(4)	97.505(3)	95.524(2)	97.820(1)
Объем (Å <sup>3</sup> )	544.0(2)	570.71(7)	563.08(4)	597.43(3)	579.33(7)	606.86(2)
$D_{\text{расч}}$ (г/см <sup>3</sup> )	2.881	3.264	2.535	2.884	3.237	3.577
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	6.07	12.32	5.13	16.37	13.33	18.87
Размер кристалла (мм)	0.04×0.03×0.03	0.02×0.02×0.01	0.07×0.05×0.04	0.06×0.04×0.03	0.04×0.02×0.01	0.03×0.02×0.02
<b>Сбор данных</b>						
Температура (К)	296(2)		100(2)		296(2)	
Излучение, длина волны (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073		CuK $\alpha$ , 1.54184		MoK $\alpha$ , 0.71073	
Диапазон $\theta$ (°)	2.958–26.669	3.219–28.000	3.277–27.949	6.093–76.464	2.815–33.775	2.795–27.986
Всего рефлексов	3581	5382	2619	3475	7838	7200
Независимых рефлексов ( $R_{\text{int}}$ )	1060 (0.029)	1369 (0.036)	1289 (0.061)	1201 (0.026)	2304 (0.028)	1445 (0.020)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma F$	859	1155	1140	1076	1805	1386
<b>Уточнение структуры</b>						
Параметры весовой схемы $a, b$	0.0207, 0.9404	0.0215, 0.5503	0.0601, 0.1923	0.0415, 0.4323	0.0225, 0.2243	0.0089, 0.9826
Коэффициент экстинкции	–	0.0018(5)	–	–	–	0.0055(4)
$R_1[F > 4\sigma_F]$ , $wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.0278, 0.0555	0.0250, 0.0558	0.0413, 0.1078	0.0258, 0.0690	0.0259, 0.0518	0.0174, 0.0387
$R_1, wR_2$	0.0413, 0.0598	0.0340, 0.0599	0.0461, 0.1166	0.0296, 0.0709	0.0409, 0.0572	0.0184, 0.0391
Goodness-of-fit	1.022	1.080	1.054	1.093	1.028	1.139
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.48, -0.55	0.54, -0.98	1.04, -1.25	0.64, -0.81	0.62, -0.58	0.66, -0.54

**Таблица S9.** Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур RbZn(SO<sub>4</sub>)I, TlZn(SO<sub>4</sub>)Cl, TlZn(SO<sub>4</sub>)Br, CsZn(SO<sub>4</sub>)Cl, CsZn(SO<sub>4</sub>)Br и CsZn(SO<sub>4</sub>)I

	RbZn(SO <sub>4</sub> )I	TlZn(SO <sub>4</sub> )Cl	TlZn(SO <sub>4</sub> )Br	CsZn(SO <sub>4</sub> )Cl	CsZn(SO <sub>4</sub> )Br	CsZn(SO <sub>4</sub> )I
<b>Кристаллографические данные</b>						
Сингония				Моноклинная		
Пространственная группа				<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>		
<i>a</i> (Å)	7.5036(10)	7.341(2)	7.3746(12)	7.6854(5)	7.7892(7)	9.449(3)
<i>b</i> (Å)	9.8981(13)	9.622(3)	9.7060(16)	9.6794(7)	9.791(1)	8.311(2)
<i>c</i> (Å)	8.8015(12)	8.1632(16)	8.3810(12)	8.4492(6)	8.7355(8)	9.393(2)
$\beta$ (°)	99.175(4)	94.012(10)	96.370(6)	95.303(1)	97.290(2)	96.982(13)
Объем (Å <sup>3</sup> )	645.34(15)	575.2(3)	596.19(16)	625.85(8)	660.82(11)	732.2(4)
<i>D</i> <sub>расч</sub> (г/см <sup>3</sup> )	3.847	4.634	4.966	3.500	3.762	3.821
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	16.33	32.90	37.99	10.34	15.44	12.69
Размер кристалла (мм)	0.06×0.04×0.03	0.04×0.04×0.02	0.06×0.05×0.03	0.08×0.06×0.03	0.05×0.04×0.03	0.06×0.04×0.03
<b>Сбор данных</b>						
Температура (К)				296(2)		
Излучение, длина волны (Å)				MoK $\alpha$ , 0.71073		
Диапазон $\theta$ (°)	2.750–33.866	2.782–27.992	2.779–27.988	2.662–34.691	2.636–31.682	2.171–27.994
Всего рефлексов	9981	3675	10308	9324	7969	5357
Независимых рефлексов ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2602 (0.090)	1362 (0.050)	1429 (0.065)	2704 (0.033)	2241 (0.025)	1742 (0.031)
Независимых рефлексов с <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i>	1829	962	1134	2000	1779	1517
<b>Уточнение структуры</b>						
Параметры весовой схемы <i>a</i> , <i>b</i>	0.0174, –	0.0200, 4.2191	0.0138, 1.7843	0.0197, 0.0507	0.0136, 0.6083	0.0477, 2.9558
Коэффициент экстинкции	–	–	–	–	–	–
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ], <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ]	0.0327, 0.0605	0.0454, 0.0693	0.0311, 0.0466	0.0271, 0.0488	0.0246, 0.0405	0.0355, 0.0885
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0488, 0.0633	0.0751, 0.0769	0.0478, 0.0505	0.0467, 0.0535	0.0392, 0.0442	0.0415, 0.0926
Goodness-of-fit	0.853	1.053	1.044	1.023	1.025	1.050
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.81, –1.82	1.56, –1.17	0.88, –1.18	0.83, –1.11	0.80, –0.75	1.39, –1.69



**Таблица S10.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $KZn(SO_4)Cl$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.46	0.48		0.62	<b>2.07</b>
<b>S1</b>	1.47	1.47	1.47	1.67		<b>6.08</b>
<b>K1</b>	0.09	0.10	0.12	0.17	0.14	<b>1.02</b>
				0.16	0.13	
					0.11	
$\Sigma$	<b>2.07</b>	<b>2.03</b>	<b>2.07</b>	<b>2.00</b>	<b>1.00</b>	

**Таблица S11.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $KZn(SO_4)Br$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.49	0.44	0.48		0.63	<b>2.04</b>
<b>S1</b>	1.46	1.46	1.45	1.65		<b>6.02</b>
<b>K1</b>	0.10	0.09	0.13	0.18	0.14	<b>1.07</b>
				0.16	0.13	
					0.11	
$\Sigma$	<b>2.08</b>	<b>1.99</b>	<b>2.06</b>	<b>1.99</b>	<b>1.01</b>	

**Таблица S12.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $RbZn(SO_4)Cl$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.47	0.48		0.61	<b>2.07</b>
<b>S1</b>	1.46	1.45	1.48	1.65		<b>6.04</b>
<b>Rb1</b>	0.10	0.10	0.11	0.15	0.16	<b>1.06</b>
				0.13	0.15	
				0.03	0.13	
$\Sigma$	<b>2.07</b>	<b>2.02</b>	<b>2.07</b>	<b>1.96</b>	<b>1.05</b>	

**Таблица S13.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $RbZn(SO_4)Br$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.50	0.46	0.49		0.63	<b>2.08</b>
<b>S1</b>	1.47	1.46	1.45	1.65		<b>6.03</b>
<b>Rb1</b>	0.11	0.10	0.12	0.15	0.14	<b>1.09</b>
				0.14	0.13	
					0.12	
					0.04	
$\Sigma$	<b>2.12</b>	<b>2.02</b>	<b>2.06</b>	<b>1.94</b>	<b>1.06</b>	

**Таблица S14.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $RbZn(SO_4)I$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>I1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.48	0.44	0.48		0.66	<b>2.06</b>
<b>S1</b>	1.45	1.46	1.43	1.65		<b>5.99</b>
<b>Rb1</b>	0.10	0.10	0.12	0.14	0.16	<b>1.19</b>
				0.13	0.15	
					0.14	
					0.09	
$\Sigma$	<b>2.09</b>	<b>2.00</b>	<b>2.03</b>	<b>1.92</b>	<b>1.20</b>	

**Таблица S15.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры CsZn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.48	0.50		0.61	<b>2.10</b>
<b>S1</b>	1.48	1.48	1.49	1.66		<b>6.11</b>
<b>Cs1</b>	0.10	0.09	0.10	0.15	0.15	<b>1.01</b>
				0.11	0.14	
				0.04	0.13	
$\Sigma$	<b>2.09</b>	<b>2.05</b>	<b>2.09</b>	<b>1.96</b>	<b>1.03</b>	

**Таблица S16.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры CsZn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.50	0.46	0.50		0.62	<b>2.08</b>
<b>S1</b>	1.46	1.47	1.48	1.67		<b>6.08</b>
<b>Cs1</b>	0.10	0.11	0.11	0.14	0.15	<b>1.06</b>
				0.12	0.14	
					0.13	
					0.06	
$\Sigma$	<b>2.06</b>	<b>2.04</b>	<b>2.09</b>	<b>1.93</b>	<b>1.10</b>	

**Таблица S17.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры CsZn(SO<sub>4</sub>)I

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>I1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.46	0.46	0.47		0.71	<b>2.10</b>
<b>S1</b>	1.47	1.46	1.45	1.61		<b>5.99</b>
<b>Cs1</b>	0.05	0.11	0.06	0.18	0.13	<b>0.91</b>
		0.10	0.05	0.10	0.13	
$\Sigma$	<b>1.98</b>	<b>2.13</b>	<b>2.03</b>	<b>1.89</b>	<b>0.97</b>	

**Таблица S18.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры TlZn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.47	0.44		0.57	<b>1.99</b>
<b>S1</b>	1.41	1.39	1.46	1.58		<b>5.84</b>
<b>Tl1</b>	0.07	0.06	0.07	0.14	0.16	<b>0.89</b>
				0.10	0.13	
				0.03	0.13	
$\Sigma$	<b>1.99</b>	<b>1.93</b>	<b>1.97</b>	<b>1.85</b>	<b>0.99</b>	

**Таблица S19.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры TlZn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.48	0.49		0.61	<b>2.09</b>
<b>S1</b>	1.47	1.47	1.49	1.65		<b>6.08</b>
<b>Tl1</b>	0.08	0.07	0.09	0.14	0.15	<b>0.93</b>
				0.13	0.14	
					0.13	
$\Sigma$	<b>2.06</b>	<b>2.02</b>	<b>2.07</b>	<b>1.92</b>	<b>1.03</b>	

**Таблица S20.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$

	O1	O2	O3	O4	Cl1	$\Sigma$
Zn1	0.50	0.48	0.48		0.62	2.08
S1	1.49	1.52	1.55	1.70		6.26
N1	<i>Согласно системе водородных связей</i>					
$\Sigma$	1.99	2.00	2.03	1.70	0.62	

**Таблица S21.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $(\text{NH})\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$

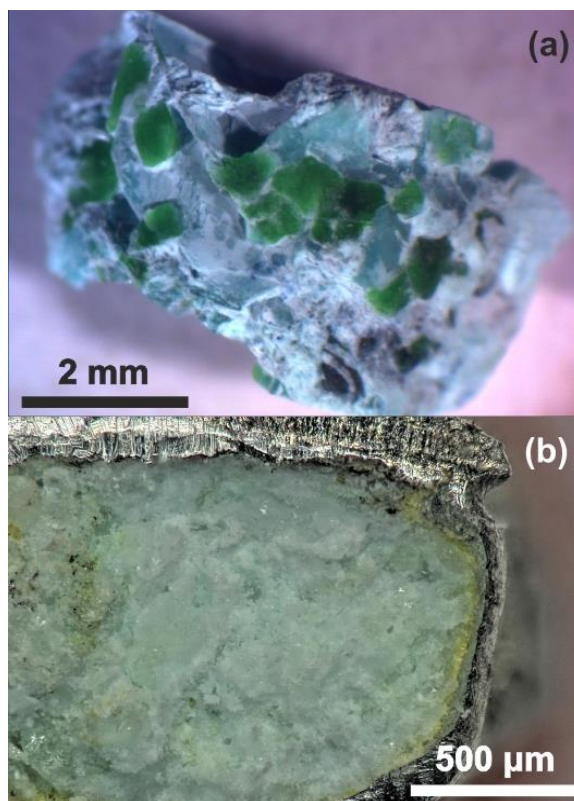
	O1	O2	O3	O4	Br1	$\Sigma$
Zn1	0.49	0.45	0.48		0.63	2.05
S1	1.47	1.45	1.45	1.61		5.98
N1	<i>Согласно системе водородных связей</i>					
$\Sigma$	1.96	1.90	1.93	1.61	0.63	

### 3.2. Синтез и рентгеноструктурный анализ $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ , $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$

**Синтез  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ .** Соединение  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  было получено методом химического газового транспорта (Binnewies *et al.*, 2013). Смесь KCl (Aldrich 99.0 %, 0.149 г, 2 ммоль),  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich 99.0 %, 1.596 г, 4 ммоль), CuO (Aldrich 99.0%, 0.239 г, 3 ммоль) и NaCl (Aldrich 99.0 %, 0.175 г, 3 ммоль) измельчили и поместили в кварцевую трубку (длиной около 15 см), которая была вакуумирована до достижения давления в  $10^{-2}$  мбар (1 мбар = 100 Па), и затем герметично запаяна. Реактивы были предварительно высушены при 100 °C в течение 2 ч. Ампулу поместили в муфельную печь трубчатого типа и подвергли постепенному нагреву. Через 5 часов была достигнута температура 600 °C, которая выдерживалась на протяжении 48 часов. Затем печь охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 7 °C/мин. Продукт реакции в «холодной зоне» трубки состоял из синих кристаллов  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  в ассоциации с зелеными кристаллами синтетического аналога федотовита  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  (Starova *et al.*, 1991). Полученное соединение  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  чувствительно к влаге и начинает гидратироваться после одной недели пребывания на воздухе.

**Синтез  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ .** Соединение  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  было получено в условиях высокого давления и высокой температуры (НР/НТ). Синтез проводился с использованием поршневого цилиндра системы Voggenreiter Lp 1000-540/50, установленной в Институте наук о Земле Кильского университета (Германия). Исходные реактивы KCl (Aldrich 99.0 %, 0.149 г, 2 ммоль),  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich 99.0 %, 0.798 г, 2 ммоль) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Aldrich 99.0 %, 0.142 г, 1 ммоль) были взвешены, смешены и тонко измельчены. Смесь реактивов поместили в платиновую капсулу (внешний диаметр = 3 мм, толщина стенки = 0.2 мм, длина = 12 мм).

Капсула была герметично закрыта с обеих сторон и помещена в центр поршневого цилиндра размером 1/2 дюйма (1 дюйм = 25.4 мм), в камеру из талька. Давление увеличивалось в течение 5 минут со скоростью 0.2 ГПа/мин до достижения рабочего давления 1 ГПа, после чего была запущена температурная программа со скоростью 60 °С/мин до достижения температуры 600 °С, которая, вместе с установленным рабочим давлением поддерживалась в течение 6 часов. Время охлаждения составляло 10 часов (скорость охлаждения около 60 °С/ч). Одновременно с охлаждением сбрасывалось давление со скоростью 0.1 ГПа/ч. После достижения комнатной температуры давление было окончательно снято за 20 минут. Платиновая капсула с образцом была извлечена из экспериментальной установки и разрезана для дальнейших исследований. Продукт состоял из светло-голубых прозрачных кристаллов  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  в ассоциации с молочно-белыми кристаллами  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и небольшими желтыми кристаллами  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$  (как продукта реакции с платиновой капсулой; рис. S2).



**Рис. S2.** Светло-голубые кристаллы  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  с зелеными кристаллами синтетического аналога федотовита  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  (a); прозрачные светло-голубые кристаллы  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  в массе непрореагировавшего  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и небольшие желтые кристаллы  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$  на контакте с платиновой капсулой (b)

**Синтез  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ .** Соединение  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  было получено в результате предпринятых экспериментов по получению  $\text{NaKCu}(\text{SO}_4)_2$  (полученного при повышенных давлениях) в условиях низких давлений. Исходные реактивы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ) и  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ) (предварительно прогретые при

150 °C (для Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и при 450 °C (для CuSO<sub>4</sub>) в течение нескольких часов) были смешаны в молярном соотношении 1:1:2, измельчены и помещены в кварцевую трубку длиной 150 мм. Трубка была осторожно нагрета до ~150 °C (с одновременным вакуумированием), с целью удаления остатков воды, поглощенной при измельчении. После снижения давления до ~0.03 мм рт. ст. (~5 Па), трубку запаляли и поместили в трубчатую муфельную печь таким образом, чтобы ее холодный конец выступал за пределы печи. На первом этапе образец был отожжен при 350 °C в течение 60 часов. В результате образец имел неоднородный характер, при этом в холодном конце трубки не наблюдалось ни продуктов, ни капель воды. После повторного измельчения и последующего нагрева до 150 °C в условиях динамического вакуума образец был запаян в более короткую ампулу, полностью помещённую в горячую зону печи, и отожжен при 450 °C в течение 120 часов. После данного этапа эксперимента продукт реакций выглядел более однородным, наблюдались мелкие кристаллы, однако под оптическим микроскопом стали очевидны различия в цвете кристаллов. Окончательный отжиг пробы проводился при 550 °C в течение 60 часов (с последующим выключением печи). Исследование пробы методом рентгенофазового анализа показало наличие целевого продукта – NaKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вместе с бледно-голубым прозрачным кристаллом нового соединения. Содержание K(Na,K)Na<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] составило около 10 % (по данным порошковой рентгенографии).

**Рентгеноструктурный анализ.** Подходящие для монокристалльного рентгеноструктурного анализа кристаллы соединений K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и K(Na,K)Na<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] были отобраны под оптическим микроскопом и помещены на стеклянные волокна. Сбор дифракционных данных осуществлялся с использованием дифрактометра Bruker Карра APEX II DUO с микрофокусной рентгеновской трубкой (MoK $\alpha$  излучение), при 50 кВ и 0.6 мА. Данные собирались с выдержкой 10 сек. (для K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> и KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) и 20 сек. (для K(Na,K)Na<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]) через каждые 0.5° по  $\omega$ . Интегрирование данных и введение поправки на поглощение было проведено с использованием программы Bruker APEX2 (Bruker, 2014). Структуры всех трех соединений расшифрованы прямыми методами. Структуры были уточнены с помощью пакета программ SHELX (Sheldrick, 2015). Все атомы уточнены в анизотропном приближении; каких-либо заметных аномалий не наблюдалось.

### 3.3. Синтез и рентгеноструктурный анализ $RbMCu(SO_4)_2$ ( $M = Na, K, Rb$ )

**Синтез.** Исходные реактивы  $Rb_2SO_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ),  $Na_2SO_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ) или  $K_2SO_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ) и  $CuSO_4$  (Aldrich  $\geq 99\%$ ) (предварительно прогретые при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (для сульфатов щелочных металлов) и при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (для  $CuSO_4$ ) в течение нескольких часов) были взяты в молярном соотношении 1:1:2, измельчены и помещены в кварцевые трубки (имеющие внутренний диаметр 5 мм и длину 100 мм). Трубки были запаяны (при вакуумировании до  $3 \times 10^{-2}$  Торр) и помещены в трубчатую муфельную печь таким образом, чтобы ее холодный конец выступал за пределы печи. Образцы были прогреты на первом этапе — при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 96 часов. Затем ампулы были вскрыты, неоднородные образцы измельчены повторно и отожжены при  $450\text{--}475\text{ }^\circ\text{C}$  также 96 часов. В полученных пробах наблюдались признаки частичного плавления, а также образование зеленых и синих кристаллов.

**Рентгеноструктурный анализ.** Подходящие для монокристалльного рентгеноструктурного анализа кристаллы всех соединений были отобраны под оптическим микроскопом и помещены на стеклянные волокна. Сбор дифракционных данных осуществлялся с использованием дифрактометра Bruker Карра APEX II DUO с микрофокусной рентгеновской трубкой (MoK $\alpha$  излучение), при 50 кВ и 0.6 мА. Данные собирались с выдержкой 20 сек. через каждые  $0.5^\circ$  по  $\omega$ . Интегрирование данных и введение поправки на поглощение было проведено с использованием программы Bruker APEX2 (Bruker, 2014). Структуры всех трех соединений расшифрованы прямыми методами. Структуры были уточнены с помощью пакета программ SHELX (Sheldrick, 2015). Все атомы уточнены в анизотропном приближении; каких-либо заметных аномалий не наблюдалось.

**Таблица S22.** Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$

	$\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$
<b>Кристаллографические данные</b>					
Сингония	Моноклинная	Ромбическая		Моноклинная	
Пространственная группа	$C2/c$	$Pna2_1$		$C2/c$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	15.9721(10)	9.2521(4)	16.034(3)	16.1865(14)	12.5085(9)
$b$ (Å)	9.4576(6)	10.9671(5)	9.560(2)	10.0026(9)	9.3166(7)
$c$ (Å)	9.0679(6)	8.9612(4)	9.170(2)	9.3923(8)	12.7894(10)
$\beta$ (°)	93.6350(10)		92.792(6)	92.149(2)	107.775(2)
Объем (Å <sup>3</sup> )	1367.02(15)	909.28(7)	1403.9(5)	1519.6(2)	1419.28(19)
$D_{\text{расч}}$ (г/см <sup>3</sup> )	3.088	3.116	3.472	3.341	2.920
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	4.489	13.507	10.975	10.594	4.13
Размер кристалла (мм)	0.16×0.16×0.08	0.10×0.10×0.10	0.11×0.13×0.13	0.14×0.10×0.10	0.05×0.10×0.10
<b>Сбор данных</b>					
Температура (К)			296(2)		
Излучение, длина волны (Å)			MoK $\alpha$ , 0.71073		
Диапазон $\theta$ (°)	2.504–27.992	2.880–27.999	2.481–27.992	2.394–27.635	
Всего рефлексов	6732	18965	6789	3775	13295
Независимых рефлексов ( $R_{\text{int}}$ )	1655 (0.0282)	2180 (0.04)	1698 (0.02)	1678(0.02)	3393
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma F$	1452	2049	1586	1387	2656
<b>Уточнение структуры</b>					
Параметры весовой схемы $a, b$	0.03720, 5.9250	0	0.0176, 5.6518	0.0271, 0.0310	0.0358, 1.0736
Коэффициент экстинкции	–	–	–	–	–
$R_1[F > 4\sigma_F]$ , $wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.029, 0.035	0.019, 0.043	0.019, 0.046	0.025, 0.057	0.0302, 0.0696
$R_1, wR_2$	0.082, 0.085	0.023, 0.045	0.021, 0.047	0.036, 0.061	0.0460, 0.0765
Goodness-of-fit	1.190	1.009	1.105	1.077	1.022
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.691, –0.810	0.413, –0.331	0.600, –0.460	0.435, –0.551	0.54, –0.65

**Таблица S23.** Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  и  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$

	$\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$	$\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$	$\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$
<b>Кристаллографические данные</b>			
Сингония	Ромбическая		Моноклинная
Пространственная группа	<i>Imma</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	10.4833(10)	13.6088(5)	16.9563(11)
<i>b</i> (Å)	9.5543(10)	11.9627(5)	9.3921(6)
<i>c</i> (Å)	10.2423(10)	17.0791(7)	9.3799(7)
$\beta$ (°)		112.4500(10)	95.066(2)
Объем (Å <sup>3</sup> )	1025.87(18)	2569.72(18)	1487.96(18)
$D_{\text{расч}}$ (г/см <sup>3</sup> )	2.722	3.376	4.407
$\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	3.51	6.316	9.72
Размер кристалла (мм)	0.10×0.08×0.05	0.10×0.12×0.12	0.09×0.07×0.06
<b>Сбор данных</b>			
Температура (К)		296(2)	
Излучение, длина волны (Å)		MoK $\alpha$ , 0.71073	
Диапазон $\theta$ (°)	2.780–31.867	2.581–27.999	1.206–35.840
Всего рефлексов	5180	12218	25367
Независимых рефлексов ( $R_{\text{int}}$ )	912 (0.071)	3093 (0.0282)	6939 (0.035)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma F$	706	2746	5599
<b>Уточнение структуры</b>			
Параметры весовой схемы <i>a</i> , <i>b</i>	0.0243	0.0307, 6.8205	0.0132, 0.5770
Коэффициент экстинкции	0.0015(4)	0.00040(4)	0.00056(3)
$R_1[F > 4\sigma_F]$ , $wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.0302, 0.0657	0.023, 0.059	0.0260, 0.0444
$R_1$ , $wR_2$	0.0417, 0.0691	0.028, 0.061	0.0386, 0.0485
Goodness-of-fit	0.943	1.027	1.040
$\rho_{\text{max}}$ , $\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.90, -0.60	1.401, -1.326	1.52, -1.24



**Таблица S24.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $K_2Cu_3(SO_4)_4$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O8</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>	<b>O11</b>	<b>O12</b>	<b>O13</b>	<b>O14</b>	<b>O15</b>	<b>O16</b>	$\Sigma$
<b>Cu1</b>		0.47	0.15	0.48						0.30	0.34				0.29		<b>2.03</b>
<b>Cu2</b>	0.47×2→				0.40×2→									0.15×2→			<b>2.04</b>
<b>Cu3</b>						0.45	0.48	0.50				0.46	0.19				<b>2.08</b>
<b>Cu4</b>							0.04×2→		0.46×2→							0.49×2→	<b>1.98</b>
<b>K1</b>			0.14		0.11	0.08			0.11		0.07		0.11	0.11	0.17	0.07	<b>1.08</b>
<b>K2</b>	0.11	0.17	0.10	0.09			0.10	0.11		0.11		0.13		0.04		0.05	<b>1.01</b>
<b>S1</b>		1.46			1.51			1.50			1.53						<b>6.00</b>
<b>S2</b>				1.51		1.47	1.40							1.56			<b>5.94</b>
<b>S3</b>	1.50		1.54						1.43			1.54					<b>6.01</b>
<b>S4</b>										1.53			1.53		1.52	1.45	<b>6.03</b>
$\Sigma$	<b>2.08</b>	<b>2.1</b>	<b>1.93</b>	<b>2.08</b>	<b>2.02</b>	<b>2.00</b>	<b>2.02</b>	<b>2.11</b>	<b>2.00</b>	<b>1.94</b>	<b>1.94</b>	<b>2.13</b>	<b>1.91</b>	<b>1.86</b>	<b>2.01</b>	<b>2.06</b>	

**Таблица S25.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $KNaCu(SO_4)_2$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O8</b>	$\Sigma$
<b>Cu1</b>	0.43		0.43	0.46	0.37		0.24	0.08	<b>2.01</b>
<b>K1</b>		0.14	0.12	0.05	0.12	0.18		0.11×2→↓	<b>1.09</b>
<b>Na1</b>		0.08		0.03		0.06		0.09	
<b>Na2</b>		0.14×2→		0.15×2→	0.15×2→				<b>0.88</b>
<b>S1</b>	0.21×2→					0.22×2→	0.12×2→		<b>1.10</b>
<b>S2</b>		1.57	1.49	1.40			1.54		<b>6.00</b>
<b>S3</b>	1.42				1.41	1.58		1.54	<b>5.94</b>
$\Sigma$	<b>2.06</b>	<b>1.93</b>	<b>2.04</b>	<b>2.09</b>	<b>2.05</b>	<b>2.04</b>	<b>1.90</b>	<b>1.93</b>	

**Таблица S26.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.46×2→			0.53×2→	<b>1.98</b>
<b>S1</b>	1.40	1.50×2→	1.53		<b>5.93</b>
<b>Na1</b>		0.17×2→	0.15×2↓→	0.22×2↓→	<b>1.08</b>
<b>Na2</b>	0.21×2→	0.14×4→			<b>0.98</b>
<b>Na3</b>		0.22×4→		0.04×2→	<b>0.96</b>
$\Sigma$	<b>2.07</b>	<b>2.03</b>	<b>1.83</b>	<b>1.01</b>	

**Таблица S27.** Параметры локального баланса валентных усилий для кристаллической структуры  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O8</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>	<b>O11</b>	<b>O12</b>	<b>O13</b>	<b>O14</b>	<b>O15</b>	<b>O16</b>	$\Sigma$
<b>Cd1</b>	0.25				0.38				0.33	0.26					0.31	0.42	<b>1.95</b>
<b>Cd2</b>	0.26			0.37			0.39			0.23		0.40	0.34				<b>1.99</b>
<b>Cd3</b>		0.38	0.33			0.32		0.33			0.37			0.43			<b>2.16</b>
<b>S1</b>				1.54	1.49							1.53	1.53				<b>6.09</b>
<b>S2</b>		1.50						1.54			1.56					1.47	<b>6.07</b>
<b>S3</b>						1.50	1.56			1.46					1.52		<b>6.04</b>
<b>S4</b>	1.44		1.54						1.50					1.50			<b>5.98</b>
<b>Cs1</b>	0.09			0.13	0.10		0.12		0.12			0.18	0.16	0.09	0.07		<b>1.28</b>
				0.03	0.08				0.08				0.03				
<b>Cs2</b>		0.10	0.15			0.17		0.11		0.07	0.15					0.07	<b>1.07</b>
		0.09				0.07										0.06	
		0.03															
$\Sigma$	<b>2.04</b>	<b>2.10</b>	<b>2.02</b>	<b>2.07</b>	<b>2.05</b>	<b>2.06</b>	<b>2.07</b>	<b>1.98</b>	<b>2.03</b>	<b>2.02</b>	<b>2.08</b>	<b>2.11</b>	<b>2.06</b>	<b>2.02</b>	<b>1.90</b>	<b>2.02</b>	

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

*Manuscript copyright*

Borisov Artem Sergeevich

**CRYSTAL CHEMISTRY AND PROPERTIES OF FUMAROLIC SULFATE  
MINERALS AND THEIR SYNTHETIC ANALOGS**

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

DISSERTATION

submitted for the degree of  
candidate of geological and mineralogical sciences

*Translation from Russian*

Scientific supervisor:  
doctor of geological and mineralogical sciences  
O. I. Siidra

Saint-Petersburg

2022

## Table of contents

<b>Introduction .....</b>	<b>142</b>
<b>Chapter 1. Relevance of mineralogical and crystal chemical studies of sulfates.....</b>	<b>146</b>
<b>Chapter 2. Evolution of fumarolic sulfate minerals during alterations in physico-chemical conditions .....</b>	<b>153</b>
2.1. Refinement of the crystal structure and thermal expansion of euchlorine $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ ....	153
2.2. Crystal chemical study of phase formation during hydration and dehydration of fumarolic anhydrous sulfate minerals .....	156
2.2.1. Methodology .....	156
2.2.2. Hydration and subsequent dehydration of euchlorine $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ .....	157
2.2.3. Hydration and subsequent dehydration of chalcocyanite $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ .....	160
2.2.4. Hydration and subsequent dehydration of dolerophanite $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ .....	161
2.2.5. Hydration and subsequent dehydration of alumoklyuchevskite $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$ .....	164
2.2.6. Hydration and subsequent dehydration of itelmenite $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ .....	167
2.2.7. Physico-chemical aspects of the transformation of anhydrous sulfate minerals during hydration processes.....	170
2.3. Crystal chemical study and thermal expansion of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .....	178
2.3.1. Refinement of the crystal structure of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .....	178
2.3.2. High-temperature behaviour of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .....	183
2.3.3. Problem of “anhydrokainite” .....	186
<b>Chapter 3. Crystal chemical investigation of new mineral-related anhydrous sulfates .....</b>	<b>188</b>
3.1. Morphotropism in a series of new compounds structurally related to belousovite $A^+\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{X}$ ( $A^+ = \text{K, Rb, Cs, Tl, NH}_4^+$ ; $X = \text{Cl, Br, I}$ ) .....	188
3.2. Crystal structure of $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$ .....	194
3.3. Saranchinaite morphotropic series $A^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $A^+ = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) — crystal chemical study of new representatives .....	196
3.3.1. Crystal structure of $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ( $\beta$ -type).....	197
3.3.2. Crystal structures of $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\gamma$ -type).....	200
3.3.3. Crystal structure of $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\delta$ -type).....	204
3.4. Crystal structures of new compounds — stoichiometric analogs of itelmenite $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$ .....	206
3.4.1. Crystal structure of $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ .....	206
3.4.2. Crystal structure of $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ .....	208

<b>Chapter 4. Topological analysis and evaluation of ion migration potentialities in anhydrous framework copper sulfates .....</b>	<b>210</b>
4.1. Topological analysis of anhydrous framework copper sulfates .....	211
4.2. Evaluation of ion migration in anhydrous framework copper sulfates .....	216
<b>Conclusion.....</b>	<b>224</b>
<b>References .....</b>	<b>225</b>
<b>Appendices .....</b>	<b>244</b>

## Introduction

**Relevance of the research.** Sulfates are one of the major constituents of the lithosphere and hydrosphere (Wedepohl, 1984). They play a significant role in the formation of different types of mineral deposits, including those of important industrial relevance. Interest in sulfate-containing phases is due in particular to the problem of sulfate attack in concretes (Neville, 2004; Mullauer *et al.*, 2013). The diversity of minerals with sulfate anion in the composition currently exceeds 600 species, which represents more than 9% of the known minerals. Sulfates present a wide range of structural architectures (Hawthorne *et al.*, 2000). Among the geological formations associated with the greatest mineral diversity in general, and sulfate in particular, a special place is occupied by fumaroles of active volcanoes (Balić-Žunić *et al.*, 2016). One of the most famous mineralogical objects are active oxidizing fumaroles on the scoria cones of Tolbachik volcano, located on Kamchatka Peninsula, Russia (Vergasova, Filatov, 2012, 2016; Pekov *et al.*, 2020). Over 350 mineral species have been found in the fumaroles of Tolbachik volcano (including more than 120 first discovered here), of which more than 60 contain sulfate complexes. Such mineral diversity includes both primary high-temperature anhydrous minerals and associations of secondary hydrated phases. Based on model experiments, this work shows the genetic relationship between the primary sulfate mineralization of fumaroles, and the broad range of hydrated phases.

The study of sulfate minerals is also prospective in terms of structural chemistry and materials science (Lander *et al.*, 2018). Synthesis and investigation of the properties of synthetic analogs of fumarolic sulfate minerals allow the study of such practically important properties as the migration of alkali metal cations. Mineral-related sulfates of alkali and transition metals are promising materials for electrochemical applications (Singh *et al.*, 2015).

The **general aim** of this work is to investigate the crystal chemistry and physico-chemical properties of fumarolic sulfate minerals and their synthetic analogs.

The **goals** of this aim included:

1. Study of phase formation during hydration and subsequent dehydration of fumarolic anhydrous sulfate minerals.
2. Investigation of the thermal stability and thermal expansion of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ . Refining of its crystal structure.
3. Synthesis and crystal chemical study of new compounds  $A^+M^{2+}(\text{SO}_4)X$  ( $A^+ = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4^+$ ;  $M^{2+} = \text{Zn, Cd}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ), related to belousovite.
4. Synthesis and crystal chemical study of new anhydrous sulfates of copper and alkali metals.
5. Performing a crystal chemical review of known framework anhydrous copper sulfates and determining patterns in ion migration properties.

The **objects** of this work:

1. Anhydrous sulfate fumarolic minerals – euchlorine  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ , chalcocyanite  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , dolerophanite  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , alumoklyuchevskite  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$  and itelmenite  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  from mineral associations of the Yadovitaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia), collected by the author during fieldwork on Tolbachik volcano.
2. Kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  from potassium salt deposit Wilhelmshall, Halberstadt, Saxony-Anhalt, Germany.
3. Synthetic analogs of the fumarolic mineral belousovite  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  with different alkaline cations and halogen atoms.
4. Framework sulfates of alkali and transition metals.

**Research methods.** For the study of minerals and synthetic compounds in this work, a complex of different methods was used:

1. Powder X-ray diffraction studies were performed using the Rigaku Ultima IV diffractometer. Data at low and high temperatures were obtained using a Rigaku R-300 low-temperature camera and a Rigaku HTA 1600 high-temperature camera, respectively. The results were processed using the PDF-2 (2020) database and the PDXL and Topas V.5.0 software packages.
2. Single-crystal X-ray diffraction studies were performed using diffractometers Bruker Smart Apex II CCD, Bruker Kappa APEX II DUO, Rigaku OD XtaLAB Synergy-S and Rigaku OD SuperNova. For data processing the following software packages were used: Bruker APEX2, Bruker SAINT, CrysAlisPro, SHELX и PLATON.
3. Electron microprobe analysis was performed using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope equipped with an Oxford Instruments X-Max 20 energy dispersive spectrometer.
4. Infrared spectra were obtained on a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer from powder samples in KBr pellets.
5. Thermal studies were performed using a NETZSCH STA 429 CD equipment.

The technical details of all the performed experiments are described in the Appendix. In cases where the methodology of the experiments was developed by the author, it is described in the main part of this thesis.

**Scientific novelty** is defined by the sum of the obtained results and can be presented as the following **statements**:

1. During hydration of exhalation sulfates — euchlorine, chalcocyanite, dolerophanite, itelmenite and alumoklyuchevskite 17 analogs of hydrated natural sulfates are formed. For euchlorine, chalcocyanite, dolerophanite and itelmenite the hydration processes are partially reversible with increasing temperature. Dehydration of kainite leads to formation of partially dehydrated phase  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot(2\pm\delta)\text{H}_2\text{O}$ ,  $\delta \sim 0.1$ .

2. Twelve new synthetic analogs of the fumarolic mineral belousovite  $A^+Zn(SO_4)X$  ( $A^+ = K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), obtained and structurally characterized by the author, form a morphotropic series, which indicates that the main layered structural motif  $[Zn(SO_4)X]^-$  is flexible for cationic and anionic substitutions. Compound  $CsZn(SO_4)I$  shows strong deformation of  $[Zn(SO_4)I]^-$  layer and stepwise change of the unit-cell parameters. The crystal structure of the new sulfate-chloride  $Na_4Zn(SO_4)_2Cl_2$  is based on isolated complexes  $[Zn(SO_4)_2Cl_2]$  derivative from the structure of belousovite. Replacement of Zn by Cd does not form the hypothetical analogs of belousovite  $A^+Cd(SO_4)X$ , but only compounds  $A_2Cd_3(SO_4)_4$ .
3. The crystal structures of six new framework sulfates of copper and alkali metals with stoichiometry of saranchinaite  $A_2Cu(SO_4)_2$  and itelmenite  $A_2Cu_3(SO_4)_4$  obtained by melt crystallization are based on three-dimensional frameworks composed of  $CuO_n$  polyhedra and  $SO_4$  tetrahedra. By calculation methods, it has been found that there is no correlation between the frame porosity parameters and the values of ionic conductivity over alkali metal cations for all known Cu and alkali framework sulfates. The structural type of cryptochalcite shows the lowest ion migration barrier, equal to 2.14 eV, and is the most perspective for electrochemical applications.

**Theoretical and practical relevance.** The data resulted in the present work extend concepts on transformations of anhydrous sulfate minerals and inorganic compounds in a wide range of physical and chemical environments, in particular — temperatures. These results can be useful for understanding of the secondary processes of change of sulfate minerals and inorganic materials. The accumulated data on the new synthetic compounds and their crystal structures contribute to the crystal chemistry of materials with sulfate anion used in different fields of modern industry. The results of the evaluation of the ion migration in sulfate compounds having a framework structural architecture can form the background for the development of materials for electrochemical applications.

**Approbation of the study.** The results of this work have been presented at the following congresses, conferences and meetings: 200<sup>th</sup> Anniversary Meeting of the Russian Mineralogical Society (Saint-Petersburg, 2017); XXIII All-Russian Scientific Youth Conference “Ural Mineralogical School – 2017” (Yekaterinburg, 2017); IX National Crystal Chemical Conference (Suzdal, 2018); XVI Youth Conference “Modern Research in Geology” (Saint-Petersburg, 2018); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Apatity, 2019); X National Crystal Chemical Conference (Elbrus Region, 2020); IV Conference and School for Young Scientists “Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4)” (Saint-Petersburg, 2020); XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session (Saint-Petersburg, 2021); International Scientific Conference "Modern Trends in the Development of Functional Materials" (Sochi, 2021).



**Publications.** Results of the work are published in 7 articles in peer-reviewed international scientific journals and in 9 abstracts at international and all-Russian scientific conferences and symposiums.

**Acknowledgements.** The author would like to express deep gratitude to his scientific supervisor, Dr. Oleg I. Siidra, Professor of the Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, SPbU — for setting the goals and providing comprehensive support at all stages of the thesis preparation; to Dr. Dmitry O. Charkin, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov Moscow State University — for his invaluable contribution to the synthetic part of this work; to Associate Professor, Dr. Evgeny V. Nazarchuk; to Natalia V. Platonova, Oleg S. Grunsky and to all colleagues at the X-ray Diffraction Research Centre at St Petersburg State University; to Corresponding member RAS, Dr. Igor V. Pekov; to Vadim M. Kovrugin, Andrey A. Golov, Valery L. Ugolkov; to colleagues from Christian-Albrecht University of Kiel (Germany) — Prof. Dr. Wulf Depmeier and Prof. Dr. Astrid Holzheid. I would like to say a special thanks to Anatoly A. Zolotarev, Associate Professor at the Department of Mineralogy, SPbU — my first teacher of mineralogy.

Thanks to my parents, Isakova Irina Viktorovna and Borisov Sergey Rimovich, for their endless support of my interests.

## Chapter 1. Relevance of mineralogical and crystal chemical studies of sulfates

Sulfate minerals are an interesting object for research both in terms of mineralogy and geochemistry as well as in the fields of inorganic chemistry and materials science. The diversity of known sulfate minerals is significant, with over 600 mineral species, representing more than 9% of all minerals known to date. Sulfates occur in various geological formations — oxidation zones of ore deposits (including in arid conditions), evaporite deposits, sedimentary rocks, and also in fumaroles of active volcanoes. However, to date, the phase relations providing such wide mineral diversity are poorly studied and need a more detailed analysis, including model experiments.

One of the most common and active processes leading to a diversity of sulfate minerals is the hydration. The first part of this work presents the results of model experiments on hydration and subsequent dehydration of a number of fumarolic minerals, as well as the analysis of obtained data from the mineralogical, chemical and crystal chemical points of view (Siidra *et al.*, 2019c, 2021a). Hydration processes of primary anhydrous minerals as well as dehydration of the hydrated phases are relevant not only for answering geochemical questions, but can also claim interest in the context of the theory of «Evolution of minerals» (Hazen *et al.*, 2008). One important piece of this theory refers to the observation that new mineral species formed by hydration are usually more complex than the pristine ones and often more than one secondary species are formed from a given primary mineral. There are many more important aspects of hydration/oxidation processes, e.g. their role in the formation of economic mineral deposits or their possible ecological threat as these processes are often the first steps of destructive weathering and thereby possible release of toxic elements into the environment with all kind of subsequent detrimental effects.

In the past few decades, hydration and dehydration processes of sulfate minerals, especially those containing iron, have been studied (Sklute *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2009). Much systematic work has been devoted to the study of hydration and dehydration processes in the magnesium - sulfate - water system, in view of understanding the paleo-atmospheric conditions on Mars (Vaniman *et al.*, 2004; Chipera, Vaniman, 2007; Altheide *et al.*, 2009; Grevel, Majzlan, 2009). Note that all of the cited publications - and other ones not cited here for lack of space - concern primarily simple systems such as  $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{-H}_2(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$  or  $\text{Mg}(\text{SO}_4)\text{-H}_2(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$ . Systems containing other cations, e.g. other transition metals instead of Fe, or additional main group cations such as Na or K, or anions like halides, have received less attention to date.

Anhydrous high-temperature sulfate minerals with transition metals such as iron, copper, zinc, vanadium *etc.* are quite exotic mineral species, and occur almost exclusively in *fumaroles of active volcanoes* - in a few cases they also form by natural underground coal fires (e.g. Pautov *et al.*, 2020). Often these minerals become unstable under changing temperature conditions and especially when they

are exposed to humid atmosphere or to precipitation. When this happens they may rapidly hydrate and undergo various chemical and physical transformations, including repeated dissolution - crystallization cycles. Re-heating by exhausting hot gases from the fumarole may lead to dehydration with either recovery of the pristine minerals, or crystallization of new species.

Fumaroles on active volcanoes can be subdivided into two groups: i) fumaroles with oxidizing conditions and ii) fumaroles with reducing mineral formation environments. The latter are much more common and have been well studied in terms of mineralogy; common primary mineral species are native elements, sulfides and sulfosalts, overall, the mineral inventory is relatively poor and uniform. In stark contrast to the latter, oxidizing fumaroles are much less common on Earth and they differ significantly in the number and variety of mineral species. Some of the best-studied fumaroles with oxidizing conditions are located at the Vesuvius volcano where they show remarkable copper oxide mineralization (Balassone *et al.*, 2019). The Vesuvius fumaroles have been known since the antiquity. In the middle of the 20th century, oxidizing fumaroles of the Izalco volcano in Salvador came under study and revealed a rich anhydrous copper-vanadium mineralization (Hughes, Stoiber, 1985).

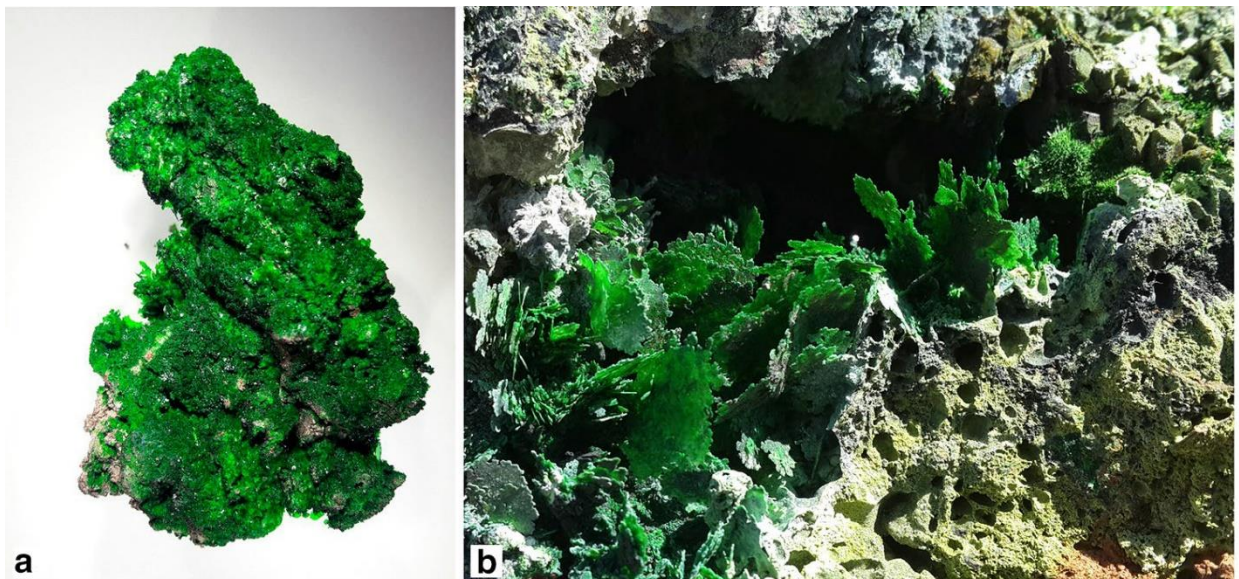
Half a century ago, in 1975–1976, one of the most famous eruptions of the 20<sup>th</sup> century rocked the Tolbachik volcano located on the Kamchatka Peninsula, Russian Federation. This became known as the Great Fissure Tolbachik Eruption (GFTE) (Fedotov, Markhinin, 1983). Several scoria cones were formed and the associated fumaroles turned out to be real bonanzas providing amazingly rich and diverse mineral associations which have become a veritable playground for the study of the mineralogy and crystal chemistry of volcanic exhalations (Vergasova, Filatov, 2012, 2016; Pekov *et al.*, 2018a, 2020). In 2012, another important eruption occurred on the Tolbachik volcano — the Fissure Tolbachik Eruption (FTE). The copper mineralization in the fumaroles of the Second Scoria Cone of GFTE was so rich that at the end of the 70s of the last century these fumaroles were valued as a very rich though small copper deposit and a possible mining was taken into consideration. Fortunately, this idea was dropped because the remoteness and inaccessibility of this deposit made its possible exploitation uneconomic. The fumaroles became world-renowned, not so much as a reservoir of copper, but rather for the high number of different endemic mineral species, as well as for the total mineral diversity, which makes it second to none on our planet, at least to this date. Note that the areas holding productive fumaroles are rather small: the fumarole field on the Second Scoria Cone for example extends over just a few hundred square meters. Despite this, more than 120 new minerals have been described to date from GFTE fumaroles (Pekov *et al.*, 2020), including anhydrous species. Contributions to these discoveries have also been made by colleagues of the author of the present thesis (Siidra *et al.*, 2014a, 2017, 2018a,b,c, 2019a,b, 2020a,b; Nazarchuk *et al.*, 2018, 2020).

Post-eruptive processes are still going on and formation of new mineral species is observed. The temperature in the fumaroles is by no means constant but changes over time, whereby the changes may

happen in either directions, rising or falling. Some of the fumaroles which were active decades ago, are now extinct. As a result of alteration by hydration processes, the formation of unique associations of secondary hydrated sulfate minerals is observed (Siidra *et al.*, 2014*b,c*). The temperature conditions in the near-surface zones of fumaroles (due to their interaction with large volume of atmospheric precipitation) are characterised by seasonal variations. However, the processes of transformation of primary fumarolic minerals by atmospheric moisture are still insufficiently studied.

The Yadovitaya (Russian for Poisonous) fumarole is located in the fumarole field on the summit of the Second Scoria Cone of the Northern Breakthrough of the GFTE. The field is located approximately 18 km SSW from the active shield volcano Ploskiy (flat) Tolbachik (Fedotov, Markhinin, 1983).

The Yadovitaya fumarole was one of the first fumaroles described after the GFTE (Vergasova, Filatov, 2016). The intensity of the gas streams in this fumarole varied greatly in the first years after the eruption (Menyailov *et al.*, 1980) and Yadovitaya fumarole is still very active to date. The diversity in the number of endemic copper sulfate mineral species with various additional cations and anions in the Yadovitaya fumarole is impressive. One of the most common sulfate minerals in this fumarole is euchlorine  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$  (Fig. 1). It is considered a rock-forming mineral of these assemblages. Therefore, experiments related to hydration and subsequent dehydration of euchlorine are of special interest because they can explain the formation of a significant part of the secondary sulfate mineralization (Siidra *et al.*, 2019*c*).

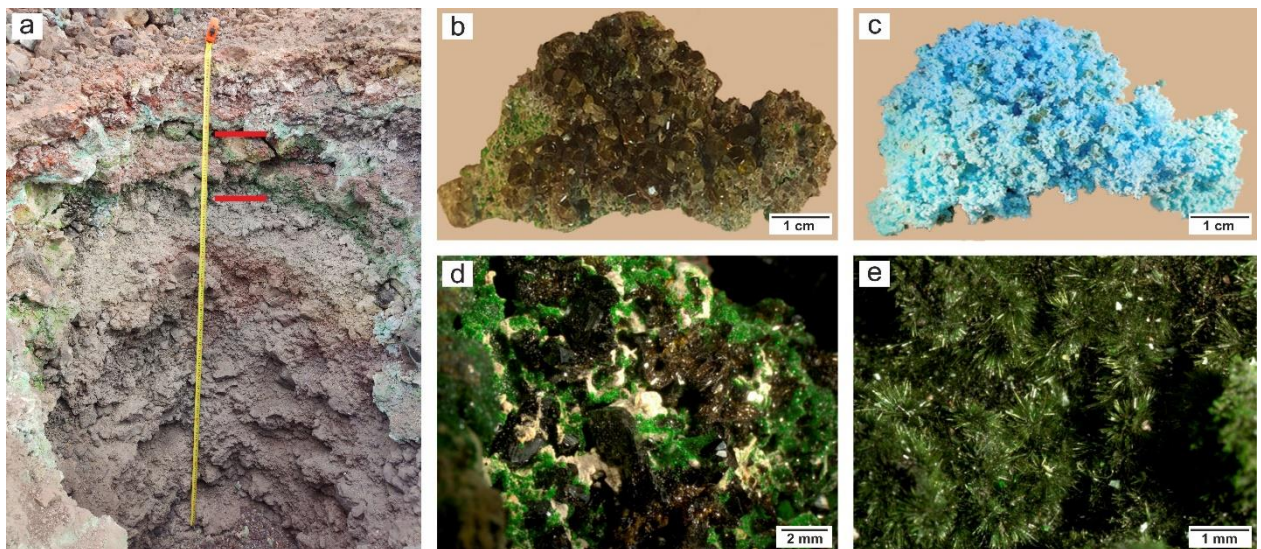


**Fig. 1.** Piece of scoria completely covered with euchlorine crystals of 0.1–2 mm from Yadovitaya fumarole; field of view 5 cm across (a); large (up to 3 cm) dendritic crystals of euchlorine in the cavity from the deep zones of Yadovitaya fumarole (b)

Figure 2a shows a photograph of the freshly cleared fumarole wall to a depth of 2.5 meters as of September 2019. The  $\text{Cu-SO}_4$  zone enriched in various anhydrous copper sulfates ranges from 35 cm to

65–70 cm below the top of the fumarole, it is marked by red lines on Fig. 2*a*. All the mineral samples (Fig. 2*b,d,e*) used for hydration experiments described below were collected from this zone. The temperature of exhausting gases registered on the level of the Cu-SO<sub>4</sub> zone was approximately 300°C. All the recovered samples were packed and isolated immediately after collection in order to protect them from contact with the external atmosphere.

Chalcocyanite, dolerophanite and alumoklyuchevskite were obviously deposited directly as sublimates from volcanic gas emissions, whereas the origin of itelmenite, which contains a significant amount of Mg, is supposed to be the product of a reaction between volcanic gases and the basaltic scoria. This is corroborated by the fact that possible relevant Mg compounds have very low volatility at 300°C, hence direct sublimation of this mineral is deemed improbable. On the top of the fumarole, on the outcrop, there is a zone (~ 10 cm) with variable fluoride mineralization. Between the fluoride zone and the Cu-SO<sub>4</sub> zone, a 15 to 25 cm thick intermediate zone composed of altered and hydrated sulfate minerals is easily discerned by its coloration (Fig. 2*a*).



**Fig. 2.** General view of the wall of the Yadovitaya fumarole; the Cu-SO<sub>4</sub> rich zone is delimited by red lines (*a*); the maximum thickness of the Cu-SO<sub>4</sub> zone is 35 cm; well crystallized chalcocyanite sample excavated from this zone (*b*) and the same sample, almost completely transformed into chalcantite, exposed to humid air for one week (*c*); dark brown crystals of dolerophanite with green euchlorine (*d*) and clusters of needle-like crystals of alumoklyuchevskite (*e*) from the Cu-SO<sub>4</sub> zone used in this work

One of the common hydrated sulfate minerals found both in fumaroles and in other geological formations is kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (Zincken, 1865; Robinson *et al.*, 1972). In the fumarolic assemblages of GFTE, it is related to a low-temperature (50–150 °C) sulfate-chloride zone (Pekov *et al.*, 2015*b*) which contains a large number of hydrated sulfates. Note that in connection with high-temperature mineral associations, the question of «anhydrokainite»  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , raised repeatedly during the last century (Jänecke, 1912; Kassner, 1958 and references therein), remains open. In addition,

it seems interesting to study the transformation processes of kainite at high temperatures to determine its relationship with the primary anhydrous fumarolic minerals.

Besides fumarolic associations, kainite is one of the common minerals in evaporite deposits (Braitsch, 1971; Jena, 2021). In this formation, it acts as a potassium concentrator as well as an important potassium ore along with sylvite KCl, carnallite  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , langbeinite  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  and polyhalite  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Spencer, 2000; Babel, Schreiber, 2014; Jena, 2021). In view of this large industrial importance of evaporite deposits, flotation properties have been actively studied for all these minerals, including kainite (Miller, Yalamanchili, 1994; Hancer, Miller, 2000). Recently, extensive attention has been paid to the evaporite weathering processes (Censi *et al.*, 2016), which are of essential ecological concern in the environment of salt-bearing deposits (Warren, 2010; Wang *et al.*, 2019; Shields, Mills, 2021). In addition, kainite is of interest for isotopic studies as it also contains both sulfur (Hryniv *et al.*, 2007) and chlorine (Eggenkamp *et al.*, 1995).

Several attempts have been made to prepare synthetic kainite doped by various magnetically active cations, namely  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $(\text{VO})^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  (Subramanian, Hariharan, 1986; Rao *et al.*, 1994; Narasimhulu *et al.*, 2000; Dhanuskodi, Jeyakumari, 2001, 2004), and their studies using nuclear magnetic resonance. Structural characterisation of sulfate anions in the structure of kainite were also supported by spectroscopic studies (Murthy *et al.*, 1992*a,b*; Salagram *et al.*, 1988, 1994). In addition, natural kainite is a proper object for investigating crystal chemical behaviour of chloride anions which coordinate to cations, including high-pressure studies (Nazzareni *et al.*, 2018). However, to date there has been a lack of studies on the hydrogen bonding system in the structure of kainite, which plays a major role in the structures of hydrated minerals (Hawthorne, 1992). In the present work the nature of hydrogen interactions is investigated in detail, in addition to which the correct chemical formula of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (Borisov *et al.*, 2022*a*) is proposed.

Despite numerous studies of kainite, the thermal expansion of this mineral has not been investigated. A brief description of its thermal behaviour (Bish, Scanlan, 2006) reports only the decomposition of the mineral (at 60 °C in vacuum and 80 °C in air), while the nature of decomposition products remains unaddressed (note the proposed ‘anhydrokainite’ which is also not characterised). It is worth noting that kainite may also exist on the surface of Mars in the Gusev crater (Rice *et al.*, 2010). The results of thermal studies of kainite may be useful for understanding the behaviour of compounds similar to that on Mars. It is notable that the surface temperature of Mars changes from –150 °C to 10–20 °C (Barlow, 2008, and references therein), which is included in the temperature range in our study of kainite.

As noted above, sulfate minerals are of interest in terms of not only mineralogy and geochemistry, but are also important from the positions of structural chemistry, in particular as

prototypes for new advanced materials. Both natural and synthetic anhydrous sulfates represent an actively researched area of solid-state chemistry.

One of the extensively studied chemical classes is sulfate-halides of transition metal. They are characterised by a great variability in chemical composition, crystal structures and physical properties. Most attention in materials science is paid to sulfate-fluorides (e.g., Ati *et al.*, 2011; Reynaud *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2016). Synthetic compounds with other halogens, namely Cl, Br and I, are relatively rare and have previously been considered (mainly in copper compounds) due to their interesting magnetic properties (Hälg *et al.*, 2014; Kikuchi *et al.*, 2017; Soldatov *et al.*, 2018; Fujihala *et al.*, 2020*a,b*). Sulfate-halides of other cations have received much less attention. For example, compounds of this class with Zn have been described only in single works (Bosson, 1973, 1976).

Regarding sulfate-halides, we should mention the recently discovered mineral belousovite  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (Siidra *et al.*, 2018*c*), found in the associations of the Yadovitaya fumarole (GTFE), described above. Belousovite belongs to a relatively rich family of sulfate-chloride minerals, represented, for example, by kamchatkite  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$ , piypite  $\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_4\text{O}\cdot(\text{Na,Cu})\text{Cl}$ , chlorothionite  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2$  and atlasovite  $\text{Cu}_6\text{FeBi}(\text{SO}_4)_5\text{O}_4\cdot\text{KCl}$ . The great majority of anhydrous sulfate-chlorides are Cu-bearing minerals, while zinc is a speciation element only in single examples — in hermannjahnite  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018*b*), glikinite  $\text{Zn}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}$  (Nazarchuk *et al.*, 2020) and majzlanite  $\text{K}_2\text{Na}(\text{ZnNa})\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$  (Siidra *et al.*, 2020*a*).

In the present work, the family of these compounds has been significantly extended (Borisov *et al.*, 2022*b*). In continuation of several works of the last decade (e.g. Singh *et al.*, 2015; Kovrugin *et al.*, 2019), which described mineral-related synthetic compounds, the structural type of belousovite  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (Siidra *et al.*, 2018*c*) was taken as a prototype for synthesis of new anhydrous sulfates. Twelve of its synthetic analogs with different alkaline cations and halogen atoms were synthesized and studied. Based on the obtained data, it was possible to consider a number of crystal chemical phenomena, in particular — morphotropism (Kálmán, 2005), a regular change in the crystal structure with a change in chemical composition.

However, morphotropism is more common among anhydrous sulfates of alkali and transition metals. A notable example of fumarolic mineral that has become the basis for the synthesis of a large number of synthetic analogs is saranchinaite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018*a*). Our work also examined a series of saranchinaite analogs with different alkaline cations, which became an illustrative example of morphotropism with a number of morphotropic transitions (Siidra *et al.*, 2021*c*). This part of the study is particularly relevant not only for the development of structural mineralogy and crystal chemistry, but also because of the high interest in anhydrous sulfates of alkali metals for electrochemical applications. Recently, the approach “from minerals to materials” has been shown to be effective for a number of materials interesting for electrochemistry. An example is the mineral eldfellite  $\text{NaFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2$ , which was

discovered in the fumaroles of Eldfjall volcano, Iceland (Balić-Žunić *et al.*, 2009). Analogs of eldfellite synthesized in later work (Singh *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2017; Ri *et al.*, 2018) show stable behaviour in the electrochemical cycle. Another example is langbeinite  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ . To date, a great number of synthetic compounds with langbeinite structure and different combinations of chemical composition are known (e.g. Lander *et al.*, 2017; Trussov *et al.*, 2019). In addition, in terms of electrochemistry, some sulfate minerals whose formation is associated with alteration zones on active fumaroles have also received attention, such as kröhnkite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Barpanda *et al.*, 2014; Watcharatharapong *et al.*, 2017) and blödite  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Reynaud *et al.*, 2014).

In view of such a high relevance of the study of anhydrous alkali metal sulfates, the present work contains the results of both sulfates with stoichiometry of saranchinaite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a), and compounds related to itelmenite  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018). In addition to the description of new compounds, the dissertation presents the results of topological analysis of all currently known (natural and synthetic) anhydrous copper and alkali metal sulfates with framework structural architecture (Borisov *et al.*, 2021). Also, the results of the evaluation of possible  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  migration pathways within the considered structures using the BVEL (bond-valence energy landscapes) method as well as the analysis of the electron density distribution in procrystals are presented.



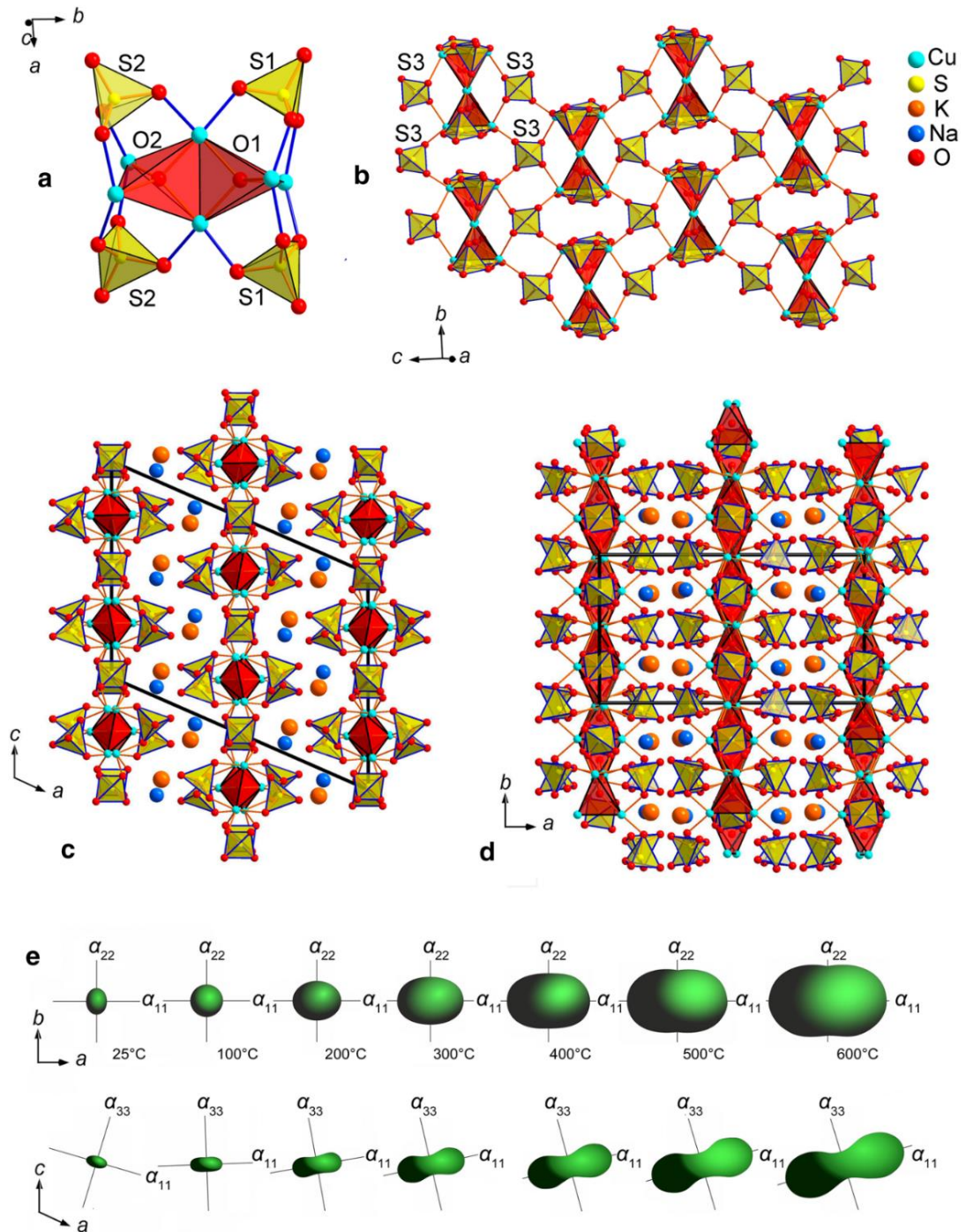
## Chapter 2. Evolution of fumarolic sulfate minerals during alterations in physico-chemical conditions

### 2.1. Refinement of the crystal structure and thermal expansion of euchlorine $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$

Before the experiments on hydration and dehydration of sulfate minerals for one of them, euchlorine  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ , the crystal structure was refined (Siidra *et al.*, 2019c). Euchlorine is monoclinic,  $C2/c$  space group, with the unit-cell parameters:  $a = 18.131(15)$ ,  $b = 9.386(8)$ ,  $c = 14.353(12)$  Å,  $\beta = 113.217(12)^\circ$ ,  $V = 2245(3)$  Å<sup>3</sup>. The atomic coordinates published in Scordari, Stasi (1990) were used as an initial model. All experimental details are given in Appendix 1.

The crystal structure of euchlorine (Fig. 3) contains two symmetrically independent alkali sites  $A1$  and  $A2$  (where  $A = \text{Na}, \text{K}$ ). Structure refinement including the site occupancies shows, that the  $A1$  site is K dominant, whereas  $A2$  is almost completely occupied by Na. The general crystal chemical formula of ‘euchlorine group’ minerals can be represented as  $A1A2[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$  ( $A = \text{Na}, \text{K}$ ) (Siidra *et al.*, 2017) and, based on EDS analysis (see below), the crystal chemical formula of the studied euchlorine can be given as  $(\text{K}_{0.65(3)}\text{Na}_{0.35(3)}) (\text{Na}_{0.98(3)}\text{K}_{0.02(3)}) [\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$ . The difference in the atomic radii of K and Na manifests itself in the increase of the unit-cell volume for ‘euchlorine group’ minerals puninite  $\text{NaNa}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$  (Siidra *et al.*, 2017) and fedotovite  $\text{KK}[\text{Cu}_3\text{O}](\text{SO}_4)_3$  (Starova *et al.*, 1991) from 2182.6 to 2396.8 Å<sup>3</sup>, respectively. The unit-cell volume of the studied euchlorine is almost halfway these extremes. The ‘ $a$ ’ lattice parameter of ‘euchlorine group’ minerals is very sensitive to the K-Na ratio (Siidra *et al.*, 2017).

In the earlier work of Scordari, Stasi (1990) the structure of euchlorine was described in terms of cation-centered polyhedra. Such a description has the disadvantage that it does not allow an easy comparison of euchlorine with other copper sulfate exhalation minerals and to rationalize the nature of thermal expansion described below. In an approach to understand the structure in terms of anion-centered coordination polyhedra (Krivovichev *et al.*, 2013) the "additional", non-sulfate, oxygen atoms O1 and are considered to form oxocentered O1Cu<sub>4</sub> and O2Cu<sub>4</sub> tetrahedra which share a common Cu1–Cu1 edge thus forming an  $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$  dimer (Fig. 3a). Two S1-centered and two S2-centered sulfate tetrahedra are attached ‘face-to-face’ to the dimers. S3-centered tetrahedra provide the linkage of these clusters in two dimensions (Fig. 3b) to form  $\{\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$  layers parallel to the  $bc$  plane. Potassium and sodium atoms are located in the interlayer (Fig. 3c,d).

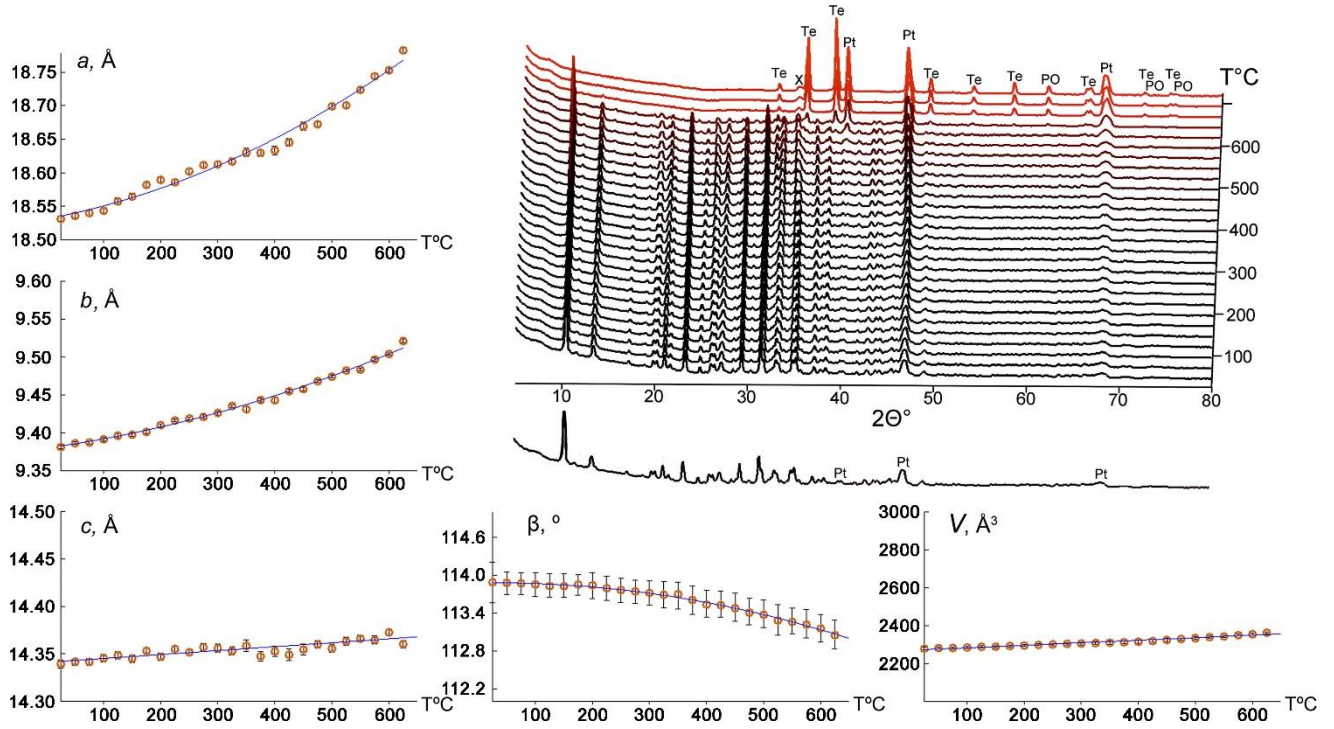


**Fig. 3.** Crystal structure of euchlorine; O1- and O2-centered  $\text{OCu}_4$  tetrahedra share a common edge thus forming  $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$  dimers (a); four  $\text{SO}_4$  tetrahedra centered by S1 or S2 atoms are attached to the dimers in a ‘face-to-face’ fashion; S3-centered sulfate tetrahedra provide the linkage of these clusters in two dimensions (b); general projections of the crystal structure of euchlorine along the  $b$  and  $c$  axes (c, d) (K (A1 site) = orange balls, Na (A2 site) = blue balls); evolution of thermal expansion tensors of euchlorine at different temperatures (e)

#### *Analysis of the high-temperature behaviour and thermal expansion of euchlorine*

The temperature of the decomposition of euchlorine was estimated as the mean temperature between the two corresponding HTPXRD-experiments where the diffraction pattern changes, i.e. where peaks not belonging to euchlorine appear. Euchlorine was found to be stable up to 650–675 °C when it starts to decompose into tenorite, CuO, and an unidentified phase. Products of the euchlorine

decomposition react with the platinum plate under formation of platinum oxide  $\text{PtO}_2$ . No structural phase transitions of euchlorine were observed. As shown by Fig. 4, and quantified by the corresponding thermal expansion coefficient, the unit-cell volume expands continuously with temperature. Similarly the  $a$ ,  $b$  and  $c$  axes expand with increasing temperature, and the monoclinic  $\beta$  angle decreases.



**Fig. 4.** The temperature dependences of the unit-cell parameters and evolution of the powder diffraction patterns of euchlorine as a function of temperature; patterns in the temperature range of euchlorine decomposition are marked in red (Pt = platinum, PO =  $\text{PtO}_2$ , Te = tenorite, CuO, X = unknown)

The thermal expansion of euchlorine is strongly anisotropic (Fig. 3e) and can be expressed by:

$$a_t = 18.5315(56) + 0.156(41) \times 10^{-3}t + 0.356(60) \times 10^{-6}t^2$$

$$b_t = 9.3800(20) + 0.104(14) \times 10^{-3}t + 0.172(21) \times 10^{-6}t^2$$

$$c_t = 14.3409(17) + 0.0415(45) \times 10^{-3}t$$

$$\beta_t = 113.871(12) + 0.163(89) \times 10^{-3}t - 2.32(13) \times 10^{-6}t^2$$

$$V_t = 2270(2) + 134(5) \times 10^{-3}t, \text{ where } t \text{ is a temperature.}$$

The strongly anisotropic character (Fig. 3e) of the thermal expansion of euchlorine remains essentially unchanged up to its decomposition. The strongest  $\alpha_{11}$  expansion is observed approximately perpendicular to the  $\{\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$  layers (Fig. 3c,d), whereas minimal  $\alpha_{22}$  and  $\alpha_{33}$  thermal expansion occurs parallel to the planes of these layers (Fig. 3b–e). This thermal behavior can be rationalized on the basis of considerations of the respective rigidity of structural units in the euchlorine structure, in which the  $\text{SO}_4$  tetrahedra and  $\text{OCu}_4$  tetrahedra are the most rigid building units which tend to resist the thermal expansion.

## 2.2. Crystal chemical study of phase formation during hydration and dehydration of fumarolic anhydrous sulfate minerals

### 2.2.1. Methodology

Euchlorine, chalcocyanite, dolerophanite, alumoklyuchevskite and itelmenite are water-soluble and sensitive to air humidity. The crystals of all minerals start to alter, with initial formation of hydrated mineral films, already after one day of exposure (e.g. chalcocyanite) to open air with 81% relative humidity and 23 °C. Systematic hydration experiments were carried out to monitor the occurring transformations by PXRD (Siidra *et al.*, 2019c, 2021a).

For all minerals used for further research, qualitative electron microprobe analysis revealed no elements other than reported in the respective publications: chalcocyanite (Siidra *et al.*, 2018b), alumoklyuchevskite (Gorskaya *et al.*, 1995, Siidra *et al.*, 2017) and itelmenite (Nazarchuk *et al.*, 2018). There is a published semi-quantitative chemical analysis of dolerophanite from the fumaroles of Vesuvius (Kahler, 1962). The dolerophanite sample used in this study contained 1.8 wt. % ZnO. Admixture of zinc is rather common for the copper sulfate minerals studied here. This is not surprising since the gas condensates of the GFTE were highly enriched in Zn (Menyailov, Nikitina, 1980).

The experiments with all four studied minerals were carried out using the same technique: 1 g of each mineral was hand-picked under an optical microscope and ground in an agate mortar. Prior to that the purity of each sample was checked via PXRD, and in the case of observed impurities a new sample was selected. The pure powdered sample was loaded on a Si plate for further X-ray measurements. In turn, the holder with the Si plate was placed inside a common desiccator (3 liter volume). 250 ml of distilled water was poured into the bottom of the desiccator. The humidity in the desiccator during the experiments was monitored by a humidity- and temperature-meter CEM DT-625. The e.s.d. for humidity values is 0.5%. Each set of the experiments was repeated twice. In total 6 subsequent stages of hydration were carried out for each mineral and the results are listed in Tables 1, 3, 5, 7. The transformation of each powder sample into the respective single phase or mixture of hydrated sulfates is accompanied by color changes (Fig. 5–9).

PXRD data in air after each stage were taken by means of a Rigaku Ultima X-ray diffractometer (CuK $\alpha$  radiation). The duration of each X-ray measurement was about 15 minutes. The evolution of the powder diffraction patterns in moist environments is shown in Figures 5–9. Full powder diffraction patterns were collected at different intervals and analyzed via Rietveld refinement using the TOPAS program (Bruker, 2014a). Using the known structural data for each of the intermediate phases (minerals) listed in Tables 1–8 it was possible to refine the phase fraction of each of the intermediate phases and thus to determine the composition of the mixtures. Note, we put in quotes all mineral-like phases appearing during hydration/dehydration.

The thermal behavior of the mixtures of the different hydrated sulfates subsequently was studied in air by means of a Rigaku Ultima X-ray diffractometer (CoK $\alpha$  radiation (dolerophanite, alyumoklyuchevskite and itelmenite experiments) or CuK $\alpha$  radiation (chalcocyanite experiment only) and a high-temperature camera Rigaku HTA 1600. The sample was loaded on a Pt-Rh plate. Temperature steps were 25 °C in the range 25–400 °C.

### 2.2.2. Hydration and subsequent dehydration of euchlorine KNaCu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O

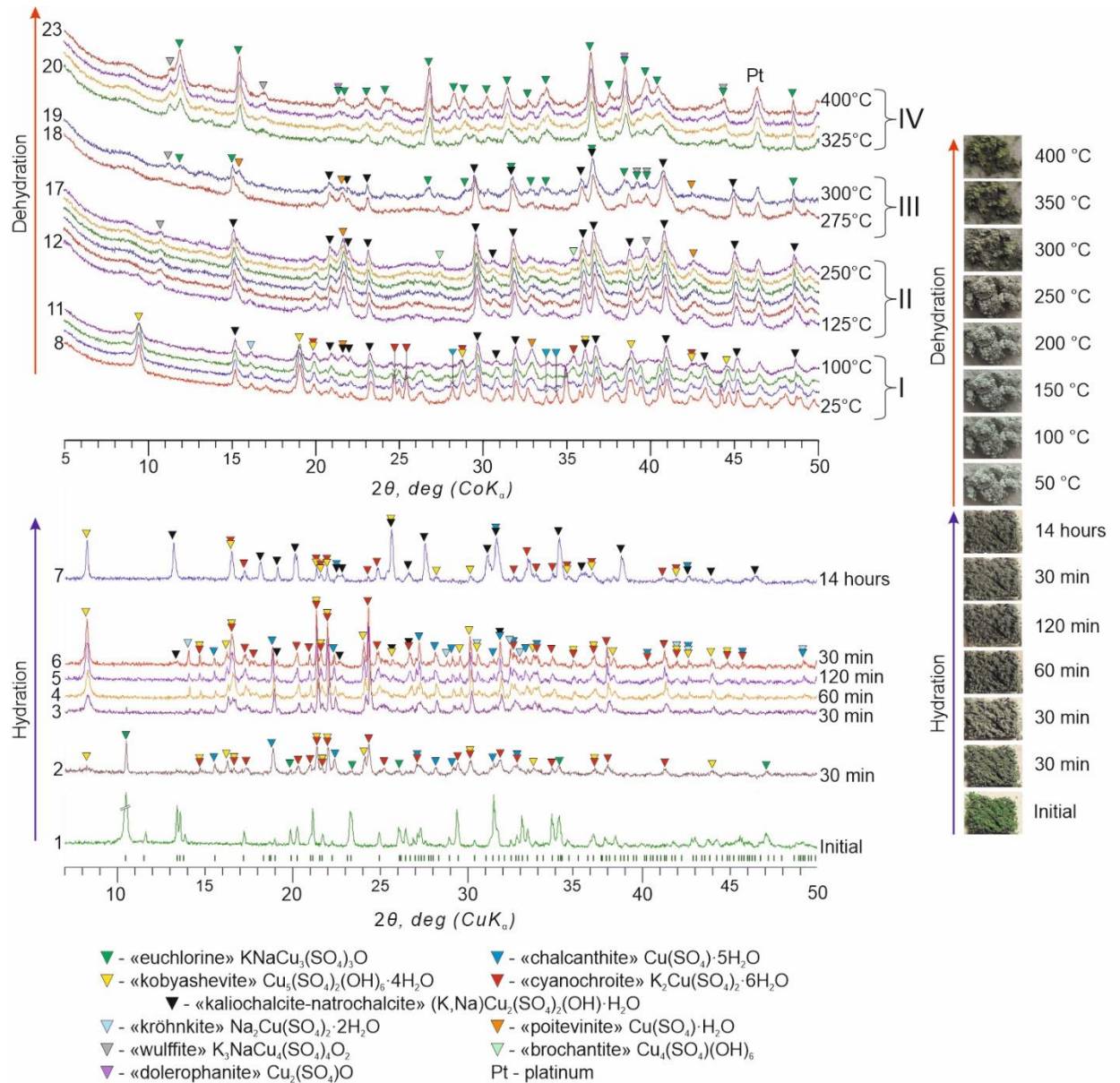
#### *Hydration*

In moist atmosphere euchlorine undergoes complex transformation into multiple phases. After the first 30 minutes of hydration it has converted mainly into two phases, viz. “cyanochroite” (Na,K)<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Robinson, Kennard, 1972) and “chalcanthite” Cu(SO<sub>4</sub>)·5H<sub>2</sub>O (Bacon, Titterton, 1975). We may hypothetically add Na to the formula of “cyanochroite” phase, to account for the fact that the primary euchlorine contains ~65% of sodium.

“Kobylashevite” Cu<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O (Pekov *et al.*, 2013) starts to appear already at this step. Note, that kobylashevite has only recently been discovered in the Vishnevye Mountains, South Urals, but was not known before from secondary assemblages of the Tolbachik fumaroles. A minor amount of unreacted euchlorine is still present at this stage (Fig. 5, pattern 2). Cyanochroite and chalcanthite are well known minerals and occur abundantly in the secondary mineral assemblages of SSC. All of the stages 3–6 (Fig. 5, patterns 3–6) have similar phase composition. They are dominated by “cyanochroite”, “kobylashevite” and “chalcanthite” phases. We may also note the appearance of significant amounts of a “kröhnkite” phase (Hawthorne, Ferguson, 1975) during these hydration stages. “Kaliochalcite-natrochalcite” phases (Na,K)Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)·H<sub>2</sub>O (Giester, Zemmann, 1987; Pekov *et al.*, 2014a) are clearly observed as a minority phase in patterns 3–6. This phase becomes dominant in the last stage 7 characterized by the longest hydration time. In the other aspects the phase composition of the sample is preserved, except for the disappearance of “kröhnkite” (Fig. 5, pattern 7). The humidity conditions are rather similar at all hydration stages (Table 1). It seems that the total hydration duration time plays the crucial role.

#### *Dehydration*

In general, all the steps during the heating experiment can be divided into four groups (designated as **I**, **II**, **III**, **IV**), mainly according to the dominant phases in the complex mixtures, viz. “kobylashevite” for step **I**, “kaliochalcite-natrochalcite” for step **II**, euchlorine for step **IV**, while step **III** designates a transition state where euchlorine is already present as a minor phase with increasing share as the temperature increases.



**Fig. 5.** XRD patterns for the products of euchlorine hydration (left below); different stages of hydration are numbered on the left side; peaks of the corresponding phases are marked with triangles of different colors; XRD patterns for the products of dehydration of the mixture of hydrated sulfates initially obtained from euchlorine (left above)

**Table 1.** Evolution of primary euchlorine into mixtures of hydrated sulfates during the hydration experiments at 23 °C, different duration and different relative humidity; dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; the amount of each phase is given in wt. %. E.s.d is  $\sim 3\%$

Stage 1 Initial	Stage 2 30 min, humidity 85 %	Stage 3 30 min, humidity 86 %	Stage 4 60 min, humidity 88 %	Stage 5 120 min, humidity 90 %	Stage 6 30 min, humidity 91 %	Stage 7 14 hours, humidity 94 %
euchlorine 100	« <b>cyanochroite</b> » 47 « <b>chalcantite</b> » 37 «euchlorine» 12 «kobyashevite» 4	« <b>cyanochroite</b> » 48 « <b>chalcantite</b> » 28 « <b>kobyashevite</b> » 21 «kröhnkite» 3 «euchlorine» $\sim 1$	« <b>cyanochroite</b> » 41 « <b>kobyashevite</b> » 25 «kröhnkite» 17 «chalcantite» 16 «kaliochalcite- natrochalcite» 1	« <b>cyanochroite</b> » 40 « <b>kobyashevite</b> » 24 «chalcantite» 18 «kröhnkite» 14 «kaliochalcite- natrochalcite» 4	« <b>cyanochroite</b> » 39 « <b>kobyashevite</b> » 25 «kröhnkite» 18 «chalcantite» 13 «kaliochalcite- natrochalcite» 5	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 64 «kobyashevite» 19 «cyanochroite» 12 «chalcantite» 5

**Table 2.** Evolution of the mixture of hydrated sulfate phases, formed as a result of euchlorine hydration, upon heating; dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; amount of each phase is given in wt. %; e.s.d is  $\sim 3\%$

I stage			II stage				
+25 °C	+50 °C	+75 °C	+100 °C	+125 °C	+150 °C	+175 °C	+200 °C
« <b>kobyashevite</b> » 49 « <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 25 « <b>cyanochroite</b> » 20 «chalcantite» 5 «kröhnkite» <1	« <b>kobyashevite</b> » 65 « <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 24 «cyanochroite» 8 «chalcantite» <2 «kröhnkite» <1	« <b>kobyashevite</b> » 41 « <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 37 «cyanochroite» 8 «poitevinite» 6 «chalcocyanite» 5 «brochantite» 2 «kröhnkite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 51 « <b>kobyashevite</b> » 27 «cyanochroite» 11 «poitevinite» 5 «chalcocyanite» 4 «brochantite» <1 «kröhnkite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 60 «brochantite» 12 «wulffite» 11 «kobyashevite» 11 «bonattite» 2 «kröhnkite» 2 «poitevinite» <1 «chalcocyanite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 72 «wulffite» 7 «brochantite» 7 «poitevinite» 6 «kröhnkite» 6 «chalcocyanite» <1 «bonattite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 75 «wulffite» 9 «poitevinite» 7 «brochantite» 7 «chalcocyanite» <1 «bonattite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 76 «poitevinite» 8 «brochantite» 8 «wulffite» 6 «bonattite» <1 «chalcocyanite» <1
III stage				IV stage			
+225 °C	+250 °C	+275 °C	+300 °C	+325 °C	+350 °C	+375 °C	+400 °C
« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 78 «poitevinite» 9 «brochantite» 6 «wulffite» 5 «bonattite» <1 «chalcocyanite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 76 «brochantite» 8 «poitevinite» 7 «chalcocyanite» 5 «wulffite» 3 «bonattite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 71 «chalcocyanite» 7 «brochantite» 7 «poitevinite» 5 «euchlorine» 5 «wulffite» 4 «bonattite» <1	« <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 48 « <b>euchlorine</b> » 29 «poitevinite» 10 «chalcocyanite» 8 «wulffite» 5	« <b>euchlorine</b> » 64 « <b>kaliochalcite- natrochalcite</b> » 25 «wulffite» 11	« <b>euchlorine</b> » 90 «dolerophanite» 5 «wulffite» 5	« <b>euchlorine</b> » 89 «dolerophanite» 7 «wulffite» 4	« <b>euchlorine</b> » 89 «dolerophanite» 8 «wulffite» 3

It should be noted that the composition of the phase mixture can be quite susceptible to even minor changes of the experimental conditions. For instance, the need of changing the sample holder from the hydration experiments to dehydration studies results in a slight heating from room temperature (about 23 °C) to 25 °C and changes the ratios of the phases present (see the last column of Table 1 and the first one of Table 2). The “kobyashevite” phase remains dominant at stage **I** up to 100 °C when “kaliochalcite - natrochalcite” starts to prevail. “Chalcanthite” disappears at 75 °C and a copper sulfate phase with less water, “poitevinite”  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Giester *et al.*, 1994; Ting *et al.*, 2009), appears. The 75 °C stage is also characterized by the first appearance of small amounts of the anhydrous sulfate phase “chalcocyanite”  $\text{CuSO}_4$  (Siidra *et al.*, 2018b). Even smaller is the amount of “brochanthite”  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  (Merlino *et al.*, 2003), also revealed at this stage. Group **II** is characterized by a rather homogeneous phase composition (Fig. 5). Another anhydrous, more complex, alkali copper sulfate phase — “wulffite”  $\text{K}_3\text{Na}[\text{Cu}_4\text{O}_2](\text{SO}_4)_4$  (Pekov *et al.*, 2014b) — is reliably determined at stage II after every temperature step, and continues to be present in small amounts up to the highest temperature used. Note, wulffite was only recently discovered in Arsenatnaya fumarole, SSC, GTFE (Pekov *et al.*, 2014b).

Euchlorine appears at stage **III** (275 °C) when the amount of hydrated phases starts to decrease. Eventually, at 350 °C the sample completely dehydrates and almost completely transforms back to euchlorine. “Wulffite” and “dolerophanite”  $[\text{Cu}_2\text{O}](\text{SO}_4)$  (Effenberger, 1985) are present in group **IV** in very small amounts. It is perhaps not by mere chance that the crystal structures of both these minerals are based on oxocentered  $\text{OCu}_4$  tetrahedra (Krivovichev *et al.*, 2013). This feature is also characteristic for the crystal structure of euchlorine described above and even for the majority of exhalative, i.e. anhydrous, copper sulfate minerals found in fumaroles of SSC.

### 2.2.3. Hydration and subsequent dehydration of chalcocyanite $\text{Cu}(\text{SO}_4)$

#### *Hydration*

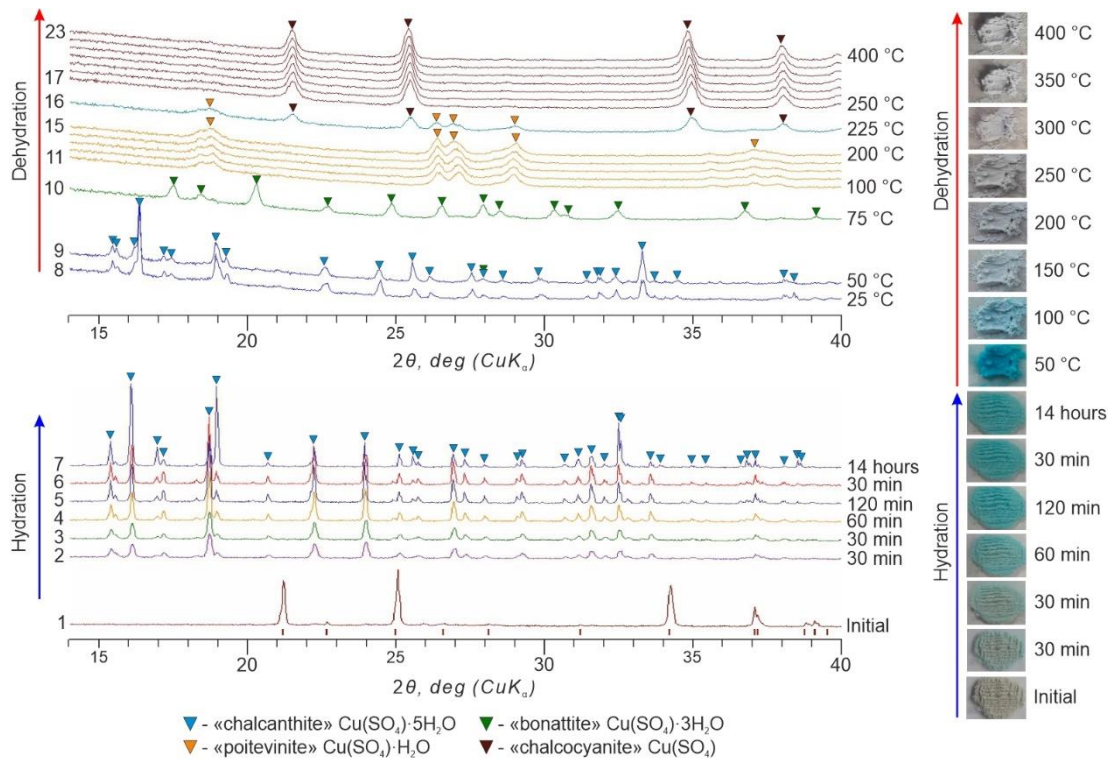
In moist atmosphere chalcocyanite transforms rapidly into «chalcanthite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Bacon, Titterton, 1975). The single-phase composition remains intact until the last stage of the hydration (Fig. 6).

#### *Dehydration*

The first stage of heating (Fig. 6) at 25 °C and 50 °C is also characterized by the predominantly single-phase chalcanthite composition of the probe. However, we should note that first minor peaks of «bonattite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Zahrobsky, Baur, 1968) start to appear at 50 °C. At 75 °C, the sample completely consists of «bonattite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . The third stage covers the



relatively large temperature range 100–200 °C and is characterized also by a single-phase corresponding to «poitevinite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Giester *et al.*, 1994; Ting *et al.*, 2009). At 225 °C a transitional stage with coexisting poitevinite and anhydrous  $\text{CuSO}_4$  (chalcocyanite) is observed. Starting from 250 °C the sample composition has reversed back to the initial chalcocyanite. The color of the powder sample is also the initial grey (Fig. 6).



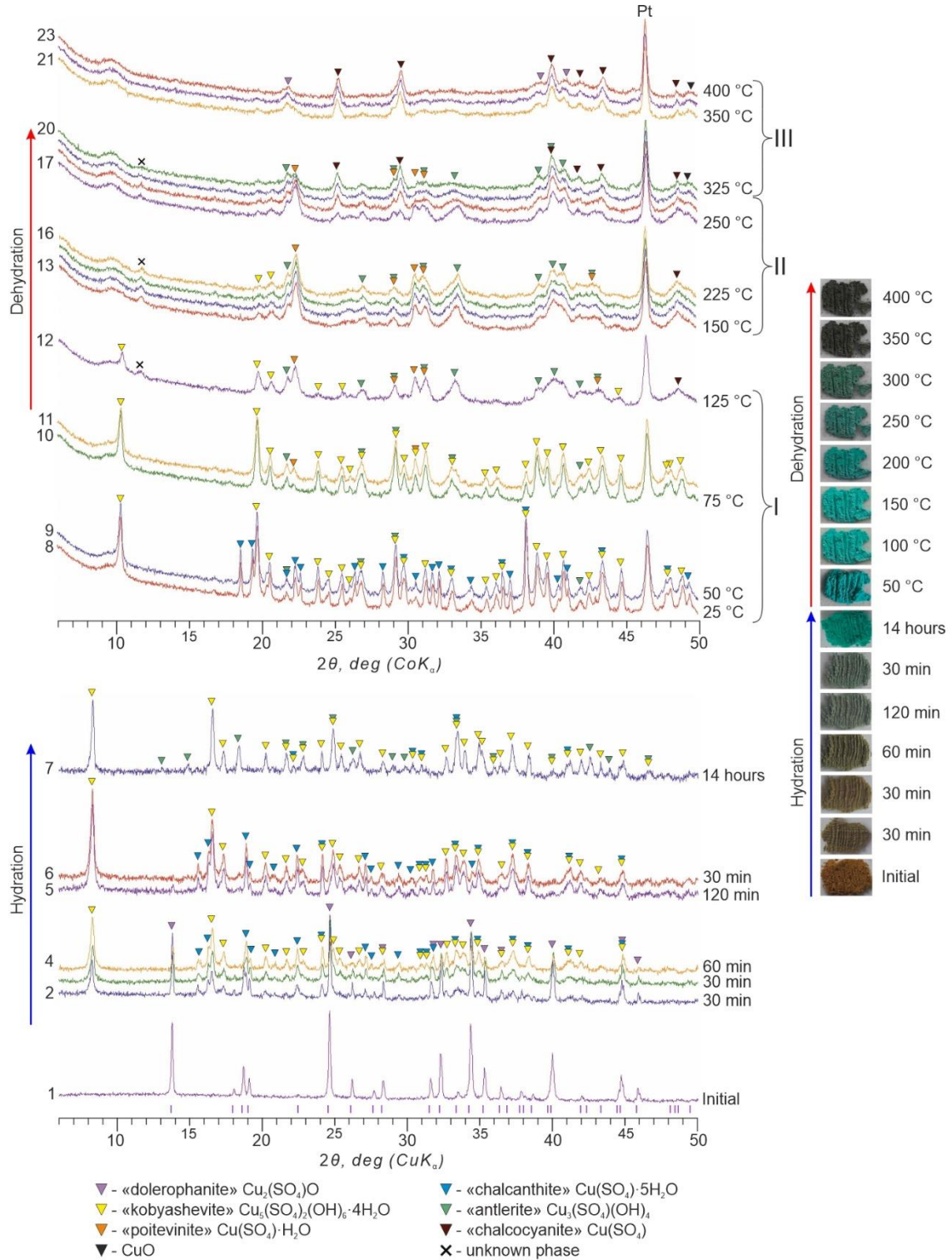
**Fig. 6.** XRD patterns for the products of chalcocyanite hydration (left below); different stages of hydration are numbered on the left side; peaks of the corresponding phases are marked with triangles of different colors; XRD patterns for the products of dehydration of the mixture of hydrated sulfates initially obtained from chalcocyanite (left above); during the heating of the hydrated products the color reverses back completely in agreement with the reversible hydration/dehydration of chalcocyanite

#### 2.2.4. Hydration and subsequent dehydration of dolerophanite $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$

##### Hydration

The initial dolerophanite sample contained no admixtures of other phases (Fig. 7) and its powder pattern corresponds to that reported for synthetic  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  (Effenberger, 1985). After the hydration processes have started, the phase composition undergoes significant transformations (diffraction patterns 2–4 in Fig. 7). «Kobyshevite»  $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Pekov *et al.*, 2013) and «chalcantite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Bacon, Titterton, 1975) appear in significant amounts. The amount of dolerophanite gradually decreases, and drops down to 13 wt.% as registered in powder pattern #4. At the next stage of hydration (diffraction patterns 5–6 in Fig. 7 and Table 3) the signature of dolerophanite has almost disappeared, and its amount is refined to yield only 3 wt. %. «Kobyshevite» has become the major phase with 67 wt. % whereas the «chalcantite» content is

still important with ~30 wt. %. The last stage of the dolerophanite hydration experiment (diffraction pattern 7 in Fig. 7 and Table 3) is characterized by the almost complete disappearance of «chalcanthite» in favour of «antlerite»,  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  (Hawthorne *et al.*, 1989). The remains of «chalcanthite» amount to only ~6 wt. %.



**Fig. 7.** XRD patterns for the products of dolerophanite hydration (left below); different stages of hydration are numbered on the left side; peaks of the corresponding phases are marked with triangles of different colors; XRD patterns for the products of dehydration of the mixture of hydrated sulfates initially obtained from dolerophanite (left above)

**Table 3.** Evolution of primary dolerophanite into mixtures of hydrated sulfates during the hydration experiments at 23 °C, different duration and different relative humidity; Dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; The amount of each phase is given in wt. %. E.s.d is  $\sim 3\%$

Stage 1 Initial	Stage 2 30 min, humidity 85 %	Stage 3 30 min, humidity 86 %	Stage 4 60 min, humidity 88 %	Stage 5 120 min, humidity 90 %	Stage 6 30 min, humidity 91 %	Stage 7 14 hours, humidity 94 %
dolerophanite 100	« <b>dolerophanite</b> » 47 « <b>kobyashevite</b> » 28 « <b>chalcanthite</b> » 25	« <b>kobyashevite</b> » 41 « <b>dolerophanite</b> » 31 « <b>chalcanthite</b> » 28	« <b>kobyashevite</b> » 58 « <b>chalcanthite</b> » 29 «dolerophanite» 13	« <b>kobyashevite</b> » 67 « <b>chalcanthite</b> » 30 «dolerophanite» 3	« <b>kobyashevite</b> » 67 « <b>chalcanthite</b> » 30 «dolerophanite» 3	« <b>kobyashevite</b> » 67 « <b>antlerite</b> » 27 « <b>chalcanthite</b> » 6

**Table 4.** Evolution of the mixture of hydrated sulfate phases, formed as a result of dolerophanite hydration, upon heating; dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; amount of each phase is given in wt. %; e.s.d is  $\sim 3\%$

I stage					II stage		
+25 °C	+50 °C	+75 °C	+100 °C	+125 °C	+150 °C	+175 °C	+200 °C
« <b>kobyashevite</b> » 63 « <b>chalcanthite</b> » 29 «antlerite» 8	« <b>kobyashevite</b> » 62 « <b>chalcanthite</b> » 29 «antlerite» 9	« <b>kobyashevite</b> » 73 «poitevinite» 17 «antlerite» 10	« <b>kobyashevite</b> » 68 « <b>poitevinite</b> » 22 «antlerite» 10	« <b>kobyashevite</b> » 49 « <b>poitevinite</b> » 39 «antlerite» 10 «chalcocyanite» 2	« <b>poitevinite</b> » 67 « <b>antlerite</b> » 27 «chalcocyanite» 3 «kobyashevite» 3	« <b>poitevinite</b> » 69 « <b>antlerite</b> » 27 «chalcocyanite» 2 «kobyashevite» 2	« <b>poitevinite</b> » 67 « <b>antlerite</b> » 28 «chalcocyanite» 3 «kobyashevite» 2
II stage				III stage			
+225 °C	+250 °C	+275 °C	+300 °C	+325 °C	+350 °C	+375 °C	+400 °C
« <b>poitevinite</b> » 63 « <b>antlerite</b> » 31 «chalcocyanite» 5 «kobyashevite» 1	« <b>poitevinite</b> » 49 « <b>antlerite</b> » 33 «chalcocyanite» 18	« <b>poitevinite</b> » 39 « <b>antlerite</b> » 32 « <b>chalcocyanite</b> » 29	« <b>poitevinite</b> » 38 « <b>antlerite</b> » 33 « <b>chalcocyanite</b> » 29	« <b>chalcocyanite</b> » 40 « <b>antlerite</b> » 29 « <b>poitevinite</b> » 29 «tenorite» 2	« <b>chalcocyanite</b> » 68 « <b>dolerophanite</b> » 20 «tenorite» 12	« <b>chalcocyanite</b> » 69 «dolerophanite» 19 «tenorite» 12	« <b>chalcocyanite</b> » 69 «dolerophanite» 18 «tenorite» 13

### *Dehydration*

The dolerophanite dehydration processes with increasing temperature can be classified into three main stages (Table 4). The characteristic of stage **I** is the dominance of «kobyashevite» although its amount gradually decreases with rising temperature. Diffraction patterns 10–12 at 75 °C, 100 °C and 125 °C (Fig. 7) demonstrate the appearance of «poitevinite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Giester *et al.*, 1994; Ting *et al.*, 2009) at the expense of the «chalcanthite».

The dehydration stage **II**, starting at 150 °C, is characterized by the complete disappearance of «kobyashevite», with «poitevinite» and «antlerite» becoming the dominant phases. Minor amounts of «chalcocyanite» (~3 wt. %) appear in the polyphasic mixture. The «poitevinite» amount gradually decreases with rising temperature till 300 °C. The amount of «antlerite» remains nearly constant during this process, but the amount of chalcocyanite gradually increases.

The last dehydration stage **III** starts at 325 °C and is accomplished at 350 °C. «Chalcocyanite» is the dominant phase throughout this stage with about 70%. Re-appearance of «dolerophanite» is observed at this temperature, but its amount does not exceed 20%. «Tenorite»  $\text{CuO}$  (Brese *et al.*, 1990) is present with about 12% as an obvious product of decomposition of «chalcocyanite» and/or «dolerophanite». The color of the sample becomes brownish at the end (Fig. 7).

#### **2.2.5. Hydration and subsequent dehydration of alumoklyuchevskite $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$**

##### *Hydration*

The initial alumoklyuchevskite sample contained no detected admixtures of other phases (Fig. 8) and its powder pattern is in a good agreement with that calculated for its recently refined crystal structure (Siidra *et al.*, 2017).

Immediately after the start of hydration, the alumoklyuchevskite sample starts to decompose and shows the diffraction pattern of two hydrated phases (diffraction patterns 2 and 3 in Fig. 8): «cyanochroite»  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bosi *et al.*, 2009) and subordinate «chalcanthite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Bacon, Titterton, 1975). After 60 minutes of hydration, the reflections of alumoklyuchevskite have completely disappeared. The amount of «cyanochroite» gradually increases, and at the end of hydration, the sample is almost completely represented by this phase (diffraction pattern 7 in Fig. 8; Table 5).

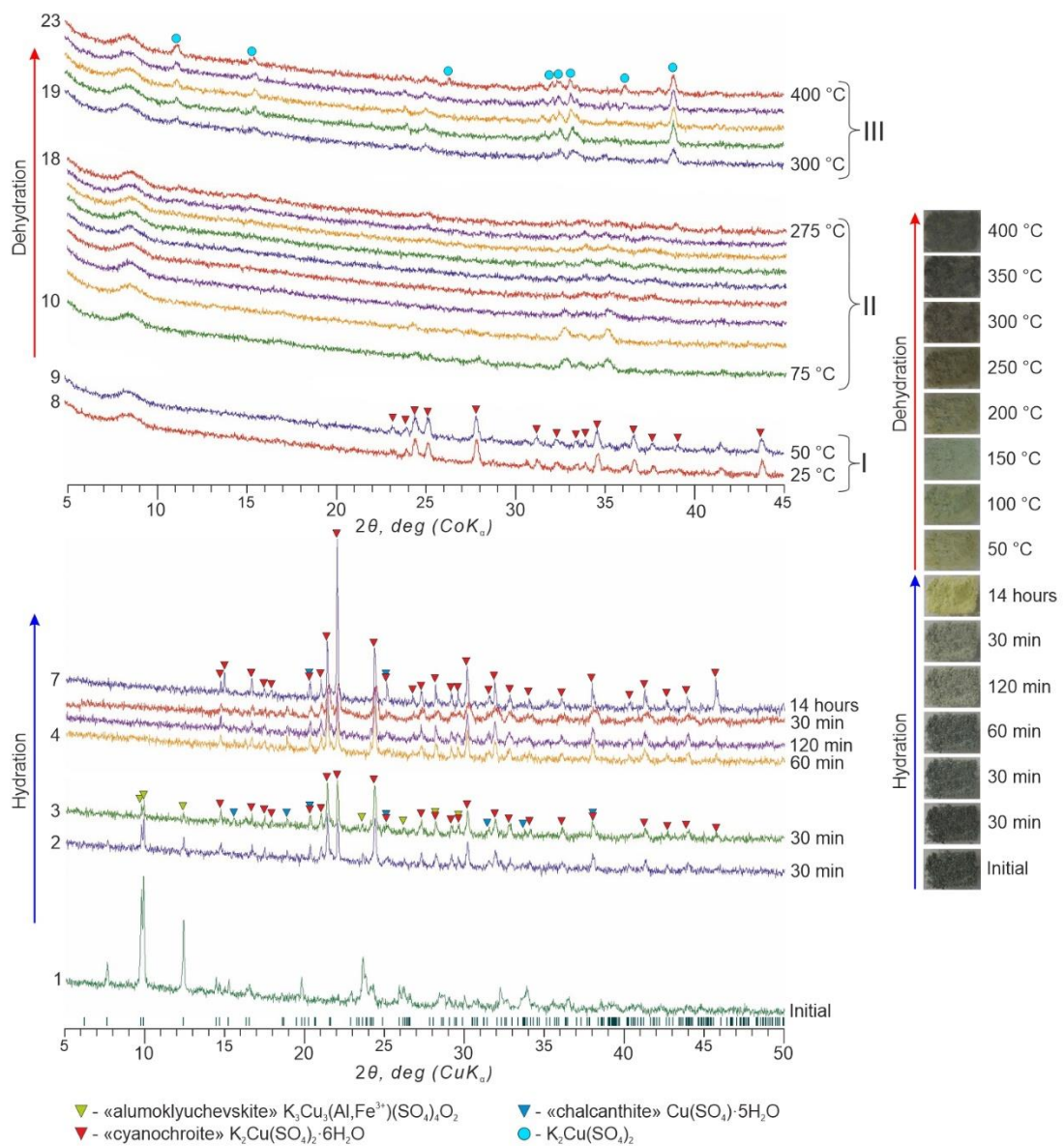
##### *Dehydration*

The dehydration behavior of the product of the alumoklyuchevskite hydration registered by PXRD appears relatively simple. It is characterized by three main stages (Table 6). At the beginning of experiment, when the temperature reached 25 °C, the remains of «chalcanthite» have

completely disappeared and only diffraction peaks of «cyanochroite» are present. According to the diffraction patterns 10–18 in Fig. 8, the sample undergoes gradual amorphization.

A recrystallization of the sample is observed in the range 300–400 °C. All the observed peaks correspond to  $K_2Cu(SO_4)_2$  (PDF card No. 00–017–0485). The crystal structure of this phase is unknown.  $K_2Cu(SO_4)_2$ , reported recently by Zhou *et al.* (2020), has unrelated PXRD pattern.

Note that despite the likely formation of a considerable amount of crystalline «cyanochroite» during hydration, the color of the resulting sample does not show the typical bluish tints typical for the mineral cyanochroite, but the color appears yellow with greenish tints instead. This might be an indication of the amorphous  $Al_2O_3$  or its hydrated forms as decomposition products which envelop the finely dispersed crystallites of «cyanochroite».



**Fig. 8.** XRD patterns for the products of alumoklyuchevskite hydration (left below); different stages of hydration are numbered on the left side; peaks of the corresponding phases are marked with triangles of different colors; XRD patterns for the products of dehydration of the mixture of hydrated sulfates initially obtained from alumoklyuchevskite (left above)

**Table 5.** Evolution of primary alumoklyuchevskite into mixtures of hydrated sulfates during the hydration experiments at 23 °C, different duration and different relative humidity; dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; the amount of each phase is given in wt. %; e.s.d is  $\sim 3\%$

Stage 1 Initial	Stage 2 30 min, humidity 85 %	Stage 3 30 min, humidity 86 %	Stage 4 60 min, humidity 88 %	Stage 5 120 min, humidity 90 %	Stage 6 30 min, humidity 91 %	Stage 7 14 hours, humidity 94 %
alumoklyuchevskite 100	<b>«cyanochroite» 82</b> «alumoklyuchevskite» 13 «chalcanthite» 5	<b>«cyanochroite» 86</b> «chalcanthite» 9 «alumoklyuchevskite» 5	<b>«cyanochroite» 89</b> «chalcanthite» 11	<b>«cyanochroite» 90</b> «chalcanthite» 10	<b>«cyanochroite» 81</b> «chalcanthite» 19	<b>«cyanochroite» 98</b> «chalcanthite» 2

**Table 6.** Evolution of the mixture of hydrated sulfate phases, formed as a result of alumoklyuchevskite hydration, upon heating; dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; amount of each phase is given in wt. %; e.s.d is  $\sim 3\%$

I stage		II stage									III stage				
+25 °C	+50 °C	+75	+100	+125	+150	+175	+200	+225	+250	+275 °C	+300 °C	+325 °C	+350 °C	+375 °C	+400 °C
<b>«cyanochroite» 100</b>	<b>«cyanochroite» 100</b>	<b>Amorphization</b>									<b>K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 100</b>				

### 2.2.6. Hydration and subsequent dehydration of itelmenite $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

#### Hydration

The initial itelmenite sample contained no admixtures of other phases (Fig. 9) and its powder pattern is in a good agreement with the pattern calculated for the crystal structure of itelmenite (Nazarchuk *et al.*, 2018).

Itelmenite demonstrates remarkably complex and multiple transformations even after the first 30 minutes of hydration. About half of the polyphase mixture is still represented by itelmenite. The second most significant phase is «hexahydrate»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Zalkin *et al.*, 1964). The other hydrates of magnesium sulfates are represented by «pentahydrate»  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Baur, Rolin, 1972), «starkeyite»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Baur, 1962) and «sanderite»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ma *et al.*, 2009). «Kröhnkite»  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hawthorne, Ferguson, 1975) and «brucite»  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Mitev *et al.*, 2009) are also present in minor amounts (Table 7).

After another 30 minutes of hydration the amount of itelmenite is reduced. «Kröhnkite» becomes dominant and the amount of «hexahydrate» is reduced. New phases «epsomite»  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Calleri *et al.*, 1984) and «alpersite»  $(\text{Mg,Cu})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Mills *et al.*, 2010) appear in minor amounts.

The third stage of hydration (diffraction patterns 4–6 in Fig. 9) is characterized by almost constant phase composition, with only slight variations in the amounts of these phases. Primary itelmenite no longer exists in the mixture, and only «kröhnkite», «epsomite», «hexahydrate» and «alpersite» are registered.

The last stage of hydration is characterized by the strong shift of the dominant phases and appearance of «konyaite»  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Mills *et al.*, 2010) in the amount of 62 wt.%.

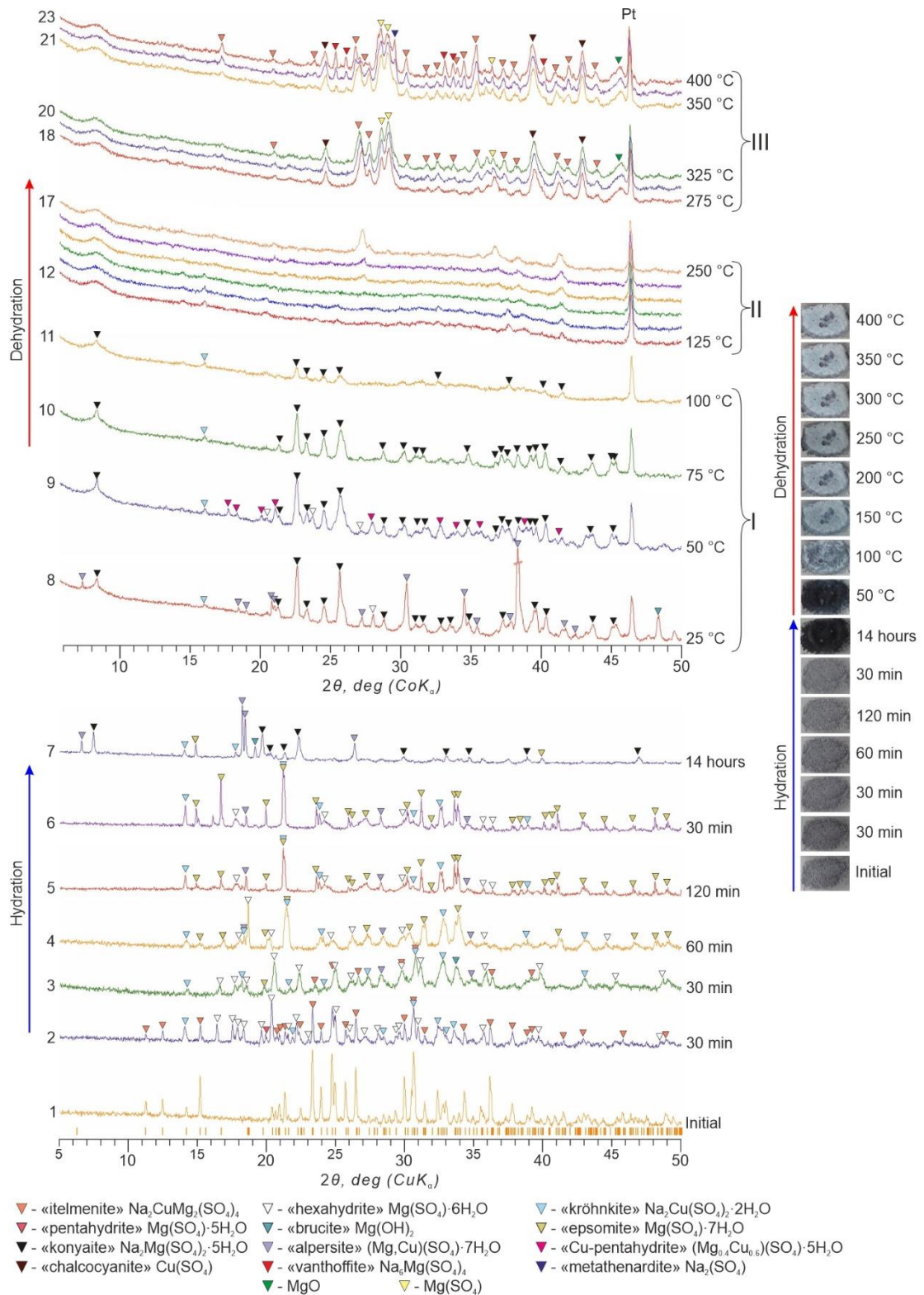
#### Dehydration

At 25 °C and 50 °C the composition of the polyphase sample, with «konyaite» as the dominant phase, is similar to the final stage of hydration. At 75 °C the sample completely transforms into a two-phase mixture highlighting the end of the dehydration stage **I**.

The dehydration stage **II** indicates almost complete amorphization of the sample (diffraction patterns 12–17 in Fig. 9). Some relics of crystalline matter are present, but an interpretation of the diffraction pattern is uncertain.

The dehydration stage **III** is characterized by the presence of anhydrous crystalline phases only. Simple  $\text{Mg}(\text{SO}_4)$  (Rentzeperis, Soldatos, 1958) is the dominant phase in the range from 275 °C to 375 °C. Its amount gradually reduces with the rise of the temperature in favour of the amount of «chalcocyanite»  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ . Already at 275 °C itelmenite reappears in minor amounts and becomes the dominant phase at 400 °C. «Vanthoffite»  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$  (Fischer, Hellner, 1964),

«metathénardite»  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$  (Rasmussen *et al.*, 1996) and  $\text{MgO}$  (Fan *et al.*, 2008) are minority phases. In the photographs (Fig. 9), it is clearly seen that the initial gray color of the itelmenite powder sample fades away towards the end of the experiment and its color becomes light-gray.



**Fig. 9.** XRD patterns for the products of itelmenite hydration (left below); different stages of hydration are numbered on the left side; peaks of the corresponding phases are marked with triangles of different colors; XRD patterns for the products of dehydration of the mixture of hydrated sulfates initially obtained from itelmenite (left above)



**Table 7.** Evolution of primary itelmenite into mixtures of hydrated sulfates during the hydration experiments at 23 °C, different duration and different relative humidity; Dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; the amount of each phase is given in wt. %; e.s.d is  $\sim 3\%$

Stage 1 Initial	Stage 2 30 min, humidity 85 %	Stage 3 30 min, humidity 86 %	Stage 4 60 min, humidity 88 %	Stage 5 120 min, humidity 90 %	Stage 6 30 min, humidity 91 %	Stage 7 14 hours, humidity 94 %
itelmenite 100	<b>«itelmenite» 48</b> <b>«hexahydrite» 35</b> «kröhnkite» 8 «pentahydrite» 3 «sanderite» 3 «starkeyite» 2 «brucite» 1	<b>«kröhnkite» 34</b> <b>«itelmenite» 31</b> <b>«hexahydrite» 24</b> «alpersite» 6 «brucite» 3 «epsomite» 2	<b>«epsomite» 66</b> <b>«kröhnkite» 24</b> «hexahydrite» 7 «alpersite» 3	<b>«kröhnkite» 46</b> <b>«epsomite» 42</b> «hexahydrite» 9 «alpersite» 3	<b>«epsomite» 52</b> <b>«kröhnkite» 44</b> «hexahydrite» 2 «alpersite» 2	<b>«konyaite» 62</b> <b>«alpersite» 31</b> «kröhnkite» 3 «epsomite» 3 «brucite» 1

**Table 8.** Evolution of the mixture of hydrated sulfate phases, formed as a result of itelmenite hydration, upon heating; dominating phases ( $\geq 20\%$ ) are marked in bold; amount of each phase is given in wt. %; e.s.d is  $\sim 3\%$

I stage				II stage					
+25 °C	+50 °C	+75 °C	+100 °C	+125 °C	+150 °C	+175 °C	+200 °C	+225 °C	+250 °C
<b>«konyaite» 68</b> <b>«alpersite» 29</b> «brucite» 2 «epsomite» 1	<b>«konyaite» 68</b> «Cu-pentahydrite» 19 «hexahydrite» 8 «kröhnkite» 5	<b>«kröhnkite» 90</b> «konyaite» 10	<b>«kröhnkite» 75</b> <b>«konyaite» 25</b>	<b>Amorphization</b>					
III stage									
+275 °C	+300 °C	+325 °C	+350 °C	+375 °C	+400 °C				
<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 70</b> <b>«chalcocyanite» 23</b> «itelmenite» 6 MgO 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 69</b> <b>«chalcocyanite» 23</b> «itelmenite» 7 MgO 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 50</b> <b>«chalcocyanite» 29</b> «itelmenite» 16 MgO 2 «vanthoffite» 2 «metathenardite» 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 45</b> <b>«itelmenite» 29</b> <b>«chalcocyanite» 21</b> MgO 2 «vanthoffite» 2 «metathenardite» 1	<b>Mg(SO<sub>4</sub>) 39</b> <b>«itelmenite» 35</b> «chalcocyanite» 16 «vanthoffite» 7 MgO 2 «metathenardite» 1	<b>«itelmenite» 38</b> <b>Mg(SO<sub>4</sub>) 37</b> «chalcocyanite» 13 «vanthoffite» 10 MgO 1 «metathenardite» 1				

### 2.2.7. Physico-chemical aspects of the transformation of anhydrous sulfate minerals during hydration processes

#### *Euchlorine*

Investigations of the hydration of euchlorine demonstrate its complex behavior with multicomponent phase formation (Fig. 5). Some of the identified mineral phases, e.g. kobyashevite, have not been found prior to our work in the secondary mineral assemblages of GTFE. From our results we anticipate the discovery of a new Na,K analogue of cyanochroite and of K,Na kröhnkite (in case of possible fedotovite hydration) in the near future. Our study has also provided evidence that the mixed Na-K hydrated sulfate minerals are stable phases but more detailed studies of the secondary mineral associations occurring at GTFE, are necessary.

Unexpectedly, the complex mixture of hydrated sulfates gradually reverses and the minerals recombine and reform the primary euchlorine composition upon heating. Minor anhydrous by-phases dolerophanite and wulffite formed at the final stages of dehydration are structurally related to euchlorine, as their structures are also based on oxocentered  $\text{OCu}_4$  tetrahedra.  $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$  dimers similar to those found in euchlorine occur in both these phases but are polymerized differently, viz. via common edges into  $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$  chains in the structure of wulffite (Pekov *et al.*, 2014b), but via common corners into  $[\text{OCu}_2]^{2+}$  layers in dolerophanite (Effenberger, 1985). Chemically wulffite is similar to euchlorine and contains several crystallographically distinct alkali sites preferentially occupied by Na or K, whereas dolerophanite is alkali-free.

The "additional" oxygen atoms in the structures of copper oxysulfate minerals are strong Lewis bases which supposedly control the phase formation during the hydration. The hydration behavior of euchlorine differs significantly from that of the sulfates not containing "additional" oxygen atoms (i.e. chalcocyanite,  $\text{CuSO}_4$ ), as revealed by our preliminary studies (to be reported in the near future). The presence of "additional" oxygen atoms seems to stimulate not only the formation of phases containing molecular  $\text{H}_2\text{O}$ , but also phases with hydroxyl groups. Filatov *et al.* (1992) suggested a mechanism of copper transport by volcanic gases in the form of oxocentered  $\text{OCu}_4$  complexes. This could explain the diversity of oxocentered structural building units in the crystal structures of anhydrous oxysalt minerals discovered in hot fumarolic environment. Our study suggests that such complexes may also exist in aqueous solutions occurring during weathering processes connected with seasonal or short-term atmospheric changes and/or fumarolic activity.

#### *Chalcocyanite*

The reversible hydration of this mineral has been studied previously using synchrotron radiation (Ting *et al.*, 2009). The good agreement of our results with those reported by (Ting *et*

*al.*, 2009) makes us confident that our experimental setup reproduces the hydration process of this mineral sufficiently well. Thus, chalcocyanite can be relied on as a reference system for the other minerals studied in this work. Under high RH (relative humidity) at ambient conditions, hydration proceeds in one step yielding the thermodynamically stable product, *i.e.* chalcantinite (Bacon, Titterton, 1975). The small amount of chalcocyanite remaining even after several hours of hydration can be probably explained by formation of chalcantinite “shells” around the initial chalcocyanite particles which block or strongly retard the hydration process. On heating, formation of the less water-rich forms proceeds in the temperature intervals which agree well with the data of (Cheng *et al.*, 2019). Note the relatively low crystallinity of the monohydrate.

#### *Dolerophanite*

Hydration. This case is more complex than the previous one as the hydration involves formation of basic copper sulfates whose interconversion depends on a variety of external conditions including temperature, presence of liquid phase and its acidity as well as copper concentration (Yoder *et al.*, 2007; Stanimirova, Ivanova, 2019).

The first step of hydration can be described tentatively by an equation  $3\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 14\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , or expressed in shorthand by the Cu:SO<sub>4</sub> ratio, 3(2:1) = (1:1) + (5:2). The (5:2) compound is known to be easily formed either by reaction of CuO with an aqueous solution of CuSO<sub>4</sub> (Stanimirova, Ivanova, 2019) or gently increasing the pH of a CuSO<sub>4</sub> solution by adding small amounts of alkalis (Yoder *et al.*, 2007), probably due to kinetic reasons. It was found to be stable in contact with aqueous solutions of cupric sulfate (1M or slightly below), while in pure water it readily converts into brochantite (4:1) or its hydrates (posnyakovite and langite).

Formation of synthetic kobyashevite was also detected upon hydration of a more complex copper oxysulfate mineral, euchlorine  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , but formation of antlerite was not observed. Possibly, the concentration of copper sulfate in the slurries formed was not high enough because of the relatively low solubility of krönkite-type double copper – alkali sulfate products.

Dehydration. Evaporation of water from the initial slurry results in the initial crystallization of dissolved chalcantinite. In agreement with Yoder *et al.* (2007), the antlerite content increases as the temperature rises and water-rich kobyashevite dehydrates. This step can be described by a tentative equation  $2\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 + \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$ , or in shorthand, 2(5:2) = 3(3:1) + (1:1). Poitevnite is also formed by dehydration of chalcantinite.

At the final steps, copper hydroxyl sulfates decompose with loss of water and formation of cyanochroite and tenorite. We note that, while our study was restricted to 450°C, the suggested deposition temperature on the wall of the fumarole, only a small part of the initial dolerophanite was recovered. In the thermoanalytical studies dedicated to dehydration of basic copper sulfates

(Ramamurthy, Secco, 1970; Tanaka, Koga 1988; Uzunov *et al.*, 1995), thermal effects attributed to the formation of synthetic dolerophanite (in a CuO-rich mixture) are reported to occur at somewhat higher temperatures (around 500°C). In one of our test experiments in a sealed silica tube no reaction was observed between CuO and Cu(SO<sub>4</sub>) up to 550°C.

#### *Alumoklyuchevskite*

The chemical identity of at least some of the hydration products remains obscure due to their amorphous nature. Based on the crystalline products formed at the first stage, we may suggest the following equation:  $2\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4 + (26+x)\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + [\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , the amorphous part (with a tentative composition) shown in brackets. The low temperature of the hydration process probably favors formation of amorphous basic aluminum salts which crystallize with difficulty, as noted particularly for sulfates (Nordstrom, 1982). It is possible that the progressive disappearance of chalcanthite is caused by its slow dissolution in the slurry (it is more water soluble compared to cyanochroite) and sorption by the aluminum-based amorphous phase. Further reactions involving formation of amorphous double copper-aluminum hydroxysulfates are also possible.

Upon heating, given the overall cation ratio, one could expect formation of sulfates with K:Cu ratio of 1:1, i.e. K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Lander *et al.*, 2017), or a mixture of K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Cu(SO<sub>4</sub>). Instead, the only process detectable by PXRD study is dehydration of cyanochroite, also via an amorphous precursor. TG-DTA studies of synthetic cyanochroite (Nagase *et al.*, 1978) revealed a two-step loss of water (which is complete below 150°C) followed by two endothermal effects at 370 and 520°C, the latter being attributed to melting. The yet not interpreted data provided in the PDF card No. 00–017–0485 refer to the compound prepared by dehydration of cyanochroite, most likely to the high-temperature form of K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> while the structure reported by Zhou *et al.* (2020) refers to its low-temperature form, according to the way of preparation. In our experiment, crystallization of the high-temperature form starts from ~275°C which might be enhanced by the amorphous nature of the precursor or by the presence of aluminum. Detailed temperature-dependent studies of K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and its anhydrous form, particularly DTA/PXRD, are evidently necessary to confirm the nature of compound noted in the PDF card No. 00–017–0485.

#### *Itelmenite*

Due to the absence of additional oxygen atoms, the formation of any basic salts upon hydration is not expected. Only a few selected and partial studies have been performed within the relatively complex Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)–Cu(SO<sub>4</sub>)–Mg(SO<sub>4</sub>)–H<sub>2</sub>O system (e.g. Steiger *et al.*, 2011; Lindström *et al.*, 2016). In addition, rapid hydration is most likely driven by kinetic factors, *i.e.* compounds more easily formed are observed first. Hence, the initial hydration stage can be described by the

following tentative equation:  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4 + (2+2x)\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{Mg,Cu})(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . The latter formula designates the successively formed magnesium sulfates which may also accommodate the remaining copper sulfate as the latter's hydrates are not observed. The following steps correspond mostly to progressive hydration of Mg/Cu sulfates until the point where the largest hydration point is observed (epsomite  $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and alpersite  $(\text{Mg}_{0.67}\text{Cu}_{0.33})(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Further reactions are likely to proceed in partially deliquesced samples: dissolution of kröhnkite and epsomite leads to formation of konyaite; the released cupric sulfate contributes to alpersite which forms also at the expense of epsomite:  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . This reaction is partially reversed on heating when water starts to evaporate. Partial dehydration of alpersite also contributes to the transient cuprian pentahydrate.

As in the previous case, decomposition of complex mixture of hydrates results in amorphization (partial dissolution?). It is therefore not possible to trace the origin of crystalline phases arising at  $\sim 275^\circ\text{C}$ . The last step is characterized by a slow reaction of anhydrous sulfates with formation of the initial itelmenite, probably enhanced by the seed crystals formed from the amorphous precursor. The small amount of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formed due to partial hydrolysis converts independently into MgO.

### *Structural evolution*

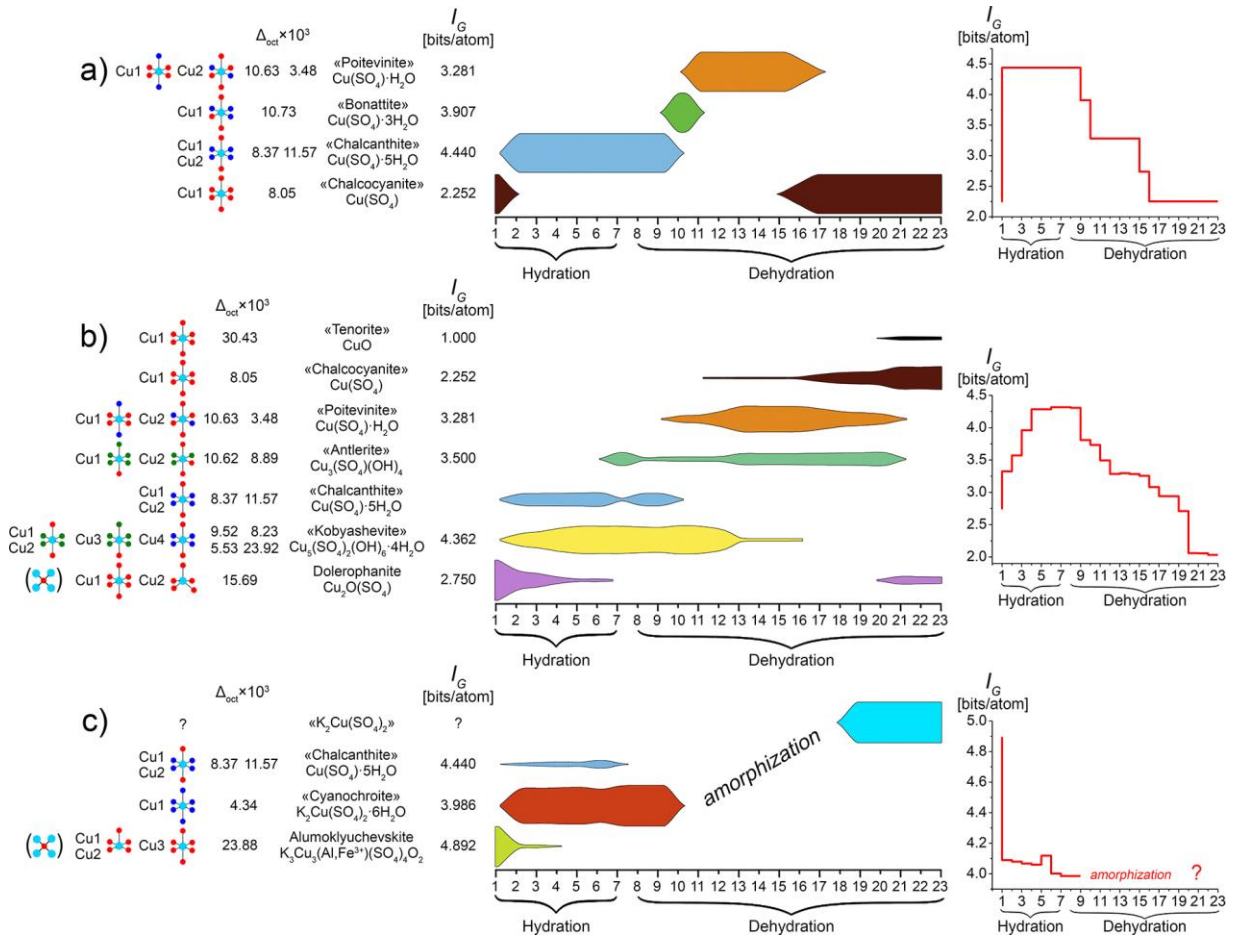
The analysis of the sequential phase formation shows that the behavior of the studied minerals differs significantly (Fig. 10, 11). The formulas and structures of hydrates, formed as a result of chalcocyanite transformations during hydration and subsequent heating, are more complex than the initial simple copper sulfate  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ . The opposite behavior, namely the formation of simpler phases during hydration, was described in study of euchlorine.

To analyze quantitatively the sequence of transformations of mineral phases, we performed an analysis of their structural complexity,  $I_G$  in bits/atom, using the approach proposed in Krivovichev (2012, 2013). Additionally, for each of the minerals, weighted average values of  $I_G$  bits/atom at each stage of the experiment were calculated (Fig. 10, 11), using molar fraction of each mineral phase.

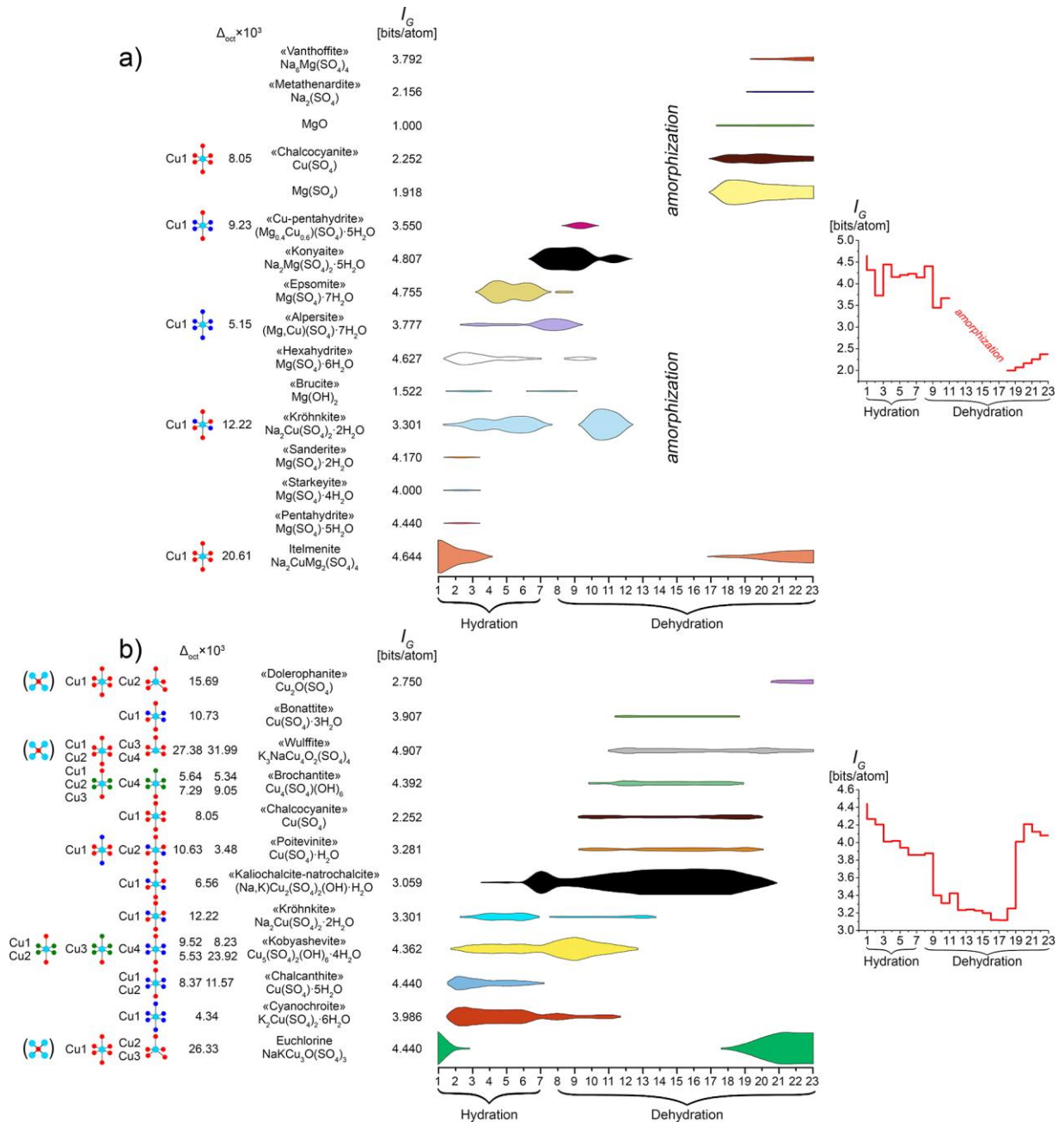
In an experiment with itelmenite, the weighted average structural complexity of the phases formed also decreases, however, by the end of dehydration, having passed through the amorphous state stage, when anhydrous sulfates are formed at high temperatures, its value increases again (Fig. 11a). The phases resulting from hydration and subsequent dehydration of euchlorine (Fig. 11b) demonstrate a significant reduction in structural complexity with respect to the initial

phase. However, by the end of the experiment, as the phase composition of the sample returns to the initial, almost single-phase euchlorine composition, the weighted average structural complexity becomes close to the initial value.

Thus, the performed analysis shows that many of the primary exhalative  $\text{Cu}^{2+}$ -containing sulfates are structurally intermediate complex (Krivovichev, 2012, 2013). Alumoklyuchevskite (4.892 bits/atom), itelmenite (4.644 bits/atom), the previously studied euchlorine (4.440 bits/atom) (Fig. 10, 11) are much more structurally complex than the products of their hydration. Despite the decrease in the structural complexity for the complex anhydrous sulfates during hydration, with subsequent heating and dehydration, the complexity increases again and reaches almost its initial values. It is worth noting that the rock-forming minerals of the scoria (Fedotov, Markhinin, 1983) are structurally simple (labradorite 3.700 bits/atom, diopside 2.522 bits/atom, olivine 2.522 bits/atom, chromite 1.379 bits/atom).



**Fig. 10.** General schemes of the evolution of chalcocyanite (a), dolerophanite (b) and alumoklyuchevskite (c) during the different stages of hydration and dehydration; evolution of the structural complexity (weighted average values of  $I_G$  bits/atom) is shown on the right hand side;  $I_G$  bits/atom and types of  $\text{CuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$  polyhedra ( $\text{Cu}^{2+}$  = light blue,  $\text{O}^{2-}$  = red,  $\text{H}_2\text{O}$  = blue,  $\text{OH}^-$  = green) in the structure for each mineral phase are shown to the left.  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  bond-length distortion parameter for each Cu-centered octahedron is given



**Fig. 11.** General schemes of the evolution of itelmenite (a) and euchlorine (b) during the different stages of hydration and dehydration; evolution of the structural complexity (weighted average values of  $I_G$  bits/atom) is shown to the right;  $I_G$  bits/atom and types of  $\text{CuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$  polyhedra ( $\text{Cu}^{2+}$  = light blue,  $\text{O}^{2-}$  = red,  $\text{H}_2\text{O}$  = blue,  $\text{OH}^-$  = green) in the structure for each mineral phase are shown to the left;  $\Delta_{oct} \times 10^3$  bond-length distortion parameter for each Cu-centered octahedron is given

Changes in coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  cations as a result of hydration/dehydration processes also demonstrate a number of interesting patterns. The types of coordination polyhedra of copper in the structure of each of the minerals or mineral phases, identified during the experiments, are sketched on the left side of Figures 10, 11. All of the Cu-O bonds  $< 3\text{\AA}$  were taken into consideration. For the considered anhydrous copper sulfate minerals (and, in general, for other known fumarolic copper sulfates), the following coordination environments are characteristic: square pyramid  $\text{CuO}_5$  with different degree of distortion and octahedron  $\text{CuO}_6$ . A typical structural characteristic of

several anhydrous copper sulfate minerals of fumarolic origin (dolerophanite, euchlorine, alumoklyuchvskite, wulffite), is the presence of oxocentered  $\text{OCu}_4$  tetrahedra. These are absent in the structures of all known hydrated minerals or synthetic compounds of the class under consideration.

During the transformation to hydrated species (the diversity of which is much greater than that of anhydrous sulfates), a general pattern manifests itself – this is the formation of (4+2)  $\text{CuO}_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_k$  octahedra (Table 9) with different degree of distortion (Fig. 10, 11) due to Jahn-Teller effect. A few exceptions from the (4+2) coordination environments and formation of a (4+1+1) coordination are found in the cases of itelmenite and wulffite.  $\text{CuO}_4\text{OO}$  (4+1+1) strongly distorted polyhedra are observed in both minerals. The coordination environment of  $\text{Cu}^{2+}$  cations is represented by the three types of ligands, viz. O atoms, OH groups, and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules.

The following  $\Delta_{\text{oct}}$  bond-length distortion parameter, suggested in Wildner (1992), was used for octahedrally coordinated  $M$  sites in all mineral phases listed in Figures 6,7:  $\Delta_{\text{oct}} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[ \frac{(d_i - d_m)}{d_m} \right]^2$ , where  $d_i = (\text{Cu}-\text{O})$  bond-length,  $d_m = \langle \text{Cu}-\text{O} \rangle$  bond-length. As can be seen, the values of  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  are higher for non-protonated  $\text{CuO}_6$  octahedra in anhydrous sulfate structures, while for octahedra with the presence of OH groups and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in the coordination of the  $\text{Cu}^{2+}$  cation, the values are lower. An exception is the  $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$  octahedron in the kobyashevite structure, showing the distortion value  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3 = 23.93$ . Conversely, the  $\text{CuO}_6$  octahedron in the structure of chalcocyanite has a low  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  value of 8.05, which is not typical for the structures of anhydrous copper sulfates. If we exclude these two octahedra from the calculation, then the average  $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$  for the protonated octahedra in the structures of the considered mineral phases is 8.03, while for anhydrous it is several times higher – 25.18.

**Table 9.** Minimum, maximum and average equatorial and apical Cu–O bond-length values in  $\text{CuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$  octahedra in the structures of mineral phases listed in Fig. 10, 11

Anhydrous species					
Cu–O <sub>eq</sub>		Cu–O <sub>ap</sub>			
Cu–O <sub>eq</sub> min	1.882	Cu–O <sub>ap</sub> min	2.153		
Cu–O <sub>eq</sub> max	2.070	Cu–O <sub>ap</sub> max	2.885		
⟨Cu–O <sub>eq</sub> ⟩	1.964	⟨Cu–O <sub>ap</sub> ⟩	2.623		
Hydrated species					
Cu–O <sub>eq</sub>		Cu–O <sub>ap</sub>		Cu–OH <sub>eq</sub>	
Cu–O <sub>eq</sub> min	1.940	Cu–O <sub>ap</sub> min	2.290	Cu–OH <sub>eq</sub> min	1.906
Cu–O <sub>eq</sub> max	2.033	Cu–O <sub>ap</sub> max	2.659	Cu–OH <sub>eq</sub> max	2.090
⟨Cu–O <sub>eq</sub> ⟩	1.974	⟨Cu–O <sub>ap</sub> ⟩	2.409	⟨Cu–OH <sub>eq</sub> ⟩	1.984
Cu–OH <sub>ap</sub>		Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>		Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap</sub>	
Cu–OH <sub>ap</sub> min	2.259	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> min	1.885	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap</sub> min	2.275
Cu–OH <sub>ap</sub> max	2.380	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> max	2.100	Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap</sub> max	2.420
⟨Cu–OH <sub>ap</sub> ⟩	2.311	⟨Cu–H <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> ⟩	1.993	⟨Cu–H <sub>2</sub> O <sub>ap</sub> ⟩	2.342



The crystal chemistry of divalent copper cations in oxysalts is determined by the Jahn-Teller effect and responsible for the variety of structures and transformation processes during hydration processes. The pronounced Jahn – Teller effect and low crystal field stabilization energy for the  $3d^9$  configuration make the coordination sphere of  $\text{Cu}^{2+}$  particularly non-rigid which enhances these transformations and contributes to structural diversity. Copper polyhedra shown in Figures 10, 11 show that during the hydration processes, protonated oxygen atoms generally occupy the equatorial plane, while the apical atoms remain involved in the bonding with sulfate tetrahedra. Another interesting observation is the pattern of the significantly more complex behavior of fumarolic minerals, as exemplified by dolerophanite, with additional oxygen atoms in its composition (Krivovichev *et al.*, 2013). Overall, the crystal chemistry of hydroxysalts is essentially richer due to greater variability of polymeric M–OH architectures since negatively charged hydroxyl groups can bridge several M cations which is uncommon for neutral water ligands. Therefore, hydration of minerals initially containing  $\text{O}^{2-}$  anions as parts of oxocomplexes (euchlorine and dolerophanite), proceeds with sequential formation of a large series of hydroxysalts. Formation of several successive hydrated hydroxysalts reflects an evident competition between charged hydroxyl and neutral but more abundant water molecules as ligands. The family of basic copper sulfates, anhydrous and hydrated, is relatively rich; our results, as compared to reference data, indicate that their interconversions are far from being studied in detail. This suggests that, on the one hand, this family will very likely be enriched upon further experimental studies; on the other hand, some more basic copper sulfates, known as synthetic species only, may as likely occasionally be found in nature, particularly if sampling is deliberately performed in “wet” seasons.

On the contrary, hydration of itelmenite with a relatively complex “initial” structure without additional oxygen atoms, which are strong Lewis bases, results in formation of simpler hydrates. The lower the temperature and the larger excess of water, the higher hydration numbers are observed for cations. Ultimately, the more abundant water molecules expel the bridging sulfate anions from the metal coordination sphere yielding relatively simple fully hydrated structures.

### 2.3. Crystal chemical study and thermal expansion of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

In the previous sections, we focused on anhydrous fumarolic sulfate minerals. At the same time, as it was noted in Chapter 1, mineralogical and crystal chemical studies of not only anhydrous, but also hydrated fumarolic sulfates is of interest. One of them is kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (Zincken, 1865; Robinson *et al.*, 1972), which occurs both in fumarolic mineral assemblages and in evaporite deposits. In previously published works, kainite has been extensively studied for crystal chemical features (Subramanian, Hariharan, 1986; Salagram *et al.*, 1988, 1994) and various physical properties (Hancer, Miller, 2000; Nazzareni *et al.*, 2018). However, neither the nature of hydrogen bonds in the structure of kainite (which play an important role in the structural organisation of hydrated compounds (Hawthorne, 1992)), nor the thermal expansion of its structure, nor the general patterns of thermal behaviour have been investigated. The latter may be relevant to the understanding of phase formation in sulfate systems, especially in evaporite deposits.

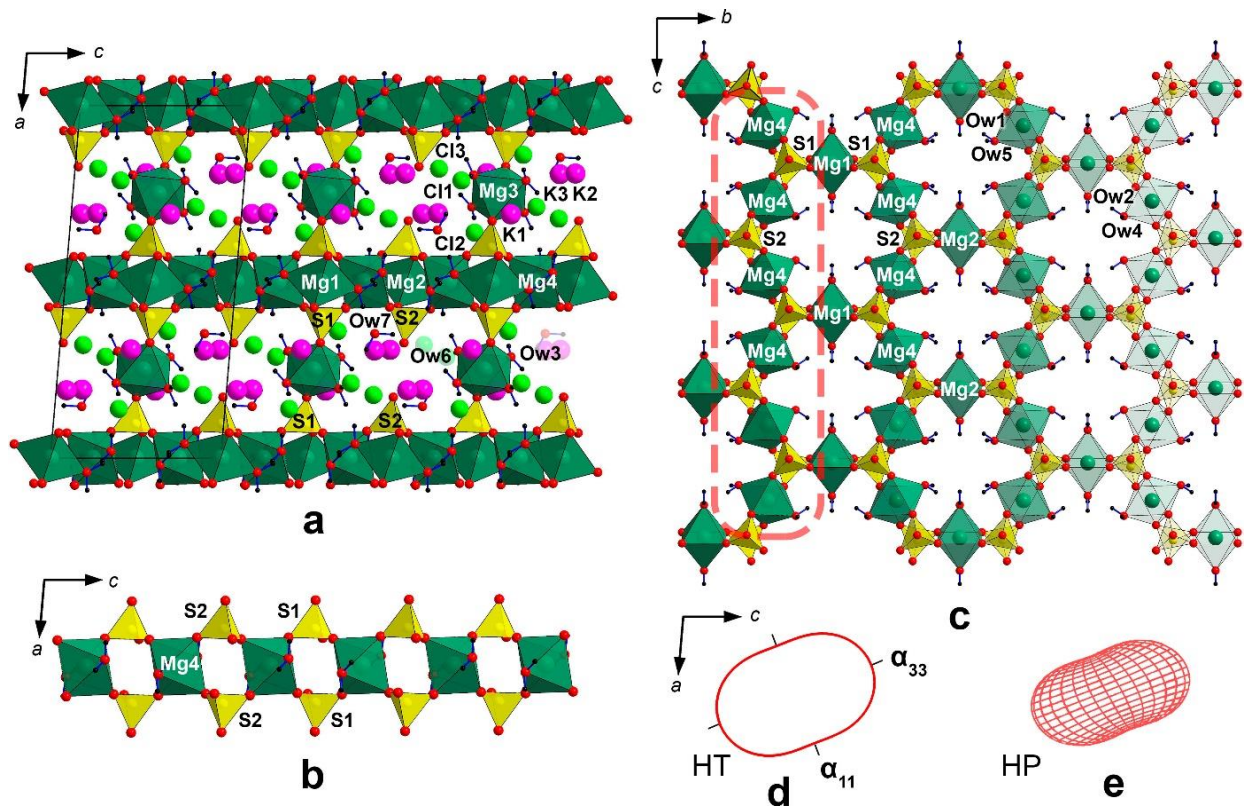
This section describes the results of kainite crystal structure refinement, including the study of the hydrogen bonding system, as well as the results of investigation of phase formation during heating in a wide temperature range (Borisov *et al.*, 2022a). All experimental data on kainite, atomic coordinates and interatomic distances in its structure are given in Appendix 2.

#### 2.3.1. Refinement of the crystal structure of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

The crystal structure of kainite was first determined in Robinson *et al.* (1972). Our refinement permitted to localize the positions of hydrogen atoms which play an essential role in the structure formation. Kainite is monoclinic,  $C2/m$ , unit-cell parameters:  $a = 19.6742(2)$ ,  $b = 16.18240(10)$ ,  $c = 9.49140(10)$  Å,  $\beta = 94.8840(10)^\circ$ ,  $V = 3010.86(5)$  Å<sup>3</sup>. The kainite structure (Fig. 12a) can be considered as based on kröhnkite-like chains (Fig. 12b) (Hawthorne *et al.*, 2000; Fleck *et al.*, 2002), comprised of  $\text{Mg}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  octahedra (Fig. 12b,c) linked by  $\text{S1O}_4$  and  $\text{S2O}_4$  sulfate tetrahedra and stretched along  $c$ . The chains are linked by  $\text{Mg1O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{Mg2O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  species to form layers (Fig. 12c) parallel to (100). Further linkage via  $\text{Mg3O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  assembles these layers into a porous framework. The Mg1, Mg2 and Mg4 adopt the *trans*- $\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  coordination with basal plane formed by sulfate oxygens and apical vertices, by water molecules. Mg3 atom is coordinated by two sulfate oxygens and four water molecules (Fig. 13).

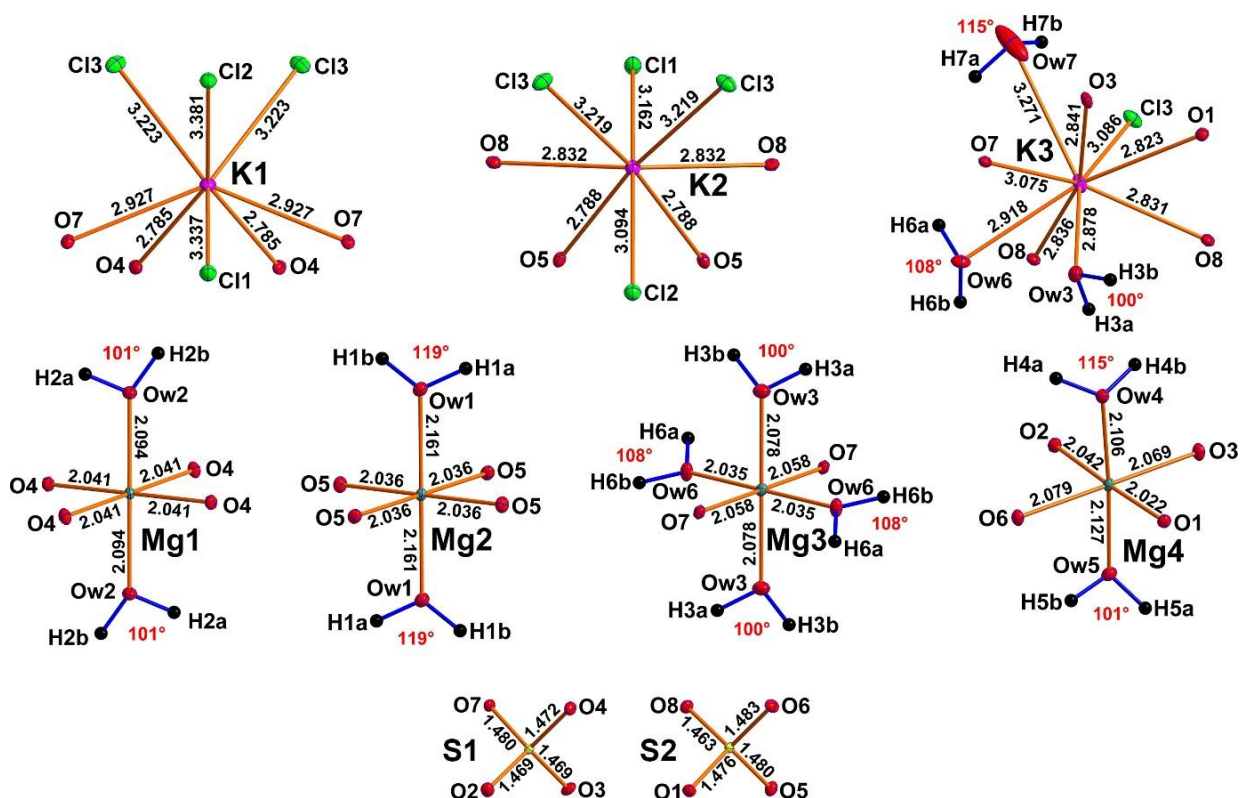
The average Mg–O distances for all  $\text{MgO}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  octahedra lie in the range 2.057–2.078 Å which is in a good agreement with the value of 2.089 Å given by Gagné and Hawthorne (2016). The sulfate tetrahedra are close to regular and the mean S–O distances of 1.473 and 1.475 Å for S1 and S2, respectively, almost coincide with the statistical data for sulfates (Hawthorne *et al.*, 2000; Gagné and Hawthorne, 2018). The cavities of the framework also host three independent

potassium sites whereof K1 and K2 adopt a similar  $\text{KO}_4\text{Cl}_4$  coordination with the mean values of 2.856 and 2.810 Å (K–O) and 3.291 and 3.173 Å (K–Cl) for K1 and K2. The K3 has a different coordination:  $\text{KO}_5(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}$ . Based on the description of the crystal structure of kainite given above, we suggest the following crystal chemical formula —  $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}(\text{SO}_4)]\text{Cl}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ . The brackets designate the formula of the framework.



**Fig. 12.** Crystal structure of kainite along the  $b$  axis (a); kröhnkite-type chains (b) (highlighted by the red dotted line) form layers (c) further interconnected via Mg-centered polyhedron into framework; thermal expansion tensor of the structure of kainite (d), and its compressibility tensor (e) (after Nazzareni *et al.*, 2018)

The structure of kainite contains seven symmetrically independent sites occupied by water molecules (Fig. 13, 14). Ow1, Ow2, Ow3, Ow4, Ow5 and Ow6 water molecules are strongly bonded to  $\text{Mg}^{2+}$  cations while the Ow7 resides in the framework cavities. The interactions with separations of  $\text{H}\cdots\text{A} < r(\text{A}) + 2 \text{ \AA}$  and  $\angle\text{DHA}$  ( $\text{D} = \text{donor}$ ,  $\text{A} = \text{acceptor}$ ) above  $110^\circ$  were taken into consideration (Steiner, 2002). To verify the analysis of the hydrogen bonding system, the experimental data were combined with density functional calculations (DFT), the details of which are given in Appendix 2, and the results are shown in Table 10.



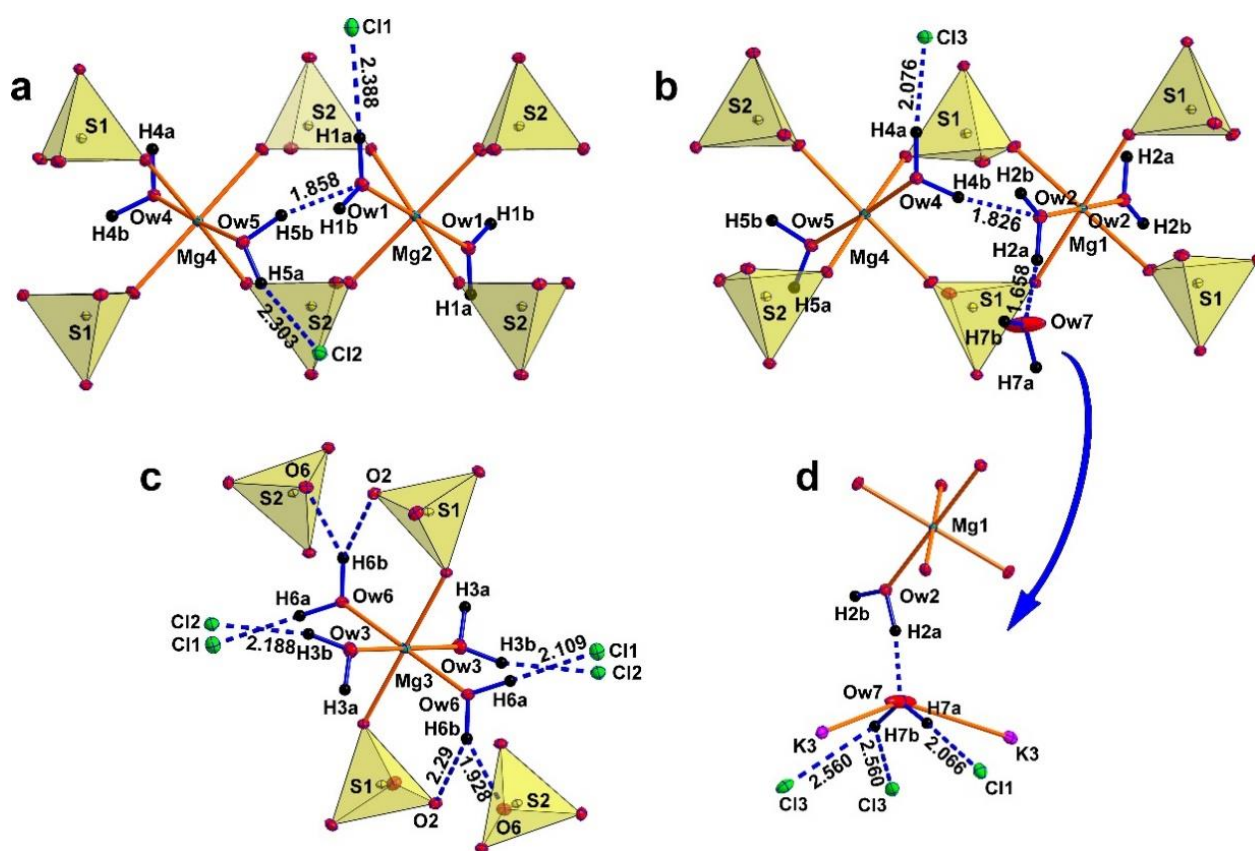
**Fig. 13.** Coordination of cations in the crystal structure of kainite; all interatomic distances are given in Å; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level

**Table 10.** Hydrogen bonding distances (*d* in Å) and angles (°) in kainite (**D** – donor, **A** – acceptor)

D–H···A		d(D–H)	d(H···A)	<DHA	d(D···A)
Ow1–H1a···Cl1	XRD	0.998(5)	2.388(6)	177(4)	3.3851(17)
	DFT	0.987	2.183	153.62	3.099
Ow2–H2a···Ow7	XRD	1.000(5)	1.658(11)	168(4)	2.644(3)
	DFT	1.000	1.586	172.56	2.581
Ow3–H3b···Cl2	XRD	0.997(5)	2.188(10)	165(3)	3.1601(12)
	DFT	0.983	2.207	159.49	3.147
Ow4–H4a···Cl3	XRD	0.995(5)	2.076(6)	174(3)	3.0673(12)
	DFT	0.986	2.170	151.46	3.072
Ow4–H4b···Ow2 <sup>i</sup>	XRD	0.998(5)	1.826(9)	168(3)	2.8096(15)
	DFT	0.991	1.860	169.03	2.839
Ow5–H5a···Cl2	XRD	0.996(5)	2.303(14)	157(3)	3.2442(12)
	DFT	0.977	2.278	158.15	3.205
Ow5–H5b···Ow1 <sup>ii</sup>	XRD	0.998(5)	1.858(11)	165(3)	2.8331(16)
	DFT	0.991	1.760	168.84	2.739
Ow6–H6a···Cl1	XRD	0.996(5)	2.109(6)	174(3)	3.1012(12)
	DFT	0.987	2.081	172.03	3.062
Ow6–H6b···O6	XRD	0.993(5)	1.928(18)	149(3)	2.8281(16)
	DFT	0.992	1.757	159.99	2.711
Ow6–H6b···O2	XRD	0.993(5)	2.29(3)	121(2)	2.9351(16)
	DFT	0.992	2.336	116.80	2.920
Ow7–H7a···Cl1 <sup>iii</sup>	XRD	0.998(5)	2.066(6)	177(4)	3.064(2)
	DFT	0.990	1.999	174.10	2.985
Ow7–H7b···Cl3 <sup>iv</sup>	XRD	0.998(5)	2.560(11)	133.3(11)	3.3238(18)
	DFT	0.981	2.469	135.08	3.239

Symmetry: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y, -z+1$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (iv)  $x, y, z+1$ .

The acceptors of the hydrogen bonds are either chloride anions, neighbor water molecules or oxygens of sulfate groups (Fig. 14, 15). The Ow1 water molecule coordinating Mg2 atom (Fig. 14a) forms only one hydrogen bond through H1a atom to Cl1 acceptor with the interatomic distance 2.388 Å and  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angle 177°. The  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angle for H1b and Ow5 as a potential acceptor is 109° and does not meet the criteria for hydrogen bonding mentioned above. The Ow2 molecule has a somewhat similar environment (Fig. 14b). The hydrogen atom H2a forms a moderate hydrogen bond to the interstitial Ow7 water molecule. Atom H2b was excluded from the hydrogen bonding system also because of the aforementioned criteria – the Ow2–H2b $\cdots$ Ow4 angle is 105°. Ow3 water molecule (Fig. 14c) forms also moderate hydrogen bond via H3b to Cl2 acceptor.



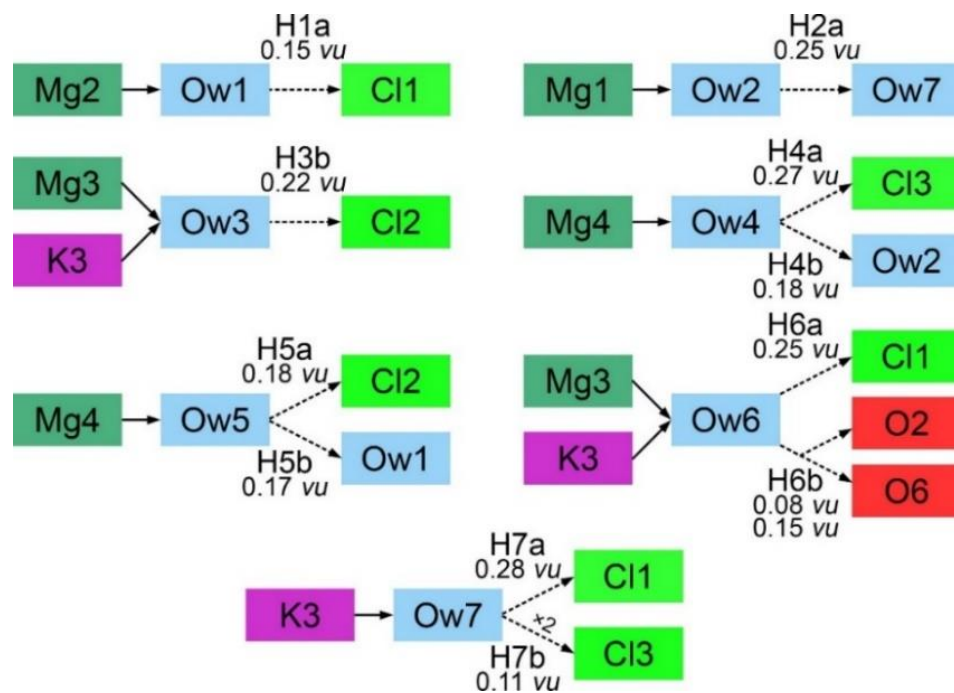
**Fig. 14.** Environments of the all water molecules in the crystal structure of kainite; hydrogen bonds are shown by blue dotted lines

Both Ow4 and Ow5 water molecules (coordinating Mg4-centered polyhedron) have a similar coordination environment (Fig. 14a,b, 15) with both H atoms participating in the hydrogen bonding system. The H4a atom, as well as H5a, have chlorine atoms as acceptors with distances 2.076 Å for H4a $\cdots$ Cl3 and 2.303 Å for H5a $\cdots$ Cl2 and bond-valence values of 0.27 and 0.18 *vu*, respectively. Atoms H4b and H5b also form moderate hydrogen bonds with neighboring water

molecules (Ow2 and Ow1) with comparable  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angles  $168^\circ$  and  $165^\circ$ , and  $\text{H}\cdots\text{A}$  bond distances of 1.826 and 1.858 Å, respectively.

The H6a atom of the Ow6 water molecule (Fig. 14c) forms hydrogen bond with Cl1, with the interatomic distance 2.109 Å and  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angle  $174^\circ$ . H6b atom is involved in a typical three-centered asymmetric hydrogen bond, i.e. bifurcated bond (Rozas *et al.*, 1998). The H6b forms two  $\text{H6b}\cdots\text{A}$  bonds to O6 and O2 acceptors with bond distances 1.928 и 2.29 Å, respectively (Fig. 14c), the  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angles are in the range of  $121\text{--}150^\circ$ , and the  $\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A}$  angle demonstrates value of  $83^\circ$ . Rozas *et al.* (1998) reported, that hydrogen bonds become longer in three-centered type comparing to the regular ones, due to the equal sharing of electron density between H atom and two acceptors. A very sensitive criterion for confirming a three-centered character of hydrogen bonds has been proposed by Taylor *et al.* (1984). This criteria consists in the fact that the hydrogen atom is within 0.2 Å out of the plane defined by **D**, **A** and **A'**. In our case, this value is 0.19 Å.

The water molecule Ow7 is not connected to any of the  $\text{MgO}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  octahedra (Fig. 14d). According to Hawthorne (1992), Ow7 molecule can be described as interstitial  $(\text{H}_2\text{O})^0$  group, bonded to an interstitial cation (potassium). The H7a atom forms a hydrogen bond to Cl1 with  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angle of  $177^\circ$  and  $\text{H}\cdots\text{A}$  distance 2.066 Å. The H7b hydrogen forms a weak symmetrical hydrogen bonds with two Cl3 atoms as acceptors with distance 2.560 Å and  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  angle of  $133.3^\circ$ . A schematic representation of the hydrogen bonding system in the structure of kainite with distribution of valences is shown in Fig. 15.



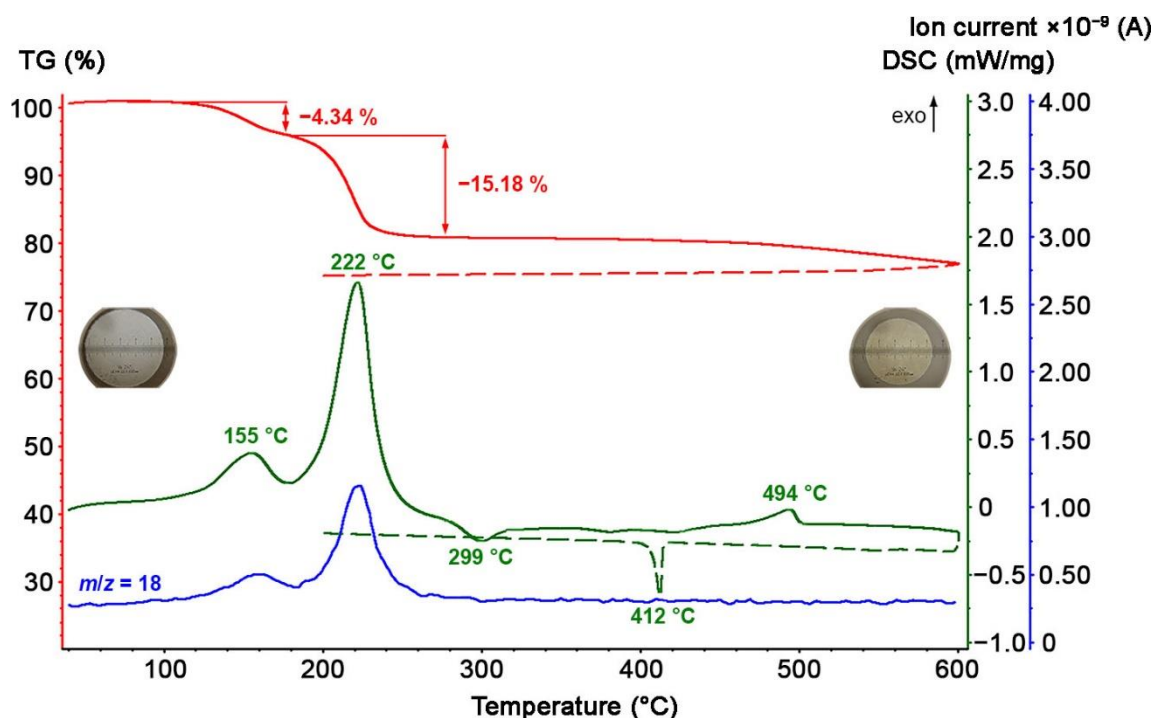
**Fig. 15.** Schematic representation of hydrogen bonding in kainite

### 2.3.2. High-temperature behaviour of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

The investigation of the high-temperature behavior of kainite began with differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results of DTA and DSC, as well as the results of mass spectrometry (at  $m/z = 18$ ) are shown in Fig. 16.

The TG and DTG curves exhibit several stages of mass loss. Between 77 and 178 °C, the DSC shows a noticeable endothermic effect with a maximum at 155 °C which corresponds to a 4.34 % mass loss on TG and DTG and can be attributed to the removal of the interstitial  $\text{Ow}_7$  molecule providing  $(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$  per formula of kainite.  $\text{Ow}_7$  water molecule gives 4.50 wt. % to the molecular mass of kainite. The ionic current (IC) at  $m/z = 18$  shows a distinct maximum indicating the presence of water vapor in the decomposition products. This endothermic effect is characterized by absorbed heat of 91.89 J/g. The next, stronger event is observed in the 178–274 °C range with a maximum at 222 °C which corresponds to the mass loss of 15.18 %. The IC curve shows another strong maximum corresponding to release of water vapors. The energetic effect is 323.31 J/g. The overall water loss is 19.52 % while theoretical value for  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  is 20.27 %.

Between 274 and 320 °C the DSC curve exhibits a symmetric exothermic effect with the maximum at 299 °C while the TG and IC curves remain featureless. This suggests that a phase transformation is likely to proceed, most likely crystallization from amorphous or metastable precursors. The effect is characterized by energy of 14.75 J/g.



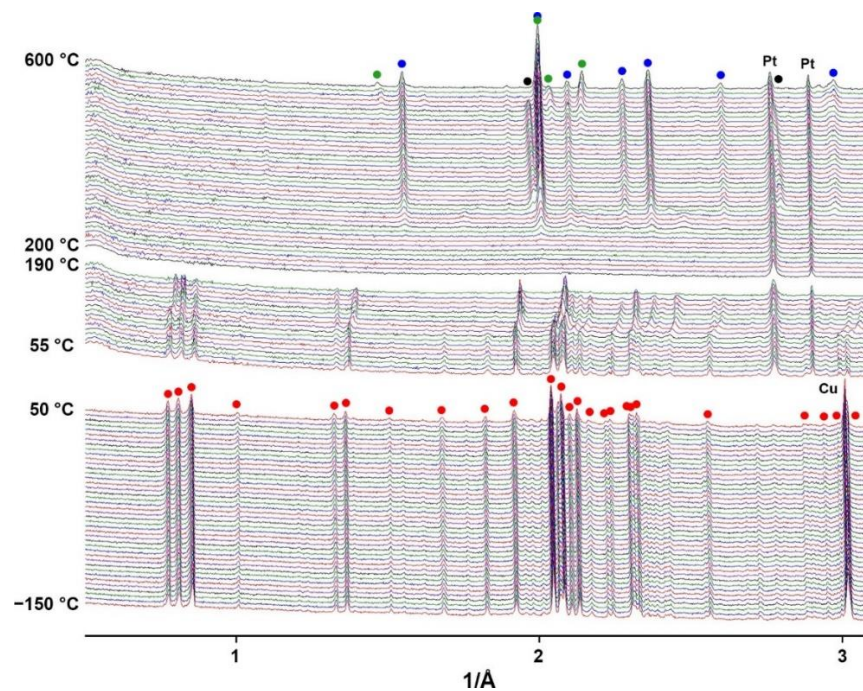
**Fig. 16.** TG, DTA and IC curves for kainite and *in situ* photographs of the sample before (left) and after (right) heating/cooling cycle; note that the color change of the probe during the experiment, as well as the decrease of the size of the tablet

Between 451 and 560 °C, the DSC curve features an endothermic effect with a maximum at 494 °C, which is accompanied by a small and long mass loss. This might be caused by melting and slight decomposition. The energy of this effect is 19.48 J/g.

Further heating from 560 to 600 °C is characterized by a featureless DSC curve while TG and DTG reflect the last smeared step of mass loss. The IC curve was also featureless which indicates that the decomposition products likely have condensed above 195 °C before entering the quadrupole mass spectrometer.

Upon cooling from 600 to 200 °C the TG curve shows weak mass losses down to 395 °C, while DSC indicates a strong exothermic effect between 417 and 395 °C centered at 412 °C, likely crystallization of the melt. The energetic effect is 11.72 J/g.

Variable-temperature PXRD patterns were registered with a step of 5 °C between -150 °C and 90 °C, and with a step of 10 °C between 90 °C and 600 °C (Fig. 17). Between -150 °C and 200 °C the patterns contain the diffraction maxima of kainite though the trend in their relative position changes abruptly about 100 °C. This can be correlated with the mass loss effect at 155 °C (considering the different heating rates for the PXRD and DSC/DTA runs) which corresponds to *ca.* -10.2 g/mol kainite and can be roughly associated with loss of 0.65–0.75H<sub>2</sub>O. At 200 °C, further dehydration causes amorphization until re-crystallization starts at *ca.* 280 °C. From this on, langbeinite K<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Mereiter, 1979) is formed which persists until the highest temperature (600 °C) Potassium chloride (Lesly Fathima *et al.*, 2012) is observed between from 340 °C and 560 °C which is replaced by  $\alpha$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Arnold *et al.*, 1981).



**Fig. 17.** Evolution of the powder diffraction patterns of kainite as a function of temperature (red circles – kainite, black – KCl, green – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, blue – langbeinite)



The first loss of water is associated with a distinct shift of diffraction maxima of kainite which is observed from 110 °C and persists until 180 °C (before full amorphization of the sample). In the meantime, no such shift is observed for the benchmark reflections of the Pt-Rh holder. It is most likely that this shift is caused by loss of some water while the overall structure motif is retained. Unfortunately, the quality of the XRD patterns (particularly the broad lines due to lowered crystallinity) did not permit us to investigate the structural changes which mainly concern the weakest scatterers (O and H). Interstitial  $O_{w7}$  water molecules are released the first. The loss of water and increasing temperature are expected to influence the unit-cell volume in the opposite directions which is manifested by the shift of diffraction maxima. One may speculate that the hypothetical “anhydrokainite” might actually correspond to the partially dehydrated kainite, or  $KMg(SO_4)Cl \cdot (2 \pm \delta)H_2O$  (where  $\delta \sim 0.1$ ).

The total dehydration results in decomposition of kainite and formation of amorphous sample which crystallizes into synthetic langbeinite and, at higher temperatures, potassium chloride. The tentative reaction at the first step might be written as  $3KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O \rightarrow 8.25H_2O \uparrow + K_2Mg_2(SO_4)_3 + KMgCl_3$  (or  $KCl + MgCl_2$ ). While magnesium chloride is rather sensitive to the thermal hydrolysis, its thermal behavior in the presence of alkali chlorides is more complex and hydrolysis is somewhat retarded or even suppressed (Shoval, Yariv, 1985; Shoval *et al.*, 1986). Unfortunately, this behavior has been studied only by DTG and IR spectroscopy, and it was not reported whether the intermediate products are amorphous or crystalline. The effect at 475 °C reported for  $KMgCl_3$  which might correspond to crystallization (Shoval, Yariv, 1985) was not observed in our study. Yet, successive formation of KCl and  $K_2SO_4$  indicates that further exchange processes take place, probably with participating amorphous intermediates, after full decomposition of the initial kainite. In a test experiment, preheated KCl and anhydrous  $MgSO_4$  were annealed in a silica-jacketed alumina crucible at 700 °C; large high-quality crystals of synthetic langbeinite were the main product.

The thermal expansion of kainite was studied between  $-150$  °C and  $50$  °C wherein the composition  $KMg(SO_4)Cl \cdot 2.75H_2O$  is retained. According to the expansion tensor, the largest expansion is observed along  $\alpha_{33}$ , while the smallest – along  $\alpha_{11}$ , both direction lying in the  $ac$  plane. The angles of shear deformation are  $\mu_c = 47.4^\circ$  for temperature range between  $-150$  and  $-65$  °C and  $\mu_c = 47.5^\circ$  for range from  $-60$  to  $50$  °C ( $\mu_c = c \wedge \alpha_{33}$ , the angle between the  $c$  axis of the unit-cell and  $\alpha_{33}$  axis of the tensor in the  $ac$  plane).

It is seen from Fig. 12d that thermal expansion along  $c$  is less pronounced compared to  $a$  and  $b$ . This can be explained keeping in mind that this direction more or less coincides with those

of the krönkite chains which are relatively rigid. All parameters increase with temperature (Fig. 18), according to the equations:

$$a = 19.73792(86) + 0.414(11) \times 10^{-3} t \text{ (\AA)}$$

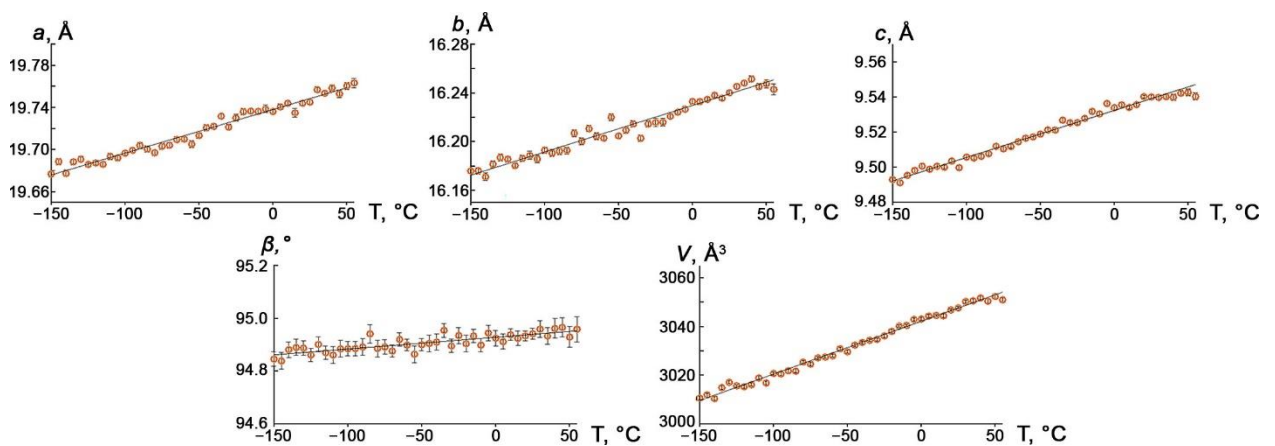
$$b = 16.22965(85) + 0.382(12) \times 10^{-3} t \text{ (\AA)}$$

$$c = 9.53220(48) + 0.2680(64) \times 10^{-3} t \text{ (\AA)}$$

$$\beta = 94.9279(37) + 0.444(49) \times 10^{-3} t \text{ (}^\circ\text{)}$$

$$V = 3042.18(23) + 217(3) \times 10^{-3} t \text{ (\AA}^3\text{)}, \text{ where } t \text{ is a temperature.}$$

The behavior the thermal expansion tensor is typical for monoclinic crystals (Filatov *et al.*, 1984) exemplifying the shear thermal deformations which cause the change of  $\beta$  angle, according to the equation  $\alpha_\beta = (1/\beta)/(d\beta/dt)$ .



**Fig. 18.** Temperature dependences of the unit-cell parameters and volume for kainite

### 2.3.3. Problem of “anhydrokainite”

As noted above, there remains an unanswered question connected with kainite, namely the possible existence of its anhydrous analog, “anhydrokainite”  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ . This question was addressed several times in the previous century (Jänecke, 1912; Kassner, 1958 and references therein). To handle it properly from the crystal chemical viewpoint, it is necessary to compare kainite with some chemically related minerals. However, by now it is a unique representative of hydrous sulfate chloride of Group 1 – Group 2 elements. Therefore, these comparisons are possible only with chemically more distant and well characterized species. Note that no structural or even X-ray data were reported for the crystals of the claimed-to-be zinc analog of kainite (Narasimhulu *et al.*, 2000); given the high solubility of zinc halides and relatively low solubility of schönite-like double sulfates, the identity of crystals grown from solution needs further verification. According to (Narasimhulu *et al.*, 2000), partial substitution of  $\text{Cu}^{2+}$  for  $\text{Zn}^{2+}$  results in formation of two crystallographically distinct paramagnetic centers which does not correlate with presence of four symmetrically independent  $\text{Mg}^{2+}$  sites in the structure of kainite. Our attempts to grow crystals of

any Zn-bearing kainite analogs from aqueous solutions were not successful. In the meantime, zinc contributes to a formal analog of “anhydrokainite”, namely belousovite  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (Siidra *et al.*, 2018c). However, the coordination of  $\text{Zn}^{2+}$  in its structure is tetrahedral which is uncommon for  $\text{Mg}^{2+}$  and has not been reported in sulfate minerals to date.

Considering the important role of hydrogen bonds and chlorine in particular, as their acceptor, in the structures of hydrous minerals, it is of interest to compare other few hydrated sulfate chloride minerals and kainite. These structures can be quite conveniently described in terms of structural units and interstitial complexes (Hawthorne, 2015): adranosite  $(\text{NH}_4)_4\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{OH})_2$  (Demartin *et al.*, 2010) and gordaite  $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Zhu *et al.*, 1997). In both of these minerals chloride contributes to the components of structural units (infinite ...Na–Cl–Na–Cl... chains in adranosite and coordination environment of Zn in gordaite). In the case of adranosite the large cavities occupied by nine-coordinated  $\text{NH}_4^+$  ions, and chlorine from structural unit acts as an acceptor for hydrogen bonding. In the structure of gordaite the zinc hydroxide layers are held together by a system of hydrogen bonds from the hexaquo  $\text{Na}^+$  ions to oxygen and chlorine atoms from structural unit.

The structure of kainite exhibits some particularities. Chloride is not coordinated to magnesium hence it does not contribute to formation of structural units, but rather bonds to potassium cations within interstitial complexes. The major role of the chloride anions in the structure of kainite is accepting hydrogen bonds from various water molecules. As a result, we observe a complex network of hydrogen bonds, including not only the regular hydrogen bonds, but also three-center and symmetric ones. Therefore, the hypothetical anhydrous compound  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , if exists, would highly likely adopt a quite different arrangement. However, the kainite structure probably tolerates loss of ca. 30 % of water molecules; therefore, the “anhydrokainite” might actually be this partially dehydrated species. It is also possible that the amorphous intermediate obtained around 200 °C might have become crystalline over long time, which is very much possible under natural conditions.

### Chapter 3. Crystal chemical investigation of new mineral-related anhydrous sulfates

An interest in sulfate compounds is not only significant from a mineralogical point of view. As noted in chapter 1, the crystal chemical study of sulfate minerals is a promising background for the development of new materials. The “minerals-to-materials” approach has become widespread in the field of inorganic material science in recent decades (Depmeier, 2009), and its effectiveness has been shown in a number of examples (Reynaud *et al.*, 2014; Singh *et al.*, 2015; Lander *et al.*, 2017). In addition, the design of synthetic mineral analogs permits wide variations in chemical compositions and allows consideration of various crystal chemical phenomena that determine the structural organisation of anhydrous sulfates. One such phenomenon is morphotropism (Kálmán, 2005). While common in organic and organometallic systems (Pannell *et al.*, 1990), more recent cases of this effect have been described among inorganic materials (e.g. Yakubovich *et al.*, 2019).

The present work discusses a number of morphotropic series among anhydrous sulfates (Siidra *et al.*, 2021c; Borisov *et al.*, 2022b). These morphotropic series are based on the chemical compositions of two recently discovered fumarolic sulfate minerals, belousovite  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (Siidra *et al.*, 2018c) and saranchinaite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a). The study of morphotropic changes in the first case is related to substitutions of alkali metals and halogens, in the second case — only alkali atoms. In the course of investigation of these systems, compounds whose crystal structures belong to six new structural types were obtained. In addition, two stoichiometric analogs of itelmenite  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018; Nekrasova *et al.*, 2021) were synthesised — their crystal structures are described in section 3.4.

#### 3.1. Morphotropism in a series of new compounds structurally related to belousovite



During studies, the results of which are presented in the following section, it was shown that the crystal structure of belousovite  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (Siidra *et al.*, 2018c) is actually an archetype for a large family of isostructural synthetic compounds. Based on these results, twelve representatives with different variations in chemical composition can be identified (Table 11). Only two synthetic compounds related to belousovite were described earlier (Bosson, 1973, 1976), but within this work they were reproduced in order to refine the crystal structures.

The described new belousovite-related compounds have the general formula  $A^+\text{Zn}(\text{SO}_4)X^-$ , where  $A^+$  are monovalent cations  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , and related to them  $\text{Tl}^+$  and  $\text{NH}_4^+$ . In the part of halogenes ( $X^-$ ) chlorine, bromine, and iodine were included into consideration. All new compounds are isostructural (space group  $P2_1/c$ ), but some structural features differ from one

compound to another. In general, the largest differences are observed in coordination environments of monovalent cations as well as in geometry of structural layers. Synthesis of all compounds considered in this section, experimental details of single-crystal analysis as well as data on the distribution of valence forces are given in Appendix 3.

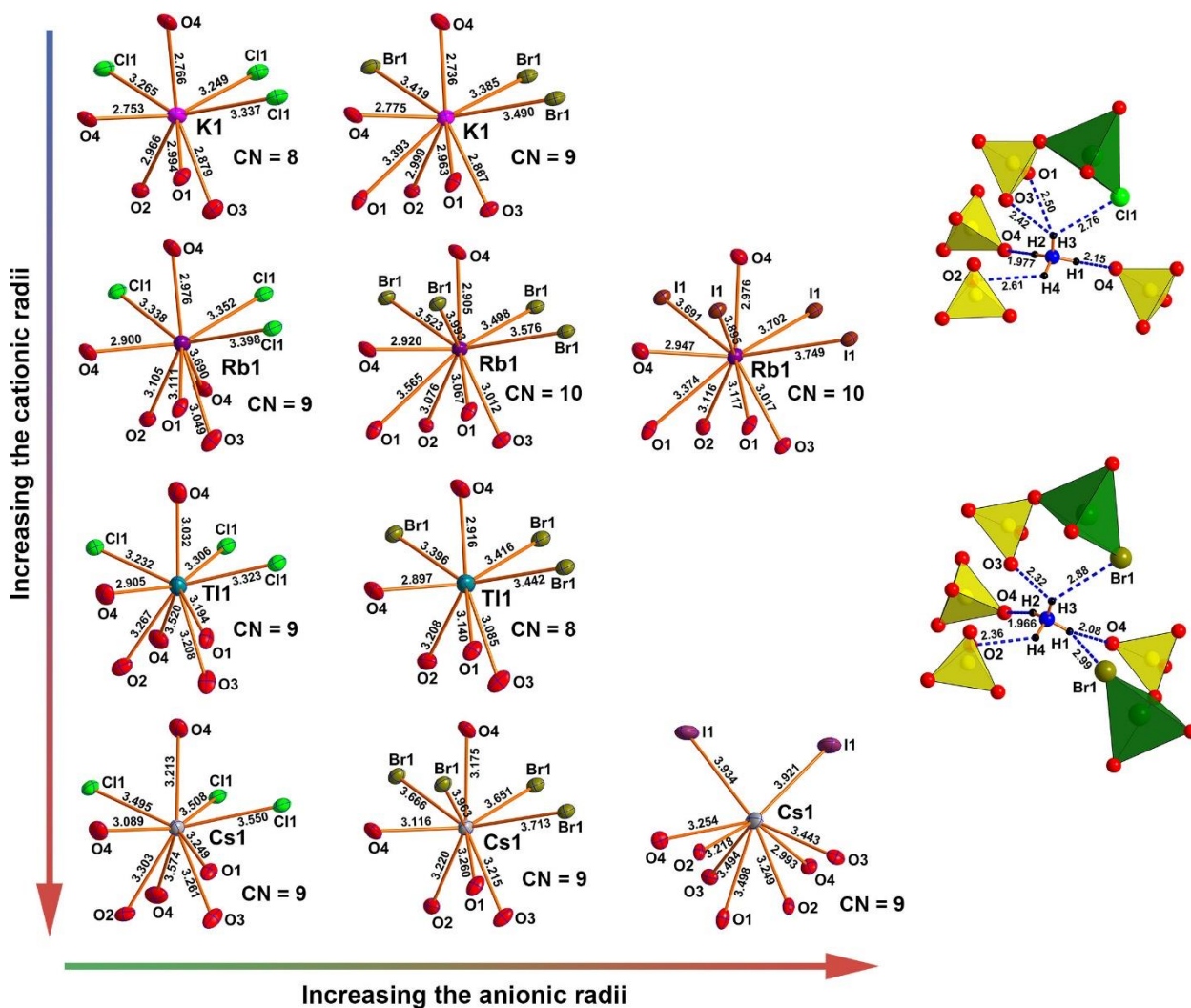
**Table 11.** Studied compounds of the belousovite structural type  $A^+Zn(SO_4)X^-$  ( $A^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$ ;  $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ ); all the listed compounds have a  $P2_1/c$  space group

Mineral/synt. compound	$a$ (Å)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $R_1$	Reference
Belousovite KZn(SO <sub>4</sub> )Cl	6.8904(5)	9.6115(7) 96.582(2)	8.2144(6)	540.43(7) 0.029	Siidra <i>et al.</i> , 2018c
KZn(SO <sub>4</sub> )Cl	6.9324(16)	9.606(2) 96.524(5)	8.2227(19)	544.0(2) 0.028	This work
KZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.0420(5)	9.7207(7) 98.201(2)	8.4233(6)	570.71(7) 0.025	This work
RbZn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.2692(5)	9.6261(7) 95.524(2)	8.3178(6)	579.33(7) 0.026	This work
	7.2610(3)	9.6152(5) 95.542(6)	8.3086(6)	577.42(6) 0.080	Bosson, 1973, 1976
RbZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.3573(1)	9.7091(2) 97.820(1)	8.5753(2)	606.86(2) 0.017	This work
RbZn(SO <sub>4</sub> )I	7.5036(10)	9.8981(13) 99.175(4)	8.8015(12)	645.34(15) 0.033	This work
CsZn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.6854(5)	9.6794(7) 95.303(1)	8.4492(6)	625.85(8) 0.027	This work
CsZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.7892(7)	9.791(1) 97.290(2)	8.7355(8)	660.82(11) 0.025	This work
CsZn(SO <sub>4</sub> )I	9.449(3)	8.311(2) 96.982(13)	9.393(2)	732.2(4) 0.036	This work
TlZn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.341(2)	9.622(3) 94.012(10)	8.1632(16)	575.2(3) 0.045	This work
	7.278(1)	9.551(1) 93.97(1)	8.092(1)	561.0(2) 0.070	Bosson, 1976
TlZn(SO <sub>4</sub> )Br	7.3746(12)	9.7060(16) 96.370(6)	8.3810(12)	596.19(16) 0.031	This work
(NH <sub>4</sub> )Zn(SO <sub>4</sub> )Cl	7.2019(3)	9.5479(4) 95.107(4)	8.2214(4)	563.08(4) 0.041	This work
(NH <sub>4</sub> )Zn(SO <sub>4</sub> )Br	7.3255(2)	9.6732(3) 97.505(3)	8.5038(3)	597.43(3) 0.026	This work

#### *Coordination of cations in synthetic analogs of belousovite*

The coordination polyhedra of alkali and thallos cations are represented in Fig. 19. According to (Brown, 1981) all interactions giving more than 0.03 *v.u.* were taken into the consideration. The potassium cations in the structures of KZn(SO<sub>4</sub>)Cl and KZn(SO<sub>4</sub>)Br center the KO<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> and KO<sub>6</sub>Br<sub>3</sub> polyhedra, respectively, which are rather common (Waroquiers *et al.*, 2017).

As expected, the K–X ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) distances are essentially longer compared to K–O with the mean values of 3.284 Å (K–Cl) и 3.431 Å (K–Br) against 2.872 Å and 2.960 Å for K–O separations. In the structure of  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ ,  $\text{Rb}^+$  adopts  $\text{RbO}_6\text{Cl}_3$  environment while in  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  the bond distances are somewhat different. Some Rb–O1 and Rb–Br separations equal 3.565(2) and 3.5764(4) Å, which is above the assumed cutoff limit. In  $\text{RbZn}(\text{SO}_4)\text{I}$ , the coordination number of  $\text{Rb}^+$  increases and a  $\text{RbO}_6\text{I}_4$  polyhedron is formed with  $\langle \text{Rb–O} \rangle = 3.091$  Å and  $\langle \text{Rb–I} \rangle = 3.759$  Å.



**Fig. 19.** Left: coordination of the alkali and thallos cations in the sulfate analogs of belousovite; all polyhedra, except that in  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$ , are given in nearly the same orientation, to facilitate comparison; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; all interatomic distances are given in Å; Right: coordination of the ammonium cations in the structures of  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$

In sulfate chlorides,  $\text{Tl}^+$  and  $\text{Cs}^+$  adopt the same coordination within  $\text{AO}_6\text{Cl}_3$  polyhedra. In their bromide analogs, the Cs–O1 is essentially longer (3.792(3) Å) against Tl–O1 (3.706(5) Å). The coordination of  $\text{Cs}^+$  in the structure of  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  is essentially different from the other cases and corresponds to a  $\text{CsO}_7\text{I}_2$  polyhedron with  $\langle \text{Cs–O} \rangle = 3.307$  Å and  $\langle \text{Cs–I} \rangle = 3.928$  Å. In the two

selenate analogs, the coordination of Cs<sup>+</sup> and Rb<sup>+</sup> can be described as CsO<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> and RbO<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>, which is again very common for these cations (Waroquiers *et al.*, 2017).

The coordination of ammonium cations should be considered with regard to hydrogen bonding (Fig. 19, right). The interactions with separations of  $H\cdots A < r(A) + 2 \text{ \AA}$  and  $\angle DHA$  (**D** = donor, **A** = acceptor) above 110° were taken into consideration (Steiner, 2002). They exhibit relatively close patterns with the small differences probably caused by the anion radii. In the structure of the bromide, H1 forms a hydrogen bond to Br (which is not present in the structure of the chloride) with the separation of 2.99(4) Å and  $\angle DHA = 115(3)^\circ$ . Compared to NH<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)Cl, in the structure of (NH<sub>4</sub>)Zn(SO<sub>4</sub>)Br the ammonium group is slightly rotated relative to the sulfate tetrahedra, so that the H3...O1 separation increases to 2.65 Å which is beyond the commonly accepted limit.

All structures of the belousovite-related sulfate compounds contain one symmetrically independent SO<sub>4</sub> group. The greatest distortion of sulfate tetrahedron is observed for NH<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)Cl, where the  $\langle S-O \rangle$  bond length is 1.457 Å, while the mean S–O bond length for sulfate minerals is 1.473 Å (Hawthorne *et al.*, 2000). This may reflect the stronger polarization induced by directed hydrogen bonds compared to symmetrical uniaxial cations. With the exception of NH<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)Cl, the average S–O value for the remaining structures is 1.471 Å. The distortion is also reflected in the volume of the polyhedra. The lowest value of 1.582 Å<sup>3</sup> is again characteristic for NH<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)Cl, while for the remaining structures the values of the sulfate tetrahedron volume are in the range from 1.610 Å<sup>3</sup> for CsZn(SO<sub>4</sub>)Cl to 1.675 Å<sup>3</sup> for TlZn(SO<sub>4</sub>)Cl.

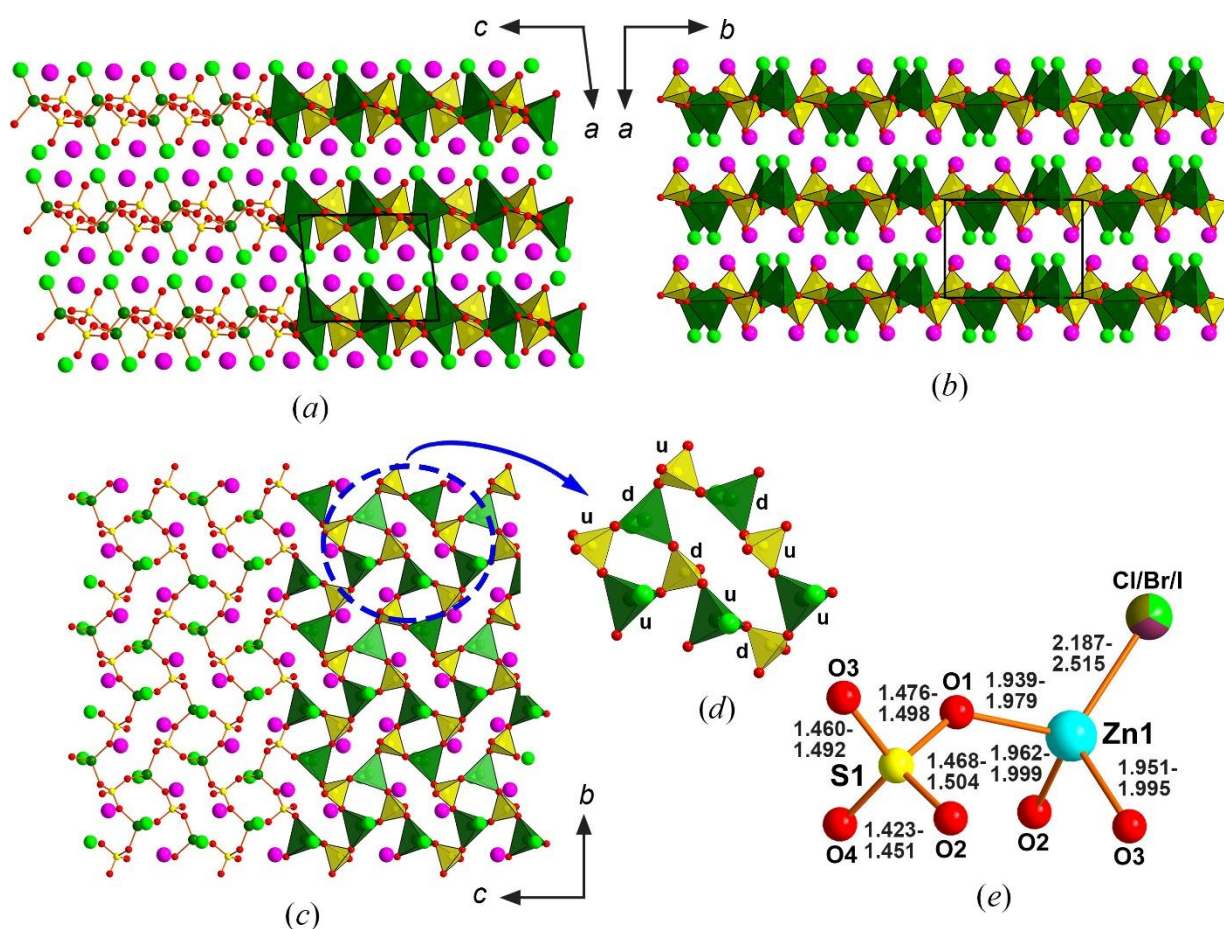
The Zn cations center the ZnO<sub>3</sub>X tetrahedra wherein all oxygen atoms are bridging and come from three distinct sulfate tetrahedra while the halide ligands are terminal. The Zn–X bond distances range from 2.1891(10) Å in (NH<sub>4</sub>)Zn(SO<sub>4</sub>)Cl to 2.5148(5) Å in RbZn(SO<sub>4</sub>)I, which is expectedly essentially above those for Zn–O (ranging from 1.939(4) Å for Zn–O1 in TlZn(SO<sub>4</sub>)Br to 1.999(3) Å in Zn–O2 in RbZn(SO<sub>4</sub>)I). Earlier, we noted (Siidra *et al.*, 2018c) that the ZnO<sub>3</sub>Cl tetrahedron is observed most commonly among cases of mixed-ligand zinc coordination. Besides belousovite and its analogs, it is also present in the structures of minerals simonkolleite Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Hawthorne, Sokolova, 2002), chubarovite KZn<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (Pekov *et al.*, 2015a), and gordaite NaZn<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O (Zhu *et al.*, 1997), as well as of two synthetic compounds, CaZn<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> (Burns *et al.*, 1998) and BaZn(TeO<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (Jiang *et al.*, 2006).

#### *Description of crystal structures*

The structure of belousovite and its analogs is built of layers parallel to *bc* (Fig. 20a-c) comprised of vertex-sharing ZnO<sub>3</sub>X polyhedra (*X* = Cl, Br, I, Fig. 20d), linked by the sulfate

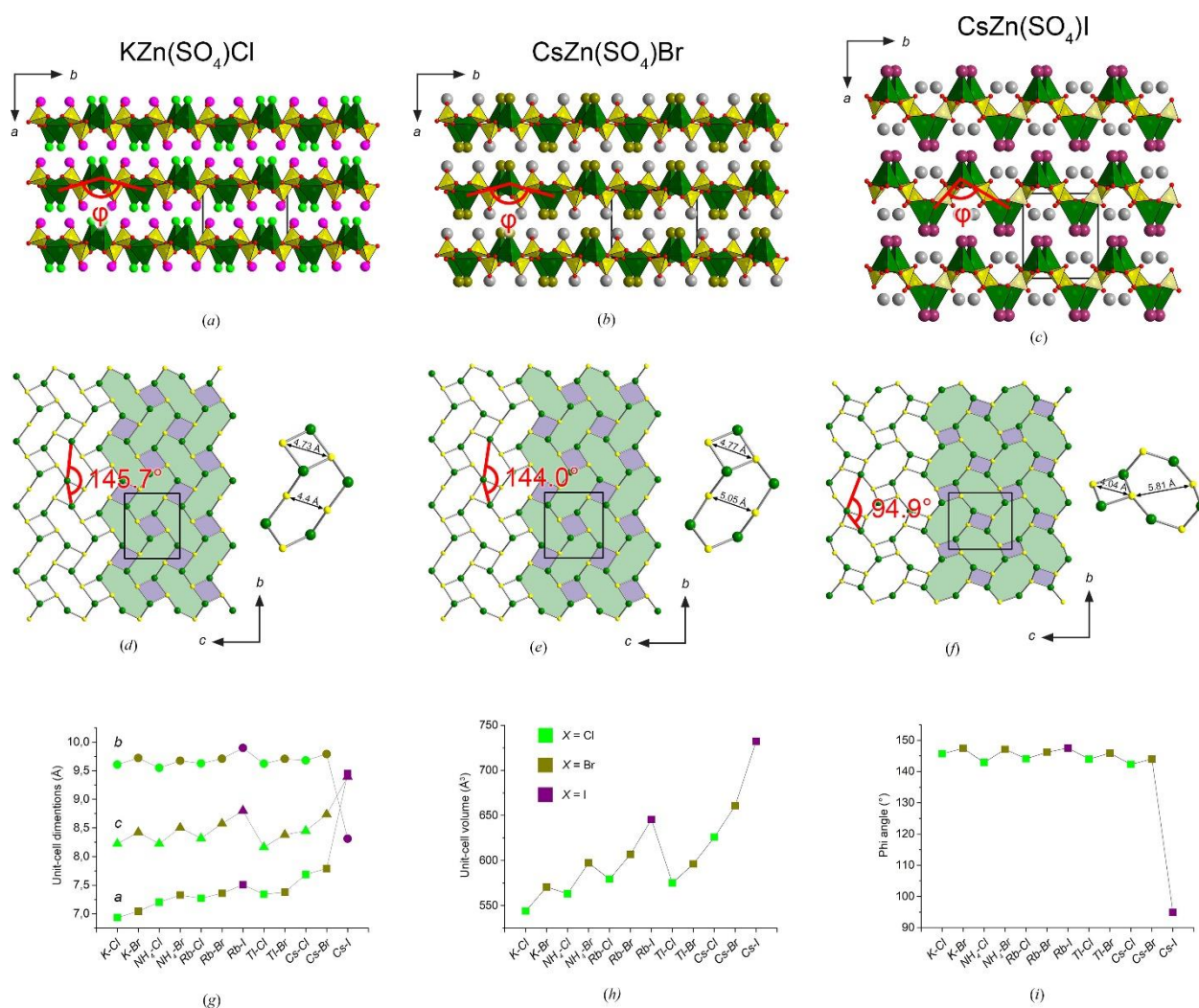
polyhedra to form  $\text{ZnXO}_2(\text{TO}_4)$  “building blocks” (Fig. 20e). These layers contain four-membered rings with alternating ‘...up-down...’ orientation of  $\text{ZnO}_3\text{X}$  and  $\text{SO}_4$ , as well as larger eight-membered rings (Fig. 20d). The latter are of particular interest for monitoring the structural evolution and deformations with variation of chemical composition (mainly the nature of A and X). Earlier, we noted that the topology of the  $\text{Zn}(\text{TO}_4)\text{X}$  frameworks are very close to that of apophyllite group minerals (Siidra *et al.*, 2018c; Liebau, 1985) with the only essential difference that in the latter case, all tetrahedra of the four-membered rings have the same orientation.

The structure of  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$ , containing the largest univalent cation and halide anion, exhibits the largest deviations from the common motif. As follows in Fig. 21, the anionic layers are noticeably stretched along *a*, with the Zn–O–S bridges acting as hinges (Fig. 21a-c). The corrugation angle ( $\varphi$ ) of the layers, measured at Zn atoms in a plane perpendicular to the corrugation, changes from  $144^\circ$  for  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  to  $94.9^\circ$  for  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  (Fig. 21d-f). The separations between planes containing Zn atoms (which are aligned along *c*) increases to 3.20 Å from the minimal value of from 1.32 Å for  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ . This permits to consider the structure of  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  as a yet unique representative of a new morphotropic form in the  $\text{AZn}(\text{TO}_4)\text{X}$  series.



**Fig. 20.** The crystal structure of  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  as the archetypic representative of its structure type, in ball-and-stick and polyhedral representation (a, b); a typical layer (c) formed by the four- and eight-membered rings (d); the mixed-ligand coordination of Zn and coordination of S with minimal and maximal bond distances (e)





**Fig. 21.** The crystal structures of  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  (a),  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  (b), and  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  (c), showing maximum layer corrugation; from  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  to  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{Br}$ , the  $\phi$  angle varies slightly (d,e), but decreases sharply to  $94.9^\circ$  in case of  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  (f); graphs for the unit-cell dimension (g), volume (h) and  $\phi$  angle (i) in studied belousovite-type structures

Akin to a variety of minerals, belousovite also proved to be a predecessor for a relatively rich family of synthetic analogs. The structure is relatively flexible and able to accommodate univalent cations and halide anions of variable size (Fig. 21). It needs be noted however that the largest anion, I, can only be incorporated with the largest cations like  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ , and the structure of  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$  differs rather from those of other members.

Several additional test synthesis with different substitutions of the sulfate anion were carried out. Based on their results it was possible to obtain single crystals of two selenate analogs (Rb- and Cs-containing), which seems insufficient for any reliable conclusions. As can be seen, the synthesis of crystals of sulfate analogs of belousovite was more productive than in the case of selenates, which indicates that the latter are less stable. Synthesis with  $\text{CrO}_4^{2-}$  did not give any belousovite-like compounds. This seems to indicate that the structural type of belousovite is sensitive to the size of tetrahedral oxoanions.

It proved also impossible to substitute  $\text{Zn}^{2+}$  by a variety of divalent cations of similar ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), smaller ( $\text{Be}^{2+}$ ) and larger ( $\text{Cd}^{2+}$ ) size. While tetrahedral coordination is the most common for  $\text{Be}^{2+}$ , its coordination sphere is rather rigid and less prone to ligand exchange in aqueous solutions; note also the relatively large mismatch in the Lewis acid strength of  $\text{Be}^{2+}$  ( $L_a = 0.50$ ) and basicity of sulfate ( $L_b = 0.17$ ) and “heavier” halide ( $L_b = 0.10 - 0.06$ ) anions; relatively stable complexes are formed only with  $\text{F}^-$  ( $L_b = 0.21$ ) (Brown, 1981). To the best of our knowledge, mixed  $\text{BeO}_n\text{X}_{4-n}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) coordination is either unknown or exceptionally rare.

On the contrary,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  have nearly the same  $L_a$  of 0.36–0.40 (Brown, 1981) which is more close to the  $L_b$ 's of sulfate and heavier halides;  $\text{Cd}^{2+}$  ( $L_a = 0.32$ ) is even softer (Gagné, Hawthorne, 2017). However,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  more readily adopt octahedral environment; mixed-ligand tetrahedral  $\text{MO}_3\text{X}$  and  $\text{MO}_2\text{X}_2$  coordinations are unknown for  $\text{Mg}^{2+}$  and rather uncommon for  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ .

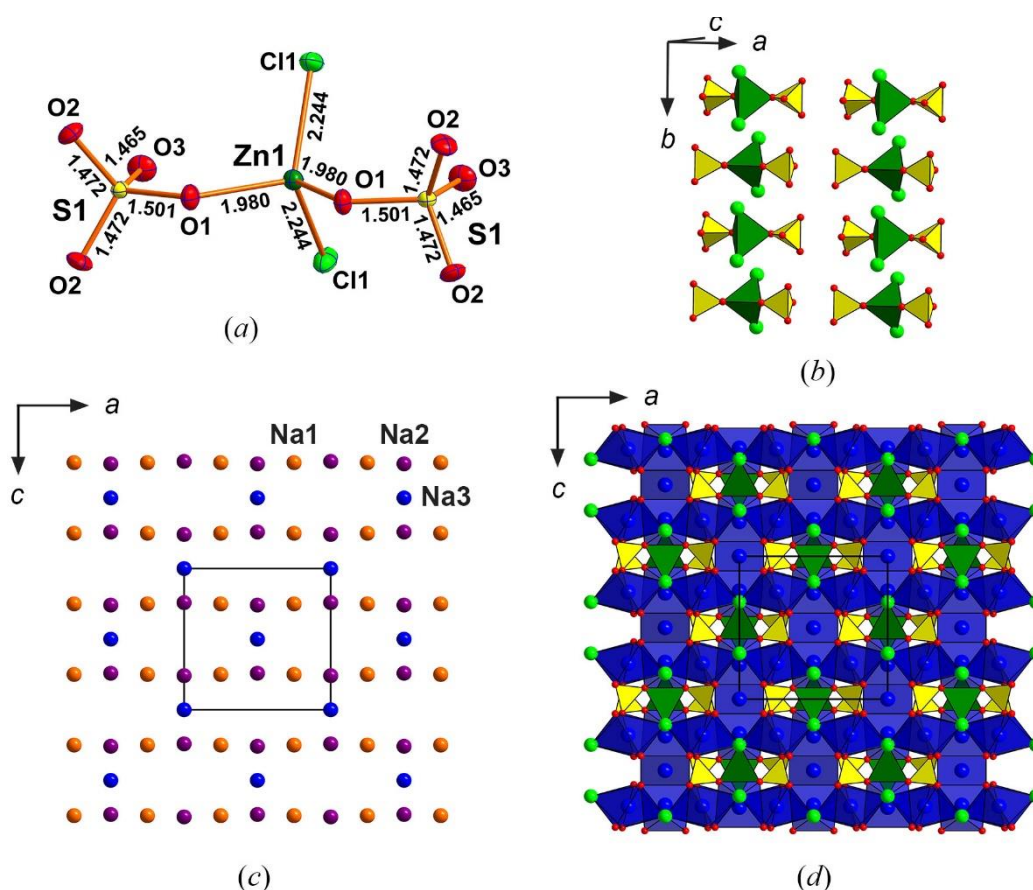
The structure of  $A\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{X}$  with  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  differs from those of  $AM(\text{SO}_4)\text{F}$  which have been reported for a variety of transition and non-transition  $M^{2+}$  cations (Barpanda *et al.*, 2011; Melot *et al.*, 2011; Reynaud *et al.*, 2012; Tripathi *et al.*, 2013; Lander *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Ge *et al.*, 2018). Notably, in all these structures the  $M^{2+}$  cation adopts a mixed oxyfluoride octahedral coordination; in addition, these structures have been reported for the smaller univalent cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{NH}_4^+$ ); larger ones ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , and  $\text{Cs}^+$ ) are either not tolerated or have not been addressed. Hence, the  $AM(\text{SO}_4)\text{X}$  family provides a yet another example of morphotropism, a rather common phenomenon for anhydrous sulfates which we had addressed recently for  $A_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  and  $A_2M_2(\text{SO}_4)_3$  compositions (Siidra *et al.*, 2021b, 2022). Among fluoride sulfates, the prime structure-driving factor is probably the size of alkali cation; on the contrary, the belousovite architecture demonstrates a striking flexibility adopting a variety of cations and anions of quite different size.

### 3.2. Crystal structure of $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$

In contrast to its heavier alkali analogs, sodium does not contribute to the belousovite family. Instead, a new compound  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  is formed which represents a new structure type. This compound is orthorhombic, *Imma*, unit-cell parameters:  $a = 10.4833(10)$ ,  $b = 9.5543(10)$ ,  $c = 10.2423(10)$  Å,  $V = 1025.87(18)$  Å<sup>3</sup>. This arrangement contains one site for Zn, S and Cl, and three symmetry-independent sites for Na and O. The zinc atom is tetrahedrally coordinated by two Cl atoms at 2.2437(9) Å and two O1 atoms at 1.980(2) Å, which correspond to two sulfate anions. As expected, the S–O1 distance to the bridging oxygen atom is longer (1.501(2) Å) than the terminal S–O2 (1.4718(17) Å) and S–O3 (1.465(2) Å) distances. The latter are closer to the mean value for sulfates (1.473 Å; Hawthorne *et al.*, 2000).

Overall, the structure of  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  can be regarded as comprised of molecular  $[\text{ZnCl}_2(\text{SO}_4)_2]^{4-}$  anions (Fig. 22a), aligned in the  $ab$  plane (Fig. 22b). The remaining space is filled by the “net” of three symmetry-independent sodium sites (Fig. 22c). The latter is comprised of layers (parallel to  $ab$ ) formed by Na1 and Na2, which alternate with Na3 along  $c$ . The Na1 and Na3 are coordinated by four oxygen ( $d(\text{Na}-\text{O}) = 2.3393(16) - 2.4828(19) \text{ \AA}$ ) and two chlorine atoms ( $d(\text{Na}-\text{Cl}) 2.7185(3) \text{ и } 3.3261(9) \text{ \AA}$  for Na1 and Na3, respectively) to center *trans*- $\text{NaO}_4\text{Cl}_2$  octahedra. The Na2 is octahedrally coordinated by oxygen atoms only at  $\langle \text{Na2}-\text{O} \rangle = 2.466 \text{ \AA}$ .

Formation of  $\text{ZnO}_2\text{X}_2$  oxyhalide tetrahedra is less common, yet observed in a series of natural and synthetic zinc selenite and tellurite halides (Semenova *et al.*, 1992; Johnson, Törnroos 2003a,b, 2007; Zhang, Johnson, 2008). Note that in all these cases, except  $\text{CuZn}(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  (Johnson and Törnroos, 2003b), zinc is present in several different oxyhalide coordinations, not only as  $\text{ZnO}_2\text{X}_2$  tetrahedra. Also, attempts to prepare crystals of  $\text{CuZn}(\text{TeO}_3)\text{Br}_2$  were not successful (Johnson, Törnroos, 2003b), similar to our unsuccessful attempts to prepare  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Br}_2$ .



**Fig. 22.** The 0D  $[\text{ZnCl}_2(\text{SO}_4)_2]^{4-}$  anions in the structure of  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  (a) and their alignment along  $ab$  (b); the cationic sublattice (c) and overall structure of  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  (d); a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; all interatomic distances are given in  $\text{Å}$

The hitherto only anhydrous alkali zinc sulfate halide beyond the belousovite family,  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$ , exhibits totally different composition and unrelated structure. In this case, it was not possible to substitute  $\text{Na}^+$  or  $\text{Cl}^-$  by their analogues. It would be interesting to see, given the abundance of sodium in the fumarolic exhalations, if a mineral analog of this compound could once be discovered.

### 3.3. Saranchinaite morphotropic series $A^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $A^+ = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) — crystal chemical study of new representatives

Minerals and synthetic compounds with framework structural architecture and the general formula  $A^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , as in the case of described above synthetic analogs of belousovite, represent a perfect example of the morphotropic series. However, in this case several morphotropic transitions occur. Substitution of alkali cations, located in  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  framework cavities, results in compounds of different structural types with the common stoichiometry mentioned above. To date, 5 structural types have been found in these systems. As was described in the introduction of this chapter, the  $A^+_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  stoichiometry was first described for saranchinaite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a), a sulfate mineral discovered in the fumarolic assemblages of the Naboko scoria cone, and its synthetic analog (Kovrugin *et al.*, 2019). Saranchinaite has a framework crystal structure with a unique topology (hereafter we will denote it as  $\alpha$ -type), which is currently unknown in other anhydrous sulfates of copper and alkali metals. Note that saranchinaite contains only a minor admixture of potassium at one symmetrically independent position (Siidra *et al.*, 2018a). The compound  $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ , described further in this work, is characterised by significant potassium content and crystallises in a different structural type ( $\beta$ -type). Compounds  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ , also first described here, as well as their previously known potassium analog  $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020) form a family of  $\gamma$ -type structures. The new compound  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (both positions of alkali metals are occupied by rubidium atoms) belongs to the  $\delta$  structural type. The morphotropic series of saranchinaite-type structures is completed by the  $\varepsilon$ -type compound  $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$ , a fully cesium analog, described by Siidra *et al.* (2022). A brief summary of the crystallographic data for all compounds listed above is given in Table 12.

**Table 12.** Crystallographic data of minerals and synthetic compounds of saranchinaite morphotropic series

Str. type Sp. gr.	Mineral/Synt. compound	$a$ (Å)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $R_1$	Reference
$\alpha$ -type $P2_1$	Saranchinaite $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	9.0109(5)	15.6355(8) 107.079(2)	10.1507(5)	1367.06(12) 0.030	Siidra <i>et al.</i> , 2018a
	$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$	8.9711(3)	15.5482(5) 107.155(1)	10.1421(3)	1351.73(7) 0.020	Kovrugin <i>et al.</i> , 2019

$\beta$ -type $P2_1/c$	$K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$	12.5085(9)	9.3166(7) 107.775(2)	12.7894(10)	1419.28(19) 0.030	This work
$\gamma$ -type $C2/c$	$KNa[Cu(SO_4)_2]$	15.9721(10)	9.4576(6) 93.6350(10)	9.0679(6)	1367.02(15) 0.029	This work
	$K_2[Cu_2(SO_4)_2]$	16.0433(11)	9.7819(7) 93.2680(10)	9.2341(7)	1446.79(18) 0.017	Zhou <i>et al.</i> , 2020
	$RbNa[Cu(SO_4)_2]$	16.034(3)	9.560(2) 92.792(6)	9.170(2)	1403.9(5) 0.030	This work
	$RbK[Cu(SO_4)_2]$	16.1865(14)	10.0026(9) 92.149(2)	9.3923(8)	1519.6(2) 0.025	This work
$\delta$ -type $Pna2_1$	$Rb_2[Cu(SO_4)_2]$	9.2521(4)	10.9671(5)	8.9612(4)	909.28(7) 0.019	This work
$\epsilon$ -type $P2_1/n$	$Cs_2[Cu(SO_4)_2]$	9.685(3)	7.920(3) 91.416(8)	12.141(4)	931.0(5) 0.044	Siidra <i>et al.</i> , 2022

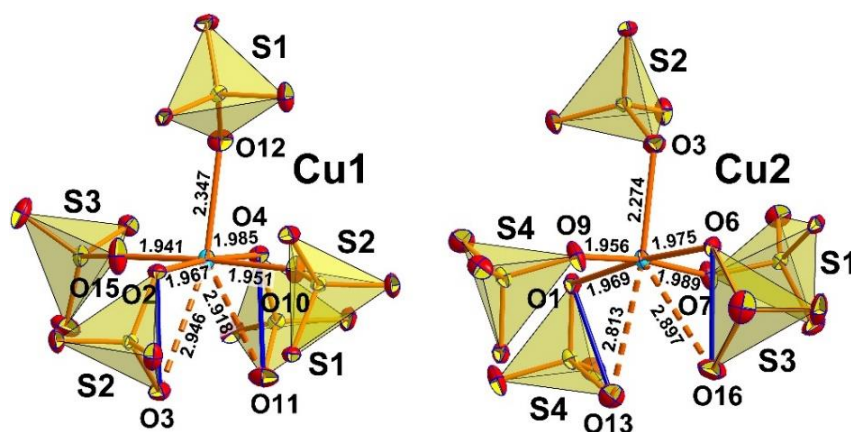
As can be seen from Table 12, the fully sodium compounds belong to only one structural type. Attempts to obtain sodium analogs with structures belonging to the other structural types were unsuccessful. At the same time, for example, the euchlorine structure, which has been described in section 2.1, seems to be more flexible for the incorporation of sodium. However, the structural type of euchlorine  $A^+_2Cu_3(SO_4)_3O$  ( $A^+_2 = Na_2, NaK$  and  $K_2$ ) presented both in minerals (Starova *et al.*, 1991; Siidra *et al.*, 2017, 2019c) and in its synthetic analogs (Nekrasova *et al.*, 2020) has a layered nature. Thus, it can be assumed that the dimensionality of the copper-sulfate complexes may be a key factor for the incorporation of  $Na^+$  (while preserving the structural type). Compounds with a framework structure, such as saranchinaite  $Na_2Cu(SO_4)_2$  (Siidra *et al.* 2018a), can exhibit different structural architectures depending on the size of the alkali metal, whereas euchlorine, is much more easily incorporated by alkali metal atoms with significantly different ionic radii.

Here you will find the results of crystal chemical investigation of the new representatives of the anhydrous sulfates with framework structures (Borisov *et al.*, 2021; Siidra *et al.*, 2021b; Siidra *et al.*, 2021c). Synthesis techniques as well as details of the single-crystal analysis of all compounds are given in Appendix 3.

### 3.3.1. Crystal structure of $K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$ ( $\beta$ -type)

The crystal structure of a new framework sulfate with mixed-population sites of alkali metals  $K(Na,K)Na_2[Cu_2(SO_4)_4]$  (Siidra *et al.*, 2021b) is monoclinic,  $P2_1/c$ , with unit-cell parameters:  $a = 12.5085(9)$ ,  $b = 9.3166(7)$ ,  $c = 12.7894(10)$  Å,  $\beta = 107.775(2)^\circ$ ,  $V = 1419.28(19)$  Å<sup>3</sup>. The structure contains two symmetry-independent Cu sites with similar coordination environments (Fig. 23).

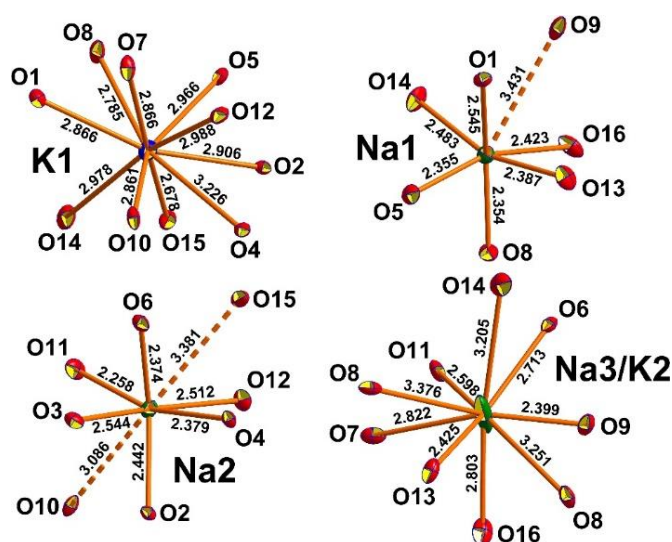
Cu1 and Cu2 atoms form four very strong Cu–O<sub>eq</sub> bonds  $\leq 2 \text{ \AA}$  each resulting in CuO<sub>4</sub> squares which are complemented by a fifth, longer Cu–O<sub>ap</sub> bond of 2.28–2.35  $\text{\AA}$ , thus forming CuO<sub>5</sub> distorted tetragonal pyramids. There are two essentially longer Cu–O<sub>add</sub> bonds which contribute weakly to the bond-valence sums. The overall coordination polyhedra of Cu<sup>2+</sup> can thus be considered as “octahedra with one split vertex”. A similar coordination was observed also in mostly mineral crystal structures of Na<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (saranchinaite: Siidra *et al.*, 2018; Kovrugin *et al.*, 2019), Na<sub>10</sub>CaCu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> (petrovite: Filatov *et al.*, 2020). (4+1+(2)) coordination of Cu<sup>2+</sup> seems to be abundant among copper-alkali sulfates but exceptionally rare for other copper oxides and oxysalts. The four S<sup>6+</sup> sites in the asymmetric unit form regular SO<sub>4</sub> tetrahedra. The average bond lengths span the narrow range 1.472–1.476  $\text{\AA}$  and are in excellent agreement with  $\langle \text{S-O} \rangle$  distance of 1.473  $\text{\AA}$  reported for sulfate minerals by Hawthorne *et al.* (2000).



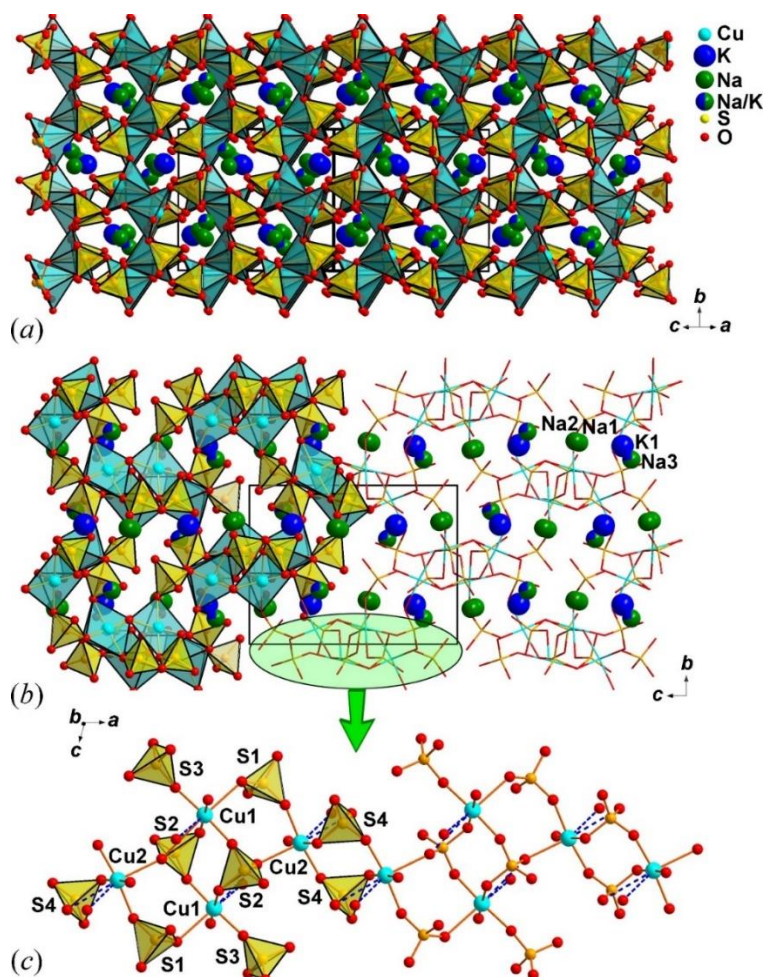
**Fig. 23.** Coordination of Cu<sup>2+</sup> cations in the crystal structure of K(Na,K)Na<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; Cu–O<sub>add</sub> distances exceeding 2.55  $\text{\AA}$  are shown by dashed lines; common O–O edges shared between SO<sub>4</sub> tetrahedra and CuO<sub>7</sub> polyhedra are highlighted in blue

There are four symmetrically independent alkali metal (K, Na) sites (Fig. 24) in the structure of K(Na,K)Na<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]. During the process of crystal structure refinement, it was found that Na3 site has a mixed occupancy by Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> in a ratio 0.718(11):0.282(11). For K1 and Na3 sites, all of the A–O bonds  $\leq 3.55 \text{ \AA}$  were taken into account and only bonds  $\leq 3.05 \text{ \AA}$  were taken into consideration for Na2 and Na3. Ten O atoms coordinate the K1 atom, and nine oxygens are bonded to Na3. Coordination environments of K1 are typical for K<sup>+</sup> cations (Waroquiers *et al.*, 2017), whereas coordination of Na3 can be described as intermediate due to the mixed occupancy by Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>. Coordination environments for Na1 and Na2 sites are typical for Na<sup>+</sup> cation and can be described as strongly distorted octahedral. The Bond Valence Sums (BVS) for all sites were calculated using parameters from Gagné, Hawthorne (2015). BVS for K1 is slightly above the nominal 1 *v.u.* (valence units), which may indicate strong chemical bonding and thus localization.

The Cu<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> form a highly porous open framework containing cavities of different size (Fig. 25a,b). The CuO<sub>7</sub> and SO<sub>4</sub> polyhedra share common vertices and edges to form



**Fig. 24.** Coordination of alkali sites cations in the crystal structure of  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; Na—O distances exceeding 3.05 Å are shown by dashed lines



**Fig. 25.** General projection of the crystal structure of  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  (a); the  $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$  framework can be decomposed into ribbons [circled in green ellipse in (b)] formed by the corner and edge-sharing  $\text{CuO}_7$  and  $\text{SO}_4$  polyhedra (c); long Cu— $\text{O}_{\text{odd}}$  bonds are highlighted as blue dashed lines; the ribbons link to each other via common oxygen atoms forming the host part of the structure; four guest alkali sites (b) are occupied by solely  $\text{K}^+$ , a mixture of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  or solely  $\text{Na}^+$

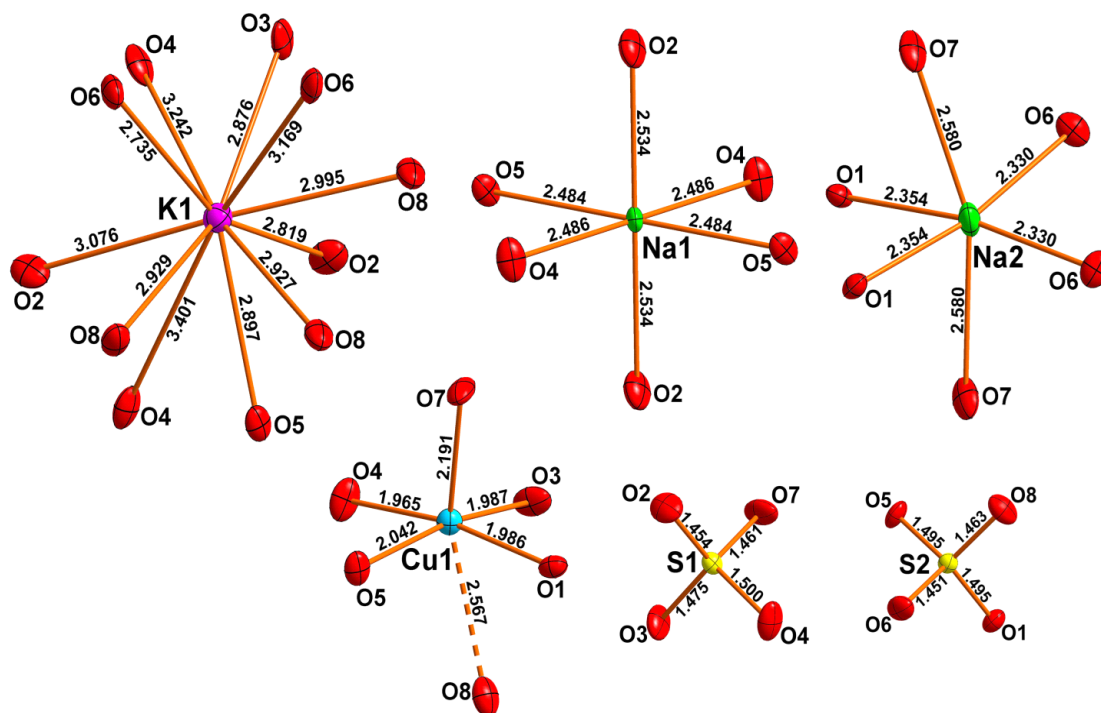
$[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$  wide ribbons represented in Fig. 25c. They link to each other via common oxygen atoms forming the “host” part of the structure. Four “guest” alkali sites are occupied by solely  $\text{K}^+$ , mixture of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ , and solely  $\text{Na}^+$ , which agrees well with the size of the cavities. Such full and/or partial “guest” ordering is observed among other complex framework structures, e.g. clathrates (Schäfer, Bobev, 2013). Note the complete ordering between  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  over two cationic sites in the structure of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  mentioned above and synthetic analog of euchlorine  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  (Nekrasova *et al.*, 2020).

### 3.3.2. Crystal structures of $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\gamma$ -type)

#### $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$

The first compound of structural type “ $\gamma$ ” with saranchinaite stoichiometry discovered within this work was anhydrous sulfate  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  (Borisov *et al.*, 2021). This compound is monoclinic,  $C2/c$ , with the unit-cell parameters:  $a = 15.9721(10)$ ,  $b = 9.4576(6)$ ,  $c = 9.0679(6)$  Å,  $\beta = 93.6350(10)^\circ$ ,  $V = 1367.02(15)$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  contains one symmetrically independent Cu site, two S sites, one K and two Na sites (Fig. 26). Cu, S, and K are in general positions, Na1 and Na2 in special positions (Wyckoff letters and site symmetries  $4c \bar{1}$  and  $4e 2$ , respectively).

The S atoms form approximately regular  $\text{SO}_4$  tetrahedra, both with respect to the S–O bond length and to the O–S–O angles. The tetrahedra can be considered as essentially rigid bodies.



**Fig. 26.** Coordination of cations in the crystal structure of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ; legend:  $\text{K}^+$  = pink;  $\text{Na}^+$  = green;  $\text{Cu}^{2+}$  = cyan;  $\text{S}^{6+}$  = yellow;  $\text{O}^{2-}$  = red; all interatomic distances are given in Å; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level



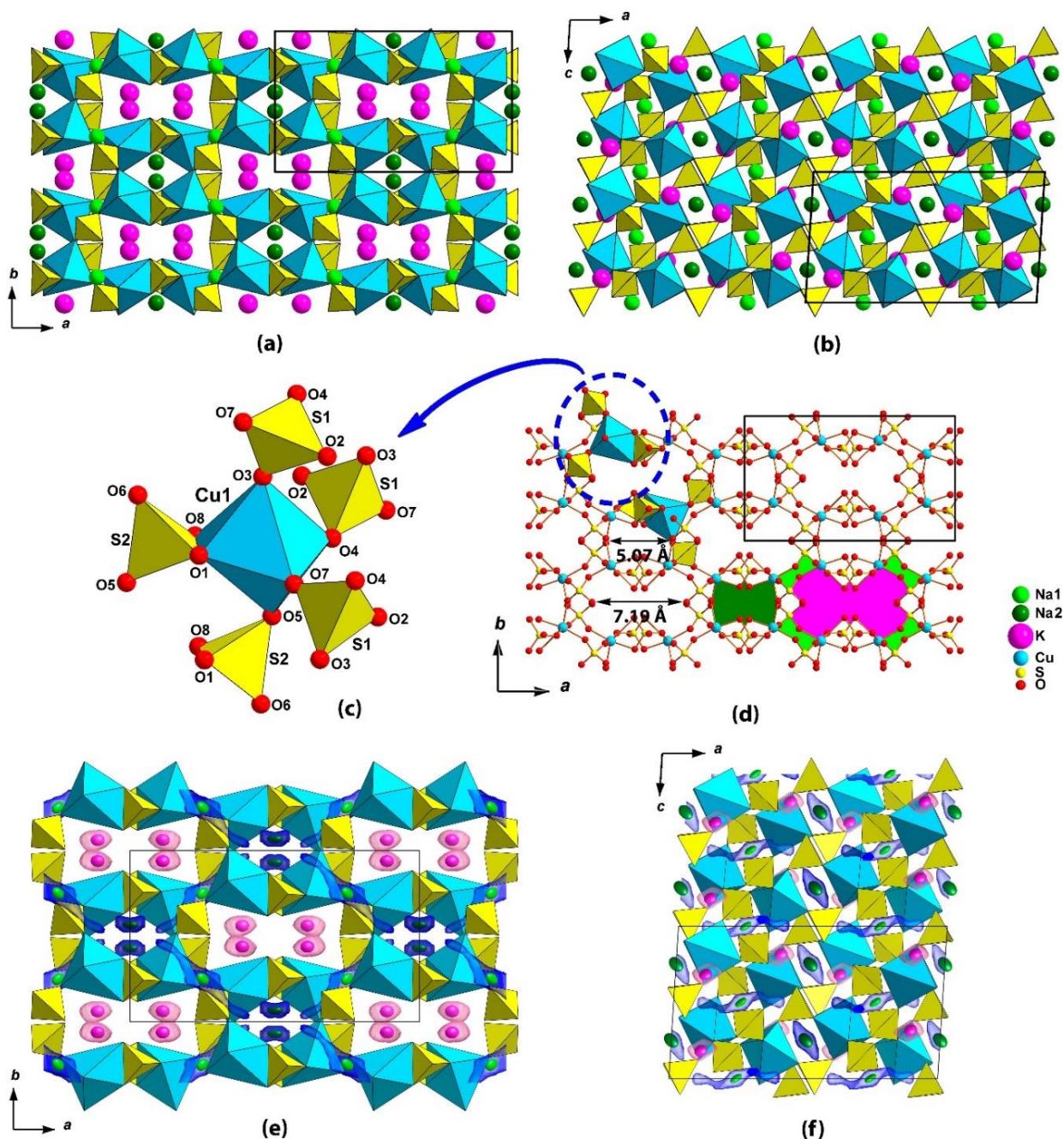
Four Cu–O bonds with distances around 2 Å form a nearly square planar configuration, the bond with a fifth O atom (O7) is longer (about 2.2 Å) and its bond is oriented approximately perpendicular to the square plane. The latter atom can thus be considered to be apical. In first approximation the Cu coordination can thus be considered to be of the (4+1) type. However, there is an additional close O8 atom on the opposite side of the plane. It has a significantly longer distance from Cu than the opposite O7, but still contributes weakly to the BVS (Fig. 26). Furthermore, the Cu1–O8 bond is strongly bent away from the 180 degrees which would be expected for an ideal (4+1+1) octahedron. The bending is towards the O1 atom such that the angle O8–Cu1–O1 reduces from ideally 90 to 61.46(9) degrees. Note that O1 and O8 belong to the same SO<sub>4</sub> tetrahedron where they form an edge.

The crystal structure refinement yielded the important, yet not unexpected, result that K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> cations are completely segregated and do not substitute for each other. The potassium atom forms a KO<sub>11</sub> polyhedron with an average K–O distance of 3.01 Å, and both Na atoms have octahedral coordination environments with different degree of distortion. The average Na–O distances are 2.501 Å and 2.421 Å for Na1 and Na2, respectively. The BVS for K1, Na1, and Na2 are respectively 1.09, 0.88, and 1.10 *v.u.* The value of 0.88 indicates that Na1 is under-bonded lending itself to a speculation that this might be related with a possible delocalization of Na1 and perhaps participation in ion migration processes (see below).

Each SO<sub>4</sub> tetrahedron shares one of its O atoms (O2 or O6, respectively) exclusively with K and Na, the remaining three are connected with Cu. The Cu polyhedron shares corners with five SO<sub>4</sub> tetrahedra (two centered by S2 and three by S1) corresponding to the (4+1) configuration mentioned above. As mentioned before, O8 with its long distance and O1 in the equatorial plane belong to the same tetrahedron around S2, together they form one of its edges. Therefore, this situation can be regarded as edge-sharing between the SO<sub>4</sub> tetrahedron and the CuO<sub>6</sub> octahedron. As a consequence, this configuration is of course not the usual (4+1+1) type, but could be symbolized as ((4+1)+1).

Edge-sharing of CuO<sub>6</sub> polyhedra with SO<sub>4</sub> tetrahedra is all but common (Hawthorne *et al.*, 2000), probably because of unfavourable repulsive interactions between the cations. For KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> the Cu1–S2 distance along the S2–O8–Cu1 connection is only 2.81 Å, compared to the considerably longer distances along connections via corner-sharing O atoms, e.g. around 3.2 Å for S1–O–Cu. Edge-sharing between CuO<sub>6</sub> octahedra and SO<sub>4</sub> tetrahedra has also been reported for the crystal structure of chlorothionite, CuK<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Giacovazzo *et al.*, 1976) with an even shorter Cu–S distance of 2.59 Å. Overall, this type of connection between Cu<sup>2+</sup> octahedra and (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> is extremely rare in minerals and oxysalts of divalent copper (Hawthorne *et al.*, 2000).

Together with  $\text{SO}_4$  tetrahedra the  $\text{CuO}_6$  polyhedra form the porous  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  framework shown in projection in Fig. 27a,b. It contains two types of channels running along the  $c$  axis (Fig. 27a,d). The larger elliptical channels are occupied by  $\text{K}^+$ , whereas the smaller ones are filled by  $\text{Na}^+$  represented by Na2 sites.  $\text{Na}^+$  cations in the Na1 sites reside at inversion centers in smaller cavities shown in Fig. 27d.



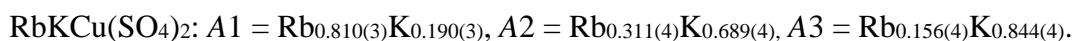
**Fig. 27.** General projections of the crystal structure of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  along the  $c$  ( $a$ ) and  $b$  ( $b$ ) axes; the  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  framework is formed by corner- and edge-sharing of  $\text{CuO}_6$  octahedra with  $\text{SO}_4$  tetrahedra ( $c$ ); larger channels (pink) are occupied by  $\text{K}$  atoms, whereas the smaller (green) ones by  $\text{Na}$  atoms in the  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  framework ( $d$ ); the non-interconnected BVEL (blue color for  $\text{Na}^+$  and pink for  $\text{K}^+$ ) is plotted at 1.6 eV along the  $c$  ( $e$ ) and  $b$  ( $f$ ) axes; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 90 % probability level

*RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*

These compounds (Siidra *et al.*, 2021c) are isostructural to the KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> described above and have unit-cell parameters:  $a = 16.034(3)$ ,  $b = 9.560(2)$ ,  $c = 9.170(2)$  Å,  $\beta = 92.792(6)^\circ$ ,  $V = 1403.9(5)$  Å<sup>3</sup> for RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and  $a = 16.1865(14)$ ,  $b = 10.0026(9)$ ,  $c = 9.3923(8)$  Å,  $\beta = 92.149(2)^\circ$ ,  $V = 1519.6(2)$  Å<sup>3</sup> for RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The lattice parameters show a strong unit-cell dilatation by 7.62 % together with the replacement of Na for K. Both structures contain each one symmetrically independent Cu site, two S sites and three A (A = Rb, K, Na) sites labelled A1 to A3 below (Fig. 28).

The Cu<sup>2+</sup> cation is coordinated by the four Cu–O<sub>eq</sub> short bonds with distances around 2 Å and forming a nearly square planar coordination. The lengths of the fifth (longer) Cu–O<sub>ap</sub> differ essentially: 2.236(2) Å in RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> against 2.547(3) Å in RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The effect of the alkali cation size on the Cu<sup>2+</sup> coordination has been observed before in layered copper hydrogen selenite halides (Charkin *et al.*, 2019). The CuO<sub>5</sub> tetragonal pyramids are complemented by the sixth long and relatively weak bond of 2.604(2) Å and 2.713(3) Å for RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, respectively. Thus, the coordination polyhedron of Cu<sup>2+</sup> cation can be also described as (4+1+1).

In contrast to KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, the cation ordering in the rubidium analog is less perfect. Only A1 site in the sodium compound is occupied exclusively by Rb<sup>+</sup> while the other alkali sites demonstrate mixed occupancies:

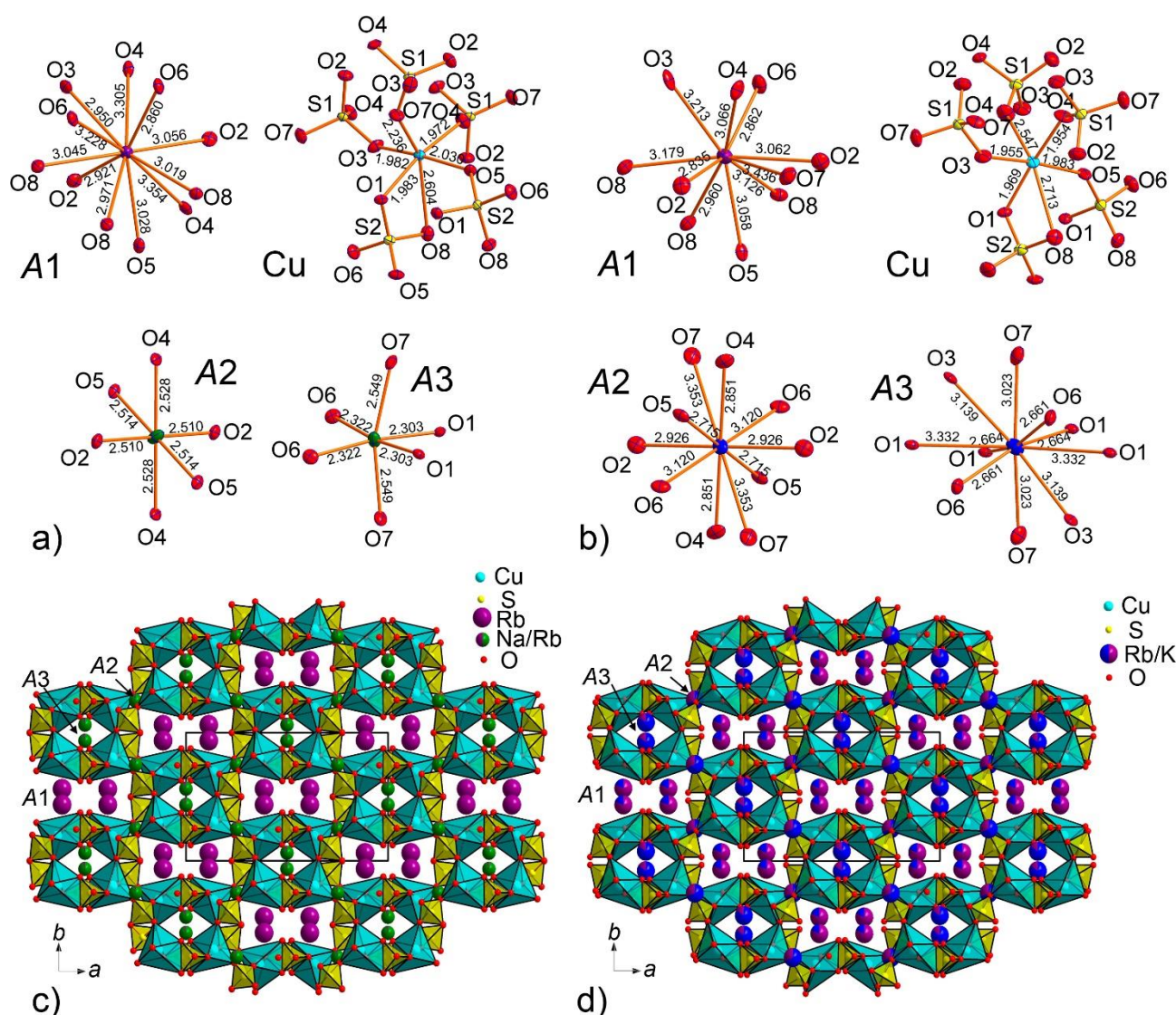


The A2 and A3 sites in RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> contain only minor amount of Rb<sup>+</sup> admixture. The coordination environments for these sites are typical for Na<sup>+</sup> cations (distorted octahedra, Fig. 28), while CN = 11 of A1 site is typical for Rb<sup>+</sup>. In RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, the A2 and A3 sites correspond to coordination numbers (CN=10 for both sites) in accordance with larger radius of K<sup>+</sup>. In this case, cation disorder is more pronounced which agrees with the smaller relative differences in cation size.

The S atoms center approximately regular SO<sub>4</sub> tetrahedra. Akin to Rb<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, the sulfate moieties share one of the edges with CuO<sub>6</sub> octahedra (Cu–S2 = 2.8315(8) Å and 2.8756(11) Å for RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, respectively), despite unfavourable repulsive interactions between the Cu<sup>2+</sup> and S<sup>6+</sup> (Fig. 28).

RbNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and RbKCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> are formally isostructural to the recently reported KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Zhou *et al.*, 2020), though some differences in the cation coordinations are clearly visible. The SO<sub>4</sub> tetrahedra and the CuO<sub>6</sub> polyhedra form the porous [Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> framework with two types of channels parallel to the *c* axis. The larger (elliptical)

channels are occupied preferably by larger  $\text{Rb}^+$  (A1 sites), whereas the smaller ones are filled mostly by  $\text{Na}^+$  (in  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ) or  $\text{K}^+$  (in  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$ ). Note the complete size-derived ordering of alkali cations in  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ , which is somewhat smeared in its Rb-based analogs.



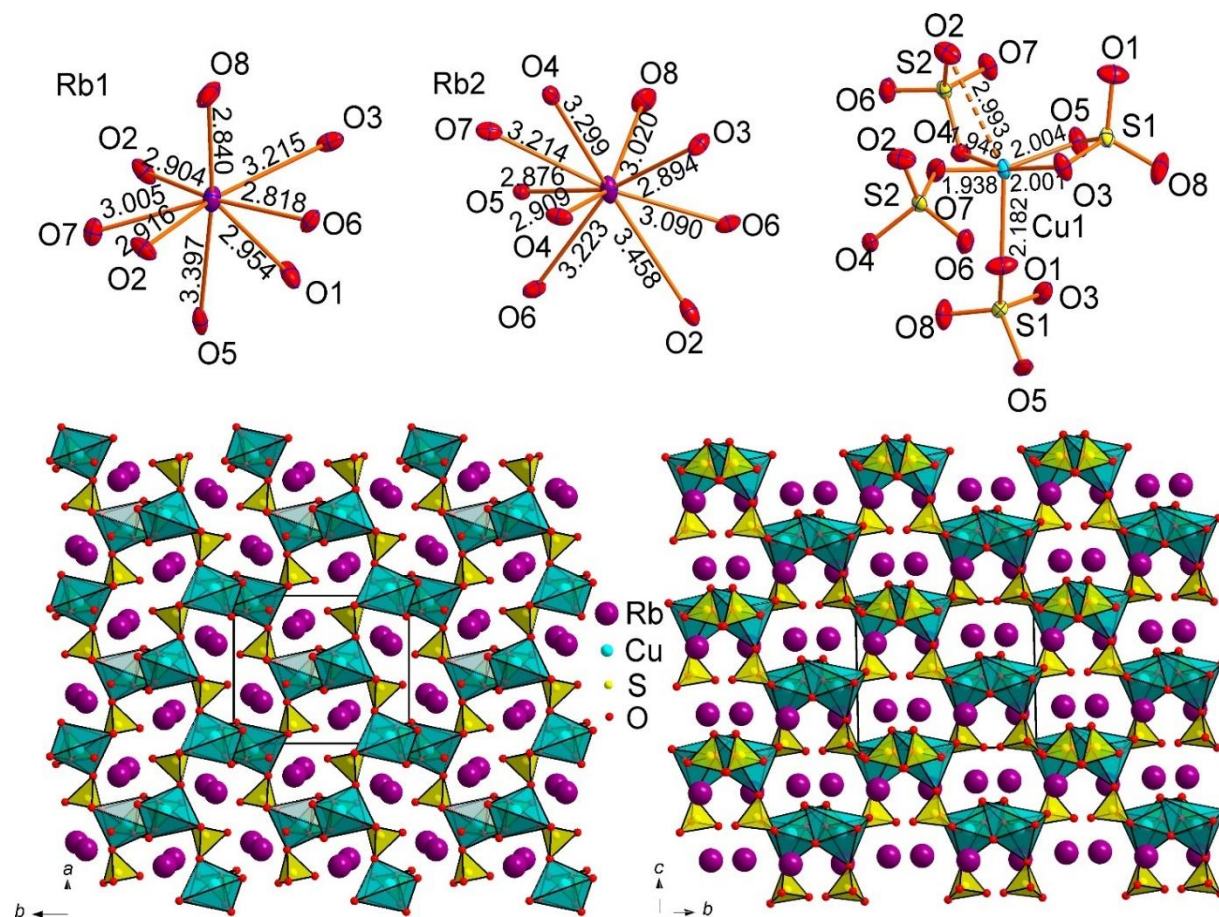
**Fig. 28.** Coordination environments of  $A^+$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}$  and  $\text{Na}$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{S}^{6+}$  cations in the crystal structures of  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  (a) and  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  (b); general projections of the crystal structure of  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$  (c) and  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  (d) along the  $c$  axis

### 3.3.3. Crystal structure of $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ( $\delta$ -type)

Anhydrous sulfate  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2021c), classified as type  $\delta$ , has a crystal structure different from the mixed Rb-Na and Rb-K compounds described above. Statistics of diffraction intensities and systematic extinctions were consistent with the space group  $Pna2_1$ . The  $|E^2-1|$  parameter was equal to 0.668, which clearly indicated high probability of a non-centrosymmetry (NCS) (Marsh, 1995) confirmed by subsequent structure solution and refinement.

The structure contains respectively one symmetrically independent  $\text{Cu}^{2+}$ , two  $\text{Rb}^+$  and two  $\text{S}^{6+}$  cations. All Cu–O bonds  $\leq 3.05$  Å and Rb–O bonds  $\leq 3.55$  Å were taken into consideration.

Cu1 atom forms four very strong Cu–O<sub>eq</sub> bonds ( $\leq 2 \text{ \AA}$ ) resulting in CuO<sub>4</sub> square which is complemented by a fifth, longer Cu–O<sub>ap</sub> bond of 2.182  $\text{\AA}$ , to form CuO<sub>5</sub> distorted tetragonal pyramid (Fig. 29). The copper atom forms one additional long bond of 2.994(4)  $\text{\AA}$  resulting in (4+1+1) CuO<sub>6</sub> octahedron strongly distorted by the Jahn-Teller effect. Such “Jahn-Teller” type of coordination geometry of Cu<sup>2+</sup> cations is rather common in minerals and inorganic materials.



**Fig. 29.** Coordination environments of Rb<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and S<sup>6+</sup> cations (top) in the crystal structure of Rb<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; general projections of the crystal structure of Rb<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> along the *c* and *a* axis, respectively (bottom).

Both Rb cations center irregular polyhedra of oxygen atoms (8 vertices for Rb1 atom and 9 for Rb2). Each of two S sites centers the respective tetrahedra. The average S–O bond-lengths, 1.47  $\text{\AA}$ , are consistent with the value of 1.475  $\text{\AA}$  given for sulfate minerals in general (Hawthorne *et al.*, 2000).

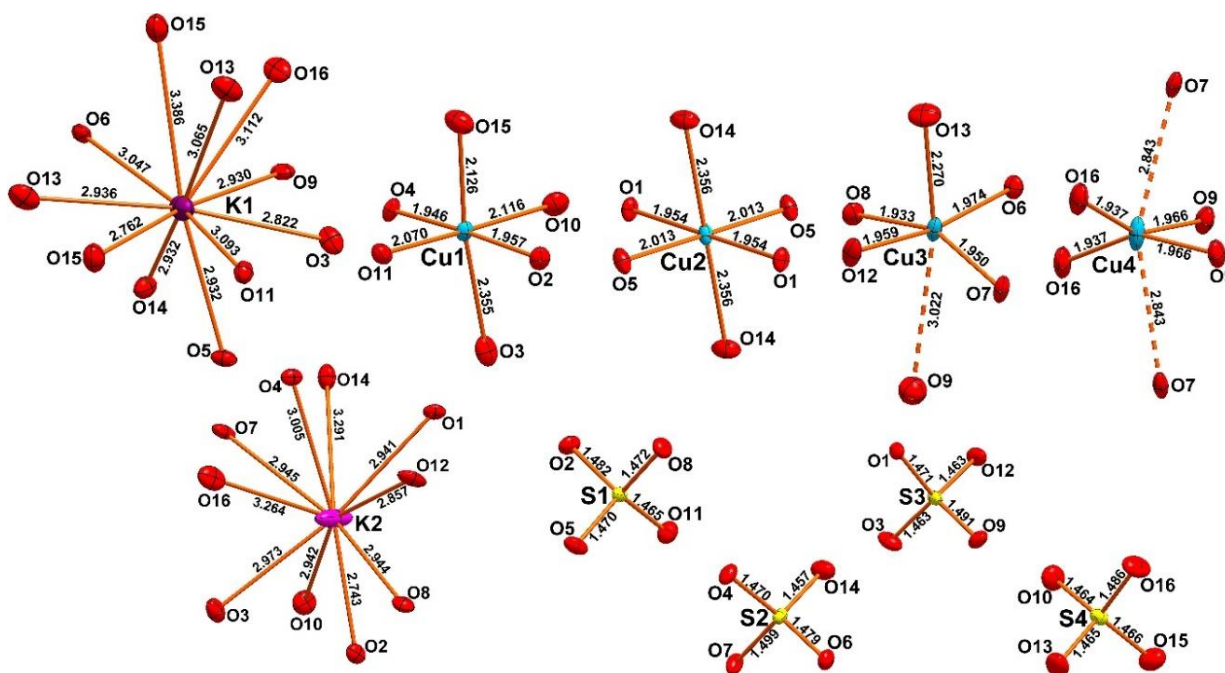
The CuO<sub>6</sub> polyhedra share O3–O5 and O4–O5 oxygen edges and O1, O7 vertices with SO<sub>4</sub> tetrahedra forming clusters depicted in Fig. 29. These are linked into an open framework with three-dimensional system of channels occupied by the Rb<sup>+</sup> cations. The structural topology of the [Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> framework in Rb<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is unique and has not been observed before. The projection in the *bc* plane well evidences the “up” only orientation of all the sulfate groups, along the polar 2<sub>1</sub> *c*-axis, comforting the NCS character of this material.

### 3.4. Crystal structures of new compounds — stoichiometric analogs of itelmenite $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$

The study of synthetic analogs of the sulfate minerals described in this chapter also resulted in two new compounds that are stoichiometric analogs of the fumarolic sulfate mineral itelmenite  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018) —  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  and  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ . Both compounds belong to new structural types, and have framework structural architectures. Their review will be a continuation of the description of new anhydrous framework sulfates.

#### 3.4.1. Crystal structure of $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$

Anhydrous potassium-copper sulfate  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  (Borisov *et al.*, 2021) is monoclinic,  $C2/c$ , with unit-cell parameters:  $a = 13.6088(5)$ ,  $b = 11.9627(5)$ ,  $c = 17.0791(7)$  Å,  $\beta = 112.450(1)^\circ$ ,  $V = 2569.72(18)$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  contains four symmetrically independent Cu sites with different coordination environments (Fig. 30).



**Fig. 30.** Coordination of cations in the crystal structure of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ ; legend:  $\text{K}^+$  = pink;  $\text{Cu}^{2+}$  = cyan;  $\text{S}^{6+}$  = yellow;  $\text{O}^{2-}$  = red; a.d.p. ellipsoids are drawn at the 50 % probability level; all interatomic distances are given in Å

$\text{Cu}_2$  and  $\text{Cu}_4$  are in special positions (Wyckoff letters and site symmetry  $4a \bar{1}$  and  $4e 2$ , respectively) and impose their symmetry on the respective coordination polyhedra.  $\text{Cu}_1$  and  $\text{Cu}_2$  are coordinated by six oxygen atoms forming  $\text{CuO}_6$  octahedra, which are differently distorted due to the Jahn-Teller effect and by symmetry. Six-fold coordination is common for oxysalts of divalent copper in general, and among  $\text{Cu}^{2+}$  sulfates in particular (Burns, Hawthorne, 1995). The  $\langle \text{Cu}-\text{O} \rangle$  distances are 2.095 Å and 2.108 Å for  $\text{Cu}_1$  and  $\text{Cu}_2$ , respectively. The  $\Delta_{\text{Oct}} \times 10^3$  octahedral

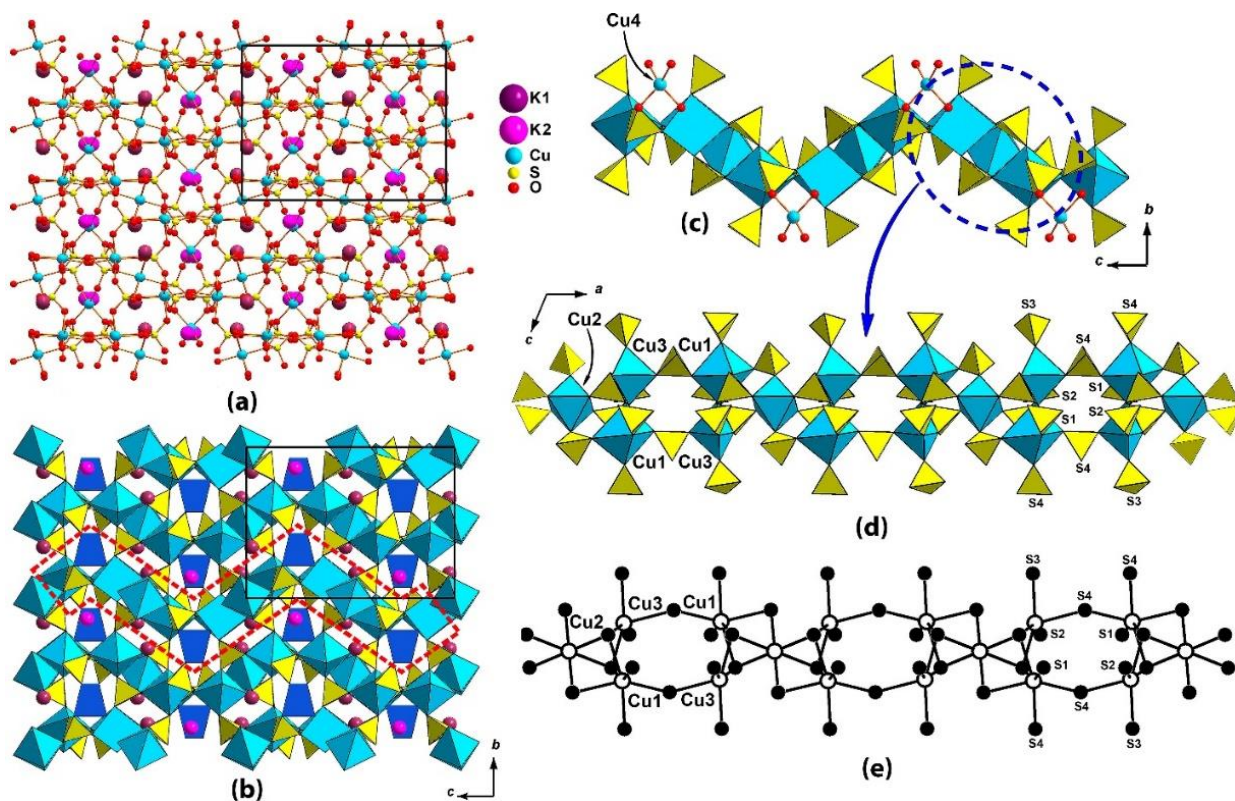
distortion values (Brown, Shannon, 1973; Wildner, 1992) are 4.21 and 7.07 for the  $\text{Cu1O}_6$  and  $\text{Cu2O}_6$ , respectively. These values reflect the fact that the coordination polyhedron around Cu2 is more distorted than that around Cu1, despite its higher local symmetry. The  $\text{Cu1O}_6$  polyhedron may be regarded as intermediate between a perfect (4+2) coordination where the distances to the apical O atoms are nearly equal, and a (4+1+1) coordination where they are markedly different. The difference between the two elongated Cu1–O bonds amounts to about 10% and thus are close to 12.5% suggested earlier as a borderline between (4+2) and (4+1+1) coordinations (Burns, Hawthorne, 1995). Note that the shorter of the elongated bond (Cu1–O15, 2.126 (2) Å) is not much different from the average Cu1–O<sub>eq</sub> (2.022 Å) (O<sub>eq</sub> = O atoms in the equatorial "plane").

The  $\text{Cu2O}_6$  polyhedron is a (4+2) distorted, centrosymmetric, elongated octahedron. The Cu3 atom is coordinated by five oxygens, four of which are in the equatorial plane, and one (O13) occupies the apical vertex, thus in good approximation it forms a distorted (4+1)  $\text{CuO}_5$  square pyramid with average  $\langle\text{Cu3–O}\rangle$  distance 2.017 Å. An additional sixth O atom (O9) opposite to O13 completes a *quasi*-(4+1+1) octahedral geometry, however its distance of 3.022(2) Å from Cu3 can only be qualified as a very weak bond. This bond is 33% longer than the opposite elongated bond to O13 (2.270(2) Å). In a first approximation, Cu4 has square planar coordination with four equatorial oxygen atoms (Fig. 30). The square is complemented by two additional long Cu–O bonds of 2.843(2) Å to the apical oxygens thus resulting in a strongly distorted  $\text{CuO}_{4+2}$  octahedron. This polyhedron has point symmetry 2, and the equatorial "plane" is better characterized as a flattened disphenoid.

The four  $\text{S}^{6+}$  sites in the asymmetric unit form fairly regular  $\text{SO}_4$  tetrahedra. The average bond lengths span the narrow range 1.470–1.476 Å and are in excellent agreement with average S–O distance of 1.473 Å reported for sulfate minerals by Hawthorne *et al.* (2000).

For the two symmetrically independent K sites all of the K–O bonds  $\leq 3.55$  Å were taken into account. Eleven O atoms coordinate the K1 atom, and ten oxygens are bonded to K2. Both coordination environments are common for  $\text{K}^+$  cations (Waroquiers *et al.*, 2017). The Bond Valence Sums (BVS) for both K sites are slightly above the nominal 1 *v.u.* (valence units) (1.08 and 1.01 *v.u.* for K1 and K2, respectively, which may indicate strong chemical bonding and thus localization.

In general, the crystal structure of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  is based on a  $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$  framework (Fig. 31a,b) with relatively simple bond topology. Each  $\text{CuO}_n$  ( $n = 4\text{--}6$ ) polyhedron shares all of its corners with  $\text{SO}_4$  tetrahedra. In turn, each  $\text{SO}_4$  tetrahedron shares three oxygens with Cu centered polyhedra and one with K. Nominally, the framework can be decomposed into zigzag layers as shown in Fig. 31b,c. In turn, the layers consist of porous bands (Fig. 31d,e) running along the *a* axis. The  $\text{K}^+$  cations reside in the pores of the  $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4]^{2-}$  framework.



**Fig. 31.** Balls-and-sticks (a) and polyhedral (b) representation of the crystal structure of  $K_2Cu_3(SO_4)_4$  along the  $a$  axis; legend:  $Cu_1O_6$ ,  $Cu_2O_6$ ,  $Cu_3O_5$  polyhedra = blue;  $Cu_4O_4$  squares = dark blue;  $SO_4$  tetrahedra = yellow; the  $[Cu_3(SO_4)_4]^{2-}$  framework can be split into zig-zag layers highlighted by the red dashed line (b,c); the layers consist of porous bands (polyhedral representation (d) and graph (e))

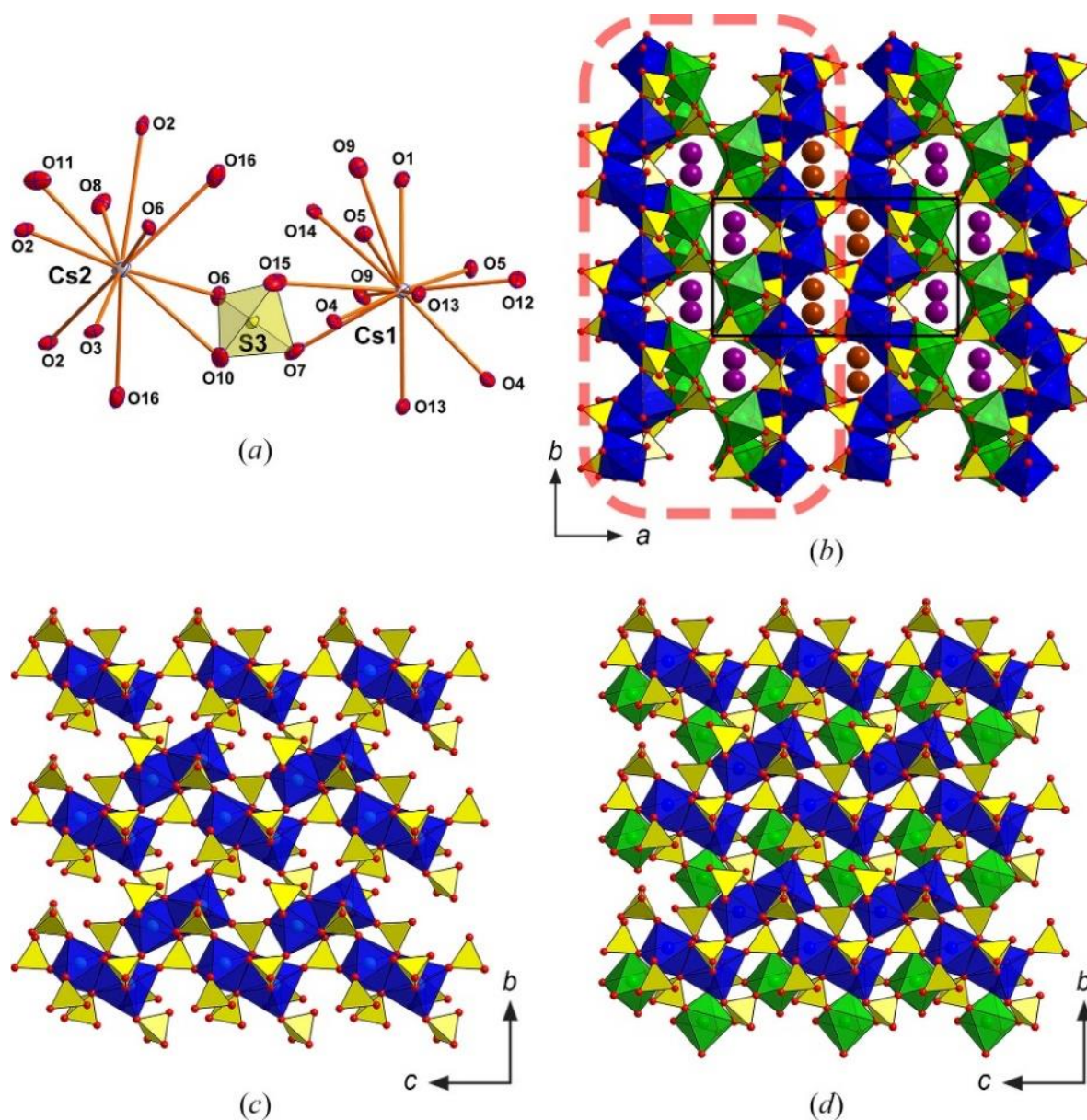
### 3.4.2. Crystal structure of $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$

The crystal structure of the  $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$  (by-product in belousovite-related systems with Cd (Borisov *et al.*, 2022b)) belongs to the monoclinic symmetry,  $P2_1/c$ , with unit-cell parameters:  $a = 16.9563(11)$ ,  $b = 9.3921(6)$ ,  $c = 9.3799(7)$  Å,  $\beta = 95.066(2)^\circ$ ,  $V = 1487.96(18)$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure of the  $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$  contains two Cs, three Cd, and four S sites (Fig. 32a). All  $Cd^{2+}$  cations are octahedrally coordinated by oxygen atoms which is quite common (Waroquiers *et al.*, 2017) with the mean bond distances of 2.320, 2.311, and 2.269 Å for Cd1, Cd2, and Cd3, respectively. The sulfate tetrahedra are characterized by the mean bond distances of 1.466–1.473 Å, что which again correlates well to the reference values (Hawthorne *et al.*, 2000). The Cs1 and Cs2 sites exhibit as high coordination numbers as 11 and 13, respectively; the corresponding polyhedra are linked by sulfate groups (Fig. 32a).

The new structure can be regarded as a framework comprised of  $[Cd_3(SO_4)_4]^{2-}$  blocks which can be deconvoluted into layers (Fig. 32b-d). The layers are comprised of  $Cd_2O_{10}$  dimers of edge-sharing  $Cd_1O_6$  and  $Cd_2O_6$  octahedra, tied additionally by the  $S_1O_4$  groups via O5 and O12. The  $Cd_3O_6$  octahedra are attached to these species via  $S_2O_4$  and  $S_3O_4$  tetrahedra adding up to the  $[Cd_3(SO_4)_4]^{2-}$  blocks and forming the porous framework filled by Cs1 and Cs2 alternating along



*a.* Thus, the crystal structure of the double sulfate  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ , belongs to a new structural type. It is interesting to note that despite the close ionic radii of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  (Shannon, 1976), this compound is not isostructural for  $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$  (Fang *et al.*, 2022).



**Fig. 32.** Coordination of Cs atoms in the crystal structure of  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  (a); general projection of the crystal structure of  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  (b); designations:  $\text{Cd1O}_6$ ,  $\text{Cd2O}_6$  = blue;  $\text{Cd3O}_6$  octahedra = green;  $\text{SO}_4$  = yellow; Cs1 atoms = brown balls; Cs2 atoms = violet balls; framework of the structure of  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  consists of blocks (highlighted by the red dashed line) which can be split into layers; the layers are formed by  $\text{Cd}_2\text{O}_{10}$  dimeric units sharing common corners with  $\text{SO}_4$  tetrahedra (c) and single  $\text{CdO}_6$  octahedra inserted in the voids (d)

## Chapter 4. Topological analysis and evaluation of ion migration potentialities in anhydrous framework copper sulfates

Attention to sulfate minerals and inorganic compounds from the position of materials science is due to a number of reasons. One of them is the search for new materials for possible use as cathodes in rechargeable metal-ion batteries (Goodenough, Park, 2013; Masquelier, Croguennec, 2013; Sun *et al.*, 2019). Currently, the most commonly used cathode polyanionic materials are phosphate based, but sulfates present a promising alternative given their superior electronegativity (Rousse, Tarascon, 2014; Barpanda, 2015; Lander *et al.*, 2018). With regard to the cations, lithium-ion-based batteries dominate the current energy-storage market, but sodium and potassium are believed to be potentially good substitutes for lithium because of their high chemical activity, their superior safety aspects and lower costs, while keeping the energy density on an acceptable level. Furthermore, because of the boost in demand for Li-ion batteries in the fields of, for example, electric vehicles, mobile communication devices and cordless tools, and not least because economic Li resources are limited in number and the deposits are concentrated in only a few countries, the Li supply is likely to become critical in the medium to long term. Unlike Li, K and Na resources are abundant and available throughout the world, which makes them uncritical and low-cost raw materials even in the long run. This is why Na- and K-ion batteries are considered to be prospective alternatives to the currently prevailing Li-ionbased technology (Hwang *et al.*, 2017; Hosaka *et al.*, 2020). Obviously, many scientific and technical problems have to be solved, e.g. in the fields of crystallography, crystal chemistry and materials sciences, before any widespread real-life applications can be taken into serious consideration.

To the best of our knowledge, copper-based compounds have only rarely been considered as materials for advanced battery electrodes owing to the low operating voltages of the  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  redox couple and also because of their instability upon electrochemical cycling. Nevertheless, Xu *et al.* (2014) demonstrated reversible electrochemical activity in layered copper oxide materials based on the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  redox couple with its high operating voltage of  $\sim 4$  V versus Na. Further studies demonstrated that certain complex Cu-based compounds with relatively stable structures might also be considered as potential electrode materials, at least in principle. Examples are the disordered wurtzite-type structures of  $\text{Li}_2\text{CuVO}_4$  (Ben Yahia *et al.*, 2016) and  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (Sun *et al.*, 2015), which are based on copper sulfate chains. Unfortunately, neither of them survives electrochemical delithiation because the  $\text{Li}^+$  cations are essential for their stability, which means that their removal during cycling results in deformation and subsequent collapse of the structure. This observation lends itself to a hypothesis that Cu-based 3D framework structures where cations,

such as  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ , are not an integral part of the framework but act as exchangeable guest species might provide good long-term structural stability upon electrochemical cycling.

Previous chapter described a number of new compounds, anhydrous sulfates of copper and alkali metals (including K and Na) which have a framework structural architecture. Using the large volume of data collected on these structures, as well as previously published data on other related compounds, the present work attempted to evaluate the migration properties of alkali cations by different methods in order to determine the most perspective compounds for electrochemical applications (Borisov *et al.*, 2021). This chapter presents the results of both the topological analysis of the crystal structures and the BVEL (bond-valence energy landscapes) and *procrystal* analysis. Two new compounds described in chapter 3 were used for the topological analysis: the stoichiometric analogs of saranchinaite ( $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ) and itelmenite ( $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ ), as representatives of different structural types.

#### 4.1. Topological analysis of anhydrous framework copper sulfates

In the following we present an analysis and comparison of all the topologies occurring in anhydrous framework copper sulfates known to date. This is deemed useful as such an approach might facilitate an evaluation of their potentialities as ion exchange materials. Only those synthetic compounds and natural minerals will be included which have 3D framework structures formed by corner and/or edge sharing of  $\text{CuO}_n$  polyhedra and  $\text{SO}_4$  groups. Some cases of other cations substituting for divalent copper, or where additional positions are occupied by other metals, have also been included. The former case is realized in the mineral glikinite, with the ideal end formula  $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (Nazarchuk *et al.*, 2020), where in all three symmetrically independent atomic sites there is a significant amount of  $\text{Cu}^{2+}$  substituting for Zn, the overall Zn:Cu ratio is approximately 2:1 and the formula is  $(\text{Zn,Cu})_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ . The latter case is realized by itelmenite  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  (Nazarchuk *et al.*, 2018). Note that the majority of the compounds, satisfying the mentioned criteria, occur naturally as minerals. For only a few listed synthetic compounds no mineral counterpart is known, at least up to date (Table 13, 14).

The considered cases are subdivided into two groups. The first one contains the cases with empty framework cavities (Table 13). Here one finds the simple copper sulfate  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , also known as mineral chalcocyanite (Wildner, Giester, 1988; Siidra *et al.*, 2018b), the double sulfate of copper and zinc hermannjahnite  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018b), unknown yet as synthetic compound, and also the isostructural dravertite  $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$  (Pekov *et al.*, 2017), as well as two oxysulfates with additional oxygen atoms in the structure (Krivovichev *et al.*, 2013), viz. dolerophanite  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  (Effenberger, 1985) and glikinite  $(\text{Zn,Cu})_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (Nazarchuk *et al.*, 2020).

**Table 13.** List of framework porosity (FP), and framework density (FD) for anhydrous framework copper sulfates

Mineral Formula	Sp. group	<i>a</i> (Å) <i>α</i> (°)	<i>b</i> (Å) <i>β</i> (°)	<i>c</i> (Å) <i>γ</i> (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> ) <i>Z</i>	FP (%)	FD	Reference
Hermannjahnite CuZn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	4.8076	8.4785	6.7648	275.35 2	71	29.05	Siidra <i>et al.</i> , 2018 <i>b</i>
Chalcocyanite Cu(SO <sub>4</sub> )	<i>Pnma</i>	8.4123	6.7040	4.8303	272.41 2	76	29.37	Wildner, Giester, 1988; Siidra <i>et al.</i> , 2018 <i>b</i>
Glikinite (Zn,Cu) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	7.298	6.588	7.840	335.4 2	74	29.82	Nazarchuk <i>et al.</i> , 2020
Dolerophanite Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )O	<i>C2/m</i>	9.370	6.319	7.639	382.1 4	73	31.40	Effenberger, 1985

In the second group of compounds (Table 14) alkali metal cations fill cavities and/or channels in the framework (highlighted by square brackets in the formulas below). This group includes the recently discovered minerals saranchinaite Na<sub>2</sub>[Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (Siidra *et al.*, 2018*a*), cesiodymite CsK[Cu<sub>5</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] (Pekov *et al.*, 2018*b*) and the isostructural cryptochalcite K<sub>2</sub>[Cu<sub>5</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] (Pekov *et al.*, 2018*b*), as well as itelmenite Na<sub>2</sub>[CuMg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] (Nazarchuk *et al.*, 2018). Another listed sulfate mineral — kamchatkite K[Cu<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl (Siidra *et al.*, 2017) contains additional KCl complexes in the cavities of the framework.

The topological classification was carried out using the ToposPro program package (Blatov *et al.*, 2014). For all considered structures, the values for the framework porosity (FP) were calculated by means of ToposPro, employing Slater atomic radii, and compared with the framework density (FD), calculated as the number of framework forming cations (Cu/Zn/Mg and S) per 1000 Å<sup>3</sup>. The separation of the Cu-SO<sub>4</sub> frameworks into two groups (Table 13 and 14) correlates well with the calculated values of FP and FD. The crystal structures of hermannjahnite, chalcocyanite, glikinite and dolerophanite are characterized by relatively high FD values (Table 13), with dolerophanite having the densest framework. It is interesting to note that the presence of an additional oxygen atom in the structures of glikinite and dolerophanite — which allows to segregate copper atoms into tetrahedral anion-centered OCu<sub>4</sub> complexes — makes them denser than the structures without this crystal chemical feature. The group of copper sulfates with alkali cations (Table 14) contains structures with significantly higher porosity and concomitantly lower density. Itelmenite (FD = 23.19) has the densest framework in this group. Interestingly, kamchatkite, cryptochalcite and the isostructural cesiodymite have very similar values of FD and FP. Note, again, the presence of additional oxygen atoms in the structures of these three minerals. The new framework type of K<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] described in this paper has an intermediate value FD = 21.79. The new KNaCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sulfate also described in this work, as well as the related

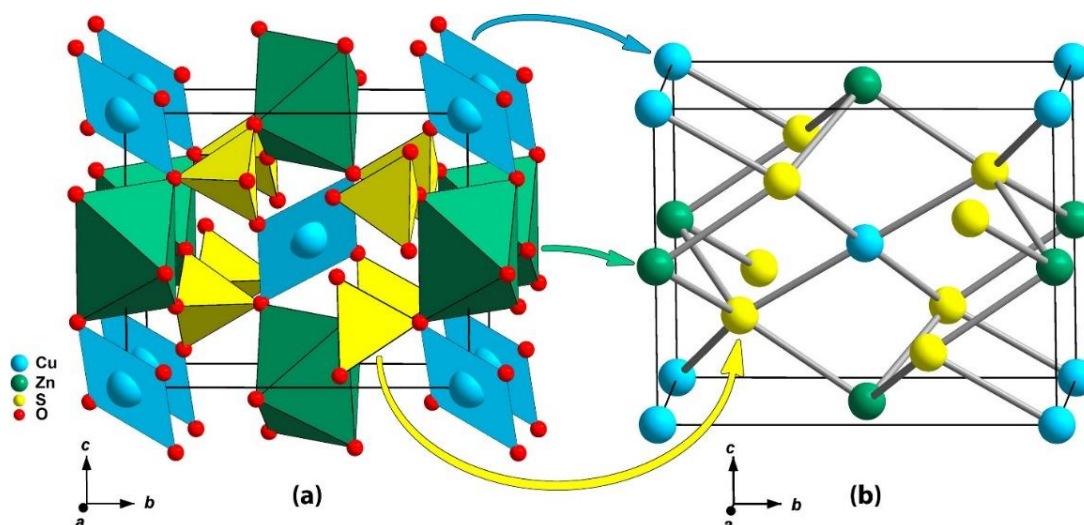
**Table 14.** List of anhydrous framework (highlighted in formulas in square brackets) copper sulfates with alkali metal cations and values of calculated threshold energies ( $E_{th}$ ), theoretical capacity for 1  $e^-$  transfer per Cu ( $C_{th}$ ), framework porosity (FP), and framework density (FD)

Formula	Sp. group	$a$ (Å) $\alpha$ (°)	$b$ (Å) $\beta$ (°)	$c$ (Å) $\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> ) $Z$	$E_{th}$ (Na <sup>+</sup> , eV)	$E_{th}$ (K <sup>+</sup> , eV)	$C_{th}$ (mAh/g)	FP (%)	FD	Reference	
<b>Natural phases</b>		<b>Mineral name</b>										
Na <sub>1.92</sub> K <sub>0.08</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Saranchinaite	$P2_1$	9.0109	15.6355 107.079	10.1507	1367.06 2	2.26	88.8	86	17.56	Siidra <i>et al.</i> , 2018a	
Na <sub>1.98</sub> K <sub>0.02</sub> [Cu <sub>1.3</sub> Mg <sub>1.6</sub> Zn <sub>0.1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	Itelmenite	$Pbca$	9.568	8.790	28.715	2415.0 4	3.30	49.4	79	23.19	Nazarchuk <i>et al.</i> , 2018	
K[Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O]Cl	Kamchatkite	$Pnma$	9.755	7.0152	12.886	881.8 8		4.56	40.3	79	22.68	Siidra <i>et al.</i> , 2017
K <sub>2</sub> [Cu <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> O]	Cryptochalcite	$P\bar{1}$	10.0045 102.194	12.6663 101.372	14.4397 90.008	1751.7 4		2.14	30.0	80	22.83	Pekov <i>et al.</i> , 2018b
K <sub>1.1</sub> Rb <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.7</sub> [Cu <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> O]	Cesiodymite	$P\bar{1}$	10.0682 102.038	12.7860 100.847	14.5486 89.956	1797.5 4		1.37	27.2	81	22.25	Pekov <i>et al.</i> , 2018b
<b>Synthetic phases</b>		<b>Str. type</b>										
Na[Cu(SO <sub>4</sub> )]F	Tavorite	$C2/c$	6.8231	8.5246 110.745	6.8778	374.11 4	4.78	132.9	81	21.38	Reynaud <i>et al.</i> , 2012	
Na <sub>2</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Saranchinaite	$P2_1$	8.9711	15.5482 107.155	10.1421	1351.73 2	2.28	88.8	86	17.76	Kovrugina <i>et al.</i> , 2019	
K(Na,K)Na <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]		$P2_1/c$	12.5085	9.3166 107.775	12.7894	1419.28 1	2.40			16.91	This work	
KNa[Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]		$C2/c$	15.9721	9.4576 93.6350	9.0679	1367.02 8	2.86	18.91	84.3	86	17.56	This work
K <sub>2</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]		$C2/c$	16.0433	9.7819 93.2680	9.2341	1446.79 8		15.31	80.3	86	16.59	Zhou <i>et al.</i> , 2020
K <sub>2</sub> [Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]		$C2/c$	13.6088	11.9627 112.4500	17.0791	2569.72 8		6.62	41.0	82	21.79	This work
<b>Reference phases</b>		<b>Str. type</b>										
K[Fe(SO <sub>4</sub> )]F	KTiOPO <sub>4</sub>	$Pna2_1$	13.15116	6.539302	10.8689	934.716 4		0.65	127.6	84	17.12	Lander <i>et al.</i> , 2015
Na <sub>2.56</sub> [Fe <sub>1.72</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	Alluaudite	$C2/c$	12.6556	12.7726 115.5439	6.5144	950.09 4	1.34	60.5	81	21.05	Lu <i>et al.</i> , 2017	

$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020), have the highest porosity among all considered framework anhydrous copper sulfates. Saranchinaite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra *et al.*, 2018a) and its synthetic analogue (Kovrugin *et al.*, 2019) have the same cation to anion ratio as  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , but their structural architectures are completely different and the framework topologies unrelated, yet their FP values coincide.

As one would have expected, FD decreases in the series of  $\text{A}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  compounds with increasing ionic radii of the  $\text{A}^+$  and concurrent increase of the unit-cell volume. Analysis of the porosities of  $\text{A}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  compounds shows that the FD characteristic is more sensitive than FP and better reflects all structural features.

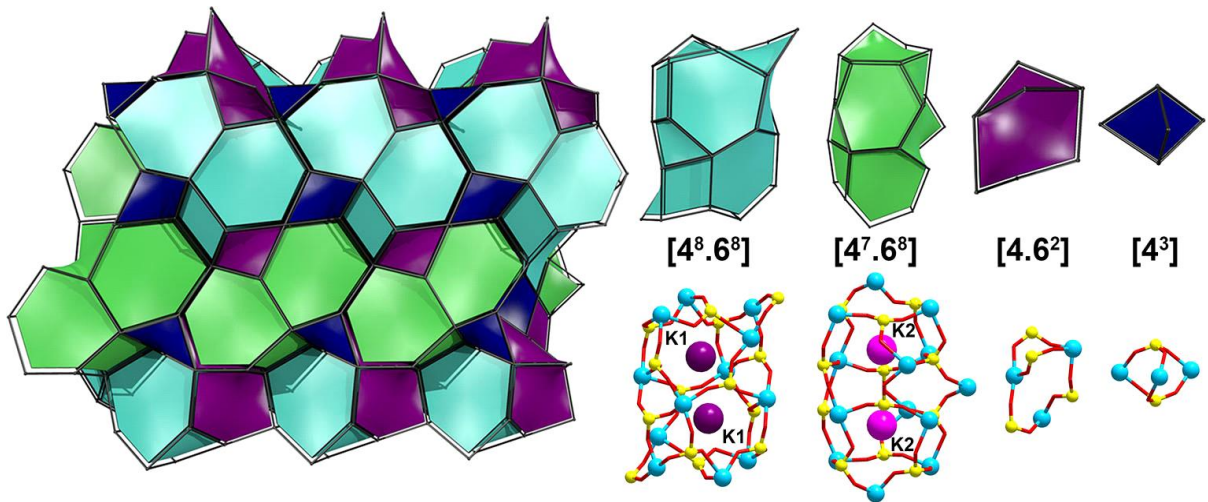
In order to find similar topological patterns among the structures, the standard simplification method was applied (Blatov *et al.*, 2014). The procedure includes contracting polyatomic building units (e.g. octahedra or tetrahedra) to their centroids, thus forming nodes, and removing 0-, 1- and 2-coordinated nodes (Fig. 33). The resulting simplified nets were compared with the known nets from the ToposPro topological database (TTD). In addition, the intra-frameworks cages of the new  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  and  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  structures were characterized by the natural tiling partition (Blatov *et al.*, 2007).



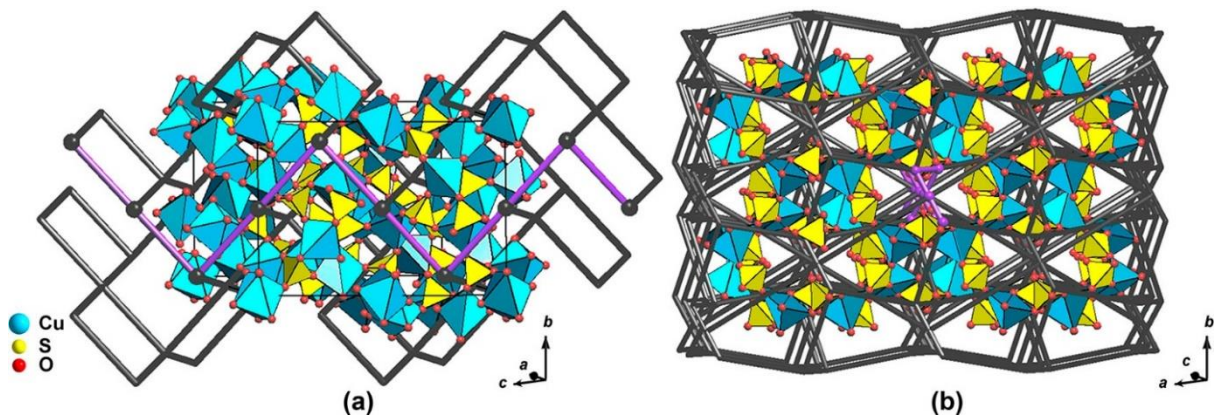
**Fig. 33.** The standard simplification of hermannjahnite structure (a) into a periodic graph (net) (b)

According to the results of the topological analysis, the structure of the new  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  in the standard representation has an 8-nodal 4-, 5-, 6-coordinated net, which was unknown in other structures (Fig. 34). The total point symbol (Blatov *et al.*, 2010) of the net is  $\{4.6^5\}\{4^2.6^4\}_2\{4^3.6^6.8\}_2\{4^4.6^2\}_6\{4^6.6^6.8^3\}\{4^6.6^7.8^2\}_2$ . The natural tiling consists of  $[4^3]$ ,  $[4.6^2]$ ,  $[4^7.6^8]$ , and  $[4^8.6^8]$  tiles in a 5:4:1:1 ratio (Fig. 34). Thus, the framework has four types of cages. Only the latter two tiles are spacious enough to accommodate potassium atoms. These cages are connected to each other through 6-membered rings and form 3-periodic channel system with **pts**

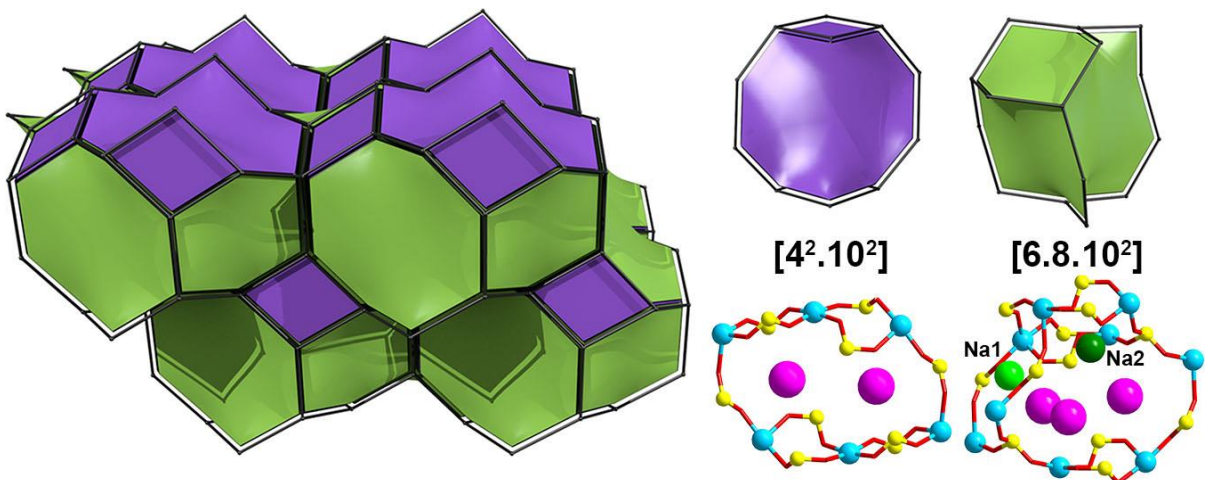
topology (Fig. 35a). The widest channels have zigzag shape and run along the  $c$  axis. The pts topology is known from the crystal structure of cooperite PtS (Rozhdestvina *et al.*, 2016).



**Fig. 34.** The natural tiling, tiles, and cages of the  $K_2Cu_3(SO_4)_4$  structure



**Fig. 35.** The 3D system of channels (rods) formed by the largest intra-framework cages of the  $K_2Cu_3(SO_4)_4$  structure (a) and of the  $KNaCu(SO_4)_2$  structure (b). The widest channels are highlighted by violet rods



**Fig. 36.** The natural tiling, tiles, and cages of the  $KNaCu(SO_4)_2$  structure

The underlying net of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  structure corresponds to the 3,4T1 topology recently found in  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  (Zhou *et al.*, 2020). The natural tiling of the net is formed by  $[4^2.10^2]$  and  $[6.8.10^2]$  tiles in 1:2 ratio (Fig. 36). Cages corresponding to the tiles form a 3-periodic channel system (Fig. 35b). The widest channels run along  $c$  axis and have spiral like shape.

#### 4.2. Evaluation of ion migration in anhydrous framework copper sulfates

In order to evaluate possible pathways of mobile ions in the group of natural and synthetic framework copper sulfates, we used BV-based energy calculations as a computationally cheap and time-saving method for a screening of the materials in question. The classic method of crystal structure validation based on bond-valence sums (see, e.g. Brown, 2009, 2016), is thereby supplemented by an approach which benefits from the known positive correlation between ion-conduction pathways and maps of low bond valence mismatch (Adams, 2000; Adams, Prasada Rao, 2011). The construction of bond-valence energy landscapes (BVEL) served to visualize the ion diffusion networks as mappings on energy isosurfaces (Fedotov *et al.*, 2018; Katcho *et al.*, 2019; Yasui *et al.*, 2019). The actual BVEL calculations employed the software 3DBVSMAPPER (Sale, Avdeev, 2012), which generates a spatial distribution of energy values to produce a 3D surface within the unit-cell. For our calculations the spatial resolution was set to 0.2 Å. The bond valence sums for a probe ion ( $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ ) were calculated and the deviation from the reference value determined. The higher the BV mismatch the higher the energy barriers and thus the lower the ion migration probability.

The threshold value of energy ( $E_{\text{th}}$ ) at which the generated isosurfaces start to percolate the unit-cell in at least one dimension can be considered as a rough estimation of the physical activation energy for ion migration. As a caveat it should not be concealed that in some cases  $E_{\text{th}}$  was reported to differ significantly from the real ion migration energy (Katcho *et al.*, 2019). Nevertheless, even though lattice relaxation effects are not taken into account, and despite the relatively low quantitative accuracy of the BVEL method, the results obtained by this approach have been reported to be in generally good agreement with those obtained by much more demanding quantum mechanical computations (Xiao *et al.*, 2015; Deng *et al.*, 2018).

We carried out the BVEL screening of all natural and synthetic alkali metal copper sulfates based on 3D frameworks reported so far and listed in Tables 13 and 14. The crystallographic information data and the simplified chemical formulae for mineral phases were used as given in the literature. For the new synthetic  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  compound the  $E_{\text{th}}$  energy isosurfaces were calculated separately for each of the alkali metal cations. The results of our calculations of the threshold energies needed for  $\text{Na}^+$  and/or  $\text{K}^+$  percolation within the unit-cell are summarized in Table 14. The table shows that the  $E_{\text{th}}$  values are relatively high for most of the framework copper

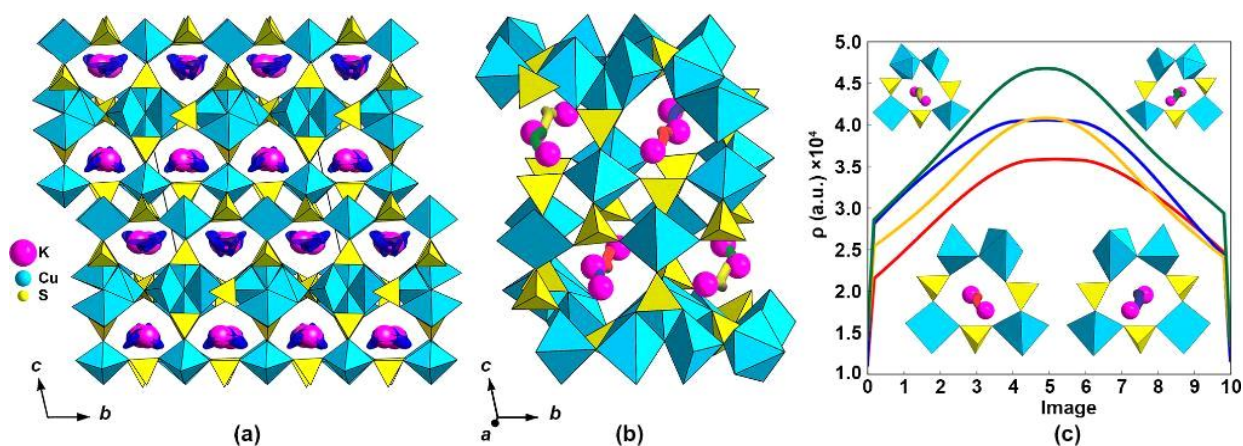


sulfates. It is generally accepted that, the values of energy barriers should not exceed 1.6 eV for conducting percolation of alkali metal ions in polyanionic compounds (Adams, Prasada Rao, 2014; Boivin *et al.*, 2017). Hence,  $E_{th}$  values  $< 1.6$  eV might be an indication of ion transport upon electrochemical cycling. For example, our calculations of  $E_{th}$  for alluaudite-type Fe-based sulfate, reported as a promising electrode material (Lu *et al.*, 2017) and quoted here as a reference, reveal indeed a value of 1.21 eV for  $Na^+$  migration. Likewise the corresponding calculations for the structure of orthorhombic  $KFe(SO_4)F$  show that  $K^+$  ions begin to percolate already at 0.65 eV, in accordance with the reported good reversible potassium insertion/extraction properties (Recham *et al.*, 2012).

The tavorite-type  $NaCu(SO_4)F$  synthetic phase with the highest theoretical capacity among all the selected copper sulfate framework compounds, displays a very high  $E_{th}$  of 4.78 eV, which is in accordance with the experimentally confirmed complete electrochemical inactivity of the compound (Reynaud *et al.*, 2012). This is probably due to the specific coordination environment of Na which is strongly bonded by four  $O^{2-}$  and one  $F^-$  at a short distance of 2.2 Å.

Regardless of its high porosity, the framework of  $KNaCu(SO_4)_2$ , shows only poor calculated ion diffusion capability for both,  $Na^+$  and  $K^+$  cations as visualized in Fig. 27*ef*. Indeed, the calculated high energy barrier ( $E_{th} = 2.86$  eV) for  $Na^+$  migration is consistent with the results of electrochemical experiments of the synthetic isotypic  $K_2Cu(SO_4)_2$  phase tested at low voltages vs.  $Na^+/Na$ , which revealed low capacities and overall structural instability upon cycling (Zhou *et al.*, 2020). Again, such limited ability for ion movement is probably due to the stable coordination environments around the alkali cations in the structure of  $KNaCu(SO_4)_2$ . The bond valence sums of the K1 and Na2 sites localized in the open channels exceed 1 *v.u.* indicating the strong bonding of  $K^+$  and  $Na^+$  ions. The low BVS value for the Na1 site mentioned earlier is probably related with a certain degree of delocalisation along the blue tails shown in Fig. 27*ef*. The valley in the energy landscape where  $E_{th} < 1.6$  eV is bounded on both ends by high energy barriers piled up by the surrounding framework.

It is quite interesting that the calculations performed on the isotypic crystal structures of Cs-, Rb- and K-containing cesiodymite and K-only cryptochalcite display relatively low  $E_{th}$  values for  $K^+$  percolation. The low  $E_{th}$  value of only 1.37 eV found for  $K^+$  percolation in cesiodymite (Fig. 37*a*) is probably due to the substitution of  $K^+$  (ionic radius 1.38 Å) by the big  $Cs^+$  and  $Rb^+$  cations (ionic radii 1.67 Å, and 1.52 Å, respectively) which contributes to the expansion of voids in the framework.



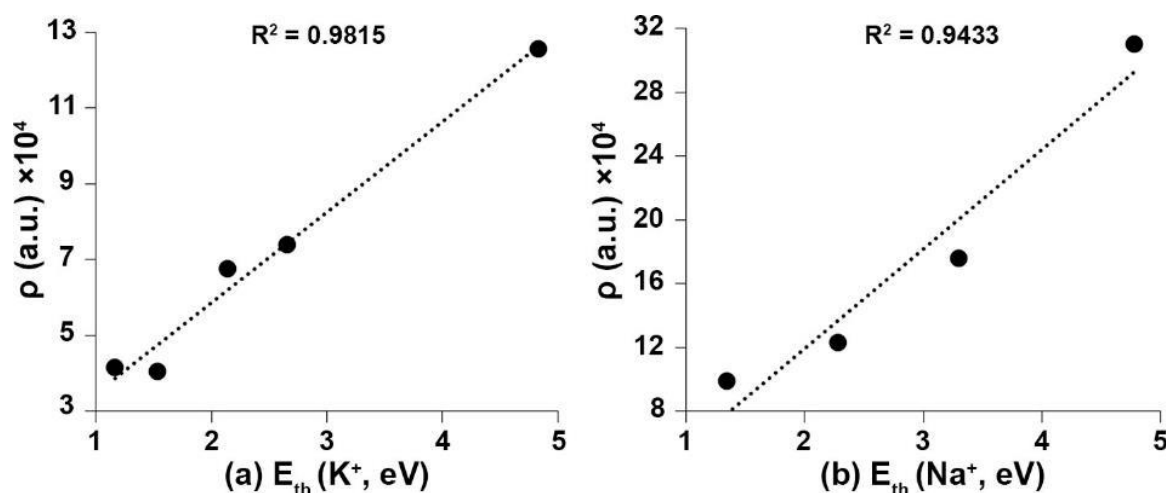
**Fig. 37.** Transport conduction pathways of  $K^+$  ions in cesiodymite,  $CsK[Cu_5O(SO_4)_5]$ , generated using the BVEL approach; the interconnected energy isosurfaces (royal blue color) along  $[100]$  plotted at 1.6 eV; mixed populated (K, Cs, Rb) alkali metal cationic sites are shown by pink balls (a); two symmetrically non-equivalent 1-periodic potential ion migration maps of  $K_2[Cu_5O(SO_4)_5]$  running along  $[100]$ ; these maps connecting pink-coloured K cationic sites consist of alternating red and blue or green and yellow pieces (b); the electron density profiles of these pieces calculated by the electron density approach, are shown together with their respective "bottlenecks" by the Cu-SO<sub>4</sub> - framework and arranged according to the maximum barrier along the respective path (c)

As an additional, complementary, method, a search for possible ion migration pathways between particular crystallographic sites and an evaluation of migration barriers were carried out using the IonExplorer program (<https://github.com/angolov1990/IonExplorer>), which is based on the analysis of procrystal electron-density distribution (Downs *et al.*, 2002). Within the approach, the diffusion trajectory is approximated by the gradient paths with the lowest electron density values between initial and final positions of a mobile ion, while the migration barrier is attributed to the maximum value of electron density along the path. A good agreement of this approach with the results of the nudged elastic band method coupled with density functional theory [NEB(DFT)] has been demonstrated recently (Zolotarev *et al.*, 2019).

The gradient lines and critical points were calculated by means of the Critic2 program (Otero-de-la-Roza *et al.*, 2009). As input information, we used experimental crystallographic data without additional geometry relaxation. The ion diffusion was modelled from a position of the single-vacancy hop mechanism. We considered all symmetrically nonequivalent pathways between the neighbour positions in the substructure lattice. The lowest barrier 1D, 2D and 3D ion migration maps were found, and the electron-density profiles were constructed for the pathways within the 3-periodic maps. The term 'image' was used (by analogy with NEB-derived energy profiles) to indicate the gradient coordinates in the electron-density profiles. For the isotopic crystal structures of saranchinaite and its synthetic analogue, and likewise cryptochalcite and cesiodymite, only models with the sites fully occupied by a single type of alkali metal cation, i.e.

$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ , were considered. A structural model with ideal composition  $\text{Na}_2\text{CuMg}_2(\text{SO}_4)_4$  was used for itelmenite.

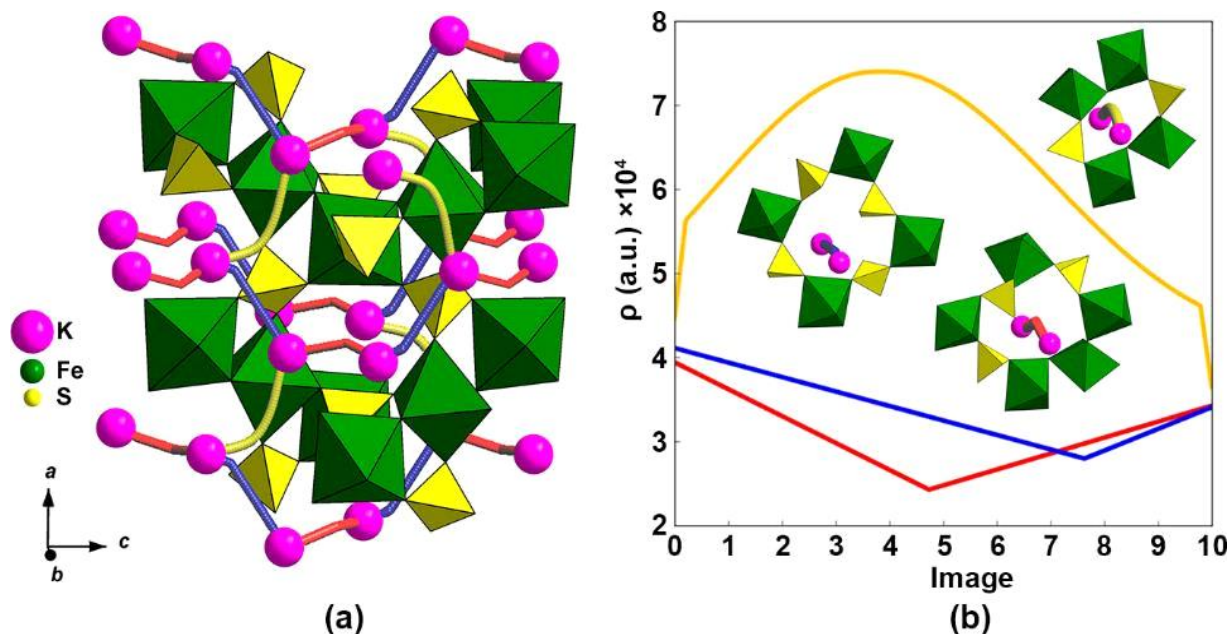
Both BVEL and electron-density approaches give comparable calculated values for K- (Fig. 38a) and Na-containing (Fig. 38b) species (cf. Tables 13, 14), and we find very good correlation between the results obtained by the two methods. The lowest barriers of ionic conductivity among the structures are found for  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$ ,  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  and  $\text{Na}_{2.56}\text{Fe}_{1.72}(\text{SO}_4)_3$ . The 1-periodic migration map of  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  is piecewise composed of two symmetrically nonequivalent alternating pathways (red and blue in Fig. 39), running along the *c* axis. In principle, the third migration path (yellow in Fig. 39) would link the red/blue one, thereby adding dimensions 2 and 3 to the ion mobility, but this is hampered by the high diffusion barrier along this path (Fig. 39b). The electron-density profiles of the red and blue pathways have a convex shape [as seen from below; Fig. 39b). This means that cation equilibrium positions at the ends of the pathway are subject to electrostatic repulsion between them. Thus, the introduction of a vacancy at one of the ends of the pathway would lead to a shift of the cation equilibrium position on the opposite side.



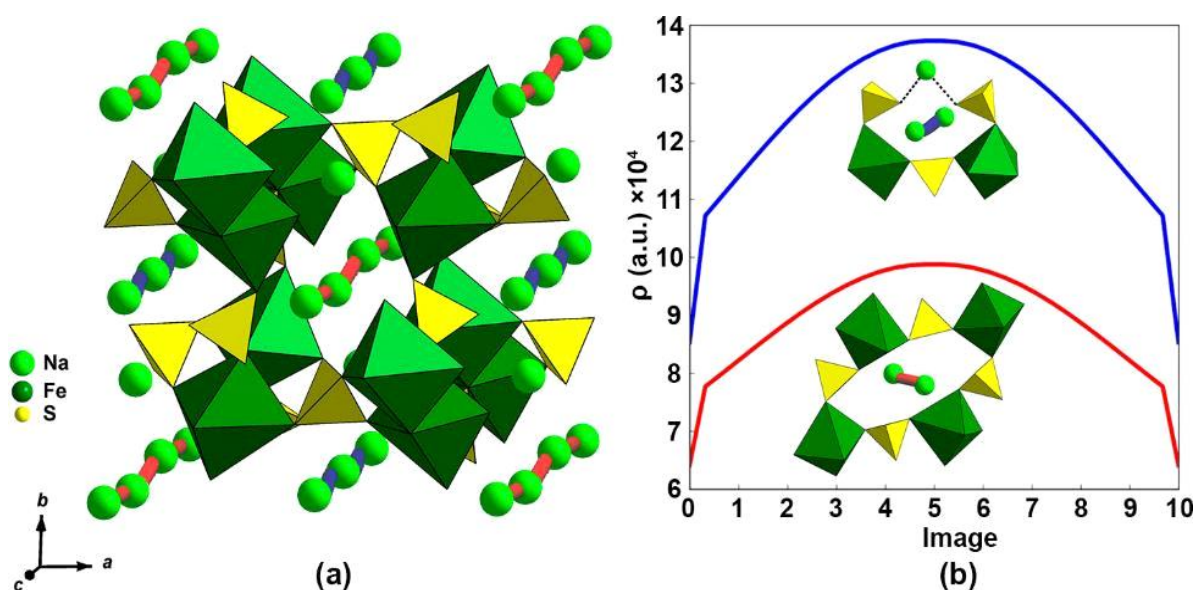
**Fig. 38.** Maximal values of electron density ( $\rho$ ) along the gradient paths that form a periodic map plotted against the threshold values of energy ( $E_{\text{th}}$ ) calculated by BVEL for potassium (a) and sodium (b) containing compounds, demonstrating good correlation

Whereas the two Fe-based reference structures have already been evaluated for their ion transport properties, the finding of a low ion migration barrier for the Cu-containing cryptochalcite structure is reported here for the first time. Its framework contains two symmetrically nonequivalent channel systems running along the *a* axis which provide the casing for a possible transport of cations (Fig. 37b). The 1-periodic ion migration map consists of two symmetrically independent maps, each one being composed of two different alternating partial pieces [red and

blue or yellow and green in Fig. 37c). Only the red/blue pathway provides a favourably low two-barrier migration map (Fig. 37c).



**Fig. 39.** The lowest barrier 3-periodic ion migration map of K[FeSO<sub>4</sub>F] (a) and the electron density profile (b) along structural "bottlenecks" as calculated by the electron density approach



**Fig. 40.** The 1-periodic ion migration map of Na<sub>2.6</sub>[Fe<sub>1.7</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (a) and the electron density profile (b) calculated by the electron density approach

The lowest barrier migration map of the reference material Na<sub>2.56</sub>Fe<sub>1.72</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is formed by only one type of pathway between Na3 positions (red in Fig. 40). The pathways between Na2 as well as the Na1–Na3 and Na1–Na2 positions need much higher activation energy. Thus, only one-third of all Na atoms in the structure are involved in charge transfer, which agrees well with the results of experimental studies and bond valence site energy (BVSE) and DFT calculations reported so far (Wong *et al.*, 2015).

**Table 15.** List of anhydrous framework copper and iron sulfates with potassium metal cations and the maximal values of electron density ( $\rho$ , atomic units = a.u.), along the gradient paths that form the 1-, 2- and 3-periodic maps

Compound	Periodicity	Path	$\rho(a.u.) \times 10^4$
K <sub>2</sub> [Cu <sub>5</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ]	1	0, 1	4.054
	2	0, 1, 2, 3, 5, 4	20.843
	3	0, 1, 2, 3, 5, 4, 9, 8, 18, 21,	47.670
		20, 17, 27, 10, 29, 11, 26, 33, 24, 32, 12	
K[FeSO <sub>4</sub> F]	1	0, 1	4.155
	2	-	-
	3	0, 1, 2	7.397
K[Cu <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl	1	0	6.753
	2	-	-
	3	0, 2, 1	37.352
K <sub>2</sub> [Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	1	3, 0, 2	7.400
	2	-	-
	3	3, 0, 2, 1	10.769
K <sub>2</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	0, 1, 2	12.558
	2	-	-
	3	0, 1, 2, 3	12.798

**Table 16.** List of anhydrous framework copper and iron sulfates with sodium metal cations and the maximal values of electron density ( $\rho$ ), along the gradient paths that form the 1-, 2- and 3-periodic maps

Compound	Periodicity	Path	$\rho(a.u.) \times 10^4$
Na <sub>2.6</sub> [Fe <sub>1.7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1	1	9.872
	2	1, 0, 3, 2	20.301
	3	1, 0, 3, 2, 4, 5, 9, 7	65.832
Na <sub>2</sub> [Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	14, 4, 17, 22, 15, 10, 6, 2 14, 4, 17, 22, 15, 10,	12.312
	2	6, 2, 13, 39, 21, 18, 9, 11, 16, 20, 57, 0	15.907
		14, 4, 17, 22, 15, 10, 6,	
	3	2, 13, 39, 21, 18, 9, 11, 16, 20, 57, 0, 7	15.951
Na <sub>2</sub> [CuMg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	1	-	-
	2	1, 0, 5	17.599
	3	1, 0, 5, 3	17.7445
Na[CuSO <sub>4</sub> F]	1	1	31.051
	2	-	-
	3	1, 0	33.386

### Discussion

The present study has demonstrated that compounds consisting of essentially CuO<sub>n</sub> polyhedra and SO<sub>4</sub> tetrahedra, with optionally added other species, such as alkali cations Na and K, can form 3D framework structures. Such structures could attract interest as materials for potential electrochemical applications, in particular when they contain alkali cations able to migrate through the framework without impeding its integrity and stability. Mineralogical investigations of active fumaroles have disclosed the existence of plenty of new minerals in the

Cu–SO<sub>4</sub>–(+ alkali + other species) systems; not all of them can yet have been synthesized. This is probably due to the enormous diversity of the physicochemical conditions under which minerals grow under fumarolic conditions, which cannot easily be screened in the laboratory. These variable conditions concern, for example, the chemical composition of fumarolic gases, nature of a substrate, temperature, pressure, oxygen fugacity, humidity etc., which vary often over short distances and on short timescales, thus creating a myriad of different local ‘test tubes’. In view of possible electrochemical applications, it must be admitted that, even if suitable minerals were found and the conditions under which they grew were known and could be emulated in the laboratory, much material scientific engineering would probably be necessary before practical applications could be envisaged.

In terms of crystal chemistry, the structure determination of the two new synthetic compounds in the system has disclosed that ‘soft’ Cu–O<sub>n</sub> polyhedra react rather sensitively to the crystalline environment, which in this case is formed by ‘hard’ SO<sub>4</sub> tetrahedra and Na or K in their usual coordination. Cu has four different coordination polyhedra in the first compound, and in the second compound the single (distorted) Cu octahedron is corner as well as edge connected with SO<sub>4</sub> tetrahedra. These observations demonstrate the high structural flexibility of the considered Cu–SO<sub>4</sub> (–alkali metals) systems.

The mere observation of structurally dense architectures in minerals and synthetic compounds without alkaline cations in the considered system does not a priori exclude the possibility of (de)intercalation properties, as shown by the recent discovery and description of yet another fumarolic mineral, koryakite, NaKMg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (Siidra *et al.*, 2020b), with a framework topology identical to that of millosevichite, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Dahmen, Gruehn, 1993), and mikasaite, Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Christidis, Rentzeperis, 1976). Replacing part of the trivalent cations in the framework by divalent ones provides a negative charge to the framework and allows the incorporation of alkali species in the channels, which are void in millosevichite and mikasaite. This structural mechanism is known as the concept of stuffed derivative structures first proposed by Buerger (1954).

The BVEL approach was demonstrated to be a useful method for the prediction of the mobility of alkali metal ions in various structures. By means of this approach, the threshold energies at which isosurfaces begin to percolate were determined as well as the directions of the ion migration in structures. The modelling of ion migration maps by the analysis of procrystal electron-density distribution was used to perform fast identification of ion migration pathways and limiting barriers between particular crystallographic sites in the structures under consideration. Its consistency and complementarity with the BVEL method have been shown. Both approaches revealed a relatively low ion threshold percolation and migration barriers in the cryptochalcite-

type structures. Thus one may assume the suitability of its 3D framework type for ion transport applications. Additional studies are required to investigate experimentally the conductive properties of the cryptochalcite-type compounds.

## Conclusion

1. A series of experiments on hydration and dehydration of a number of fumarolic high-temperature sulfate minerals were performed for the first time. Experiments on hydration of the studied sulfates make a contribution to an actively developing area of evolution of mineral systems. The formation of many hydrated sulfates in active fumaroles of the scoria cones of Tolbachik volcano is associated with the hydration of euchlorine and other most common primary minerals, formed from the gas. Some of the identified phases have not yet been described as minerals. For example, it is possible that K,Na-analogs of cyanochroite and kröhnkite will be described as new mineral species.
2. The hydrogen bonding system in the crystal structure of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ , occurring in altered fumarolic mineral assemblages, was determined for the first time. High-temperature behavior of this mineral and its transformations during dehydration processes were studied by powder X-ray diffraction and thermal analysis. The character of thermal expansion of kainite structure was studied for the first time. Based on the data of thermal analysis, the presence of a partial dehydrated analog of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot(2\pm\delta)\text{H}_2\text{O}$ ,  $\delta \sim 0.1$  has been confirmed.
3. Twelve new synthetic analogs of belousovite  $A^+\text{Zn}(\text{SO}_4)X$  ( $A^+ = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4^+$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) forming a morphotropic series have been obtained and structurally characterized. The most strong structure deformation and step change of unit-cell parameters were described for  $\text{CsZn}(\text{SO}_4)\text{I}$ . Also, new compounds  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  and  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  belonging to new structural types were obtained in these experiments.
4. Six new anhydrous framework sulfates of copper and alkali metals were obtained, 4 of which belong to the new structural types. A significant diversity of crystal structures in the saranchinaite morphotropic series  $A_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  is shown. Based on the results of BVEL and *procrystal* calculations, it is demonstrated that the most promising among anhydrous framework sulfates of copper and alkali metals for electrochemical applications is the structural type of cryptochalcite.



## References

1. *Adams S.* Modelling ion conduction pathways by bond valence pseudopotential maps // *Solid State Ionics*. **2000**. Vol. 136–137. P. 1351–1361.
2. *Adams S., Prasada Rao R.* High power lithium ion battery materials by computational design // *Phys. Status Solidi*. **2011**. Vol. A208. P. 1746–1753.
3. *Adams S., Prasada Rao R.* Understanding ionic conduction and energy storage materials with bond-valence-based methods. In: *Bond Valences. Structure and Bonding*. Brown I. D., Poeppelmeier K. R. (eds.). Springer: Berlin, Heidelberg. **2014**. Vol. 158. P. 129–159.
4. *Altheide T., Chevrier V., Nicholson C., Denson J.* Experimental investigation of the stability and evaporation of sulfate and chloride brines on Mars // *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**. Vol. 282. P. 69–78.
5. *Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A., Bethke J., Heger G.* The phase transition of  $K_2SO_4$  at about 850 K // *Acta Crystallogr.* **1981**. Vol. B37. P. 1643–1651.
6. *Ati M., Melot B. C., Chotard J.-N., Rousse G., Reynaud M., Tarascon J.-M.* Synthesis and electrochemical properties of pure  $LiFeSO_4F$  in the triplite structure // *Electrochem. Commun.* **2011**. Vol. 13. P. 1280–1283.
7. *Babel M., Schreiber B. C.* Geochemistry of evaporites and evolution of seawater. In: *Treatise on Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Holland H. D., Turekian K. K. (eds.). Elsevier: Oxford, UK. **2014**. Vol. 9. P. 483–560.
8. *Bacon G. E., Titterton D. H.* Neutron-diffraction studies of  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  and  $CuSO_4 \cdot 5D_2O$  // *Z. Kristallogr.* **1975**. Vol. 141. P. 330–341.
9. *Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T. L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D’Orazio L.* Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review // *Minerals*. **2019**. Vol. 9. Paper 730.
10. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Acquafredda P., Leonardsen E., Jakobsson S. P.* Eldfellite,  $NaFe(SO_4)_2$ , a new fumarolic mineral from Eldfell volcano, Iceland // *Mineral. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 51–57.
11. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S. P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P.* Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*. K. Nemeth (ed.). InTechOpen. **2016**. P. 267–322.
12. *Barlow N.* Mars: an introduction to its interior, surface and atmosphere. Cambridge: Cambridge University Press. **2008**.

13. *Barpanda P.* Sulfate chemistry for high-voltage insertion materials: synthetic, structural and electrochemical insights // *Isr. J. Chem.* **2015**. Vol. 55. P. 537–557.
14. *Barpanda P., Chotard J.-N., Delacourt C., Reynaud M., Filinchuk Y., Armand M., Deschamps M., Tarascon J.-M.* LiZnSO<sub>4</sub>F made in an ionic liquid: a ceramic electrolyte composite for solid-state lithium batteries // *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**. Vol. 50. P. 2526–2531.
15. *Barpanda P., Oyama G., Ling C. D., Yamada A.* Kröhnkite-type Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries // *Chem. Mater.* **2014**. Vol. 26. P. 1297–1299.
16. *Baur W. H.* Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (Leonhardtite) und FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (Rozenite) // *Acta Crystallogr.* **1962**. Vol. 15. P. 815–826.
17. *Baur W. H., Rolin J. L.* Salt hydrates. IX. The comparison of the crystal structure of magnesium sulfate pentahydrate with copper sulfate pentahydrate and magnesium chromate pentahydrate // *Acta Crystallogr.* **1972**. Vol. B28. P. 1448–1455.
18. *Ben Yahia H., Shikano M., Yamaguchi Y.* Li<sub>2</sub>CuVO<sub>4</sub>: a high capacity positive electrode material for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* **2016**. Vol. 320. P. 43–48.
19. *Binnewies M., Glaum R., Schmidt M., Schmidt P.* Chemical vapor transport reactions – a historical review // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**. Vol. 639. P. 219–229.
20. *Bish L., Scanlan M. K.* The hydration and dehydration of hydrous mixed-cations // *Lunar and Planetary Sci.* **2006**. Paper 1011.
21. *Blatov V. A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D. M.* Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets // *Acta Crystallogr.* **2007**. Vol. A63. P. 418–425.
22. *Blatov V. A., O'Keeffe M., Proserpio D. M.* Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology // *CrystEngComm.* **2010**. Vol. 12. P. 44–48.
23. *Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M.* Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* **2014**. Vol. 14. P. 3576–3586.
24. *Boivin E., Chotard J.-N., Bamine T., Carlier D., Serras P., Palomares V., Rojo T., Iadecola A., Dupont L., Bourgeois L., Fauth F., Masquelier C., Croguennec L.* Vanadyl-type defects in tavorite-like NaVPO<sub>4</sub>F: from the average long range structure to local environments // *J. Mater. Chem.* **2017**. Vol. A5. P. 25044–25055.
25. *Borisov A. S., Charkin D. O., Zagidullin K. A., Burshtynovich R. K., Vlasenko N. S., Siidra O. I.* Exploring new belousovite-related zinc and cadmium alkali sulfate halides: synthesis and structural variability // *Acta Crystallogr.* **2022b**. Vol. B78. P. 499–509.

26. *Borisov A. S., Siidra O. I., Kovrugin V. M., Golov A. A., Depmeier W., Nazarchuk E. V., Holzheid A.* Expanding the family of mineral-like anhydrous alkali copper sulfate framework structures: New phases, topological analysis and evaluation of ion migration potentialities // *J. Appl. Crystallogr.* **2021**. Vol. 54. P. 237–250.
27. *Borisov A. S., Siidra O. I., Ugolkov V. L., Kuznetsov A. N., Firsova V. A., Charkin D. O., Platonova N. V., Pekov I. V.* Complex hydrogen bonding and thermal behavior over a wide temperature range of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  // *Mineral. Mag.* **2022a**. Vol. 86. P. 37–48.
28. *Bosi F., Belardi G., Ballirano P.* Structural features in Tutton's salts  $\text{K}_2[\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ , with  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu},$  and  $\text{Zn}$  // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 74–82.
29. *Bosson B.* The crystal structure of  $\text{Tl}(\text{ZnSO}_4\text{Cl})$  // *Acta Chem. Scand.* **1973**. Vol. 27. P. 2230–2231.
30. *Bosson B.* The crystal structures of  $\text{RbZnSO}_4\text{Cl}$  and  $\text{TlZnSO}_4\text{Cl}$  // *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. B32. P. 2044–2047.
31. *Braitsch O.* Salt deposits: their origin and composition. Berlin: Springer, **1971**.
32. *Brese N. E., O'Keeffe M., Ramakrishna B. L., Von Dreele R. B.* Low-temperature structures of  $\text{CuO}$  and  $\text{AgO}$  and their relationships to those of  $\text{MgO}$  and  $\text{PdO}$  // *J. Solid State Chem.* **1990**. Vol. 89. P. 184–190.
33. *Brown I. D.* Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* **2009**. Vol. 109. P. 6858–6919.
34. *Brown I. D.* The bond valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. In: *Structure and bonding in crystals*. O'Keeffe M., Navrotsky A. (eds.). Academic Press: New York. **1981**. Vol. 2. P. 1–30.
35. *Brown I. D.* The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, **2016**.
36. *Brown I. D., Shannon R. D.* Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // *Acta Crystallogr.* **1973**. Vol. A29. P. 266–282.
37. Bruker AXS. Bruker APEX2. Madison, Wisconsin, USA. **2014b**.
38. Bruker AXS. Topas V5.0. Karlsruhe, Germany. **2014a**.
39. *Bubnova R. S., Firsova V. A., Filatov S. K.* Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (ThetaToTensor-TTT) // *Glass Phys. Chem.* **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
40. *Buerger M. J.* The stuffed derivatives of the silica structures // *Am. Mineral.* **1954**. Vol. 39. P. 600–614.

41. *Burns P. C., Hawthorne F. C.* Coordination-geometry structural pathways in  $\text{Cu}^{2+}$  oxysalt minerals // *Can. Mineral.* **1995**. Vol. 33. P. 889–905.
42. *Burns P. C., Roberts A. C., Nikischer A. J.* The crystal structure of  $\text{Ca}[\text{Zn}_8(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_9$ , a new phase from slag dumps at Val Varenna, Italy // *Eur. J. Mineral.* **1998**. Vol. 10. P. 923–930.
43. *Calleri M., Gavetti A., Ivaldi G., Rubbo M.* Synthetic epsomite,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : absolute configuration and surface features of the complementary  $\{111\}$  forms // *Acta Crystallogr.* **1984**. Vol. B40. P. 218–222.
44. *Censi P., Sposito F., Inguaggiato C., Venturi M., Censi V., Falcone E. E.* Weathering of evaporites: natural versus anthropogenic signature on the composition of river waters // *Rend. Lincei.* **2016**. Vol. 27. P. 29–37.
45. *Charkin D. O., Markovski M. R., Siidra O. I., Nekrasova D. O., Grishaev V. Yu.* Influence of the alkali cation size on the  $\text{Cu}^{2+}$  coordination environments in  $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) layered copper hydrogen selenite halides // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2019**. Vol 234. P. 739–747.
46. *Cheng L., Li W., Li Y., Yang Y., Li Y., Cheng Y., Song D.* Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**. Vol. 135. P. 2697–2703.
47. *Chipera S. J., Vaniman D. T.* Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2007**. Vol. 71. P. 241–250.
48. *Christidis P. C., Rentzeperis P. J.* The crystal structure of rhombohedral  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Z. Kristallogr.* **1976**. Vol. 144. P. 341–352.
49. *Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer: Dordrecht, Heidelberg, New York, London. **2014**. 1726 p.
50. *Dahmen T., Gruehn R.* Beiträge zum thermischen Verhalten von Sulfaten. IX. Einkristallstrukturverfeinerung der Metall(III)-sulfate  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  // *Z. Kristallogr.* **1993**. Vol. 204. P. 57–65.
51. *Demartin F., Gramaccioli C. M., Campostrini I.* Adranosite,  $(\text{NH}_4)_4\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_2$ , a new ammonium sulfate chloride from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy // *Can. Mineral.* **2010**. Vol. 48. P. 315–321.
52. *Deng Y., Eames C., Nguyen L. H. B., Pecher O., Griffith K. J., Courty M., Fleutot B., Chotard J.-N., Grey C. P., Islam M. S., Masquelier C.* Crystal structures, local atomic environments, and ion diffusion mechanisms of scandium-substituted sodium superionic conductor (NASICON) solid electrolytes // *Chem. Mater.* **2018**. Vol. 30. P. 2618–2630.

53. *Depmeier W.* Minerals as advanced materials // *Cryst. Res. Technol.* **2009**. Vol. 44. P. 1122–1130.
54. *Dhanuskodi S., Jeyakumari A. P.* EPR studies of Cr<sup>3+</sup> ions in kainite single crystals // *Mater. Chem. Phys.* **2004**. Vol. 87. P. 292–296.
55. *Dhanuskodi S., Jeyakumari A. P.* EPR studies of VO<sup>2+</sup> ions in kainite single crystals // *Spectrochim. Acta.* **2001**. Vol. A57. P. 971–975.
56. *Downs R. T., Gibbs G. V., Boisen-Jr. M. B., Rosso K. M.* A comparison of procrystal and ab initio model representations of the electron-density distributions of minerals // *Phys. Chem. Miner.* **2002**. Vol. 29. P. 369–385.
57. *Effenberger H.* Cu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>), dolerophanite: refinement of the crystal structure with a comparison of [OCu(II)<sub>4</sub>] tetrahedra in inorganic compounds // *Monatsh. Chem.* **1985**. Vol. 116. P. 927–931.
58. *Eggenkamp H. G. M., Kreulen R., Koster Van Groos A. F.* Chlorine stable isotope fractionation in evaporates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1995**. Vol. 59. P. 5169–5175.
59. *Fan X.-F., Sun H.-D., Shen Z.-X., Kuo J.-L., Lu Y.-M.* A first-principle analysis on the phase stabilities, chemical bonds and band gaps of wurtzite structure A<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloys (A = Ca, Cd, Mg) // *J. Phys. Condens. Matter.* **2008**. Vol. 20. Paper 235221.
60. *Fang P., Tang W., Shen Y., Hong J., Li Y., Jia J.* Crystal structure and theoretical analysis of Cs<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> // *Crystals.* **2022**. Vol. 12. Paper 126.
61. *Fedotov S. A., Markhinin Y. K.* (eds.) *The Great Tolbachik Fissure Eruption*. New York: Cambridge University Press, **1984**.
62. *Fedotov S. S., Kabanova N. A., Kabanov A. A., Blatov V. A., Khasanova N. R., Antipov E. V.* Crystallochemical tools in the search for cathode materials of rechargeable Na-ion batteries and analysis of their transport properties // *Solid State Ionics.* **2018**. Vol. 314. P. 129–140.
63. *Filatov S. K., Andrianova L. V., Bubnova R. S.* Regularities of thermal deformations in monoclinic crystals // *Cryst. Res. Technol.* **1984**. Vol. 19. P. 563–569.
64. *Filatov S. K., Semenova T. F., Vergasova L. P.* Types of polymerization of [OCu<sub>4</sub>]<sup>6+</sup> tetrahedra in inorganic compounds with additional oxygen atoms // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **1992**. Vol. 322. P. 536–539. In Russian.
65. *Filatov S. K., Shablinskii A. P., Krivovichev S. V., Vergasova L. P., Moskaleva S. V.* Petrovite, Na<sub>10</sub>CaCu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 691–698.
66. *Fischer W., Hellner E.* Ueber die Struktur des Vanthoffits // *Acta Crystallogr.* **1964**. Vol. 17. P. 1613–1613.

67. *Fleck M., Kolitsch U., Hertweck B.* Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains: review and classification // *Z. Kristallogr.* **2002**. Vol. 217. P. 435–443.
68. *Fujihala M., Mitsuda S., Mole R. A., Yu D. H., Watanabe I., Yano S., Kuwai T., Sagayama H., Kouchi T., Kamebuchi H., Tadokoro M.* Spin dynamics and magnetic ordering in the quasi-one-dimensional  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnet  $\text{Na}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$  // *Phys. Rev.* **2020a**. B101. Paper 024410.
69. *Fujihala M., Morita K., Mole R., Mitsuda S., Tohyama T., Yano S., Yu D., Sota S., Kuwai Y., Koda A., Okabe H., Lee H., Itoh S., Hawaii T., Masuda T., Sagayama A., Matsuo A., Kindo K., Ohira-Kawamura S., Nakajima K.* Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet // *Nat. Commun.* **2020b**. Vol. 11. Paper 3429.
70. *Gagné O. C., Hawthorne F. C.* Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: alkali and alkaline-earth metals // *Acta Crystallogr.* **2016**. Vol. B72. P. 602–625.
71. *Gagné O. C., Hawthorne F. C.* Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: results for the non-metals and discussion of lone-pair stereoactivity and the polymerization of  $\text{PO}_4$  // *Acta Crystallogr.* **2018**. Vol. B74. P. 79–96.
72. *Gagné O. C., Hawthorne F. C.* Empirical Lewis acid strengths for 135 cations bonded to oxygen // *Acta Crystallogr.* **2017**. Vol. B73. P. 956–961.
73. *Ge G., Luo W., Zhang L., Du X., Liang L.*  $\text{NH}_4\text{MSO}_4\text{F}$  (M = Mn, Fe, Co, Ni): A series of thermally stable transition metal fluorosulfates with KTP-type structure // *Polyhedron.* **2018**. Vol. 152. P. 55–60.
74. *Giacovazzo C., Scandale E., Scordari F.* The crystal structure of chlorotitionite,  $\text{CuK}_2\text{Cl}_2\text{SO}_4$  // *Z. Kristallogr.* **1976**. Vol. 144. P. 226–237.
75. *Giester G., Lengauer C. L., Redhammer G.* Characterization of the  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solid-solution series, and the nature of poitevinitite,  $(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Can. Mineral.* **1994**. Vol. 32. P. 873–884.
76. *Giester G., Zemann J.* The crystal structure of the natrochalcite-type compounds  $\text{Me}^+\text{Cu}_2(\text{OH})(z\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}^+ = \text{Na, K, Rb}$ ;  $z = \text{S, Se}$ ), with special reference to the hydrogen bonds // *Z. Kristallogr.* **1987**. Vol. 179. P. 431–442.
77. *Goodenough J. B., Park K.-S.* The Li-ion rechargeable battery: a perspective // *J. Am. Chem. Soc.* **2013**. Vol. 135. P. 1167–1176.
78. *Gorskaya M. G., Vergasova L. P., Filatov S. K., Rolich D. V., Ananiev V. V.* Alumoklyuchevskite  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$  — a new oxysulfate of K, Cu, and Al from volcanic exhalations, Kamchatka, Russia // *Proc. Rus. Min. Soc.* **1995**. Vol. 124. P. 95–100. In Russian.

79. *Grevel K.-D., Majzlan J.* Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2009**. Vol. 73. P. 6805–6815.
80. *Hälg M., Lorenz W. E. A., Povarov K. Yu., Månsson M., Skourski Y., Zheludev A.* Quantum spin chains with frustration due to Dzyaloshinskii-Moriya interactions // *Phys. Rev.* **2014**. Vol. B90. Paper 174413.
81. *Hancer M., Miller J. D.* The flotation chemistry of potassium double salts: Schoenite, kainite, and carnallite // *Miner. Eng.* **2000**. Vol. 13. P. 1483–1493.
82. *Hawthorne F. C.* The role of OH and H<sub>2</sub>O in oxide and oxysalt minerals // *Z. Kristallogr.* **1992**. Vol. 201. P. 183–206.
83. *Hawthorne F. C.* Toward theoretical mineralogy: A bond-topological approach // *Am. Mineral.* **2015**. Vol. 100. P. 696–713.
84. *Hawthorne F. C., Ferguson R. B.* Refinement of the crystal structure of kröhnkite // *Acta Crystallogr.* **1975**. Vol. B31. P. 1753–1755.
85. *Hawthorne F. C., Groat L. A., Eby R. K.* Antlerite, Cu<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>, a heteropolyhedral wallpaper structure // *Can. Mineral.* **1989**. Vol. 27. P. 205–209.
86. *Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C.* The crystal chemistry of sulfate minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**. Vol. 40. P. 1–112.
87. *Hawthorne F. C., Sokolova E.* Simonkolleite, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O), a decorated interrupted-sheet structure of the form [Mφ<sub>2</sub>]<sub>4</sub> // *Can. Mineral.* **2002**. Vol. 40. P. 939–946.
88. *Hazen R. M., Papineau D., Bleeker W., Downs R. T., Ferry J. M., McCoy T. J., Sverjensky D. A., Yang H.* Mineral evolution // *Am. Mineral.* **2008**. Vol. 93. P. 1693–1720.
89. *Hosaka T., Kubota K., Hameed A. S., Komaba S.* Research development on K-Ion batteries // *Chem. Rev.* **2020**. Vol. 120. P. 6358–6466.
90. *Hryniv S., Parafiniuk J., Peryt T.M.* Sulphur isotopic composition of K–Mg sulphates of the Miocene evaporites of the Carpathian Foredeep, Ukraine. In: Geological Society, London, Special Publications. Schreiber B. C., Lugli S., Babel M. (eds.). The Geological Society of London: UK. **2007**. Vol. 285. P. 265–273.
91. *Hughes J. M., Stoiber R. E.* Vanadium sublimates from the fumaroles of Izalco Volcano, El Salvador // *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1985**. Vol. 24. P. 283–291.
92. *Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.* Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* **2017**. Vol. 46. P. 3529–3614.
93. *Jänecke E.* Über reziproke Salzpaare. II // *Z. Phys. Chem.* **1912**. Vol. 80U. P. 1–12.
94. *Jena S. K.* A review on potash recovery from different rock and mineral sources // *Min. Metall. Explor.* **2021**. Vol. 38. P. 47–68.

95. *Jiang H.-L., Feng M.-L., Mao J.-G.* Syntheses, crystal structures and characterizations of  $\text{BaZn}(\text{SeO}_3)_2$  and  $\text{BaZn}(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  // *J. Solid State Chem.* **2006**. Vol. 179. P. 1911–1917.
96. *Johnson M., Törnroos K. W.* A synthetic zinc tellurium oxochloride,  $\text{Zn}_2(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  // *Acta Crystallogr.* **2003a**. Vol. C59. P. i53-i54.
97. *Johnson M., Törnroos K. W.* Synthesis and crystal structure of the layered compound  $\text{CuZn}(\text{TeO}_3)\text{Cl}_2$  // *Solid State Sci.* **2003b**. Vol. 5. P. 263–266.
98. *Johnson M., Törnroos K. W.* Zinc selenium oxochloride,  $\beta\text{-Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$ , a synthetic polymorph of the mineral sphiite // *Acta Crystallogr.* **2007**. Vol. C63. P. i34–i36.
99. *Kahler E.* Die Kristallstruktur von Dolerophanit,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ , ein Beispiel fuer 5-koordiniertes Kupfer // *Naturwissenschaften.* **1962**. Vol. 49. P. 298.
100. *Kálmán A.* Morphotropism: link between the isostructurality, polymorphism and (stereo)isomerism of organic crystals // *Acta Crystallogr.* **2005**. Vol. B61. P. 536–547.
101. *Kassner B.* Die Bildung von Kainit im Ultraschallfeld als Festkörperreaktion und Untersuchungen über den Anhydrokainit // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**. Vol. 297. P. 139–145.
102. *Katcho N. A., Carrete J., Reynaud M., Rouse G., Casas-Cabanas M., Mingo N., Rodríguez-Carvajal J., Carrasco J.* An investigation of the structural properties of Li and Na fast ion conductors using high-throughput bond-valence calculations and machine learning // *J. Appl. Crystallogr.* **2019**. Vol. 52. P. 148–157.
103. *Kikuchi H., Kunieda K., Fujii Y., Astuti F., Sari D. P., Watanabe I.* Successive magnetic phase transition of the new frustrated compound  $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$  // *RIKEN Accelerator Progress Rep.* **2017**. Vol. 50. P. 236.
104. *Kovrugin V. M., Nekrasova D. O., Siidra O. I., Mentré O., Masquelier C., Stefanovich S. Yu., Colmont M.* Mineral-inspired crystal growth and physical properties of  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  and review of  $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x = 0\text{--}6$ ) compounds // *Cryst. Growth Des.* **2019**. Vol. 19. P. 1233–1244.
105. *Kresse G., Furthmüller J.* Vienna ab-initio simulation package (VASP), version 5.4.4. VASP Software GmbH. **2017**.
106. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev.* **1999**. Vol. B59. P. 1758.
107. *Krivovichev S. V.* Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Mineral. Mag.* **2013**. Vol. 77. P. 275–326.
108. *Krivovichev S. V.* Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallogr.* **2012**. Vol. A68. P. 393–398.



109. *Krivovichev S. V.* Which inorganic structures are the most complex? // *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**. Vol. 53. P. 654–661.
110. *Krivovichev S. V., Mentré O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S. K.* Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // *Chem. Rev.* **2013**. Vol. 113. P. 6459–6535.
111. *Lander L., Rousse G., Abakumov A. M., Sougrati M., van Tendeloo G., Tarascon J.-M.* Structural, electrochemical and magnetic properties of a novel  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  polymorph // *J. Mater. Chem.* **2015**. Vol. A3. P. 19754–19764.
112. *Lander L., Rousse G., Batuk D., Colin C. V., Dalla Corte D. A., Tarascon J.-M.* Synthesis, structure, and electrochemical properties of K-based sulfates  $\text{K}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  with  $\text{M} = \text{Fe}$  and  $\text{Cu}$  // *Inorg. Chem.* **2017**. Vol. 56. P. 2013–2021.
113. *Lander L., Tarascon J. M., Yamada A.* Sulfate-based cathode materials for Li- and Na-ion batteries // *Chem. Rec.* **2018**. Vol. 18. P. 1394–1408.
114. *Lesly Fathima A., Sivananthan S., Somasundari C. V., Neelakandapillai N.* X-ray diffraction and micro hardness measurement on  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  single crystals doped with ZnO grown from aqueous solution // *Arch. Phys. Res.* **2012**. Vol. 3. P. 407–410.
115. *Liebau F.* Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and classification // Springer-Verlag. Berlin. **1985**. 348 p.
116. *Lindström N., Talreja T., Linnow K., Stahlbuhk A., Steiger M.* Crystallization behavior of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$  salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior // *Appl. Geochem.* **2016**. Vol. 69. P. 50–70.
117. *Lu J., Nishimura S., Yamada A.* Polyanionic solid-solution cathodes for rechargeable batteries // *Chem. Mater.* **2017**. Vol. 29. P. 3597–3602.
118. *Ma H., Bish D. L., Wang H. W., Chipera S. J.* Determination of the crystal structure of sanderite,  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , by X-ray powder diffraction and the charge flipping method // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 622–625.
119. *Marsh R. E.* Some thoughts on choosing the correct space group // *Acta Crystallogr.* **1995**. Vol. B51. P. 897–907.
120. *Masquelier C., Croguennec L.* Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries // *Chem. Rev.* **2013**. Vol. 113. P. 6552–6591.
121. *Melot B. C., Gousse G., Chotard J.-N., Ati M., Rodríguez-Carvajal J., Kemei M. C., Tarascon J.-M.* Magnetic structure and properties of the Li-ion battery materials  $\text{FeSO}_4\text{F}$  and  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  // *Chem. Mater.* **2011**. Vol. 23. P. 2922–2930.
122. *Menyailov I. A., Nikitina L. P.* Chemistry and metal contents of magmatic gases: the New Tolbachik Volcanoes case (Kamchatka) // *Bull. Volcanol.* **1980**. Vol. 43. P. 195–205.

123. *Menyailov I. A., Nikitina L. P., Shapar V. N.* Geochemical features of exhalations of Great Tolbachik Fissure Eruption. Moscow: Nauka, **1980**. In Russian.
124. *Mereiter K.* Refinement of the crystal structure of langbeinite  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  // *Neues Jb. Miner. Monat.* **1979**. P. 182–188.
125. *Merlino S., Perchiazzi N., Franco D.* Brochantite,  $Cu_4SO_4(OH)_6$ : OD character, polytypism and crystal structures // *Eur. J. Mineral.* **2003**. Vol. 15. P. 267–275.
126. *Miller J. D., Yalamanchili M. R.* Fundamental aspects of soluble salt flotation // *Miner. Eng.* **1994**. Vol. 7. P. 305–317.
127. *Mills S. J., Wilson S. A., Dipple G. M., Raudsepp M.* The decomposition of konyaite: Importance in  $CO_2$  in mine tailings // *Mineral. Mag.* **2010**. Vol. 74. P. 903–917.
128. *Mitev P. D., Gajewski G., Hermansson K.* Anharmonic OH vibrations in brucite: small pressure-induced redshift in the range 0–22 GPa // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 1687–1697.
129. *Mullauer W., Beddoe R. E., Heinz D.* Sulfate attack expansion mechanisms // *Cem. Concr. Res.* **2013**. Vol. 52. P. 208–215.
130. *Murthy T. S. N., Srinivas V., Dayanand C., Salagram M.* EPR Spectra of  $SO_4^-$  centres in X-irradiated kainite ( $KMgSO_4 \cdot 3H_2O$ ) crystals // *Phys. Status Solidi.* **1992a**. Vol. A133. P. K33–K36.
131. *Murthy T. S. N., Srinivas V., Dayanand C., Salagram M.* EPR characterisation of  $SO_3^-$  radical in X-irradiated kainite ( $KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$ ) crystals // *Solid State Commun.* **1992b**. Vol. 84. P. 673–677.
132. *Nagase K., Yokobayashi H., Sone K.* Spectrophotometric and thermoanalytical studies on the dehydration of copper (II) sulfate and its double salts // *Thermochim. Acta.* **1978**. Vol. 23. P. 283–291.
133. *Narasimhulu K. V., Sunandana C. S., Rao J. L.* Electron paramagnetic resonance studies of  $Cu^{2+}$  ions in  $KZnClSO_4 \cdot 3H_2O$ : an observation of Jahn–Teller distortion // *J. Phys. Chem. Solids.* **2000**. Vol. 61. P. 1209–1215.
134. *Nazarchuk E. V., Siidra O. I., Agakhanov A. A., Lukina E. A., Avdontseva E. Yu., Karpov G. A.* Itelmenite,  $Na_2CuMg_2(SO_4)_4$ , a new anhydrous sulfate mineral from the Tolbachik Volcano // *Mineral. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. 1233–1241.
135. *Nazarchuk E. V., Siidra O. I., Nekrasova D. O., Shilovskikh V. V., Borisov A. S., Avdontseva E. Yu.* Glikinite,  $Zn_3O(SO_4)_2$ , a new anhydrous zinc oxysulfate mineral structurally based on  $OZn_4$  tetrahedra // *Mineral. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 563–567.

136. *Nazzareni S., Comodi P., Hanfland M.* High-pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction of kainite ( $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) // *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 727–743.
137. *Nekrasova D. O., Siidra O. I., Zaitsev A. N., Ugolkov V. L., Colmont M., Charkin D. O., Mentré O., Chen R., Kovrugin V. M., Borisov A. S.* A fumarole in a one-pot: synthesis, crystal structure and properties of Zn- and Mg-analogs of itelmenite and a synthetic analog of glikinite // *Phys. Chem. Miner.* **2021**. Vol. 46. Paper 6.
138. *Nekrasova D. O., Tsirlin A. A., Colmont M., Siidra O. I., Vezin H., Mentré O.* Magnetic hexamers interacting in layers in the  $(\text{Na,K})_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  minerals // *Phys. Rev.* **2020**. Vol. B102. 184405.
139. *Neville A.* The confused world of sulfate attack on concrete // *Cem. Concr. Res.* **2004**. Vol. 34. P. 1275–1296.
140. *Nordstrom D. K.* The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--SO}_3$  at 298 K // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1982**. Vol. 46. P. 618–692.
141. *Otero-de-la-Roza A., Blanco M. A., Martín Pendás A., Luaña V.* Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities // *Comput. Phys. Commun.* **2009**. Vol. 180. P. 157–166.
142. *Pannell K. H., Kapoor R. N., Raptis R., Párkányi L., Fülöp V.* Concerning the silicon-germanium bond. The structures of isomeric  $\text{Ph}_3\text{E--E}'\text{Me}_3$ ,  $\text{E} = \text{Ge}$ ,  $\text{E}' = \text{Si}$  and  $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{E}' = \text{Ge}$  // *J. Organomet. Chem.* **1990**. Vol. 384. P. 41–47.
143. *Pautov L. A., Mirakov M. A., Siidra O. I., Faiziev A. R., Nazarchuk E. V., Karpenko V. Yu., Makhmadsharif S.* Falgarite,  $\text{K}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5$ , a new mineral from sublimates of a natural underground coal fire at the tract of Kukhi-Malik, Fan-Yagnob Coal Deposit, Tajikistan // *Mineral. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 455–462.
144. *Pekov I. V., Agakhanov A. A., Zubkova N. V., Koshlyakova N. N., Shchipalkina N. V., Sandalov F. D., Yapaskurt V. O., Turchkova A. G., Sidorov E. G.* Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik volcano, a mineralogical and geochemical unique // *Rus. Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. C. 675–688.
145. *Pekov I. V., Koshlyakova N. N., Zubkova N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Yapaskurt V. O., Agakhanov A. A., Shchipalkina N. V., Turchkova A. G., Sidorov E. G.* Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // *Eur. J. Mineral.* **2018a**. Vol. 30. P. 305–322.
146. *Pekov I. V., Siidra O. I., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Murashko M. N., Sidorov E. G.* Kaliochalcite,  $\text{KCu}_2(\text{SO}_4)_2[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ , a new tsumcorite-group mineral

- from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Eur. J. Mineral.* **2014a**. Vol. 26. P. 597–604.
147. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Agakhanov A. A., Pushcharovsky D. Y., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Britvin S. N.* Cryptochalcite,  $K_2Cu_5O(SO_4)_5$ , and cesiodymite,  $CsKCu_5O(SO_4)_5$ , two new isotypic minerals and the K–Cs isomorphism in this solid-solution series // *Eur. J. Mineral.* **2018b**. Vol. 30. P. 593–607.
148. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Agakhanov A. A., Yapaskurt V. O., Chukanov N. V., Belakovskiy D. I., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y.* Dravertite,  $CuMg(SO_4)_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *European Journal of Mineralogy.* **2017**. Vol. 29. P. 323–330.
149. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Lykova I. S., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu.* Sanguite,  $KCuCl_3$ , a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Can. Mineral.* **2015b**. Vol. 53. P. 633–641.
150. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Pautov L. A., Yapaskurt V. O., Chukanov N. V., Lykova I. S., Britvin S. N., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y.* Chubarovite,  $KZn_2(BO_3)Cl_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Can. Mineral.* **2015a**. Vol. 53. P. 273–284.
151. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Chukanov N. V., Kasatkin A. V., Kuznetsov A. M., Pushcharovsky D. Y.* Kobyashevite,  $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ , a new devilline-group mineral from the Vishnevye Mountains, South Urals, Russia // *Miner. Petrol.* **2013**. Vol. 107. P. 201–210.
152. *Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Chukanov N. V., Lykova I. S., Savelyev D. P., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu.* Wulffite,  $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$ , and parawulffite,  $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$ , two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // *Can. Mineral.* **2014b**. Vol. 52. P. 699–716.
153. *Ramamurthy P., Secco E. A.* Studies on metal hydroxyl compounds. XII. Thermal analyses, decomposition kinetics, and infrared spectra of copper basic oxysalts // *Can. J. Chem.* **1970**. Vol. 48. P. 3510–3519.
154. *Rao S. N., Vedanand S., Ravikumar R., Ravikumar R. V. S. S. N., Reddy Y. P.* Optical absorption spectra of cobalt and nickel doped kainite // *Solid State Commun.* **1994**. Vol. 92. P. 815–819.
155. *Rasmussen S. E., Jorgensen J. E., Lundtoft B.* Structures and phase transitions of  $Na_2SO_4$  // *J. Appl. Crystallogr.* **1996**. Vol. 29. P. 42–47.

156. *Recham N., Rousse G., Sougrati M. T., Chotard J.-N., Frayret C., Mariyappan S., Melot B. C., Jumas J.-C., Tarascon J.-M.* Preparation and characterization of a stable FeSO<sub>4</sub>F-based framework for alkali ion insertion electrodes // *Chem. Mater.* **2012**. Vol. 24. P. 4363–4370.
157. *Rentzeperis P. J., Soldatos C. T.* The crystal structure of the anhydrous magnesium sulphate // *Acta Crystallogr.* **1958**. Vol. 11. P. 686–688.
158. *Reynaud M., Barpanda P., Rousse G., Chotard J.-N., Melot B.C., Recham N., Tarascon J.-M.* Synthesis and crystal chemistry of the NaMSO<sub>4</sub>F family (M = Mg, Fe, Co, Cu, Zn) // *Solid State Sci.* **2012**. Vol. 14. P. 15–20.
159. *Reynaud M., Rousse G., Abakumov A. M., Sougrati M. T., Van Tendeloo G., Chotard J.-N., Tarascon J.-M.* Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O // *J. Mater. Chem.* **2014**. Vol. A2. P. 2671–2680.
160. *Ri G.-C., Choe S.-H., Yu C.-J.* First-principles study of mixed eldfellite compounds Na<sub>x</sub>(Fe<sub>1/2</sub>M<sub>1/2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x=0-2, M = Mn, Co, Ni): a new family of high electrode potential cathodes for the sodium-ion battery // *J. Power Sources.* **2018**. Vol. 378. P. 375–382.
161. *Rice M. S., Bell J. F. III, Cloutis E. A., Wang A., Ruff S. W., Craig M. A., Bailey D. T., Johnson J. R., De Souza Jr. P. A., Farrand W. H.* Silica-rich deposits and hydrated minerals at Gusev Crater, Mars: Vis-NIR spectral characterization and regional mapping // *Icarus.* **2010**. Vol. 205. P. 375–395.
162. Rigaku OD. CrysAlisPro software system version *1.171.41.103a*. Rigaku Corporation, Oxford, U.K. **2021**.
163. Rigaku OD. PDXL: Integrated X-ray powder diffraction software. Rigaku Corporation, Oxford, U.K. **2016**.
164. *Robinson D. J., Kennard C. H. L.* Potassium hexa-aquacopper(II) sulfate, CuH<sub>12</sub>K<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (neutron) // *Cryst. Struct. Commun.* **1972**. Vol. 1. P. 185–188.
165. *Robinson P. D., Fang J. H., Ohya Y.* The crystal structure of kainite // *Am. Mineral.* **1972**. Vol. 57. P. 1325–1332.
166. *Rousse G., Tarascon J.-M.* Sulfate-based polyanionic compounds for Li-ion batteries: synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects // *Chem. Mater.* **2014**. Vol. 26. P. 394–406.
167. *Rozas I., Alkorta I., Elguero J.* Bifurcated hydrogen bonds: three-centered interactions // *J. Phys. Chem.* **1998**. Vol. A102. P. 9925–9932.
168. *Rozhdestvina V. I., Udovenko A. A., Rubanov S. V., Mudrovskaya N. V.* Structural investigation of cooperite (PtS) crystals // *Crystallogr. Rep.* **2016**. Vol. 61. P. 193–202.
169. *Salagram M., Madhukar K., Murthy T. S. N., Sunandana C. S.* ESR characterisation of SO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radicals in X-irradiated kainite (KMgClSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) // *Spectrochim. Acta A.* **1994**.

Vol. 50. P. 1309–1315.

170. *Salagram M., Seetharam K., Siddambary P., Murthy T. S. N.* Infrared characterisation of the oxyanion in kainite // *Phys. Status Solidi*. **1988**. Vol. A106. P. K185–K190.
171. *Sale M., Avdeev M.* 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes // *J. Appl. Crystallogr.* **2012**. Vol. 45. P. 1054–1056.
172. *Schäfer M. C., Bobev S.* On the possibility for Rb- and Eu-cation ordering in type-I clathrates: synthesis and homogeneity range of the novel compounds  $\text{Rb}_{8-x}\text{Eu}_x(\text{In,Ge})_{46}$  ( $0.6 \leq x \leq 1.8$ ) // *Acta Crystallogr.* **2013**. Vol. C69. P. 1457–1461.
173. *Scordari F., Stasi F.* The crystal structure of euchlorine,  $\text{NaKCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  // *Neues Jb. Miner. Abh.* **1990**. Vol. 161. P. 241–253.
174. *Semenova T. F., Rozhdestvenskaya I. V., Filatov S. K., Vergasova L. P.* Crystal structure and physical properties of sophiite,  $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$ , a new mineral // *Mineral. Mag.* **1992**. Vol. 56. P. 241–245.
175. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. A32. P. 751–767.
176. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
177. *Shields G. A., Mills B. J. W.* Evaporite weathering and deposition as a long-term climate forcing mechanism // *Geology*. **2021**. Vol. 49. P. 299–303.
178. *Shoval S., Yariv S.* The effect of alkali-chloride on the thermal hydrolysis of hydrated magnesium-chloride // *Thermochim. Acta*. **1985**. Vol. 92. P. 819–822.
179. *Shoval S., Yariv S., Kirsch Y., Peled H.* The effect of alkali halides on the thermal hydrolysis of magnesium chloride and magnesium bromide // *Thermochim. Acta*. **1986**. Vol. 109. P. 207–226.
180. *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. Mag.* **2021a**. Vol. 85. P. 262–277.
181. *Siidra O. I., Borisov A. S., Lukina E. A., Depmeier W., Platonova N. V., Colmont M., Nekrasova D. O.* Reversible hydration/dehydration and thermal expansion of euchlorine, ideally  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  // *Phys. Chem. Mineral.* **2019c**. Vol. 46. P. 403–416.
182. *Siidra O. I., Charkin D. O., Kovrugin V. M., Borisov A. S.*  $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ : a new highly porous anhydrous sulfate and evaluation of possible ion migration pathways // *Acta Crystallogr.* **2021b**. Vol. B77. P. 1003–1011.
183. *Siidra O. I., Lukina E. A., Nazarchuk E. V., Depmeier W., Bubnova R. S., Agakhanov A. A., Avdontseva E. Yu., Filatov S. K., Kovrugin V. M.* Saranchinaite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , a new

- exhalative mineral from Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the reversible dehydration of kröhnkite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  // *Mineral. Mag.* **2018a**. Vol. 82. P. 257–274.
184. *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., 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 // *Miner. Petrol.* **2018b**. Vol. 112. P. 123–134.
185. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Agakhanov A. A., Polekhovsky Yu. S.* Aleutite  $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ , a new complex salt-inclusion mineral with  $\text{Cu}^{2+}$  substructure derived from Kagome-net // *Mineral. Mag.* **2019a**. Vol. 83. P. 847–853.
186. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Lukina E. A., Zaitsev A. N., Shilovskikh V. V.* Belousovite,  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ , a new sulfate mineral from the Tolbachik Volcano with apophyllite sheet-topology // *Mineral. Mag.* **2018c**. Vol. 82. P. 1079–1088.
187. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Lukina E. A., Avdontseva E. Yu., Vergasova L. P., Vlasenko N. S., Filatov S. K., Turner R., Karpov G. A.* Copper oxosulphates from fumaroles of Tolbachik Volcano: puninite,  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  – a new mineral species and structure refinements of kamchatkite and alumoklyuchevskite // *Eur. J. Mineral.* **2017**. Vol. 29. P. 499–510.
188. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Polekhovsky Yu. S., Wenzel T., Spratt J.* Dokuchaevite,  $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ , a new mineral with remarkably diverse  $\text{Cu}^{2+}$  mixed-ligand coordination environments // *Mineral. Mag.* **2019b**. Vol. 83. P. 749–755.
189. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Shilovskikh V. V.* Majzlanite,  $\text{K}_2\text{Na}(\text{ZnNa})\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$ , a new anhydrous sulfate mineral with complex cation substitutions from Tolbachik Volcano // *Mineral. Mag.* **2020a**. Vol. 84. P. 153–158.
190. *Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Vlasenko N. S.* Koryakite,  $\text{NaKMg}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6$ , a new NASICON-related anhydrous sulfate mineral from Tolbachik Volcano // *Mineral. Mag.* **2020b**. Vol. 84. P. 283–287.
191. *Siidra O. I., Nekrasova D. O., Charkin D. O., Zaitsev A. N., Borisov A. S., Colmont M., Mentré O., Spiridonova D. V.* Anhydrous alkali copper sulfates – a promising playground for new  $\text{Cu}^{2+}$  oxide complexes: new Rb-analogues of fumarolic minerals // *Mineral. Mag.* **2021c**. Vol. 85. P. 831–845.
192. *Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Y. L., Polekhovsky Y. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik Volcano, Kamchatka

- peninsula, Russia. II. Karpovite,  $\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  // Mineral. Mag. **2014b**. Vol. 78. P. 1699–1709.
193. *Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Y. L., Polekhovsky Y. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik Volcano, Kamchatka peninsula, Russia. III. Evdokimovite,  $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$  // Mineral. Mag. **2014c**. Vol. 78. P. 1711–1724.
194. *Siidra O. I., Vergasova L. P., Krivovichev S. V., Kretser Y. L., Zaitsev A. N., Filatov S. K.* Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik Volcano, Kamchatka peninsula, Russia. I. Markhininite,  $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$  // Mineral. Mag. **2014a**. Vol. 78. P. 1687–1698.
195. *Siidra O.I., Nekrasova D.O., Blatova O.A., Colmont M., Mentre O., Charkin D.O.* Morphotropism in fumarolic mineral-related anhydrous sulfates: novel representatives in  $A^{+2}M^{2+}(\text{SO}_4)_2$  and  $A^{+2}M^{2+}_2(\text{SO}_4)_3$  series // Acta Crystallogr. **2022**. Vol. B78. P. 153–161.
196. *Singh P., Shiva K., Celio H., Goodenough J. B.* Eldfellite,  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ : an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries // Energy Environ. Sci. **2015**. Vol. 8. P. 3000–3005.
197. *Sklute E. C., Rogers A. D., Gregerson J. C., Jensen H. B., Reeder R. J., Dyar M. D.* Amorphous salts formed from rapid dehydration of multicomponent chloride and ferric sulfate brines: implications for Mars // Icarus. **2018**. Vol. 302. P. 285–295.
198. *Soldatov T. A., Smirnov A. I., Povarov K. Yu., Halg M., Lorenz W. E. A., Zheludev A.* Spin gap in the quasi-one-dimensional  $S = \frac{1}{2}$  antiferromagnet  $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$  // Phys. Rev. **2018**. Vol. B98. Paper 144440.
199. *Spencer R. J.* Sulfate minerals in evaporite deposits // Rev. Mineral. Geochem. **2000**. Vol. 40. P. 173–192.
200. *Stanimirova T., Ivanova K.* Transformation of ktenasite-type minerals to langite, posnjakite, and brochantite under water treatment // C. R. Acad. Bulg. Sci. **2019**. Vol. 72. P. 768–776.
201. *Starova G. L., Filatov S. K., Fundamenskii V. S., Vergasova L. P.* The crystal structure of fedotovite,  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  // Mineral. Mag. **1991**. Vol. 55. P. 613–616.
202. *Steiger M., Linnow K., Ehrhardt D., Rohde M.* Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the  $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}^+\text{--Mg}^{2+}\text{--Cl}^-\text{--SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$  systems with implication for Mars // Geochim. Cosmochim. Acta. **2011**. Vol. 75. P. 3600–3626.
203. *Steiner T.* The hydrogen bond in the solid state // Angew. Chem. Int. Edit. **2002**. Vol. 41. P. 48–76.
204. *Subramanian P., Hariharan N.* Electron paramagnetic resonance study of  $\text{Mn}^{2+}$  in kainite //



- Pramana. **1986**. Vol. 26. P. 555–560.
205. Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional // Phys. Rev. Lett. **2015**. Vol. 115. Paper 036402.
206. Sun M., Rousse G., Abakumov A. M., Saubanère M., Doublet M.-L., Rodríguez-Carvajal J., Van Tendeloo G., Tarascon J.-M.  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ : a possible electrode for sustainable Li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  // Chem. Mater. **2015**. Vol. 27. P. 3077–3087.
207. Sun M., Rousse G., Corte D. D., Saubanere M., Doublet M.-L., Tarascon J.-M. A fully ordered triplite,  $\text{LiCuSO}_4\text{F}$  // Chem. Mater. **2016**. Vol. 28. P. 1607–1610.
208. Sun Y., Guo S., Zhou H. Exploration of advanced electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries // Adv. Energy Mater. **2019**. Vol. 9. Paper 1800212.
209. Tanaka H., Koga N. Preparation and thermal decomposition of basic copper (II) sulfates // Thermochim. Acta. **1988**. Vol. 133. P. 221–226.
210. Taylor R., Kennard O., Versichel W. Geometry of the  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  hydrogen bond. 2. Three-center (“bifurcated”) and four-center (“trifurcated”) bonds // J. Am. Chem. Soc. **1984**. Vol. 106. P. 244–248.
211. 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 // Chem. Commun. **2009**. Vol. 48. P. 7527–7529.
212. Tripathi R., Popov G., Sun X., Ryan D. H., Nazar L. F. Ultra-rapid microwave synthesis of triplite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  // J. Mater. Chem. **2013**. Vol. A1. P. 2990–2994.
213. Trussov I. A., Driscoll L. L., Male L. L., Sanjuan M. L., Orera A., Slater P. R. Synthesis and structures of sodium containing  $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  langbeinite phases // J. Solid State Chem. **2019**. Vol. 276. P. 37–46.
214. Uzunov I., Klissurski D., Teocharov L. Thermal decomposition of basic copper sulfate monohydrate // J. Therm. Anal. **1995**. Vol. 44. P. 685–696.
215. Vaniman D. T., Bish D. L., Chipera S. J., Fialips C. I., Carey J. W., Feldman W. G. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars // Nature. **2004**. Vol. 431. P. 663–665.
216. Vergasova L. P., Filatov S. K. A study of volcanogenic exhalation mineralization // J. Volcanolog. Seismol. **2016**. Vol. 2. P. 3–17. In Russian.
217. Vergasova L. P., Filatov S. K. New mineral species in products of fumarole activity of the Great Tolbachik Fissure Eruption // J. Volcanolog. Seismol. **2012**. Vol. 5. P. 3–12. In Russian.

218. Wang H.-Y., Guo H.-M., Xiu W., Bauera J., Sun G.-X., Tang X.-H., Norra S. Indications that weathering of evaporite minerals affects groundwater salinity and As mobilization in aquifers of the northwestern Hetao Basin, China // *Appl. Geochem.* **2019**. Vol. 109. 104416.
219. Waroquiers D., Gonze X., Rignanese G.-M., Welker-Nieuwoudt C., Rosowski F., Göbel M., Schenk S., Degelmann P., André R., Glaum R., Hautier G. Statistical analysis of coordination environments in oxides // *Chem. Mater.* **2017**. Vol. 29. P. 8346–8360.
220. Warren J. K. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits // *Earth-Sci. Rev.* **2010**. Vol. 98. P. 217–268.
221. Watcharatharapong T., T-Thienprasert J., Barpanda P., Ahuja R., Chakraborty S. Mechanistic study of Na-ion diffusion and small polaron formation in kröhnkite  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  based cathode materials // *J. Mater. Chem.* **2017**. Vol. A5. P. 21726–21739.
222. Wedepohl K. H. Sulfur in the Earth's crust, its origin and natural cycle // *Stud. Inorg. Chem.* **1984**. Vol. 5. P. 39–54.
223. Wildner M. On the geometry of  $\text{Co}(\text{II})\text{O}_6$  polyhedra in inorganic compounds // *Z. Kristallogr.* **1992**. Vol. 202. P. 51–70.
224. Wildner M., Giester G. Crystal structure refinements of synthetic chalcocyanite ( $\text{CuSO}_4$ ) and zincosite ( $\text{ZnSO}_4$ ) // *Mineral. Petrol.* **1988**. Vol. 39. P. 201–209.
225. Wong L., Chen H., Adams S. Sodium-ion diffusion mechanisms in the low cost high voltage cathode material  $\text{Na}_{2+\delta}\text{Fe}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**. Vol. 17. P. 9186–9193.
226. Xiao R., Li H., Chen L. High-throughput design and optimization of fast lithium ion conductors by the combination of bond-valence method and density functional theory // *Sci. Rep.* **2015**. Vol. 5. P. 14227.
227. Xu S.-Y., Wu X.-Y., Li Y.-M., Hu Y.-S., Chen L.-Q. Novel copper redox-based cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries // *Chinese Phys.* **2014**. Vol. B23. Paper 118202.
228. Xu W., Tosca N. J., Mclennan S. M., Parise J. B. Humidity-induced phase transitions of ferric sulfate minerals studied by in situ and ex situ X-ray diffraction // *Am. Mineral.* **2009**. Vol. 94. P. 1629–1637.
229. Yakubovich O., Kiriukhina G., Volkov A., Dimitrova O. The rich crystal chemistry of the  $\text{AMM}'(\text{PO}_4)_2$  morphotropic series:  $\text{NaZnAl}(\text{PO}_4)_2$ , the first Na representative with a new structure type // *Acta Crystallogr.* **2019**. Vol. C75. P. 514–522.
230. Yasui Y., Niwa E., Matsui M., Fujii K., Yashima M. Discovery of a rare-earth-free oxide-ion conductor  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  by screening through bond valence-based energy calculations,

- synthesis, and characterization of structural and transport properties // *Inorg. Chem.* **2019**. Vol. 58. P. 9460–9468.
231. *Yoder C. H., Agee T. M., Ginion K. E., Hofmann A. E., Ewanichak J. E., Schaeffer C. D. Jr., Carroll M. J., Schaeffer R. W., McCaffrey P. F.* The relative stabilities of the copper hydroxyl sulfates // *Mineral. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 571–577.
232. *Yu C.-J., Choe S.-H., Ri G.-C., Kim S.-C., Ryo H.-S., Kim Y.-J.* Ionic diffusion and electronic transport in eldfellite  $\text{Na}_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  // *Phys. Rev. Appl.* **2017**. Vol. 8. Paper 024029.
233. *Zahrobsky R. F., Baur W. H.* On the crystal chemistry of salt hydrates. V. The determination of the crystal structure of  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (bonattite) // *Acta Crystallogr.* **1968**. Vol. B24. P. 508–513.
234. *Zalkin A., Ruben H., Templeton D. H.* The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate // *Acta Crystallogr.* **1964**. Vol. 17. P. 235–240.
235. *Zhang D., Johnson M.*  $\text{Zn}_2(\text{TeO}_3)\text{Br}_2$  // *Acta Crystallogr.* **2008**. Vol. E64. P. i26.
236. *Zhou H. A., Liu Z., Ang S. S., Zhang J.-J.* Synthesis, structure, and electrochemical performances of a novel three-dimensional framework  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$  // *Solid State Sci.* **2020**. Vol. 100. Paper 106104.
237. *Zhu L., Seff K., Witzke T., Nasdala L.* Crystal structure of  $\text{Zn}_4\text{Na}(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // *J. Chem. Crystallogr.* **1997**. Vol. 27. P. 325–329.
238. *Zincken C.* Ueber ein neues salz von Leopoldshall bei Staßfurth // *Berg- und Hüttenmännische Zeitung.* **1865**. Vol. 24. P. 79–80.
239. *Zolotarev P. N., Golov A. A., Nekrasova N. A., Eremin R. A.* Topological analysis of procrystal electron densities as a tool for computational modeling of solid electrolytes: A case study of known and promising potassium conductors // *AIP Conf. Proc.* **2019**. Vol. 2163. Paper 020007.

## Appendices

### Appendix 1. Experimental details of the study of euchlorine $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$

**Electron microprobe study.** Euchlorine was analysed using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope (equipped with an Oxford Instruments X-Max 20 Energy Dispersive Spectrometer and INCA Wave 500 wave dispersive spectrometer) by EDS with an accelerating voltage of 20 kV, electron beam current of 1.0 nA and defocused beam (up to 15  $\mu\text{m}$ ). The standards used were: KCl (K), NaCl (Na),  $\text{CaSO}_4$  (S). The empirical formula averaged from 10 spot analyses and based on O = 13 *apfu* is  $\text{K}_{0.68}\text{Na}_{1.32}\text{S}_{3.00}\text{O}_{13}$ . No other elements were detected.

**High-temperature powder X-ray diffraction.** The thermal behavior of euchlorine was studied in air also by means of a Rigaku Ultima X-ray diffractometer ( $\text{CoK}\alpha$  radiation) and a high-temperature camera Rigaku HTA 1600. The sample was prepared as a heptane suspension on a Pt-Rh plate. X-ray diffraction patterns for euchlorine were obtained in the range 25–625  $^\circ\text{C}$  with step size 25  $^\circ\text{C}$ . Unit-cell parameters at different temperatures were refined by least-squares methods. The main coefficients of the thermal expansion tensor were determined using linear approximation of the temperature dependences by the ThetaToTensor program (Bubnova *et al.*, 2013).

**Single-crystal studies.** Single crystal X-ray data of euchlorine from Yadovitaya fumarole were collected using a Bruker SMART diffractometer equipped with an APEX II CCD detector operating with  $\text{MoK}\alpha$  radiation at 50 kV and 40 mA. A single green translucent prism-shaped euchlorine crystal with dimensions of  $0.18 \times 0.10 \times 0.12 \text{ mm}^3$  was chosen and more than a hemisphere of data collected with a frame width of  $0.5^\circ$  in  $\omega$ , and 20 s spent counting for each frame. The data were integrated and corrected for absorption applying a multi-scan type model using the Bruker programs APEX and SADABS (Bruker, 2014). The structure was successfully refined with the use of SHELX software package (Sheldrick, 2015). All experimental details are listed in Tables S1–S3.

**Table S1.** Crystallographic data, data collection and refinement parameters of the crystal structure of euchlorine  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ 

<b>Crystallographic data</b>	
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
$a$ (Å)	18.131(15)
$b$ (Å)	9.386(8)
$c$ (Å)	14.353(12)
$\beta$ (°)	113.217(12)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2245(3)
$D_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>-3</sup> )	3.264
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6.564
Crystal size (mm)	0.18×0.10×0.12
<b>Data collection</b>	
Temperature (K)	296(2)
Radiation, wavelength (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$F(000)$	2131
$\theta$ range (°)	2.445–21.798
Total reflections collected	6814
Unique reflections ( $R_{\text{int}}$ )	1338 (0.06)
Unique reflections $F > 4\sigma(F)$	1018
<b>Structure refinement</b>	
Weighting scheme $a, b$	0.0743, 0.0
$R_1[F > 4\sigma_F], wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.046, 0.069
$R_1, wR_2$	0.107, 0.121
Goodness-of-fit	1.024
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.273, -0.765

**Table S2.** Selected interatomic distances (Å) in euchlorine  $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ 

Cu1–O2	1.941(7)	A1–O7	2.560(8)	S1–O4	1.435(8)
Cu1–O6	1.945(8)	A1–O11	2.630(9)	S1–O5	1.465(8)
Cu1–O1	1.952(7)	A1–O8	2.731(9)	S1–O6	1.481(8)
Cu1–O7	1.958(8)	A1–O6	2.764(8)	S1–O3	1.501(8)
		A1–O10	2.767(8)	$\langle$ S1–O $\rangle$	1.471
Cu2–O1	1.926(6)	A1–O12	2.813(8)		
Cu2–O11	1.964(7)	A1–O5	3.035(8)	S2–O8	1.434(8)
Cu2–O3	1.978(8)	$\langle$ A1–O $\rangle$	2.757	S2–O9	1.476(8)
Cu2–O5	2.020(8)			S2–O7	1.489(8)
Cu2–O13	2.223(7)	A2–O4	2.242(9)	S2–O10	1.490(8)
		A2–O8	2.377(9)	$\langle$ S2–O $\rangle$	1.472
Cu3–O2	1.919(6)	A2–O3	2.454(9)		
Cu3–O14	1.941(7)	A2–O13	2.467(9)	S3–O12	1.467(8)
Cu3–O10	2.004(8)	A2–O14	2.541(9)	S3–O13	1.474(8)
Cu3–O9	2.008(8)	A2–O4	2.586(9)	S3–O11	1.476(8)
Cu3–O12	2.278(7)	A2–O9	2.955(9)	S3–O14	1.484(7)
		$\langle$ A2–O $\rangle$	2.517	$\langle$ S3–O $\rangle$	1.475
		O1–Cu2 $\times 2$	1.926(6)	O2–Cu2 $\times 2$	1.919(6)
		O1–Cu1 $\times 2$	1.952(7)	O2–Cu2 $\times 2$	1.941(7)
		$\langle$ O–Cu $\rangle$	1.939	$\langle$ O–Cu $\rangle$	1.930

**Table S3.** Coordinates and atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) in the crystal structure of euchlorine  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ 

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu1	0.58428(8)	0.25372(14)	0.29486(10)	0.0251(4)	0.0379(10)	0.0171(8)	0.0249(8)	0.0012(6)	0.0174(7)	0.0002(6)
Cu2	0.48141(9)	0.98144(14)	0.34341(10)	0.0239(4)	0.0391(9)	0.0222(8)	0.0184(8)	0.0039(6)	0.0198(7)	0.0004(6)
Cu3	0.51600(9)	0.52368(14)	0.36100(10)	0.0239(4)	0.0375(9)	0.0216(8)	0.0194(8)	-0.0050(6)	0.0186(7)	-0.0024(6)
S1	0.65719(19)	0.9683(3)	0.3684(2)	0.0258(8)	0.039(2)	0.0214(16)	0.0232(16)	0.0030(13)	0.0191(15)	0.0032(14)
S2	0.65666(18)	0.5413(3)	0.2914(2)	0.0247(7)	0.0327(19)	0.0212(16)	0.0245(17)	0.0018(13)	0.0160(14)	-0.0009(14)
S3	0.49912(17)	0.7512(3)	0.51296(19)	0.0217(7)	0.0391(19)	0.0162(15)	0.0165(15)	-0.0006(12)	0.0182(14)	-0.0003(13)
A1*	0.6940(2)	0.2434(4)	0.6311(3)	0.0498(17)	0.034(3)	0.053(3)	0.064(3)	-0.0100(19)	0.0217(19)	0.0026(18)
A2**	0.6752(3)	0.7698(5)	0.5475(4)	0.039(2)	0.046(4)	0.037(3)	0.040(3)	0.008(2)	0.023(3)	0.006(2)
O1	½	0.1094(10)	¼	0.021(2)	0.036(7)	0.023(6)	0.004(5)	0	0.008(5)	0
O2	½	0.3964(10)	¼	0.022(2)	0.035(7)	0.021(6)	0.010(5)	0	0.009(5)	0
O3	0.5973(5)	0.9407(8)	0.4146(5)	0.031(2)	0.051(6)	0.033(5)	0.021(4)	0.005(4)	0.029(4)	0.002(4)
O4	0.7306(4)	0.8970(8)	0.4288(6)	0.0290(19)	0.032(5)	0.027(5)	0.026(4)	0.003(4)	0.009(4)	0.006(4)
O5	0.6252(5)	0.9174(8)	0.2621(5)	0.032(2)	0.050(6)	0.025(4)	0.025(4)	-0.003(4)	0.021(4)	0.010(4)
O6	0.6704(4)	0.1223(8)	0.3691(6)	0.032(2)	0.037(5)	0.027(5)	0.032(5)	0.001(4)	0.013(4)	-0.004(4)
O7	0.6714(5)	0.3874(8)	0.3109(6)	0.035(2)	0.040(5)	0.025(5)	0.042(5)	0.007(4)	0.020(4)	-0.003(4)
O8	0.7314(5)	0.6104(8)	0.3084(6)	0.031(2)	0.043(5)	0.028(5)	0.029(5)	-0.003(4)	0.022(4)	-0.006(4)
O9	0.6198(5)	0.5971(8)	0.3603(6)	0.034(2)	0.045(5)	0.034(5)	0.035(5)	-0.011(4)	0.027(4)	-0.015(4)
O10	0.6016(5)	0.5636(8)	0.1836(5)	0.0287(19)	0.040(5)	0.031(5)	0.020(4)	0.005(4)	0.018(4)	-0.005(4)
O11	0.4541(5)	0.8521(7)	0.4326(6)	0.0291(19)	0.041(5)	0.021(4)	0.031(5)	0.010(4)	0.021(4)	0.007(4)
O12	0.4401(4)	0.6755(8)	0.5422(5)	0.0262(18)	0.036(5)	0.019(4)	0.029(4)	0.004(3)	0.019(4)	-0.002(4)
O13	0.5596(4)	0.8273(7)	0.5991(5)	0.0252(19)	0.037(5)	0.016(4)	0.030(5)	-0.004(3)	0.021(4)	-0.001(4)
O14	0.5449(4)	0.6482(7)	0.4780(5)	0.027(2)	0.038(5)	0.021(4)	0.026(5)	-0.016(3)	0.017(4)	-0.002(3)

\* s.o.f.:  $\text{K}_{0.65(3)}\text{Na}_{0.35(3)}$ ; \*\* s.o.f.:  $\text{Na}_{0.98(3)}\text{K}_{0.02(3)}$ .

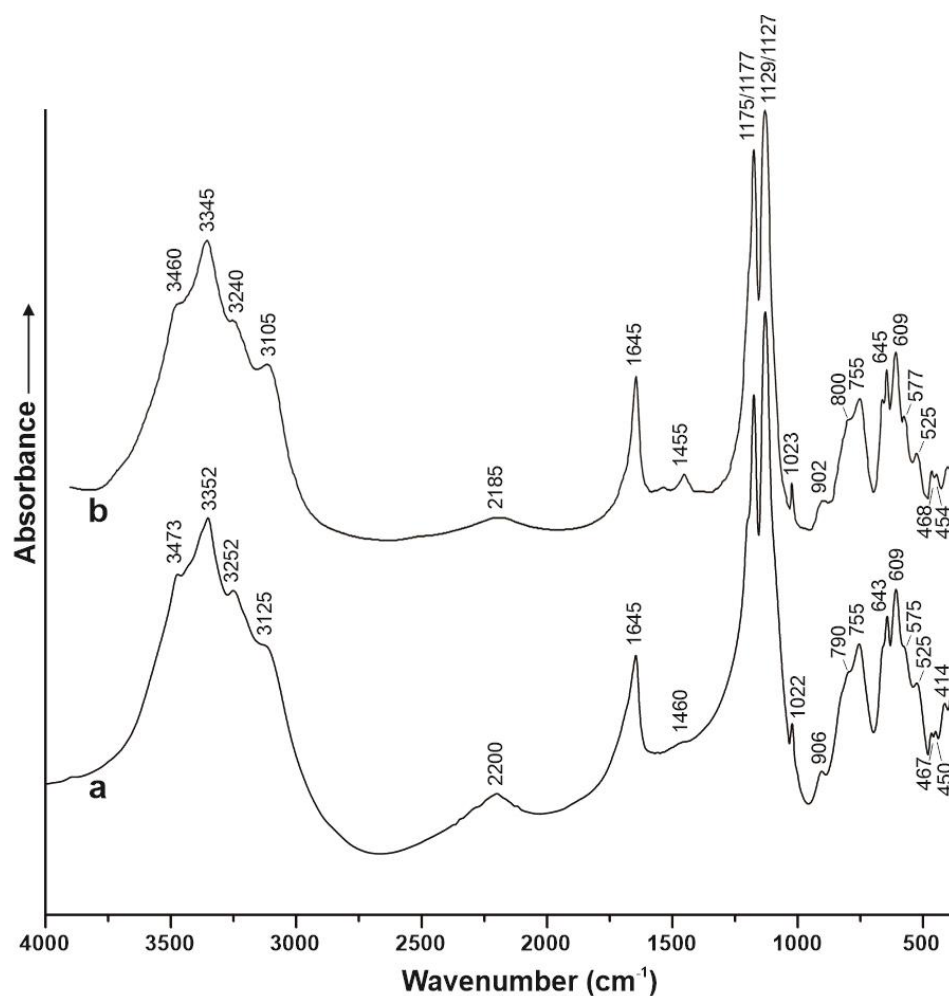
## Appendix 2. Experimental details of the study of kainite $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

The studied sample of kainite originates from the old potassium salt deposit Wilhelmshall located near the city of Halberstadt, Saxony-Anhalt, Germany. The material for studies was separated from a transparent, colourless tabular large ( $1.5\times 4\times 5$  cm) single crystal of kainite collected in the first quarter of 20<sup>th</sup> century from the underground mine.

**Electron microprobe study.** The semi-quantitative electron-microprobe analysis (EMPA) was carried out using a JXA 850A scanning electron microscope equipped with a LINK 1000 energy-dispersive spectrometer. The EDS mode was used, with an acceleration voltage of 20 kV, a beam current of 2 nA, and a 5  $\mu\text{m}$  beam diameter. The EMPA data showed the presence of significant amounts of K, Mg, S, Cl and O in the mineral. Contents of other elements with atomic number higher than that of oxygen are below their detection limits.

**IR spectroscopy.** The IR spectrum of kainite was acquired on a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer in the  $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  wavelength range (4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans). The powdered sample was mixed with preheated potassium bromide (Sigma-Aldrich, > 99.0 %) and pressed into a pellet. A similar pellet of pure KBr was used as a reference.

The IR spectrum of the kainite sample is depicted in Fig. S1; it virtually coincides with that registered in (Chukanov, 2014) for kainite sample from the type locality. The spectrum contains bands corresponding to the vibrations of sulfate groups and water molecules. Their positions (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and assignments are the following: 3473, 3352, 3252, 3125 [stretching O–H vibrations of water molecules  $\text{H}_2\text{O}$ ], 2200 [proton shift from water molecule to the sulfate anions with formation of  $\text{HSO}_4^-$ ], 1645 [bending vibrations of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules], 1460 [possibly, bending vibrations of admixed  $\text{NH}_4^+$  cations], 1175, 1129 [ $\nu_3(F_2)$  asymmetric vibrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ], 1022 [ $\nu_1(A_1)$  symmetric vibrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ], 906, 790, 755 [ $\text{H}_2\text{O}$  and OH libration modes], 643, 609, 575 [ $\nu_4(F_2)$  of  $\text{SO}_4^{2-}$ ], 525, 467, 450, 414 [Mg–O stretching vibrations,  $\nu_2(E)$   $\text{SO}_4^{2-}$ , and lattice modes involving translation of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$  as a whole].



**Fig. S1.** Infrared (IR) spectra of studied kainite from Wilhelmshall (*a*) and kainite from its type locality, Brefeld, Tarthun, Stassfurt potash deposit, Saxony-Anhalt, Germany (*b*) (Chukanov, 2014)

**Single-crystal studies.** The crystals of studied kainite were examined under an optical microscope and a suitable one selected and mounted on glass fiber for the data collection. The single crystal X-ray data collection was carried out using a XtaLAB Synergy diffractometer with a micro-focus sealed X-ray tube (CuK $\alpha$  radiation) operating at 50 kV and 1.0 mA in an ambient N<sub>2</sub> atmosphere at 100 K, with frame widths of 0.5° and a 0.15–0.40 s count for each frame (based on calculated strategy). The data were integrated and corrected by means of the CrysAlisPro 1.171.41.103a (Rigaku OD, 2021) program package, which was also used to apply an empirical absorption correction using spherical harmonics, as implemented in the SCALE3 ABSPACK scaling algorithm. The SHELXL program (Sheldrick, 2015) was used for the crystal-structure refinement. The structure was refined to  $R_1 = 0.0229$  for 3080 unique observed reflections with  $|F_o| \geq 4\sigma F$ . All experimental details are given in Table S4.



**Table S4.** Crystallographic data, data collection and refinement parameters of the crystal structure of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ 

<b>Crystallographic data</b>	
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/m$
$a$ (Å)	19.6742(2)
$b$ (Å)	16.18240(10)
$c$ (Å)	9.49140(10)
$\beta$ (°)	94.8840(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	3010.86(5)
$D_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.157
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	12.900
Crystal size (mm)	0.14×0.10×0.05
<b>Data collection</b>	
Temperature (K)	100(2)
Radiation, wavelength (Å)	CuK $\alpha$ , 1.54184
$\theta$ range (°)	3.542–76.954
Total reflections collected	12153
Unique reflections ( $R_{\text{int}}$ )	3169 (0.0263)
Unique reflections $F > 4\sigma F$	3080
<b>Structure refinement</b>	
Weighting scheme $a, b$	0.0376, 3.7245
Extinction coefficient	0.000140(18)
$R_1[F > 4\sigma_F]$ , $wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.0230, 0.0652
$R_1, wR_2$	0.0235, 0.0656
Goodness-of-fit	1.074
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.566, -0.638

As an initial structure model, the atomic coordinates of K, Mg, S, Cl and O atoms were taken from Robinson *et al.* (1972). All of the subgroups of  $C2/m$  space group were tried but none of them led to better than those reported below refinement results for the positions of hydrogen atoms. All H atoms were located from the analysis of difference Fourier electron density maps and were refined with the imposed O–H distance restraints of  $1.00 \pm 0.005$  Å. The isotropic displacement parameters for hydrogen atoms were held constant at  $0.065$  Å<sup>2</sup>. H1B...H5B and H2B...H4B distances are relatively short, whereas their elongation and restraining result in a strong distortions of the geometry of the water molecules. Slightly larger  $U_{eq}$  value for the Ow7 atom of the water molecule can be explained by the fact that it belongs to the interstitial (H<sub>2</sub>O)<sup>0</sup> group.

**Table S5.** Coordinates and atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) of non-hydrogen atoms in the crystal structure of kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ 

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K1	0.19146(2)	½	0.41940(5)	0.00972(12)	0.0086(2)	0.0101(2)	0.0108(2)	0	0.00303(18)	0
K2	0.19274(2)	0	0.93944(5)	0.00870(11)	0.0079(2)	0.0091(2)	0.0094(2)	0	0.00215(17)	0
K3	0.19459(2)	0.30633(2)	0.84773(4)	0.01079(10)	0.00961(17)	0.01477(19)	0.00804(17)	−0.00005(13)	0.00105(12)	−0.00289(13)
Mg1	0	½	½	0.0056(2)	0.0043(4)	0.0061(5)	0.0064(5)	0	0.0011(4)	0
Mg2	0	0	0	0.0060(2)	0.0052(5)	0.0063(5)	0.0066(5)	0	0.0015(4)	0
Mg3	¼	¼	½	0.00650(16)	0.0054(3)	0.0070(4)	0.0072(3)	0.0000(3)	0.0017(3)	0.0006(3)
Mg4	0.00014(2)	0.24850(3)	0.24822(5)	0.00590(13)	0.0051(3)	0.0074(3)	0.0053(3)	−0.0005(2)	0.0006(2)	0.0002(2)
S1	0.09713(2)	0.33123(2)	0.51696(4)	0.00498(10)	0.00396(18)	0.0060(2)	0.00497(19)	0.00014(13)	0.00056(13)	0.00030(13)
S2	−0.09851(2)	0.16750(2)	−0.01353(4)	0.00515(10)	0.00431(18)	0.0062(2)	0.00502(19)	0.00004(13)	0.00069(13)	0.00003(13)
Cl1	0.21237(3)	0	0.27354(6)	0.01229(13)	0.0153(3)	0.0112(3)	0.0105(3)	0	0.0013(2)	0
Cl2	0.13966(3)	0	0.62304(6)	0.01103(12)	0.0102(2)	0.0109(3)	0.0121(3)	0	0.00190(19)	0
Cl3	0.17902(2)	0.38978(3)	0.13560(4)	0.01358(11)	0.00884(18)	0.0162(2)	0.0160(2)	−0.00495(15)	0.00302(14)	−0.00235(14)
O1	0.07142(5)	0.23267(7)	0.91539(12)	0.0081(2)	0.0075(5)	0.0086(5)	0.0079(5)	0.0012(4)	−0.0002(4)	0.0002(4)
O2	0.07127(5)	0.26847(7)	0.41419(12)	0.0087(2)	0.0074(5)	0.0100(6)	0.0084(5)	−0.0017(4)	−0.0004(4)	0.0000(4)
O3	0.07516(6)	0.31213(7)	0.65747(12)	0.0087(2)	0.0081(5)	0.0121(6)	0.0063(5)	0.0009(4)	0.0023(4)	−0.0016(4)
O4	0.07351(6)	0.41410(7)	0.47141(12)	0.0084(2)	0.0077(5)	0.0077(5)	0.0102(5)	0.0017(4)	0.0022(4)	0.0022(4)
O5	0.07163(6)	0.08636(7)	0.96308(12)	0.0082(2)	0.0085(5)	0.0065(5)	0.0097(5)	−0.0015(4)	0.0020(4)	−0.0011(4)
O6	0.07652(6)	0.18429(7)	0.15636(12)	0.0081(2)	0.0076(5)	0.0106(6)	0.0063(5)	−0.0010(4)	0.0018(4)	0.0013(4)
O7	0.17258(5)	0.33261(7)	0.52621(12)	0.0074(2)	0.0049(5)	0.0072(5)	0.0100(5)	−0.0004(4)	0.0009(4)	0.0005(4)
O8	0.17301(6)	0.16660(7)	0.01779(12)	0.0080(2)	0.0052(5)	0.0097(6)	0.0093(5)	0.0006(4)	0.0008(4)	0.0004(4)
Ow1	0.04007(8)	0	0.21913(17)	0.0095(3)	0.0095(7)	0.0113(8)	0.0079(7)	0	0.0018(6)	0
Ow2	0.02095(8)	½	0.71999(17)	0.0091(3)	0.0089(7)	0.0111(8)	0.0073(8)	0	0.0008(6)	0
Ow3	0.21256(6)	0.17391(7)	0.65194(13)	0.0124(2)	0.0120(6)	0.0111(6)	0.0145(6)	0.0033(5)	0.0032(4)	0.0001(4)
Ow4	0.02579(6)	0.35847(7)	0.14657(12)	0.0088(2)	0.0082(5)	0.0085(5)	0.0098(5)	−0.0004(4)	0.0019(4)	0.0000(4)
Ow5	0.01978(6)	0.13549(7)	0.64843(12)	0.0096(2)	0.0088(5)	0.0096(6)	0.0104(5)	−0.0002(4)	0.0013(4)	0.0020(4)
Ow6	0.19665(6)	0.18599(8)	0.34253(13)	0.0107(2)	0.0078(5)	0.0115(6)	0.0124(6)	−0.0030(5)	−0.0020(4)	0.0017(4)
Ow7	0.14690(10)	½	0.8420(2)	0.0434(7)	0.0126(9)	0.106(2)	0.0111(10)	0	−0.0012(8)	0

**Table S6.** Selected interatomic distances (Å) in kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ 

K1–O4	×2	2.7850(12)	Mg1–O4	×4	2.0406(11)
K1–O7	×2	2.9270(11)	Mg1–Ow2	×2	2.0936(16)
K1–Cl3	×2	3.2225(6)	⟨Mg1–O⟩		2.058
K1–Cl1		3.3369(7)			
K1–Cl2		3.3807(7)	Mg2–O5	×4	2.0362(11)
⟨K1–O⟩		2.856	Mg2–Ow1	×2	2.1606(16)
⟨K1–Cl⟩		3.291	⟨Mg2–O⟩		2.078
K2–O5	×2	2.7877(12)	Mg3–Ow6	×2	2.0350(12)
K2–O8	×2	2.8321(12)	Mg3–O7	×2	2.0575(11)
K2–Cl2		3.0943(7)	Mg3–Ow3	×2	2.0782(12)
K2–Cl1		3.1617(7)	⟨Mg3–O⟩		2.057
K2–Cl3	×2	3.2188(5)			
⟨K2–O⟩		2.810	Mg4–O1		2.0216(12)
⟨K2–Cl⟩		3.173	Mg4–O2		2.0419(12)
			Mg4–O3		2.0692(12)
K3–O1		2.8231(12)	Mg4–O6		2.0788(12)
K3–O8		2.8312(12)	Mg4–Ow4		2.1061(13)
K3–O8		2.8355(11)	Mg4–Ow5		2.1273(13)
K3–O3		2.8405(12)	⟨Mg4–O⟩		2.074
K3–Ow3		2.8778(13)			
K3–Ow6		2.9176(13)	S1–O2		1.4688(12)
K3–O7		3.0750(12)	S1–O3		1.4694(12)
K3–Cl3		3.0864(5)	S1–O4		1.4720(12)
K3–Ow7		3.2706(7)	S1–O7		1.4798(11)
⟨K3–O⟩		2.934	⟨S1–O⟩		1.473
⟨K3–Cl⟩		3.086			
			S2–O8		1.4629(11)
			S2–O1		1.4762(12)
			S2–O5		1.4798(12)
			S2–O6		1.4828(11)
			⟨S2–O⟩		1.475

**DFT calculations.** DFT calculations on the equilibrium structure of kainite were performed utilizing the Projector Augmented Wave method (PAW) as implemented in the pseudopotential *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) code (Kresse and Joubert, 1999; Kresse and Furthmüller, 2017). Constrained structure optimization was performed, retaining the unit-cell metrics and allowing full atomic coordinate relaxation. To accommodate the procedure, experimentally established structure was transformed to the *P1* space group and used as a starting model. MetaGGA-type SCAN exchange-correlation functional (Sun *et al.*, 2015) was used in the calculations. The energy cut-off was set at 500 eV with a  $6\times 6\times 12$  gamma-centered *k*-point mesh used for Brillouin zone sampling. The convergence criterion for the procedure was set at  $5\times 10^{-3}$  meV. The geometrical parameters of the experimentally and theoretically derived hydrogen bonding systems are compared in Table 10. Optimized coordinates of the hydrogen atoms are compared to those derived from X-ray diffraction experiment in Table S7. In fact, very good

agreement between the XRD data and DFT calculations was achieved, which is emphasized by the fact that even calculated hydrogen atom positions, which contribute the least to the total energy, matched the experimental ones very closely. This fact proves our model to be correct. Minor differences between the XRD and DFT results can be assigned to the effect of a temperature, as nominal temperature for the results of the DFT calculations is 0K and the temperature used for the XRD measurements was 100K.

**Table S7.** Coordinates of the H sites in the crystal structure of kainite determined by X-ray diffraction (XRD) analysis and density functional theory (DFT) calculations

<i>Atom</i>	<i>Method</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H1a	XRD	0.0910(3)	0	0.231(5)
	DFT	0.106293	0	0.292659
H1b	XRD	0.014(2)	0	0.305(3)
	DFT	0.014811	0	0.342652
H2a	XRD	0.0706(6)	½	0.753(5)
	DFT	0.078463	½	0.756077
H2b	XRD	0.000(2)	½	0.812(2)
	DFT	0.003230	½	0.791945
H3a	XRD	0.2469(12)	0.150(2)	0.724(3)
	DFT	0.247731	0.153191	0.728678
H3b	XRD	0.1823(14)	0.1249(13)	0.634(4)
	DFT	0.182785	0.127073	0.631840
H4a	XRD	0.0758(4)	0.365(2)	0.140(4)
	DFT	0.074493	0.358552	0.130331
H4b	XRD	0.0040(16)	0.4039(15)	0.198(3)
	DFT	0.004551	0.408167	0.201796
H5a	XRD	0.0646(9)	0.1068(19)	0.651(4)
	DFT	0.065711	0.100932	0.676725
H5b	XRD	-0.0084(15)	0.0939(16)	0.695(3)
	DFT	-0.013175	0.089448	0.663211
H6a	XRD	0.2006(17)	0.1254(5)	0.327(3)
	DFT	0.204667	0.124282	0.332483
H6b	XRD	0.1528(9)	0.205(2)	0.293(3)
	DFT	0.152895	0.195330	0.290814
H7a	XRD	0.1921(11)	½	0.801(5)
	DFT	0.195882	½	0.809462
H7b	XRD	0.149(2)	½	0.9473(7)
	DFT	0.155806	½	0.949561

**Variable-temperature powder X-ray diffraction.** The XRD patterns were registered on a Rigaku Ultima IV powder diffractometer (Rigaku R-300 camera, CuK $\alpha$  radiation for the temperature range from -150 to 50 °C and Rigaku HTA 1600 camera, CoK $\alpha$  radiation for the range between 50 and 600 °C, linear PSD detector). The sample was thoroughly ground, suspended in dry heptane, and transferred onto a Pt-Rh holder. The heating rate was 2 °C/min. Phase analysis was performed based on PDF-2 database (2020), and PDXL (Rigaku, 2016), TOPAS V.5.0 (Bruker, 2014) suites. Thermal expansion of kainite was calculated using a Theta-To-Tensor

(Bubnova *et al.*, 2013) suite. As different wavelengths were employed in temperature intervals, the PXRD patterns (Fig. 7) are plotted as  $I$  vs.  $d^{-1}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).

**Thermal analysis and mass-spectroscopy.** The thermal behavior of the kainite sample was also studied on a NETZSCH STA 429 CD equipment using TG+DSC sample holders and Pt/PtRh thermocouples (S type). Heating was performed from 35 to 600 °C, while cooling, from 550 to 200 °C with a ramp of 10 °C/min in an air flow (50 ml/min). The sample was ground and pressed into a pellet (1 kgf/mm<sup>2</sup>). The initial sample weight was 25.23 mg. The pellet was placed into an open alumina crucible. The TG (%) and DSC (mW/mg) data were recorded simultaneously. The sample was photographed *in situ* before and after heating/cooling cycle.

### Appendix 3. Synthesis and single-crystal studies of new mineral-related anhydrous sulfates

#### 3.1. Synthesis and single-crystal studies of new compounds, structurally related to belousovite $A^+Zn(SO_4)X$ ( $A^+ = K, Rb, Cs, Tl, NH_4^+$ ; $X = Cl, Br, I$ ), $Na_4Zn(SO_4)_2Cl_2$ and $Cs_2Cd_3(SO_4)_4$ (by-products)

**Synthesis.** Two synthetic approaches were applied. The first, chosen by analogy to (Bosson 1976), employed melt technique. The alkali (Na – Cs, preheated at 150 °C for 1 – 2 hrs) or thallos halide and anhydrous zinc sulfate (preheated at 450 °C for 3 – 4 hrs) were taken in 1:1 molar ratio (2 – 3 mmol each), mixed, rapidly ground, placed into silica tubes, and evacuated upon slow heating to 100 – 150 °C (except the Tl-containing samples due to the high volatility of TlX) until the residual pressure dropped to  $(2.5-3) \cdot 10^{-2}$  mmHg, and flame sealed. The tubes (6 mm inner diameter, 150 mm long) were placed in a horizontal furnace so that the “cold” end protruded slightly outwards to collect residues of water and other volatile species, heated to 525 – 550 °C at a ramp of 50 °C/hr, soaked at this temperature for 48 – 60 hrs, and cooled to 300 °C within 60 hrs, after which the furnace was switched off. In the samples containing NaBr, NaI, KI and TlI, essential amounts of crystalline sublimate condensed in the cold part of the tubes. The sublimates deliquesced rapidly in air and most likely corresponded to anhydrous  $ZnX_2$ . In these cases, no target compound was formed in the solidified melts. This method produced the majority of the alkali (thallos) zinc sulfate halides.

The test experiments performed with  $MgSO_4$ ,  $CdSO_4$  and  $CoSO_4$  also did not result in belousovite analogs. Reaction of KCl and  $CoSO_4$  produced high-quality dark blue and pink crystals of  $K_2CoCl_4$  and  $K_2Co_2(SO_4)_3$  langbeinite, respectively. Large, high-quality crystals of synthetic  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  langbeinite were also produced upon interaction of KCl and  $MgSO_4$  at varied temperatures. Reaction of CsCl and  $CdSO_4$  did produce, however, a new sulfate species,

$\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$  which is described below. No interaction was observed between cesium or rubidium chlorides and zinc chromate at 500 – 550 °C. A single experiment emulating natural conditions was performed for  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ . A 1:1 mixture of  $\text{KCl}$  and  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was ground, placed in a porcelain boat inside a silica reactor in tubular furnace, and heated slowly to 550 °C in a stream of air passed through a wash bottle charged with concentrated hydrochloric acid. According to PXRD data, the solidified melt was mainly  $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  containing 3 – 5% of impurities.

The other synthetic approach (solution synthesis) was employed in preparation of compound involving thermally unstable species, including ammonium salts. A mixture of alkali or ammonium halide and zinc sulfate heptahydrate, taken in 1:1 molar ratio (10 mmol each), was dissolved in 5 – 10 ml of distilled water and evaporated on a steam bath or heating plate until crystallization started and the amount of liquid phase dropped to ~1 ml. The crystals were rapidly separated using a small glass filter. Generally, the mother liquor solidified upon cooling, with formation of various hydrates which were also analyzed. This method could not be applied to insoluble thallos compounds. This approach produced two new ammonium-bearing members,  $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  and  $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$ .

With the smallest  $\text{Na}^+$ , a chemically and structurally different compound  $\text{Na}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2$  was obtained instead of the expected  $\text{NaZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ . Interaction of  $\text{CsCl}$  and  $\text{CdSO}_4$  also yielded not the targeted belousovite analog but a novel binary sulfate,  $\text{Cs}_2\text{Cd}_3(\text{SO}_4)_4$ .

**Single-crystal studies.** The crystals of studied compounds were examined under an optical microscope and suitable ones selected and mounted on glass fibers for the data collection. The single crystal X-ray experiments for all studied compounds (except  $\text{NH}_4$ -containing species) was carried out using a Bruker APEX-II CCD diffractometer with a micro-focus sealed X-ray tube ( $\text{MoK}\alpha$  radiation) operating at 50 kV and 0.6 mA. The data collection and reduction procedures (integration, absorption correction, scaling and setting up initial *SHELX* files) were performed using the Bruker APEX2 and Bruker SAINT (Bruker, 2014) program packages. The SHELXL program (Sheldrick, 2015) was used for the crystal-structure refinement. The data collection for  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Br}$  was carried out using a SuperNova and XtaLAB Synergy diffractometers, respectively, in a  $\text{N}_2$  atmosphere at 100 K. The use of low temperature suppresses rotation of the pseudo-spherical ammonium cation and permits to localize weakly scattering hydrogen atoms and analyze the pattern of hydrogen bonding. The data were integrated and corrected by means of the CrysAlisPro (Rigaku OD, 2021) program package, which was also used to apply an empirical absorption correction using spherical harmonics, as implemented in the SCALE3 ABSPACK scaling algorithm. The structures of  $A\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$  with  $A = \text{K}, \text{Rb},$  and  $\text{Tl}$  were refined to obtain a consistent data set. Tables S10-S21 show the bond-valence sums for all structures calculated using parameters given in Gagné and Hawthorne (2015).

**Table S8.** Crystallographic data, data collection and refinement parameters of the crystal structure of KZn(SO<sub>4</sub>)Cl, KZn(SO<sub>4</sub>)Br, (NH<sub>4</sub>)Zn(SO<sub>4</sub>)Cl, (NH<sub>4</sub>)Zn(SO<sub>4</sub>)Br, RbZn(SO<sub>4</sub>)Cl and RbZn(SO<sub>4</sub>)Br

	KZn(SO <sub>4</sub> )Cl	KZn(SO <sub>4</sub> )Br	(NH <sub>4</sub> )Zn(SO <sub>4</sub> )Cl	(NH <sub>4</sub> )Zn(SO <sub>4</sub> )Br	RbZn(SO <sub>4</sub> )Cl	RbZn(SO <sub>4</sub> )Br
<b>Crystallographic data</b>						
Crystal system	Monoclinic					
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>					
<i>a</i> (Å)	6.9324(16)	7.0420(5)	7.2019(3)	7.3255(2)	7.2692(5)	7.3573(1)
<i>b</i> (Å)	9.606(2)	9.7207(7)	9.5479(4)	9.6732(3)	9.6261(7)	9.7091(2)
<i>c</i> (Å)	8.2227(19)	8.4233(6)	8.2214(4)	8.5038(3)	8.3178(6)	8.5753(2)
$\beta$ (°)	96.524(5)	98.201(2)	95.107(4)	97.505(3)	95.524(2)	97.820(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	544.0(2)	570.71(7)	563.08(4)	597.43(3)	579.33(7)	606.86(2)
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.881	3.264	2.535	2.884	3.237	3.577
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6.07	12.32	5.13	16.37	13.33	18.87
Crystal size (mm)	0.04×0.03×0.03	0.02×0.02×0.01	0.07×0.05×0.04	0.06×0.04×0.03	0.04×0.02×0.01	0.03×0.02×0.02
<b>Data collection</b>						
Temperature (K)	296(2)		100(2)		296(2)	
Radiation, wavelength (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073		CuK $\alpha$ , 1.54184		MoK $\alpha$ , 0.71073	
$\theta$ range (°)	2.958–26.669	3.219–28.000	3.277–27.949	6.093–76.464	2.815–33.775	2.795–27.986
Total reflections collected	3581	5382	2619	3475	7838	7200
Unique reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	1060 (0.029)	1369 (0.036)	1289 (0.061)	1201 (0.026)	2304 (0.028)	1445 (0.020)
Unique reflections <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i>	859	1155	1140	1076	1805	1386
<b>Structure refinement</b>						
Weighting scheme <i>a</i> , <i>b</i>	0.0207, 0.9404	0.0215, 0.5503	0.0601, 0.1923	0.0415, 0.4323	0.0225, 0.2243	0.0089, 0.9826
Extinction coefficient	–	0.0018(5)	–	–	–	0.0055(4)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ], <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ]	0.0278, 0.0555	0.0250, 0.0558	0.0413, 0.1078	0.0258, 0.0690	0.0259, 0.0518	0.0174, 0.0387
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0413, 0.0598	0.0340, 0.0599	0.0461, 0.1166	0.0296, 0.0709	0.0409, 0.0572	0.0184, 0.0391
Goodness-of-fit	1.022	1.080	1.054	1.093	1.028	1.139
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.48, -0.55	0.54, -0.98	1.04, -1.25	0.64, -0.81	0.62, -0.58	0.66, -0.54

**Table S9.** Crystallographic data, data collection and refinement parameters of the crystal structure of RbZn(SO<sub>4</sub>)I, TlZn(SO<sub>4</sub>)Cl, TlZn(SO<sub>4</sub>)Br, CsZn(SO<sub>4</sub>)Cl, CsZn(SO<sub>4</sub>)Br and CsZn(SO<sub>4</sub>)I

	RbZn(SO <sub>4</sub> )I	TlZn(SO <sub>4</sub> )Cl	TlZn(SO <sub>4</sub> )Br	CsZn(SO <sub>4</sub> )Cl	CsZn(SO <sub>4</sub> )Br	CsZn(SO <sub>4</sub> )I
<b>Crystallographic data</b>						
Crystal system	Monoclinic					
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>					
<i>a</i> (Å)	7.5036(10)	7.341(2)	7.3746(12)	7.6854(5)	7.7892(7)	9.449(3)
<i>b</i> (Å)	9.8981(13)	9.622(3)	9.7060(16)	9.6794(7)	9.791(1)	8.311(2)
<i>c</i> (Å)	8.8015(12)	8.1632(16)	8.3810(12)	8.4492(6)	8.7355(8)	9.393(2)
$\beta$ (°)	99.175(4)	94.012(10)	96.370(6)	95.303(1)	97.290(2)	96.982(13)
Volume (Å <sup>3</sup> )	645.34(15)	575.2(3)	596.19(16)	625.85(8)	660.82(11)	732.2(4)
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	3.847	4.634	4.966	3.500	3.762	3.821
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	16.33	32.90	37.99	10.34	15.44	12.69
Crystal size (mm)	0.06×0.04×0.03	0.04×0.04×0.02	0.06×0.05×0.03	0.08×0.06×0.03	0.05×0.04×0.03	0.06×0.04×0.03
<b>Data collection</b>						
Temperature (K)	296(2)					
Radiation, wavelength (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073					
$\theta$ range (°)	2.750–33.866	2.782–27.992	2.779–27.988	2.662–34.691	2.636–31.682	2.171–27.994
Total reflections collected	9981	3675	10308	9324	7969	5357
Unique reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2602 (0.090)	1362 (0.050)	1429 (0.065)	2704 (0.033)	2241 (0.025)	1742 (0.031)
Unique reflections <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i>	1829	962	1134	2000	1779	1517
<b>Structure refinement</b>						
Weighting scheme <i>a</i> , <i>b</i>	0.0174, –	0.0200, 4.2191	0.0138, 1.7843	0.0197, 0.0507	0.0136, 0.6083	0.0477, 2.9558
Extinction coefficient	–	–	–	–	–	–
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ], <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ]	0.0327, 0.0605	0.0454, 0.0693	0.0311, 0.0466	0.0271, 0.0488	0.0246, 0.0405	0.0355, 0.0885
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0488, 0.0633	0.0751, 0.0769	0.0478, 0.0505	0.0467, 0.0535	0.0392, 0.0442	0.0415, 0.0926
Goodness-of-fit	0.853	1.053	1.044	1.023	1.025	1.050
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.81, –1.82	1.56, –1.17	0.88, –1.18	0.83, –1.11	0.80, –0.75	1.39, –1.69



**Table S10.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for KZn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.46	0.48		0.62	<b>2.07</b>
<b>S1</b>	1.47	1.47	1.47	1.67		<b>6.08</b>
<b>K1</b>	0.09	0.10	0.12	0.17	0.14	<b>1.02</b>
				0.16	0.13	
					0.11	
$\Sigma$	<b>2.07</b>	<b>2.03</b>	<b>2.07</b>	<b>2.00</b>	<b>1.00</b>	

**Table S11.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for KZn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.49	0.44	0.48		0.63	<b>2.04</b>
<b>S1</b>	1.46	1.46	1.45	1.65		<b>6.02</b>
<b>K1</b>	0.10	0.09	0.13	0.18	0.14	<b>1.07</b>
				0.16	0.13	
					0.11	
$\Sigma$	<b>2.08</b>	<b>1.99</b>	<b>2.06</b>	<b>1.99</b>	<b>1.01</b>	

**Table S12.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for RbZn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.47	0.48		0.61	<b>2.07</b>
<b>S1</b>	1.46	1.45	1.48	1.65		<b>6.04</b>
<b>Rb1</b>	0.10	0.10	0.11	0.15	0.16	<b>1.06</b>
				0.13	0.15	
				0.03	0.13	
$\Sigma$	<b>2.07</b>	<b>2.02</b>	<b>2.07</b>	<b>1.96</b>	<b>1.05</b>	

**Table S13.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for RbZn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.50	0.46	0.49		0.63	<b>2.08</b>
<b>S1</b>	1.47	1.46	1.45	1.65		<b>6.03</b>
<b>Rb1</b>	0.11	0.10	0.12	0.15	0.14	<b>1.09</b>
				0.14	0.13	
					0.12	
					0.04	
$\Sigma$	<b>2.12</b>	<b>2.02</b>	<b>2.06</b>	<b>1.94</b>	<b>1.06</b>	

**Table S14.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for RbZn(SO<sub>4</sub>)I

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>I1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.48	0.44	0.48		0.66	<b>2.06</b>
<b>S1</b>	1.45	1.46	1.43	1.65		<b>5.99</b>
<b>Rb1</b>	0.10	0.10	0.12	0.14	0.16	<b>1.19</b>
				0.13	0.15	
					0.14	
					0.09	
$\Sigma$	<b>2.09</b>	<b>2.00</b>	<b>2.03</b>	<b>1.92</b>	<b>1.20</b>	

**Table S15.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for CsZn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.48	0.50		0.61	<b>2.10</b>
<b>S1</b>	1.48	1.48	1.49	1.66		<b>6.11</b>
<b>Cs1</b>	0.10	0.09	0.10	0.15	0.15	<b>1.01</b>
				0.11	0.14	
				0.04	0.13	
$\Sigma$	<b>2.09</b>	<b>2.05</b>	<b>2.09</b>	<b>1.96</b>	<b>1.03</b>	

**Table S16.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for CsZn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.50	0.46	0.50		0.62	<b>2.08</b>
<b>S1</b>	1.46	1.47	1.48	1.67		<b>6.08</b>
<b>Cs1</b>	0.10	0.11	0.11	0.14	0.15	<b>1.06</b>
				0.12	0.14	
					0.13	
					0.06	
$\Sigma$	<b>2.06</b>	<b>2.04</b>	<b>2.09</b>	<b>1.93</b>	<b>1.10</b>	

**Table S17.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for CsZn(SO<sub>4</sub>)I

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>I1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.46	0.46	0.47		0.71	<b>2.10</b>
<b>S1</b>	1.47	1.46	1.45	1.61		<b>5.99</b>
<b>Cs1</b>	0.05	0.11	0.06	0.18	0.13	<b>0.91</b>
		0.10	0.05	0.10	0.13	
$\Sigma$	<b>1.98</b>	<b>2.13</b>	<b>2.03</b>	<b>1.89</b>	<b>0.97</b>	

**Table S18.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for TlZn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.47	0.44		0.57	<b>1.99</b>
<b>S1</b>	1.41	1.39	1.46	1.58		<b>5.84</b>
<b>Tl1</b>	0.07	0.06	0.07	0.14	0.16	<b>0.89</b>
				0.10	0.13	
				0.03	0.13	
$\Sigma$	<b>1.99</b>	<b>1.93</b>	<b>1.97</b>	<b>1.85</b>	<b>0.99</b>	

**Table S19.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for TlZn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.51	0.48	0.49		0.61	<b>2.09</b>
<b>S1</b>	1.47	1.47	1.49	1.65		<b>6.08</b>
<b>Tl1</b>	0.08	0.07	0.09	0.14	0.15	<b>0.93</b>
				0.13	0.14	
					0.13	
$\Sigma$	<b>2.06</b>	<b>2.02</b>	<b>2.07</b>	<b>1.92</b>	<b>1.03</b>	

**Table S20.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for (NH<sub>4</sub>)Zn(SO<sub>4</sub>)Cl

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.50	0.48	0.48		0.62	<b>2.08</b>
<b>S1</b>	1.49	1.52	1.55	1.70		<b>6.26</b>
<b>N1</b>		<i>According to H-bonding scheme</i>				
$\Sigma$	<b>1.99</b>	<b>2.00</b>	<b>2.03</b>	<b>1.70</b>	<b>0.62</b>	

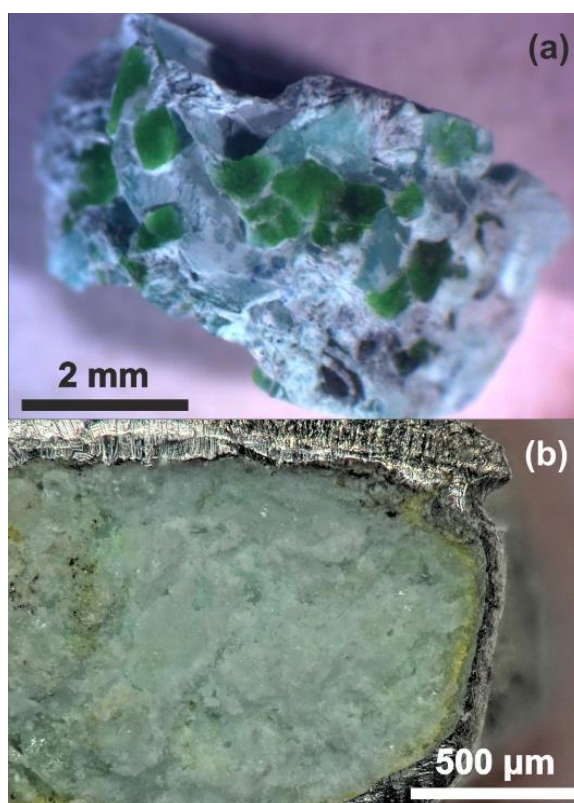
**Table S21.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for (NH)Zn(SO<sub>4</sub>)Br

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>Br1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.49	0.45	0.48		0.63	<b>2.05</b>
<b>S1</b>	1.47	1.45	1.45	1.61		<b>5.98</b>
<b>N1</b>		<i>According to H-bonding scheme</i>				
$\Sigma$	<b>1.96</b>	<b>1.90</b>	<b>1.93</b>	<b>1.61</b>	<b>0.63</b>	

### 3.2. Synthesis and single-crystal studies $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ , $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$

**Synthesis of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ .**  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  was prepared by the chemical vapor transport (CVT) technique (e.g. Binnewies *et al.*, 2013). A mixture of KCl (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 0.149 g, 2 mmol),  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 1.596 g, 4 mmol), CuO (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 0.239 g, 3 mmol) and NaCl (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 0.175 g, 3 mmol) was ground and loaded into a silica ampoule (ca. 15 cm), which was evacuated to  $10^{-2}$  mbar and sealed. Reactants were predried at 100 °C for 2 h. The ampoule was placed in a tube furnace and heated. After 5 hours, a temperature of 600 °C was reached, and held for 48 h. The furnace was cooled to room temperature at a rate of 7 °C/min. The product in the “cold zone” of a tube consisted of blue crystals of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  in association with green crystals of the synthetic analogue of fedotovite,  $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  (Starova *et al.*, 1991) (Fig. 1a). The as-prepared  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  is moisture-sensitive and starts to hydrate after one week of exposure to air.

**Synthesis of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ .**  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  was obtained under high-pressure/high-temperature (HP/HT) conditions. The synthesis was performed using the piston cylinder module of a Voggenreiter LP 1000-540/50 system installed at the Institute of Geosciences, University of Kiel. KCl (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 0.149 g, 2 mmol),  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 0.798 g, 2 mmol) and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Aldrich  $\geq 99.0\%$ , 0.142 g, 1 mmol) were weighed, mixed, and finely ground. The mixture was placed into a platinum capsule (outer diameter = 3 mm, wall thickness = 0.2 mm, length = 12 mm). The capsule was sealed on both sides and placed into the center of a 1/2-inch piston cylinder talc–Pyrex assembly. The pressure increased for 5 minutes at a rate of 0.2 GPa/min, until a working pressure of 1 GPa was reached, whereupon the temperature program was started at a rate of 60 °C/min up to the operating temperature of 600 °C which was maintained at the set pressure for 6 hours. The cooling time was 10 h (cooling rate  $\approx 60$  °C/h). Simultaneously with cooling, the pressure was released at a rate of 0.1 GPa/h. After room temperature had been reached, the experiment was decompressed during 20 min. The capsule was extracted from the high-pressure assembly and cut for further investigations. The product consisted of light blue transparent  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  crystals in association with milky white crystals of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and small yellow crystals of  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$  (as product of a reaction with the Pt capsule (Fig. S2)).



**Fig. S2.** Light-blue crystals of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  with green crystals of the synthetic analog of fedotovite,  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$  (a); transparent light-blue crystals of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  in the mass of unreacted  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and small yellow crystals of  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$  in the rim (b)

**Synthesis of  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ .** Initially, we attempted to see if  $\text{NaKCu}(\text{SO}_4)_2$ , first prepared during high-pressure experiments, could be reproduced at low-pressure conditions. Anhydrous sulfates of sodium (Aldrich  $\geq 99\%$ ), potassium (Aldrich  $\geq 99\%$ ), and copper (Aldrich  $\geq 99\%$ ) (preheated at 150 and 450°C for several hours, respectively) were mixed in 1:1:2 molar ratio, finely ground and placed into a 150 mm-length silica tube. The tube was heated gently to  $\sim 150^\circ\text{C}$  during evacuation to expel traces of water absorbed upon grinding. When the pressure dropped to  $\sim 0.03$  mmHg ( $\sim 5$ Pa), the tube was sealed and placed in a vertical programmable furnace so that its cold end protruded into air. The sample was first annealed at 350°C for 60 hrs. The specimen was inhomogeneous and no sublimate or water drops were observed in the cold end. After grinding and subsequent heating to 150°C in dynamic vacuum, the sample was sealed in a shorter ampoule fully immersed into the hot zone of the furnace and annealed for 450°C for 120 hrs. The sample looked more homogeneous and small crystals were visible, yet different color tints were clearly discernable under optical microscope. Final annealing was made at 550°C for 60 hrs with natural cooling of the furnace. Powder X-ray studies indicated presence of the target  $\text{NaKCu}(\text{SO}_4)_2$  compound along with the pale blue transparent crystal of the new compound reported below. The content of the new compound  $\text{K}(\text{Na},\text{K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  was estimated as *ca.* 10% from powder diffraction data.

**Single-crystal studies.** The crystals of  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$  were examined under an optical microscope and suitable ones selected and mounted on glass fibers for the data collection. The single crystal X-ray data collection was carried out using a Bruker «Kappa APEX II DUO» diffractometer with a micro-focus X-ray tube ( $\text{MoK}\alpha$  radiation) operating at 50 kV and 0.6 mA. For each crystal more than a hemisphere of data was collected with a frame width of  $0.5^\circ$  in  $\omega$ , 10 s (for  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$  and  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ) or 20 s (for  $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$ ) counting time spent for each frame. The data were integrated and corrected for absorption using a multi-scan type model using the Bruker programs APEX (Bruker, 2014). The structures were solved by direct methods. The structures were successfully refined with the use of SHELX software package (Sheldrick, 2015).

### 3.3. Synthesis and single-crystal studies of $\text{RbM}(\text{SO}_4)_2$ ( $M = \text{Na, K, Rb}$ )

**Synthesis.** The new compounds were prepared according to a slightly different protocol. Mixtures of  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (all pre-heated at  $140^\circ\text{C}$  for 3-4 hrs) and  $\text{CuSO}_4$  (obtained by dehydration of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  at  $450^\circ\text{C}$  for 4 hrs) were taken in 1:1:2 molar ratio, ground and placed in silica capsules (5 mm inner diameter, 100 mm length). The tubes were evacuated to  $3 \cdot 10^{-2}$  Torr, flame sealed and placed in a vertical furnace with “cold” ends protruding out so that any absorbed water would condense therein. The mixtures were annealed first at  $350^\circ\text{C}$  for 96 hrs; the ampoules were opened, inhomogeneous samples re-ground and further annealed at  $450\text{-}475^\circ\text{C}$  for more 96 hrs. The samples partially melted and formation of green or blue crystals was observed.

**Single-crystal studies.** Single crystals of all compounds were visually isolated under microscope and mounted on thin glass fibers for X-ray diffraction analysis using Bruker APEX II DUO X-ray diffractometer with a micro-focus X-ray tube operated with  $\text{MoK}\alpha$  radiation at 50 kV and 0.6 mA. The data were integrated and corrected for absorption using a multi scan type model using the Bruker programs APEX and SADABS (Bruker, 2014). More than a hemisphere of X-ray diffraction data was collected for each crystal. The structure refinements were performed using SHELXL software. Crystallographic information for all obtained phases is summarized in Table S22.

**Table S22.** Crystallographic data, data collection and refinement parameters of the crystal structure of  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$

	$\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{RbNaCu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{RbKCu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{K}(\text{Na,K})\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_4]$
<b>Crystallographic data</b>					
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic		Monoclinic	
Space group	$C2/c$	$Pna2_1$		$C2/c$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	15.9721(10)	9.2521(4)	16.034(3)	16.1865(14)	12.5085(9)
$b$ (Å)	9.4576(6)	10.9671(5)	9.560(2)	10.0026(9)	9.3166(7)
$c$ (Å)	9.0679(6)	8.9612(4)	9.170(2)	9.3923(8)	12.7894(10)
$\beta$ (°)	93.6350(10)		92.792(6)	92.149(2)	107.775(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1367.02(15)	909.28(7)	1403.9(5)	1519.6(2)	1419.28(19)
$D_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.088	3.116	3.472	3.341	2.920
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.489	13.507	10.975	10.594	4.13
Crystal size (mm)	0.16×0.16×0.08	0.10×0.10×0.10	0.11×0.13×0.13	0.14×0.10×0.10	0.05×0.10×0.10
<b>Data collection</b>					
Temperature (K)			296(2)		
Radiation, wavelength (Å)			MoK $\alpha$ , 0.71073		
$\theta$ range (°)	2.504–27.992	2.880–27.999	2.481–27.992	2.394–27.635	
Total reflections collected	6732	18965	6789	3775	13295
Unique reflections ( $R_{\text{int}}$ )	1655 (0.0282)	2180 (0.04)	1698 (0.02)	1678(0.02)	3393
Unique reflections $F > 4\sigma F$	1452	2049	1586	1387	2656
<b>Structure refinement</b>					
Weighting scheme $a, b$	0.03720, 5.9250	0	0.0176, 5.6518	0.0271, 0.0310	0.0358, 1.0736
Extinction coefficient	–	–	–	–	–
$R_1[F > 4\sigma_F], wR_2[F > 4\sigma_F]$	0.029, 0.035	0.019, 0.043	0.019, 0.046	0.025, 0.057	0.0302, 0.0696
$R_1, wR_2$	0.082, 0.085	0.023, 0.045	0.021, 0.047	0.036, 0.061	0.0460, 0.0765
Goodness-of-fit	1.190	1.009	1.105	1.077	1.022
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.691, –0.810	0.413, –0.331	0.600, –0.460	0.435, –0.551	0.54, –0.65

**Table S23.** Crystallographic data, data collection and refinement parameters of the crystal structure of Na<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and Cs<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

	Na <sub>4</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> Cd <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
<b>Crystallographic data</b>			
Crystal system	Orthorhombic		Monoclinic
Space group	<i>Imma</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	10.4833(10)	13.6088(5)	16.9563(11)
<i>b</i> (Å)	9.5543(10)	11.9627(5)	9.3921(6)
<i>c</i> (Å)	10.2423(10)	17.0791(7)	9.3799(7)
$\beta$ (°)		112.4500(10)	95.066(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1025.87(18)	2569.72(18)	1487.96(18)
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.722	3.376	4.407
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.51	6.316	9.72
Crystal size (mm)	0.10×0.08×0.05	0.10×0.12×0.12	0.09×0.07×0.06
<b>Data collection</b>			
Temperature (K)		296(2)	
Radiation, wavelength (Å)		MoK $\alpha$ , 0.71073	
$\theta$ range (°)	2.780–31.867	2.581–27.999	1.206–35.840
Total reflections collected	5180	12218	25367
Unique reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	912 (0.071)	3093 (0.0282)	6939 (0.035)
Unique reflections <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i>	706	2746	5599
<b>Structure refinement</b>			
Weighting scheme <i>a</i> , <i>b</i>	0.0243	0.0307, 6.8205	0.0132, 0.5770
Extinction coefficient	0.0015(4)	0.00040(4)	0.00056(3)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ], <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>F</i> > 4 $\sigma$ <i>F</i> ]	0.0302, 0.0657	0.023, 0.059	0.0260, 0.0444
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0417, 0.0691	0.028, 0.061	0.0386, 0.0485
Goodness-of-fit	0.943	1.027	1.040
$\rho$ <sub>max</sub> , $\rho$ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.90, -0.60	1.401, -1.326	1.52, -1.24

**Table S24.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_4$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O8</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>	<b>O11</b>	<b>O12</b>	<b>O13</b>	<b>O14</b>	<b>O15</b>	<b>O16</b>	$\Sigma$
<b>Cu1</b>		0.47	0.15	0.48						0.30	0.34				0.29		<b>2.03</b>
<b>Cu2</b>	0.47×2→				0.40×2→									0.15×2→			<b>2.04</b>
<b>Cu3</b>						0.45	0.48	0.50				0.46	0.19				<b>2.08</b>
<b>Cu4</b>							0.04×2→		0.46×2→							0.49×2→	<b>1.98</b>
<b>K1</b>			0.14		0.11	0.08			0.11		0.07		0.11	0.11	0.17	0.07	<b>1.08</b>
<b>K2</b>	0.11	0.17	0.10	0.09			0.10	0.11		0.11		0.13		0.04		0.05	<b>1.01</b>
<b>S1</b>		1.46			1.51			1.50			1.53						<b>6.00</b>
<b>S2</b>				1.51		1.47	1.40							1.56			<b>5.94</b>
<b>S3</b>	1.50		1.54						1.43			1.54					<b>6.01</b>
<b>S4</b>										1.53			1.53		1.52	1.45	<b>6.03</b>
$\Sigma$	<b>2.08</b>	<b>2.1</b>	<b>1.93</b>	<b>2.08</b>	<b>2.02</b>	<b>2.00</b>	<b>2.02</b>	<b>2.11</b>	<b>2.00</b>	<b>1.94</b>	<b>1.94</b>	<b>2.13</b>	<b>1.91</b>	<b>1.86</b>	<b>2.01</b>	<b>2.06</b>	

**Table S25.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for  $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O8</b>	$\Sigma$
<b>Cu1</b>	0.43		0.43	0.46	0.37		0.24	0.08	<b>2.01</b>
<b>K1</b>		0.14	0.12	0.05	0.12	0.18		0.11×2→↓	<b>1.09</b>
<b>Na1</b>		0.08		0.03		0.06		0.09	
<b>Na2</b>		0.14×2→		0.15×2→	0.15×2→				<b>0.88</b>
<b>Na2</b>	0.21×2→					0.22×2→	0.12×2→		<b>1.10</b>
<b>S1</b>		1.57	1.49	1.40			1.54		<b>6.00</b>
<b>S2</b>	1.42				1.41	1.58		1.54	<b>5.94</b>
$\Sigma$	<b>2.06</b>	<b>1.93</b>	<b>2.04</b>	<b>2.09</b>	<b>2.05</b>	<b>2.04</b>	<b>1.90</b>	<b>1.93</b>	



**Table S26.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for Na<sub>4</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>Cl1</b>	$\Sigma$
<b>Zn1</b>	0.46×2→			0.53×2→	<b>1.98</b>
<b>S1</b>	1.40	1.50×2→	1.53		<b>5.93</b>
<b>Na1</b>		0.17×2→	0.15×2↓→	0.22×2↓→	<b>1.08</b>
<b>Na2</b>	0.21×2→	0.14×4→			<b>0.98</b>
<b>Na3</b>		0.22×4→		0.04×2→	<b>0.96</b>
$\Sigma$	<b>2.07</b>	<b>2.03</b>	<b>1.83</b>	<b>1.01</b>	

**Table S27.** Empirical bond-valences (*v.u.*) for Cs<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O8</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>	<b>O11</b>	<b>O12</b>	<b>O13</b>	<b>O14</b>	<b>O15</b>	<b>O16</b>	$\Sigma$
<b>Cd1</b>	0.25				0.38				0.33	0.26					0.31	0.42	<b>1.95</b>
<b>Cd2</b>	0.26			0.37			0.39			0.23		0.40	0.34				<b>1.99</b>
<b>Cd3</b>		0.38	0.33			0.32		0.33			0.37			0.43			<b>2.16</b>
<b>S1</b>				1.54	1.49							1.53	1.53				<b>6.09</b>
<b>S2</b>		1.50						1.54			1.56					1.47	<b>6.07</b>
<b>S3</b>						1.50	1.56			1.46					1.52		<b>6.04</b>
<b>S4</b>	1.44		1.54						1.50					1.50			<b>5.98</b>
<b>Cs1</b>	0.09			0.13	0.10		0.12		0.12			0.18	0.16	0.09	0.07		<b>1.28</b>
				0.03	0.08				0.08				0.03				
<b>Cs2</b>		0.10	0.15			0.17		0.11		0.07	0.15					0.07	<b>1.07</b>
		0.09				0.07										0.06	
		0.03															
$\Sigma$	<b>2.04</b>	<b>2.10</b>	<b>2.02</b>	<b>2.07</b>	<b>2.05</b>	<b>2.06</b>	<b>2.07</b>	<b>1.98</b>	<b>2.03</b>	<b>2.02</b>	<b>2.08</b>	<b>2.11</b>	<b>2.06</b>	<b>2.02</b>	<b>1.90</b>	<b>2.02</b>	