

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гинга Виктория Александровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
ВАНАДАТОВ МЕДИ**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
О.И. Сийдра

Санкт-Петербург

2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Общие сведения и характеристики ванадия	11
1.2. Особенности кристаллохимии четырехвалентного и пятивалентного ванадия в кислородсодержащих соединениях	14
1.2.1 Кристаллохимические особенности оксосолей четырехвалентного ванадия	15
1.2.2 Кристаллохимические особенности оксосолей пятивалентного ванадия	16
1.3. Общие закономерности формирования и распределения ванадия в природе	18
1.4. Общие сведения о магнитных свойствах катионов Cu^{2+} и V^{4+}	23
1.4.1 Низкоразмерные магнитные системы	24
1.4.2 Фрустрированные магнетики, структура кагоме и их особенности	29
1.5. Общие принципы кристаллохимии неорганических соединений и минералов, содержащих оксоцентрированные тетраэдры	33
1.6. Общие сведения по кристаллохимии оксованадат-хлоридов меди	35
Глава 2. Экспериментальная часть и методология исследования	50
2.1 Методы синтеза	50
2.1.1 Высокотемпературный метод химического газового транспорта и твердофазных реакций в вакууме	50
2.2 Методы исследования	55
2.2.1 Рентгеноструктурный монокристалльный анализ	55
2.2.2 Анализ химического состава соединений	56
2.2.3 Порошковая рентгеновская дифракция	57
2.2.4 Высокотемпературная рентгеновская дифракция	58
2.2.5 ДТА-ТГА анализ	59
2.2.6 Инфракрасная и Рамановская спектроскопия	59
2.2.7 Измерение магнитных свойств	60
2.3 Расчеты параметров и характеристик	60
2.3.1 Расчет баланса валентностей	60
2.3.2 Параметр искажения координационных полиэдров меди	61
2.3.3 Расчеты DFT (Density functional theory)	61
2.3.4 Квантовое моделирование Монте-Карло	61
Глава 3. Кристаллохимические особенности фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн	63
3.1 Уточнение кристаллической структуры фольбортита	63
3.2 Количественный химический анализ состава фольбортита	66
3.3 Инфракрасная спектроскопия фольбортита	67
3.4 Тепловое расширение фольбортита	68
3.5 Комплексный термический анализ (ТГ +ДСК) фольбортита	73
3.6 Выводы	74
Глава 4. Кристаллохимия и свойства новых оксованадат-хлоридов и ванадил-арсената меди	76
4.1 Результаты эксплоративного синтеза новых соединений в тройной системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuCl}_2$	76
4.2 Синтетический аналог копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и моноклинная полиморфная модификация $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	77
4.2.1 Кристаллическая структура синтетического копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	78

4.2.2	Кристаллическая структура β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	80
4.2.3	Качественный химический анализ копарита α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	82
4.2.4	Рамановская спектроскопия α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	83
4.3	Синтетический аналог алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	84
4.3.1	Кристаллическая структура $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	84
4.3.2	Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	87
4.3.3	Рамановская спектроскопия $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	88
4.4	Синтетический аналог аверьевита без катионов щелочных металлов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	89
4.4.1	Кристаллическая структура $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	89
4.4.2	Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	92
4.4.3	Рамановская спектроскопия $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	93
4.4.4	Высокотемпературное поведение и тензор коэффициентов термического расширения $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	93
4.5	Синтетический аналог ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	97
4.5.1	Кристаллическая структура $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	97
4.5.2	Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	102
4.5.3	Инфракрасная и рамановская спектроскопия $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	103
4.5.4	Магнитные свойства $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	104
4.5.5	Высокотемпературное поведение и тензор коэффициентов термического расширения $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	108
4.6	Новый ванадил-арсенат меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	113
4.6.1	Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	113
4.6.2	Качественный химический анализ $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	116
4.6.3	Кристаллохимический анализ $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ и сравнение с другими членами семейства соединений $M^{2+}(\text{VO})_2(T^{5+}\text{O}_4)_2$	116
4.6.4	Магнитные свойства $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	118
4.6.5	Тепловое расширение нового ванадил-арсената меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	121
4.7	Выводы.....	123
	Основные результаты.....	126
	Список литературы.....	128
	Приложения.....	153

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время приоритетными задачами в науке и промышленности являются поиск и получение рентабельных, ресурсоэффективных функциональных материалов, характеризующихся различными полезными физико-химическими свойствами. Важными определяющими параметрами таких функциональных материалов, в первую очередь, являются химический состав и кристаллическая структура. Особенности кристаллической структуры влияют на характер проявления уникальных свойств, а также направление дальнейшего практического применения.

В контексте создания и изучения функциональных материалов, в последние годы наиболее популярной и актуальной областью научных изысканий является изучение поведения магнитных веществ при различных температурах (Wang, Zhang, 1990; Nlebedim et al., 2014; Nkurikiyimfura et al., 2020; Pierobon et al., 2021; Zhang et al., 2022). Особое внимание уделяется низкоразмерным магнитным системам, а также области фрустрированного магнетизма (Katsumata, 1997; Ishii et al., 2010; Васильев и др., 2018; Vasiliev et al., 2019). Широкий интерес связан с особенностью поведения магнитного материала, обусловленной сменой порядка магнитных моментов атомов или ионов в зависимости от температуры. При низких температурах результатом такого изменения материала на квантовом уровне становится состояние с частичным или полным разрушением магнитного упорядочения вследствие сильного влияния флуктуаций (Wang, Zhang, 1990; Greedan, 2001; Balents, 2010; Lacroix et al., 2011). К этому типу относятся фрустрированные магнетики – вещества, в которых при низких температурах магнитные спины не могут выстроиться упорядоченно по геометрическим причинам, создавая тем самым эффект спиновой жидкости (Shores et al., 2005; Zheng et al., 2005; Colman et al., 2011; Yoshida et al., 2013). Исследование и поиск потенциальных материалов с реализацией квантовой спиновой жидкости является очень важной задачей в материаловедении, химии и физике твердого тела.

В низкоразмерном магнетизме квантовые эффекты наиболее ярко проявляются в системах, образованных ионами с низким значением спина. Особый интерес исследователей вызывают соединения с катионами Cu^{2+} и V^{4+} . Это связано с наблюдаемыми магнитными явлениями, возникающими из-за сложных сеток спин- $1/2$ этих ионов. Такими структурами обладают некоторые минералы Cu^{2+} и V^{4+} . Однако, изучение магнитных свойств на природных образцах не представляется возможным ввиду наличия примесей. Несмотря на это, минералы активно используются в качестве прототипов для получения новых синтетических соединений и изучения их уникальных функциональных свойств (Derpeier, 2009; Chapman et al., 1990).

Большое количество минералов оксосолей меди и ванадия с интересными структурными архитектурами встречается в природных условиях на фумаролах с сильно окислительной средой. Существенным разнообразием таких минералов характеризуются фумаролы шлаковых конусов Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. (БТТИ) (Федотов и др., 1984). Многие из этих минералов образуются в результате эксгальационных процессов с участием транспорта природных газов (Вергасова, Филатов, 1993; Pekov et al., 2018d; Пеков и др., 2020). Характеристической особенностью эксгальационных минералов оксосолей Cu^{2+} является наличие дополнительных атомов кислорода, образующих оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (Кривовичев и др., 1998; Krivovichev, Filatov, 1999; Krivovichev et al., 2013). Комплексы $[\text{OCu}_4]^{6+}$ могут полимеризоваться через общие ребра и вершины в структурные комплексы различной размерности в кристаллических структурах эксгальационных минералов. Наличие таких структурных фрагментов, образованных магнитными ионами Cu^{2+} , позволяет рассматривать фумарольные минералы, как источник объектов для поиска перспективных магнитных материалов для различных применений. Тетраэдр $[\text{OCu}_4]^{6+}$ представляет собой простейший фрустрированный блок, так как он содержит четыре спиновых треугольника с потенциально конкурирующими магнитными взаимодействиями. На сегодняшний день, многие из аналогов эксгальационных минералов меди с дополнительными кислородами были охарактеризованы как фрустрированные антиферромагнетики (Pregelj et al., 2012; Rousochatzakis et al., 2015; Constable et al., 2017; Inosov, 2018).

Одними из таких новых эксгальационных минералов оксосолей Cu^{2+} перспективных, с точки зрения магнетизма, являются представители группы оксованадат-хлоридов меди: ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ (Вергасова и др., 1990; Siidra, 2007), аверьевит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M=\text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) (Starova et al., 1997; Кривовичев и др., 2015), копарсит $\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As},\text{V})\text{O}_4)\text{Cl}$ (Vergasova et al., 1999; Starova et al., 1998), ярошевскит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2013d), алеутит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu},\text{K},\text{Pb},\text{Rb},\text{Cs})\text{Cl}$ (Siidra et al., 2019b) и докучаевит $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ (Siidra et al., 2019c). Все представленные минералы данной группы впервые были установлены в продуктах фумарол Второго шлакового конуса БТТИ. Наиболее ярким примером-минералом, выступающим прототипом для материалов с уникальными функциональными магнитными свойствами, является аверьевит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M=\text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$), обнаруженный более 20 лет назад в фумароле «Ядовитая» вулкана Толбачик. В результате многих активных научных исследований синтетические аналоги этого минерала с различными катионами металлов были охарактеризованы как спин-жидкостные системы, нашедшие применение в разрабатываемых квантовых компьютерах (Fujihala et al., 2017; Volkova et al., 2017; Badrtdinov et al., 2018; Botana et al., 2018; Dey, Botana 2020; Siidra et al.,

2020; Biesner et al., 2022). Данная работа посвящена созданию новых минералоподобных соединений на основе эксгалиционных минералов меди и ванадия, а также изучению их магнитных свойств.

Цель работы:

- Кристаллохимическое исследование и изучение свойств природных и синтетических ванадатов меди

Задачи исследования:

- 1) Синтез методом газового транспорта и твердофазных реакций в системах $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ и $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$;
- 2) Определение кристаллических структур новых синтетических соединений;
- 3) Выполнение химического анализа (ЭДС) и рентгенофазового анализа для продуктов синтеза;
- 4) Исследование методами термоанализа и колебательной спектроскопии новых соединений;
- 5) Изучение теплового расширения новых соединений;
- 6) Изучение магнитных свойств;
- 7) Кристаллохимическое исследование и терморентгенография фольбортита.

Научная новизна

В результате выполнения данной работы получено 5 новых оксованадат-хлоридов меди $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (*Pbcm*), $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (*P2/n*), $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ и $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, где второе соединение - впервые установленная моноклинная полиморфная модификация копарсита. Для двух последних соединений исследованы характеры термического расширения. В совокупности с результатами исследования высокотемпературного поведения фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн, установлена преемственность известных ванадатных фаз в качестве продуктов разложения исходных образцов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Помимо этого, получен новый ванадил-арсенат меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, представляющий уникальный структурный тип с различными типами V-O-V связей $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_{\text{O}_{\text{eq}}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ и $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_{\text{O}_{\text{eq}}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$. По результатам выполненных магнитных измерений для $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ установлены спиновые модели, даны оценки параметров конкретной модели, а также детально рассмотрены основные структурные особенности, обуславливающие энергию магнитных взаимодействий.

Теоретическая и практическая значимости работы

Детальное исследование условий кристаллизации оксованадат-хлоридов меди, выступающих прототипами для функциональных материалов с перспективными магнитными свойствами, позволяет определить наиболее эффективные и оптимальные способы получения материалов на их основе. Комплексный кристаллохимический анализ и характеристика 6 новых синтетических соединений позволили расширить представления о малоизученных группах соединений меди и ванадия, которые ранее были известны лишь в виде редких минеральных видов. При этом получение в лабораторных условиях новой моноклинной полиморфной модификации копарсита β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ ($P2/n$) указывает на потенциальную перспективу открытия и изучения новых минеральных видов этой группы в fumarолах шлаковых конусов БТТИ. Изучение термического поведения синтетических $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ и $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, а также природного образца фольборрита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из Тюя-Муюн, предполагает возможные пути их кристаллогенезиса из набора известных ванадатов меди при определенных условиях минералообразования. Выполненные исследования магнитных свойств $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ представляют собой большую ценность в определении природы низкоразмерного фрустрированного магнетизма и различных конкурентных магнитных взаимодействий, определяющих границы и параметры «настройки» свойств для дальнейшего применения в качестве функциональных материалов.

Методы исследования

Синтез представленных в работе соединений выполнялся высокотемпературными методами твердофазных и газотранспортных реакций в лаборатории кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского Государственного Университета. Решение кристаллических структур выполнялось на основе данных рентгеноструктурного анализа (РСА), осуществляемого на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» (монокристалльные дифрактометры Bruker «Карра APEX DUO» Mo K α , Bruker «SMART APEX II» Mo K α , Rigaku «XtaLAB Synergy» Mo K α). Химический состав образцов определялся методом энергодисперсионной (ЭДС) и волновой рентгеновской спектроскопии в РЦ СПбГУ «Геомодель» (сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N), также в РЦ СПбГУ «Микроскопия и микроанализ» выполнялся качественный химический анализ проб (растровый электронный микроскоп Hitachi TM 3000). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых проб с целью определения степени чистоты фазы и отсутствия примесей выполнялись методом Ритвельда с использованием дифрактометров РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы

исследования» (Rigaku «MiniFlex II» Cu K α и Co K α , Bruker «D2 Phaser» Cu K α и Co K α , Rigaku «Ultima IV» Co K α). Характеристика функциональных групп полученных соединений методами ИК и Рамановской спектроскопии производились с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70 FTIR, Рамановский спектрометр Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800). Терморентгенографические эксперименты при высоких температурах выполнялись в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» (Rigaku «Ultima IV» с термоприставкой «SHT-1500»). Комплексный термический анализ (ТГ, ДСК) производился в лаборатории Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской Академии Наук (STA 429 CD NETZSCH). Магнитные измерения образцов выполнялись в РЦ СПбГУ «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» (сверхпроводящий квантовый магнитометр SQUID), а также в Лаборатории Института экспериментальной физики Университета Аугсбурга (магнетометр MPMS 3).

Защищаемые положения:

1. Резко анизотропное тепловое расширение фольбортита ($C2/m$) обусловлено сдвиговыми деформациями октаэдрических слоев друг относительно друга и уменьшением угла β . Выше температуры 180 °С при выходе из кристаллической структуры молекул воды в плоскости моноклинности ac вдоль биссектрисы угла β наблюдается сжатие (α_{33}), а в перпендикулярном направлении наблюдается расширение (α_{11}).
2. Получены новые синтетические оксованадат-хлориды меди, α - $Cu_4O_2(VO_4)Cl$, $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$ и $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuCl)$. В результате расшифровки кристаллической структуры β - $Cu_4O_2(VO_4)Cl$ доказано существование моноклинного полиморфа копарсита. Структурные вариации в α - $Cu_4O_2(VO_4)Cl$ и β - $Cu_4O_2(VO_4)Cl$ определяются типом полимеризации оксоцентрированных тетраэдров $[OCu_4]^{6+}$. Характер теплового расширения $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuCl)$ меняется от резко анизотропного в интервале 100-400 °С до почти изотропного при температуре 500 °С.
3. Кристаллическая структура синтетического аналога ярошевскита характеризуется разупорядочением позиции меди Cu_b . С ростом температуры направление отрицательного теплового расширения α_{33} близко к оси c , вдоль которой наблюдается стремление цепочек $[O_2Cu_6]^{8+}$ к конфигурации слоя кагоме $[O_2Cu_5]^{6+}$ в аверьевите. Температура магнитного упорядочения в $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$ составляет 24 К, а магнитные моменты упорядочиваются антиферромагнитно с проявлением спинового кантинга.
4. Новый ванадил-арсенат меди $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ кристаллизуется в новом структурном типе, характеризующимся слоями из октаэдров VO_6 , объединенных связками $[^{1+4+1}V^{4+}_vO_{eq-}$

$[^{1+4+1}]V^{4+}$ и $[^{1+4+1}]V^{4+} \cdot O_{eq}^{-[1+4+1]}V^{4+}$. В $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ развивается слабый не скомпенсированный магнитный момент вдоль оси b , тогда как внутри катионной подрешетки спины остаются практически коллинеарными.

Достоверность результатов

Достоверность результатов данной работы основана на взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических независимых методов исследования, воспроизводимости экспериментов и сопоставлении результатов с данными, опубликованными другими исследователями. В общей сложности в процессе выполнения данной работы синтезированы, структурно охарактеризованы 6 новых минералоподобных соединений и изучены их физические свойства. Обработано 175 порошковых терморентгенограмм для фольбортита $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuCl)$, $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$.

Апробация результатов

Основные результаты работы в рамках данной диссертации были представлены в виде докладов на 20 Международных и Всероссийских конференциях. Большая часть экспериментальных данных была представлена во время устного доклада на Международной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов», Сочи, Сириус-2021. По теме диссертации опубликовано три статьи в научных журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ (№ 16-17-10085) и РФФИ (№ 19-05-00413 А).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 174 страницы, в том числе 66 рисунков, 22 таблиц, 49 приложений и список литературы из 358 наименований. В главе 1 приведены общие сведения о кристаллохимии Cu^{2+} и V^{4+} , характерных для этих катионов магнитных свойств. Кроме того, рассмотрены общие принципы кристаллохимии соединений, содержащих оксоцентрированные тетраэдры, а также рассматриваются данные по кристаллохимии известных оксованадат-хлоридов меди. В главе 2 детально представлены методы исследования вещества и расчеты, используемые в данной работе. В главе 3 обсуждаются результаты уточнения кристаллической структуры фольбортита $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ из месторождения Тую-Муюн, а также исследования высокотемпературного поведения минерала. В главе 4 приведены результаты исследования новых оксованадат-хлоридов и

ванадил-арсената меди, обсуждаются их кристаллохимические особенности и физические свойства. Пояснение методик синтеза для каждого соединения, а также результаты рентгеноструктурного анализа приведены в приложениях.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.г.-м.н., профессору кафедры кристаллографии СПбГУ Олегу Иоханнесовичу Сийдра (Институт наук о земле СПбГУ) за предложенную тему работы, всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы. Также выражается глубокая благодарность Александру Александровичу Цирлину (Университет Лейпцига) - за консультации, обучение основам интерпретации магнитных измерений в сопоставлении со структурными данными. Автор также выражает благодарность д.г.-м.н. доц. Евгению Васильевичу Назарчуку (кафедра кристаллографии СПбГУ) за обучение методике осуществления высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в вакууме, к.г.-м.н., доц. Марии Георгиевне Кржижановской (кафедра кристаллографии СПбГУ) за обучение уточнению структур методом Ритвельда, а также проведение терморентгенографических экспериментов в РЦ СПбГУ «РДМИ», д.х.н. Римме Сергеевне Бубновой и н.с. Вере Александровне Фирсовой (ИХС РАН) – за консультации по обработке экспериментальных терморентгенографических данных в программном комплексе RietToTensor. Выражается благодарность Наталье Владимировне Платоновой (РЦ СПбГУ «РДМИ») и сотрудникам РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Микроскопия и микроанализ», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» за техническую поддержку в процессе выполнения данной работы. Автор также благодарит всех преподавателей кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского Государственного Университета за высокий профессионализм, компетентность, доброжелательность и терпение, которыми автор восхищался на всем протяжении своего обучения в университете. Спасибо моему мужу, Гинге Михаилу Сергеевичу, моим родителям, Владимировой Светлане Анатольевне и Владимирову Александру Юрьевичу, бабушке, Гармаевой Марии Павловне, сестре Валерии и брату Дмитрию и всем моим родственникам, которые способствуют моим успехам и достижениям.

Глава 1. Литературный обзор

В первой главе основное внимание уделено рассмотрению кристаллохимических особенностей Cu^{2+} и V^{4+} в кислородсодержащих соединениях, а также характерных для этих ионов магнитных явлений и свойств. В данной главе также кратко рассмотрены основные принципы анионоцентрированного представления оксосолей Cu^{2+} и особенности полимеризации оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$. В главе детально представлены эксгаляционные минералы группы оксованадат-хлоридов меди, рассматриваются минеральные ассоциации и условия минералообразования.

1.1. Общие сведения и характеристики ванадия

Первые упоминания о ванадии, как о новом химическом элементе, относятся к началу XIX столетия. В 1801 г. мексиканский химик А. М. дель Рио при изучении пробы свинцовой руды из Цимапан (Мексика) (del Rio, 1832), получил соли нового элемента, которые при действии на них кислот давали соединения красного цвета. Элемент был назван эритронием (от греч. *erythros* – красный). Однако, вскоре в результате работ других исследователей и собственной повторной проверки, дель Рио подверг сомнению сделанные выводы и отказался от своего открытия, решив, что наблюдал соединения недавно открытого хрома. Второе открытие ванадия произошло в 1830 г. шведским химиком Н. Г. Сефстрёмом, который обнаружил этот элемент в необычно ковкой железной руде из рудника Таберг (Швеция). Исследователь назвал его ванадием по имени германо-скандинавской богини красоты Vanads (Sefström, 1831). Позже немецкий химик Ф. Вёллер (Wöhler), который был близок к самостоятельному открытию того же элемента, показал тождественность эритрония, наблюдаемого Рио, и ванадия, который открыл Сефстрём (1831; Weeks, 1968; van G. Horpe et al., 1990; J. Marshall, V. Marshall, 2004).

Первое описание химических свойств ванадия было сделано в 1831 г. Йёнсем Якобом Берцелиусом (Berzelius, 1831), однако, по-настоящему его химия была освещена только в 1867 г. в исследовательских работах англичанина Генри Роско. Ему удалось выделить металлический ванадий (чистотой 96.0 %) путем восстановления VCl_2 водородом, определить атомный вес этого элемента и принадлежность его к группе фосфора (Roscoe, 1867). В дальнейшем многие химики пытались получить более чистый ванадий, эти попытки не привели к успешному результату. Ванадий, в силу трудности его очистки от кислорода, азота, углерода и водорода, получался хрупким. Лишь в 1927 г. американским химикам Д. Мардену и М. Ричу удалось получить первые образцы ковкого ванадия (чистотой 99.8 %), восстановив его из V_2O_5 кальцием (Marden, Malcolm, 1931).

В периодической системе химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева ванадий располагается в побочной подгруппе пятой группы, к которой также принадлежат ниобий и тантал. Ванадий имеет атомный номер 23, а значение атомной массы этого элемента по углеродной шкале составляет 50.9415 (Emsley, 1995). По своему положению в четвертом периоде этой системы химических элементов он относится к переходным металлам первого ряда, куда также входят такие элементы побочных групп как скандий, титан, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь и цинк. Эти переходные *d*-элементы обладают общими физико-химическими свойствами благодаря сходству строения внешних электронных оболочек: в атомах *d*-элементов содержится от 1 до 10 электронов на *d*-подуровне предвнешнего электронного слоя и 2 на *s*-подуровне внешнего электронного слоя. Данное сходство помимо всего прочего способствует совместному участию этих элементов в кристаллических структурах многих природных и синтетических соединений (Cotton et al., 1999).

По своей природе ванадий является типично литофильным элементом со сравнительно ярко выраженными биофильными свойствами (Холодов, 1968). При определенных условиях ванадий также может проявлять сидерофильный характер (Rankama, Sahama, 1950). В земной коре ванадий имеет небольшую распространенность, его среднее содержание в верхней континентальной коре оценивается как 113 ppm, наибольшей концентрацией 245-254 ppm характеризуются базиты и метабазиты (Григорьев, 2010). В связи с этим, ванадий следует отнести к редким элементам. В горных породах литосферы ванадий содержится примерно в тех же количествах, что и хром, стронций и цирконий, и существенно превышает распространенность меди, свинца, цинка и других малых элементов (Холодов, 1968).

Эмпирический атомный радиус ванадия равен 1.35 Å (Slater, 1964). Электронная конфигурация ванадия имеет следующий вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$. С *d*-подуровня третьего энергетического уровня ванадий может отдать от 1 до 3 электронов, в связи с чем этот элемент обладает большим разнообразием возможных степеней окисления. В природных и синтетических соединениях ванадий проявляет степени окисления +2, +3, +4 и +5.

Ионные радиусы ванадия в различных степенях окисления и при разных координационных окружениях определены как: $V^{2+} = 0.79$ Å для КЧ = 6; $V^{3+} = 0.64$ Å для КЧ = 6; ионные радиусы V^{4+} принимают значения 0.53 Å для КЧ = 5, 0.58 Å для КЧ = 6 и 0.72 Å для КЧ = 8; для V^{5+} при КЧ = 4 радиус составляет 0.355 Å, при КЧ = 5 - 0.46 Å, а при КЧ = 6 - 0.54 (Ahrens, 1952; Shannon, 1976).

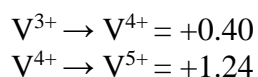
Благодаря эффекту Яна-Теллера (Берсукер, 1987; Halcrow, 2013; Цирельсон, 2014), проявляемому ванадием, как переходным металлом (Haas, Sheline, 1966; Suzuki, Miyahara, 1967; Johannesen et al., 1968), в разных валентных состояниях этого элемента наблюдается

широкое разнообразие различных типов координационных геометрий при окружении лигандами, главным образом, кислородом.

В кислородсодержащих соединениях с ванадием в степени окисления +2 характерным является координационное число (КЧ), принимающее значение 6, реже 4 (Сережкин, Урусов, 2009). Для V^{2+} координационные геометрии представлены в виде [4] тетраэдра или [6] октаэдра со средними длинами связей $\langle V-O \rangle = 2.02(1) \text{ \AA}$ и $\langle V-O \rangle = 2.13(4) \text{ \AA}$ (Сережкин, Урусов, 2009) соответственно. В то время как для V^{3+} координационные геометрии организуются в следующие полиэдры: [4] тетраэдр с $\langle V-O \rangle = 1.89(7) \text{ \AA}$, [2+3] тригональную бипирамиду с $\langle V-O \rangle = 1.97(16) \text{ \AA}$ и [6] октаэдр с $\langle V-O \rangle = 2.01(5) \text{ \AA}$ (Сережкин, Урусов, 2009). Кристаллохимические особенности ванадия в степенях окисления +4 и +5 будут подробно рассмотрены ниже.

Поведение ванадия в природе в значительной степени зависит от его кристаллохимических свойств. Разнообразие валентных состояний, высокая степень химической активности ванадия, способность к образованию комплексных соединений и другие факторы являются причинами его обилия в природе, в том числе ванадий присутствует в более чем 270 минеральных видах (по данным mindat.org). Соединения ванадия сравнительно сложны по составу, и преимущественно они образуют кристаллы низшей и средней сингоний (Филатов и др., 2018; Филатов, 2019). Большая часть минералов, где ванадий является главным или одним из главных компонентов, содержит группы $(V^{5+}O_4)^{3-}$ и классифицируется как природные ванадаты.

В разнообразии минеральных парагенезисов, характерных для ванадия, ключевую роль играет активное участие этого элемента в окислительно-восстановительных реакциях. Направление и интенсивность таких реакций зависит от величин окислительно-восстановительных потенциалов ионов, слагающих систему. По данным В.В. Щербины (1939) окислительно-восстановительные потенциалы ионов ванадия, измеряемые в вольтах и относимые к 1/n раствора при 18 °С, принимают следующие значения:



Верхняя пара выступает окислителем по отношению к комплексам с меньшими значениями окислительно-восстановительных потенциалов в сравнении с трехвалентным ванадием, например, $Fe(OH)_2^+$, Ti^{3+} , Cu^+ и др. Эта же окислительно-восстановительная пара является восстановителем для элементов с величинами потенциала, превышающими значение +0.40, к ним можно отнести: U^{4+} , $Ni(OH)_2$, Fe^{2+} , Mo^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} и др. Вторая же пара выступает окислителем по отношению к $Fe(OH)_2$, Ti^{3+} , Cu^+ , $(SO_3)^{2-}$, Cu , V^{3+} , U^{4+} , $Ni(OH)_2$, Fe^{2+} , Mo^{4+} , I , и в то же время восстановителем для Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , MnO_2 , Co^{2+} (Щербина, 1939).

Кроме того, направление процессов окисления и восстановления в природных условиях определяются не только результирующим потенциалом системы, но и от кислотности-щелочности минералообразующей среды. Так, установлено, что в кислой среде V^{4+} может сосуществовать с U^{4+} , Fe^{2+} и не может встречаться с высшими окислами этих элементов (Щербина, 1939). В нейтральной и слабокислой среде V^{4+} и V^{5+} может сосуществовать с U^{4+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mo^{6+} и не совмещаться с низшими валентностями с V^{3+} , Ti^{3+} , Sn^{3+} и др. В слабощелочной среде V^{3+} может встречаться с Fe^{3+} , V^{5+} , Mo^{4+} , U^{4+} , но в присутствии Co^{3+} и др. окисляется (Щербина, 1949). В связи со всем перечисленным, многообразие валентных состояний ванадия и различные физико-химические природные условия обуславливают разнообразие минералов с участием этого элемента.

От степени кислотности среды и значения pH зависит конфигурация ионов ванадия. Так, в трудах Яндера и Яаре (1933) и Гаррелса (1960) установлено, что ортованадат-ион $(VO_4)^{3-}$ может существовать при значениях pH 12.5 и выше. При понижении этого значения в диапазоне от 9.5 до 12.5 преимущественной формой организации полиэдров ванадия является диванадат $(V_2O_7)^{4-}$ (он же пированадатный комплекс), который характерен для высоких окислительных потенциалов. При понижении значений E_h пированадат может перейти в ванадит $(V_4O_9)^{2-}$, а далее в черный V_2O_3 . В еще более кислой обстановке и при высоком значении E_h характерно образование поливанадата $(HV_{10}O_{28})^{5-}$, при уменьшении потенциала среды образуются ванадил $(VO)^{2+}$ и ванадин V^{3+} ионы.

1.2. Особенности кристаллохимии четырехвалентного и пентавалентного ванадия в кислородсодержащих соединениях

Ванадий является важным промышленным металлом, соединения которого находят различные применения как в черной металлургии в качестве легирующей примеси при выплавке различных сортов стали (Майер и др., 2020), самолетостроении в качестве покрытий, медицине в роли потенциальных лекарственных препаратов и БАД (Воробьева и др., 2013), оптике в виде функциональных стекол (Magdas et al., 2015), так и в химической промышленности в качестве катализаторов (Andrushkevich et al., 1979; Baraket, Ghorbel, 2000; Chary et al., 2003). Наиболее интересными и вариативными, с точки зрения разнообразия возможных фаз, являются соединения V^{4+} и V^{5+} , что обуславливается кристаллохимическими особенностями данных валентных состояний ванадия. Поэтому весьма важным представляется рассмотрение и понимание кристаллохимии ванадия в этих степенях окисления, чему и посвящены следующие страницы.

1.2.1 Кристаллохимические особенности оксосолей четырехвалентного ванадия

Для четырехвалентного ванадия V^{4+} распределение электронов по энергетическим уровням можно записать в виде электронной конфигурации $[Ar]3s^23p^63d^1$. В кристаллических структурах минералов и синтетических соединений для четырехвалентного состояния ванадия характерна пирамидальная и октаэдрическая координации с образованием ванадил-иона $(VO)^{2+}$. Окраска минералов четырехвалентного ванадия варьирует от зеленой до голубой. Например, окраска кристаллов пауфлерита $(V^{4+}O)SO_4$ (Krivovichev et al., 2007) и симплотита $CaV^{4+}_4O_9 \cdot 5H_2O$ (Thompson et al., 1958) преимущественно зеленого цвета, тогда как цвет кристаллов минасрагита $(V^{4+}O)(SO_4) \cdot 5H_2O$ (Tachez et al., 1980) и пентагонита $Ca(V^{4+}O)Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$ (Staples et al., 1973) преимущественно голубой. Среди синтетических соединений V^{4+} были отмечены темно-синие кристаллы β - $Sr(VO)_2(AsO_4)_2$ (Wang, Tsai, 1996), зеленые кристаллы $Pb(VO)_2(PO_4)_2$ (Grandin et al., 1992a), $Ba(VO)_2(PO_4)_2$ (Grandin et al., 1992b) и $Ca(VO)_2(PO_4)_2$ (Lii et al., 1992), зелено-голубые кристаллы $Cs_2Cu_{1+x}(VO)_{2-x}(P_2O_7)_2$ ($x=0.1$) (Shvanskaya et al., 2015) и др.

Для степени окисления +4 характерными координационными числами являются 5 и 6, отмечается также четырехкоординированный V^{4+} (Сережкин, Урусов, 2009), и наиболее редко встреченное восьмикоординированное состояние (Ahrens, 1952). В этих случаях длины связей V-O не являются эквивалентными. В полном комплексе связей различаются одна короткая ванадильная связь $V^{4+}-O_V$, четыре экваториальных $V^{4+}-O_{eq}$ и одна длинная *транс*-связь $V^{4+}-O_t$. Кларк определял ванадильную связь как укороченную сильную связь $V=O$, лежащую в пределах 1.57-1.68 Å (Clark, 1968). В то же время экваториальные связи отличаются большими значениями длин, и располагаются они в *цис*-положении по отношению к ванадильной связи. Связь $V-O_t$ реализуется в *транс*-положении к ванадильной связи, откуда и происходит название этой связи. Эта *транс*-связь обычно длиннее экваториальных.

Для V^{4+} координационный полиэдр в виде тетраэдра ([4] координационная геометрия) характеризуется наличием одной ванадильной и трех экваториальных связей, таким образом, средняя длина $\langle V^{4+}-O \rangle$ составляет 1.83(7) Å (Сережкин, Урусов, 2009). Для координационной геометрии [1+4] (КЧ = 5) в виде квадратной пирамиды различаются ванадильная связь $V^{4+}-O_V$ со средним значением 1.59(2) Å и экваториальные $V^{4+}-O_{eq}$ со средним значением длины связи 1.98(4) Å (Schindler et al., 2000) (рис. 1). А в октаэдрической координационной геометрии [1+4+1] для V^{4+} классифицируют ванадильную связь с $\langle V^{4+}-O_V \rangle = 1.60(4)$ Å, экваториальные с $\langle V^{4+}-O_{eq} \rangle = 2.00(5)$ Å и *транс*-связь $V^{4+}-O_t$ со средней длиной 2.27(12) Å (Schindler et al., 2000) (рис.1).

Для ванадил-иона $(VO)^{2+}$ также характерно участие в образовании анионных построек смешанного типа в ассоциации с тетраэдрическими кислотными комплексами: силикатными (Basso et al., 1995; Evans, 1973; Matsubara et al., 1982; Matsubara et al., 2003), фосфатными (Шитов и др., 1984; Pring et al., 1999; Roca et al., 1997; Medrano et al., 1998), сульфатными (Cooper et al., 2003; Hawthorne, Schindler, 2001; Vergasova et al., 2013; Krivovichev et al., 2007; Siidra et al., 2014a; 2014b) и арсенатными (Wang, Cheng, 1994; Wang, Tsai, 1996). Примечательным представляется тот факт, что в эксгальционных окислительных условиях в фумаролах Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. ванадил-ион $(VO)^{2+}$ известен в минералах пауфлерит $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)$ (Krivovichev et al., 2007), карповит $\text{Ti}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (Vergasova et al., 2013; Siidra et al., 2014b) и евдокимовит $\text{Ti}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$ (Vergasova et al., 2013; Siidra et al., 2014a), где в анионной группировке TO_4 в качестве T катиона выступает S^{6+} .

1.2.2 Кристаллохимические особенности оксосолей пентавалентного ванадия

Заполнение энергетических уровней электронами для иона V^{5+} можно рассмотреть в сокращенном виде электронной конфигурации $[\text{Ar}]3s^23p^63d^0$. Для известных минералов пентавалентного ванадия часто отмечается яркая окраска, в частности, желто-красный, желто-зеленый и бурый (коричневый) цвета (Музгин и др., 1981; Фотиев и др., 1988). Включение других переходных металлов или небольшого количества V^{4+} приводит к широкому цветовому диапазону соединений V^{5+} (от красно-коричневого и желтого до темно-зеленого и черного) (Ростокер, 1959; Ефимов и др., 1969). Как было отмечено ранее, происхождение подавляющего большинства известных ванадатов связано с экзогенными процессами минералообразования, а именно, численным превосходством отличается эксгальционная деятельность фумарол шлаковых конусов Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг.

Для ванадия в степени окисления +5 отмечается более широкое разнообразие координационных геометрий по сравнению с другими состояниями. Так, координационная геометрия [4] (КЧ = 4) отвечает образованию вокруг ванадия тетраэдра со средней длиной связи $\langle \text{V}^{5+}\text{-O} \rangle$, принимающей значение 1.72(1) Å (Shannon, Calvo, 1973a). Также для V^{5+} характерна геометрия [1+4] (КЧ = 5), при которой образуется координационное окружение в виде квадратной пирамиды. Средние длины связи составляют $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_V \rangle = 1.59(3)$ Å и $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_{\text{eq}} \rangle = 1.89(6)$ Å (Schindler et al., 2000). Кроме того, различается [1+4+1] (КЧ = 6) геометрия в виде искаженного октаэдра с $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_V \rangle = 1.61(3)$ Å, $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_{\text{eq}} \rangle = 1.92(9)$ Å и $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_t \rangle = 2.31(8)$ Å (Schindler et al., 2000). Для V^{5+} также отмечается координационная геометрия [2+3] (КЧ = 5) с двумя $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_V \rangle = 1.66(4)$ Å и тремя $\langle \text{V}^{5+}\text{-O}_{\text{eq}} \rangle = 1.95(8)$ Å, образующими искаженную тетрагональную пирамиду (Schindler et al., 2000). Последняя координационная геометрия

[2+2+2] (КЧ = 6) отличается двумя ванадильными $\langle V^{5+}-O_V \rangle = 1.67(4) \text{ \AA}$, двумя экваториальными $\langle V^{5+}-O_{eq} \rangle = 1.93(6) \text{ \AA}$ и двумя *транс*-связями $\langle V^{5+}-O_t \rangle = 2.20(14) \text{ \AA}$ (Schindler et al., 2000). Все описанные координационные геометрии проиллюстрированы на рисунке 1.

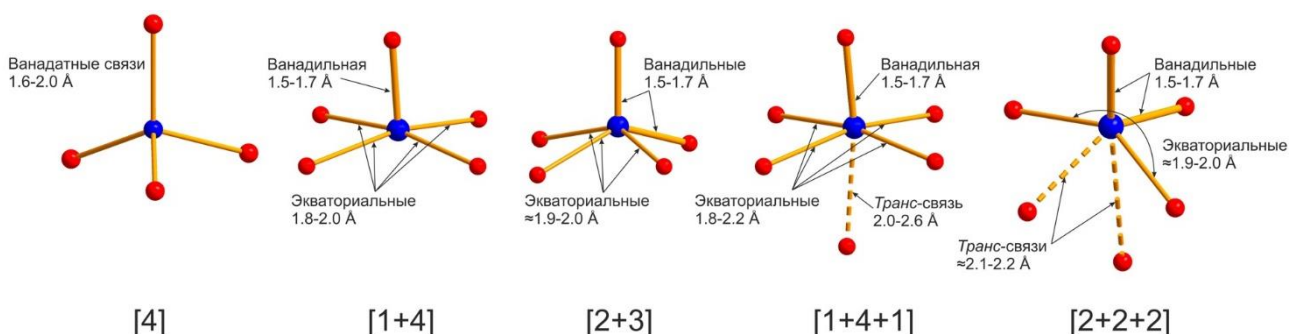


Рисунок 1. Координационные геометрии в (VO_n) полиэдрах: [4] – тетраэдрическая координация с характерными для ванадатов длинами связей (Shannon, Calvo, 1973a); [1+4] – квадратно-пирамидальная координация с одной ванадильной и четырьмя экваториальными связями; [2+3] – координация с тремя экваториальными связями и двумя ванадильными связями в *цис*-положении; [1+4+1] – октаэдрическая координация с четырьмя экваториальными, одной ванадильной и одной *транс*-связью в *транс*-положении; [2+2+2] – октаэдрическая координационная геометрия с двумя экваториальными, двумя ванадильными и двумя *транс*-связями (Schindler et al., 2000).

Среди тетраэдрически координированных ванадатов можно выделить два семейства: орто- и диортованадаты (пированадаты). Наиболее многочисленным является семейство ортованадатов. В кристаллических структурах минералов этой группы тетраэдры (VO₄)³⁻, аналогично фосфатным (PO₄)³⁻ и арсенатным (AsO₄)³⁻ анионам, не связаны между собой ни через общие кислородные вершины, ни через ребра или грани. Кристаллические структуры ортованадатов часто включают одновалентные (Na, K), двухвалентные (Ca, Ba, Cu, Pb, Zn, Mn) и трёхвалентные (Bi, Al) катионы металлов. К числу таких минералов с изолированными тетраэдрическими анионными комплексами (VO₄)³⁻ можно отнести фингерит Cu₁₁O₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985), лионсит Cu₃Fe₄(VO₄)₆ (Hughes et al, 1987b), макбирнеит Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987a) и др. Анионные радикалы диванадатов образованы двумя тетраэдрами ванадия, делящими «мостиковые» атомы кислорода с образованием групп (V₂O₇) (например, блоссит α-Cu₂V₂O₇ (Robinson et al., 1987), шерветит Pb₂(V₂O₇) (Bariand et al., 1963), фольбортит Cu₃(V₂O₇)(OH)₂·2H₂O (Basso et al., 1988)). Тетраэдрические группировки ванадия могут участвовать в формировании анионных построек смешанного типа наряду с другими кислотными анионными комплексами (силикатными, фосфатными, арсенатными) (Якубович, 2009).

Ванадий обладает несомненно высокой реакционной способностью, он легко окисляется или восстанавливается в определенных физико-химических условиях. А возможность нахождения ванадия в четырех различных валентных состояниях обуславливает большое

количество его разнообразных соединений. Таким образом, ванадий характерен для геохимических обстановок широкого спектра, природа его генезиса разнообразна и обусловлена рассмотренными выше особенностями поведения в определенных условиях среды и других компонентов. Интересным представляется рассмотрение факторов образования ванадиевой минерализации в различных геологических обстановках. Эта графа геохимической характеристики ванадия, как химического элемента, рассматривается ниже.

1.3. Общие закономерности формирования и распределения ванадия в природе

В условиях *магматических* процессов содержание ванадия возрастает от ультраосновных до основных пород, и затем уменьшается от средних до кислых горных пород (Ферсман, 1955; Виноградов, 1956; Холодов, 1968). Главными носителями ванадия выступают основные породы (габбро, горнблендиты, а также пироксениты), в чьих темноокрашенных, особенно в рудных железотитанистых минералах, и концентрируется интересующий нас элемент. Говоря о распределении ванадия в минералах, стоит отметить, что максимальными его количествами в кислых породах характеризуются слюдистые образования (биотит и мусковит), затем его содержание уменьшается в ряду от титанита, авгита и роговой обманки. При переходе к основным породам распределение по минералам меняется, и ключевую роль, с точки зрения содержания ванадия, начинают играть минералы титана (титаномагнетит, ильменит, рутил). В общем виде считается, что в магматическом процессе ванадий, наряду с титаном и железом, накапливается в ходе первичной кристаллизации магмы. В главную кристаллизацию, как и в остаточный расплав, ванадий не входит (Ферсман, 1960). В эффузивных породах распределение ванадия имеет такую же тенденцию, как и в интрузивных образованиях. Считается, что ванадий в излившихся породах связан с железом, и поэтому преимущественно приурочен к основным эффузивам (Мархинин, Сапожникова, 1962; Холодов, 1968).

С этой точки зрения, интересным представляется рассмотрение разнообразия минералов ванадия в *эксгальционных условиях* минералообразования современных вулканов Изалько (Сальвадор) и Толбачик (полуостров Камчатка, Россия), химический состав пород которых приурочен к основному типу (Rose, Stoiber, 1969; Fedotov et al., 1980). Для фумарол вулкана Изалько в значительных количествах характерны находки известных ванадатов меди: стойберит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Birnie, Hughes, 1979), цизит $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Hughes, Birnie, 1980), фингерит $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), лионсит $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (Hughes et al, 1987b), макбирнеит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), блоссит $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Robinson et al., 1987), говардэвансит $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (Hughes et al., 1988). Но тем не менее, именно вулканические эксгальциации шлаковых конусов Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976

гг. отличаются наиболее разнообразной фумарольной ванадиевой минерализацией. Так, на сегодняшний день на этом объекте впервые открыты и изучены следующие минералы V^{5+} (ванадат-ион $(VO_4)^{3-}$) и V^{4+} (ванадил-ион $(VO)^{2+}$): ленинградит $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ (Вергасова и др., 1990; Siidra et al., 2007), копарсит $Cu_4O_2((As,V)O_4)Cl$ (Vergasova et al., 1999; Starova et al., 1998), аверьевит $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot nMCl_x$ ($M = Cu, Cs, Rb, K$) (Вергасова и др., 1998; Кривовичев и др., 2015), псевдолионсит $Cu_3(VO_4)_2$ (Zelenski et al., 2011), староваит $KCu_5O(VO_4)_3$ (Pekov et al., 2012b; Pekov et al., 2013a), ярошевскит $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$ (Pekov et al., 2012a; Pekov et al., 2013d), григорьевит $Cu_3Fe^{3+}_2Al_2(VO_4)_6$ (Pekov et al., 2013c; Pekov et al., 2014a), кайнотропит $Cu_4FeO_2(V_2O_7)(VO_4)$ (Pekov et al., 2015b; Pekov et al., 2020a), борисенкоит $Cu_3((V,As)O_4)_2$ (Pekov et al., 2016; Pekov et al., 2020b), докучаевит $Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$ (Siidra et al., 2018c; Siidra et al., 2019c), алеутит $Cu_5O_2(AsO_4)(VO_4) \cdot (Cu, K, Pb, Rb, Cs)Cl$ (Siidra et al., 2018b; Siidra et al., 2019b), а также пауфлерит $\beta\text{-VO(SO}_4)$ (Krivovichev et al., 2007), карповит $Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$ (Vergasova et al., 2013; Siidra et al., 2014b) и евдокимовит $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$ (Siidra et al., 2013; Siidra et al., 2014a). Кроме того, стоит добавить, что ванадиевая минерализация также была установлена среди продуктов фумарольной деятельности вулкана Безымянный, относящегося к Ключевской группе вулканов Камчатки, здесь были открыты и изучены кокшаровит $CaMg_2Fe_4(VO_4)_6$ (Pekov et al., 2013b; Pekov et al., 2014a) и зиминаяит $FeVO_4$ (Pekov et al., 2015a; Pekov et al., 2018c).

Для эксгаляционной минерализации в фумаролах вулкана Толбачик характерны условия резкого перепада температур, атмосферного давления, а также парциального давления кислорода, при этом осуществляется выход горячих газов на поверхность (температура может достигать до $1000^\circ C$). Вследствие этих физико-химических факторов происходит преобразование вулканитов и образование минеральных агрегатов (Вергасова, Филатов, 1993). Вулканический газ играет роль переносчика (транспортирующего агента) большого количества разнообразных соединений, что сильно способствует глубокому фракционированию компонентов. В формировании химического состава минеральных ассоциаций вулканических эксгаляций Толбачика, в целом, принимают участие 24 видообразующих элемента при температурах $600\text{-}900^\circ C$: Cu^{2+} , K , Al , Zn , Ca , Pb , Mg , Fe^{3+} , Cu^+ , Na , Cd , Te , Bi , Si , Mo , O , Cl , H , S , Se , As , V , F , C (Вергасова, Филатов, 2012). По частоте встречаемости в катионной части установленных минералах Толбачинского извержения 1975-1976 гг. наиболее распространен, помимо меди, калий (Вергасова, Филатов, 2012; 2016). Фазовый состав фумарольной минерализации меняется с учетом окислительно-восстановительных условий и состава газа, которые определяют форму переноса металлов и их летучесть. Транспортировка компонентов с разной степенью летучести в газовой фазе, а также температурный градиент обуславливают формирование химической зональности

фумарольных отложений (Меняйлов и др., 1980; Symonds et al., 1987; Symonds, Reed, 1993; Vicandy, Minoru, 1993; Signorelli, 1997; Signorelli et al., 1998; Cheynet et al., 2000; Africano et al., 2002). Стоит отметить, что большая часть впервые открытых и изученных Толбачинских минералов обнаружена в отложениях фумарол Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, который является мощным очагом разгрузки флюидных масс, отвечающих основному объему излившихся лав (Федотов и др., 1984; Вергасова, Филатов, 2012; 2016).

Неоднозначно поведение ванадия *в гидротермальном процессе*. Часто (но не всегда) ванадий концентрируется в низкотемпературных Pb-Zn и Cu-Pb-Zn рудах, связанных с карбонатными толщами. Главными рудными минералами выступают галенит и сфалерит, меньшим содержанием характеризуются халькозин, борнит, пирит и др. В зонах окисления таких полиметаллических руд наблюдаются самые разнообразные минералы ванадия, образованные в результате окисления первичных руд. К таким минералам относятся ванадиевые соединения: ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (Kenngott, 1856; Kingsbury, Hartley, 1956), моттрамит $PbCu(VO_4)(OH)$ (Bannister, 1933; Kingsbury, Hartley, 1956), деклуазит $PbZn(VO_4)(OH)$ (Bannister, 1933; Kingsbury, Hartley, 1956), а также минералы Pb, Zn и Cu - миметизит, вульфенит, англезит, церуссит, азурит, малахит и др. Поскольку первичные руды не содержат ванадий, либо вмещают его в очень малых количествах, С.С. Смирнов (1955) предположил, что ванадий может быть заимствован окисляющимися минералами из поверхностных вод. Имеется и другое предположение, которое заключается в том, что окисление первичных руд и последующее перераспределение ванадия, заимствованного из них, приводит к концентрации этого элемента в зоне окисления (Foshag, 1934).

Большое распространение имеют минералы ванадия *гипергенного происхождения*. Среди скоплений ванадия осадочного происхождения выделяют сингенетические и эпигенетические концентрации (Холодов, 1968). К сингенетическим концентрациям относятся ванадийсодержащие россыпи, железные руды, бокситы, угли, фосфориты, а также отчасти ванадиеносные кремнисто-углистые и горючие сланцы. Все эти образования преимущественно формируются на первых этапах седиментационного процесса, в стадию седиментации или диагенеза. Они залегают согласно с вмещающими породами и изменяются соответственно с их фаціальными переходами. Большую роль среди концентраций ванадия в результате гипергенеза имеют ванадиеносные россыпи титаномагнетитов, имеющие широкое распространение в районах развития современных и древних вулканических пород основного состава. Кроме того, важным фактором образования россыпей V-титаномагнетитов является распространение кор выветривания, имеющих отношение к ультраосновным или основным породам. В связи с чем считается, что гумидный климат является характерным и сопутствующим для ванадиеносных россыпей (Страхов, 1960).

В отличие от сингенетических, *эпигенетические скопления* ванадия относятся к более поздним стадиям осадочного процесса (катагенез, выветривание, метаморфизм) в уже оформившихся осадочных породах. К таковым относятся роскоэлитовые скопления в песчаниках, уранованадиевые, нефтяные и асфальтовые ванадиеносные залежи и др. При формировании скоплений ванадия в указанных отложениях ведущую роль играет парагенез ванадия с кремнием, природой которого может выступать близость радиусов ионов V^{5+} и Si^{4+} , а также характерное для обоих участие в коллоидных процессах (Холодов, 1968). Для указанных геологических обстановок предполагается, что, при инфильтрации сульфатных вод в массив карбонатных толщ и в результате анаэробного окисления органического вещества краевой части нефтяной залежи, формируется избыток CO_2 , участвующий в растворении карбонатов и отложении кремнекислоты (Холодов, 1968, с. 221). Кремнезем и ванадаты принимают участие в замещении отдельных частей пласта, откладываясь в виде конкреционных тел, вследствие чего, повышенные концентрации ванадия устанавливаются в окремнелых частях пласта (Холодов, 1968). В углисто-кремнистых сланцах часто встречаются прожилки, образованные кварцем, фольбортитом $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Hess, Volborth, 1838), туранитом $Cu_5(VO_4)_2(OH)_4$ (Sokolova et al., 2004), роскоэлитом $XII K^VI(V^{3+}_2 \square)^{IV}(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ (Brigatti et al., 2013) и ванадий-содержащим антраксолитом (Dunn, Fisher, 1954).

Отдельное внимание следует уделить ванадиеносным отложениям типа *углеродисто-кремнистых сланцев* палеозойских или нижнепалеозойских толщ, особый интерес в которых вызывают фации неглубоких водоемов типа проливов. Эти водоемы могли выступать бассейном осадконакопления преобразованного материала основного состава, первичным веществом для которого являлись породы основного состава предшествующей эпохи интенсивного вулканизма. К подобным проявлениям можно отнести фольбортитовую минерализацию Центральной Азии, приуроченную к ванадиеносным углеродисто-кремнистым сланцам, которые проявляются вдоль предгорий Алайского хребта (Южная Фергана), Центральных Кызылкумов (Узбекистан), хребта Каратау, гор Джебаглы, Улугтау (Казахстан), включая углеродисто-кремнистые сланцы юго-востока Тянь-Шаня (Киргизия) (Анкинович и др., 1963; Анкинович, 1964; Антипов, 1908; Карпенко и др., 2016). Эти отложения входят в состав крупной ванадиеносной провинции (Холодов, 1968). По количеству ванадиевых минералов эту провинцию превосходит лишь группа уран-ванадиевых месторождений плато Колорадо (США) (Shawe, 2011).

Большой интерес, с точки зрения минерального разнообразия, а также геологических и физико-химических условий образования, представляют *уранованадиевые скопления*. Наглядным примером является месторождение Тюя-Муюн, располагающееся на современной территории Киргизии в южной части Ферганской долины Ошской области. Тюя-Муюнский

радиевый рудник располагается на северном берегу реки Араван на южном склоне одноименного гребня, относящегося к северному Алайскому хребту южных гор Тянь-Шаня. К рудоносным структурам Тюя-Муюнского рудника относятся Главная рудная жила (южный склон Радиевой горы), головы многочисленных номерных жил рудного поля (северный и южный склоны гребня), а также многочисленные карстовые полости гребня. Уран в Тюя-Муюне был обнаружен в 1902 г., а уже к 1913 г. было извлечено около 1000 т руды. История исследования этого объекта включает десятилетия активного изучения минеральных ассоциаций и добычи первого советского радия, обнаруженного в рудах Тюя-Муюн. Большинство исследователей Тюя-Муюнского месторождения относят его к типу заполнения карстовых полостей (Александров, 1923; Ферсман, 1928; Сулоев, Пономарев, 1934; Смольянинова, 1970; Казанский, 1970). Месторождение Тюя-Муюн приурочено к отложениям палеозойского возраста, представленным нижнекаменноугольными массивными сильно закарстованными, местами перекристаллизованными известняками. Структура оконтуривается в северной и южной частях тектоническими контактами с мощной верхнесилурийской толщей глинисто-углистых и кремнистых сланцев, песчаников и туфов. Разломы сопровождаются многочисленными трещинами, в которых впоследствии образовались жилы. Так называемая, «ферганская» руда, из которой добывались уран, ванадий и, в большей степени, радий сосредоточена в кальцитовых и баритовых телах, относящихся к древним карстовым полостям в раннекарбонных известняках (Казанский, 1970). В рудоносных мраморах с сопутствующим кварц-баритовым оруденением отмечаются многочисленные скопления тюямунита $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5-8\text{H}_2\text{O}$ (Chirvinsky, 1925), тангеита $\text{CaCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ (Ненадкевич, Волчков, 1926), туранита $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Sokolova et al., 2004), десклуазита $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ (Bannister, 1933; Kingsbury, Hartley, 1956; Смольянинова, 1970), ванадинита $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (Смольянинова, 1970), а также фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Гинга и др., 2021).

Более неоднозначной может показаться *ассоциация ванадия с органическим веществом*, этой теме посвящены многие исследования отечественных ученых (Орлов, Успенский, 1933; Страхов, 1937; Крашенинников, 1957; Теодорович, 1958; Холодов, 1960). Благодаря изучению ванадиеносности нефтей и твердых бимутов было установлено, что ванадий в них существует в трехвалентном состоянии, а его концентрации связаны с содержанием в них смолисто-асфальтеновых компонентов (Шатский, 1943). Исследователями этих объектов предполагается, что ванадий, с точки зрения химии, вероятно участвует в образовании комплексов с порфиринами, фенолами, аминсоединениями и другими сложными органическими веществами (Успенская, 1952). Считается, что в происхождении скоплений ванадия есть два возможных варианта развития: ванадий накапливается прижизненно

морскими организмами и затем попадает в нефть вместе с исходным органическим веществом (Стадников, 1937; Уклонский, 1940), либо он накапливается уже сформировавшейся нефтью из подземных вод и нефтесодержащих пород (Радченко, Шешина, 1956). С геохимической стороны вопроса, парагенезис ванадия с органическим веществом обуславливается его склонностью к формированию комплексных металлоорганических соединений, а также его каталитическими свойствами.

Таким образом, все разнообразие типов природных ванадиевых скоплений в осадочных породах и рудах может быть описано в нескольких геохимических парагенезисах, характеризующих поведение этого элемента в гипергенных процессах (Холодов, 1967а):

- парагенезис V^{3+} с титаном и железом, особенно характерный для магматических процессов и благодаря устойчивости ванадиеносных минералов Ti и Fe (россыпи) наследующийся в поверхностных условиях в результате гипергенеза;

- парагенезис V^{5+} с гидроокислами железа, объясняемый процессами сорбции, хемосорбции и способностью к формированию соединений по типу ферванита $Fe^{3+}_4(VO_4)_4 \cdot 5(H_2O)$ (Hess, Henderson, 1931);

- парагенезис V^{3+} с органическим веществом, который обуславливается способностью к формированию комплексных металлоорганических соединений;

- парагенезис V^{3+} и V^{5+} с кремнием, объясняемый схожими химическими условиями осаждения;

- парагенезис V^{3+} с алюминием (бокситы), наблюдаемый вследствие кристаллохимической близости этих элементов, а также способности глинистых минералов сорбировать ванадий из воды;

- парагенезис V^{3+} с хромом, обуславливаемый близостью химических, кристаллохимических и физических свойств этих переходных металлов.

Рассмотрев все возможные геологические обстановки, отвечающие значительным содержаниям ванадия, стоит отметить, что наибольшее промышленное значение по запасам ванадия характерно для сингенетических концентраций (железные руды, россыпи и углисто-кремнистые сланцы), тогда как по добыче ведущую роль играют эпигенетические скопления (роскоэлитовые, урано-ванадиевые руды, асфальтиты).

1.4. Общие сведения о магнитных свойствах катионов Cu^{2+} и V^{4+}

Соединения как двухвалентной меди, так и четырехвалентного ванадия отличаются исключительными магнитными свойствами, обусловленными низкой размерностью таких систем, а также конкуренцией между различного рода магнитными взаимодействиями. Природа подобных наблюдаемых явлений кроется в электронном строении рассматриваемых

ионов, а также квантовых эффектах, свойственных для спин- $\frac{1}{2}$ неспаренных электронов. Для соединений, содержащих оба иона Cu^{2+} и V^{4+} , ожидаются уникальные магнитные свойства, относящиеся к низкоразмерной фрустрированной природе магнетизма. Для понимания данных явлений следует детально разобраться в основополагающих определениях магнетизма, что выполнено в следующих параграфах данной главы.

1.4.1 Низкоразмерные магнитные системы

На сегодняшний день, наиболее актуальной областью исследований современной физики конденсированного состояния представляется физика квантовых кооперативных явлений. В их число входят такие явления как магнетизм, сверхпроводимость, волны спиновой плотности, волны зарядовой плотности, бозе-эйнштейновская конденсация, сверхтекучесть (Васильев и др., 2018). Среди нетривиальных малоизученных явлений этой области большой интерес для многих исследователей представляет физика низкоразмерных магнитных систем. Низкоразмерный магнетизм устанавливается в системах органических или неорганических компонентов, где ионы, являющиеся носителями магнитного момента, выстраиваются в группы или комплексы групп с выраженной пониженной размерностью. И, если в трехмерном объекте расстояние и диапазоны взаимодействий между магнитными ионами эквивалентны по всем трем направлениям, то в случаях низкоразмерных систем проявляется резкая анизотропия явлений вдоль определенных направлений (Bonner, Fisher, 1964; Katsumata, 1997; Starykh, Valents, 2004).

В низкоразмерном магнетизме квантовые эффекты проявляются наиболее ярко в системах, образованных ионами с низким значением спина. В неорганической химии особый интерес представляют соединения двухвалентной меди (Inosov, 2018; Shores et al., 2005; Hiroi et al., 2019) и четырехвалентного ванадия (Tsirlin et al., 2010; Wang, Tsai, 1996), что связано с магнитными явлениями, возникающими из-за сложных сеток спин- $\frac{1}{2}$ этих ионов. Важной особенностью этих элементов выступает тот факт, что Cu и V являются переходными *d*-металлами, и в них наиболее ярко проявляется эффект Яна-Теллера (Берсукер, 1987; Halcrow, 2013; Цирельсон, 2014). Для ионов Cu^{2+} и V^{4+} , которые имеют электронные конфигурации $[\text{Ar}]3d^9$ и $[\text{Ar}]3d^1$ соответственно, характерно наличие одного неспаренного электрона со спином $\frac{1}{2}$, эффективный магнитный момент μ_{eff} которого равен 1.73 μ_B . В таких системах происходят обменные магнитные взаимодействия J между двумя магнитными центрами атомов, тем самым спины неспаренных *d*-электронов центров металлов перекрываются с орбиталями соседнего электрона.

Для полного представления реализованных нетривиальных магнитных явлений в различных структурах необходимо понимать общие аспекты типовых магнитных

упорядочений. Так, магнитный порядок, когда в условиях отсутствия внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных атомов или молекул ориентированы равновероятно по всем направлениям, не имея какого-либо результирующего направления упорядочения, классифицируется как парамагнитное состояние системы. Под воздействием температуры равновесие системы может сдвигаться, и в результате теплового движения частиц направления магнитных моментов также может непрерывно меняться, но при этом результирующий средний магнитный момент парамагнитного вещества будет всегда равен нулю в условиях отсутствия внешнего магнитного поля.

Другой магнитный сценарий реализуется в ферромагнитном состоянии (FM), для которого устанавливается равнонаправленное параллельное упорядочение магнитных моментов внутри всей системы (Ising, 1925; Heisenberg, 1928). Обратная ситуация направленности магнитных моментов наблюдается в случае антиферромагнитного упорядочения (AFM), здесь спины атомов или молекул принимают антипараллельное направление друг относительно друга, что обуславливает присутствие намагниченности в условиях отсутствия внешнего поля (Mermin, Wagner, 1966). Также различается ферримагнитное состояние системы, при котором магнитные моменты атомов различных подрешёток организуются похожим антипараллельным образом, как в случае антиферромагнетиков, но при этом моменты различных подрешёток не эквивалентны, что приводит к отличному от нуля результирующему моменту. Ферримагнитные материалы характеризуются доменной структурой, которая может состоять из двух и более подрешёток, располагающихся друг относительно друга антипараллельно. Такие подрешетки могут быть сложены атомами или ионами различных химических элементов, характеризоваться разным соотношением компонентов, и, как следствие, различными по величине магнитными моментами. Это обуславливает возникновение разности магнитных моментов подрешёток, вызывающей спонтанное намагничивание такого материала. Из этого следует, что ферримагнитные системы можно рассматривать как частные случаи антиферромагнетизма с нескомпенсированными моментами (Ising, 1925; Heisenberg, 1928; Mermin, Wagner, 1966). На рисунке 2 приведены примеры описанных магнитных упорядочений.

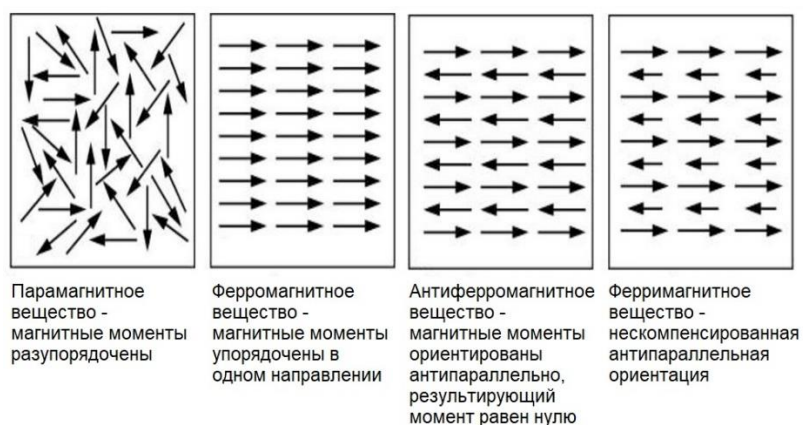


Рисунок 2. Схематическое изображение спиновых конфигураций в парамагнитном состоянии (PM), ферромагнитном состоянии (FM), антиферромагнитном состоянии (AFM) и ферримагнитном состоянии соответственно.

Между разными представленными вариантами магнитных упорядочений существует связь, реализуемая в температурной зависимости переходов из одного состояния в другое. Такую зависимость описывает закон Кюри-Вейсса, согласно которому (Takahashi, 1986):

$$\chi = C / (T - T_C) \quad (1)$$

где χ - магнитная восприимчивость, C - постоянная Кюри, зависящая от природы вещества, T - абсолютная температура в кельвинах, T_C - температура Кюри в кельвинах.

При $T = T_C$ магнитная восприимчивость стремится к бесконечности, что означает, что при стремлении температуры к точке Кюри и ниже в веществе возникает спонтанная намагниченность. Это связано с тем, что в точке Кюри интенсивность теплового движения атомов ферромагнитного материала оказывается достаточной, чтобы обеспечить разрушение его самопроизвольной намагниченности (магнитного порядка) и изменение симметрии, вследствие чего ферромагнетик становится парамагнетиком. Закон Кюри-Вейсса действует также в случае антиферромагнетиков при температурах выше точки Нееля T_N (обозначение T_C для AFM). В этом случае константа T_C в формуле имеет отрицательное значение, а её абсолютная величина по порядку близка к температуре Нееля T_N . Выше T_N антиферромагнитный характерный порядок вещества разрушается, и происходит перестройка в парамагнитную систему (фазовый переход II рода) (Haldane, 1983; Ayuela et al., 2013).

Стоит отметить, что для многих соединений закон Кюри-Вейсса неприменим в окрестностях точки Кюри, поскольку он основан на приближении среднего поля. Для таких соединений критическое поведение описывается следующим выражением:

$$\chi \sim 1 / (T - T_C)^\gamma \quad (2)$$

где γ - критический индекс. В случае такого соединения стоит учесть, что при температурах $T \gg T_C$ закон Кюри-Вейсса всё-таки выполняется, но при этом T_C представляет температуру несколько больше действительной точки Кюри (Lin et al., 2015).

В низкоразмерном магнетизме низшим звеном размерности (нулевой размерностью) называются системы двух слабосвязанных ионов. Такие системы являются димерами, которые могут формировать синглетные немагнитные основные состояния. Помимо димеров, нулевой размерностью также будут обладать компоненты, состоящих из четырех ионов, которые называются блокеткой. В случае, когда ионы организуются в структуру изолированной цепочки, и вторая похожая цепочка располагается от первой далеко в кристалле, то речь идет об одномерной (квазиодномерной) магнитной системе (Belik et al., 2004). В ситуации, где ионы-носители магнитного момента будут выстраиваться в изолированную плоскость, следует говорить о двумерной магнитной системе (Васильев и др., 2018). Таким образом, когда мы имеем дело с магнитными взаимодействиями в единицах низкой размерности (например, в слоях ФМ, рис. 3), но в общем объеме структуры эти единицы не связываются между собой, то в этом случае следует называть это состояние как низкоразмерное ферромагнитное (Zhang, 2019).

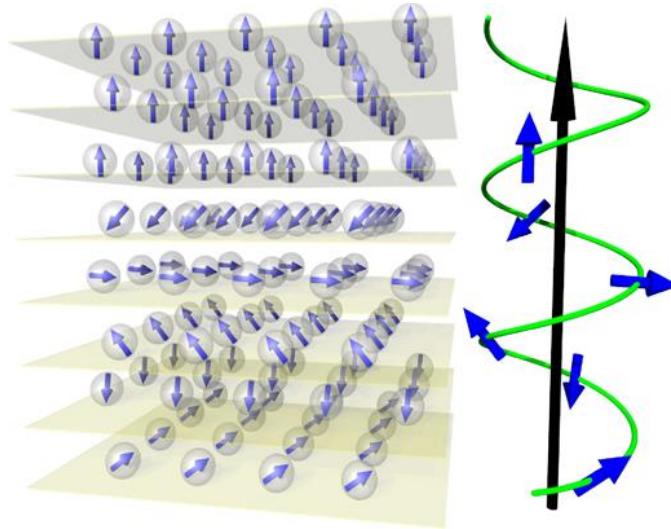


Рисунок 3. Схематическое изображение объемной структуры, обладающей низкоразмерными слоями с ФМ упорядочениями.

Магнитное обменное взаимодействие считается прямым, в случае, когда перекрытие происходит между двумя металлическими спинами (Siidra et al., 2020). Однако, могут осуществляться и более сложные варианты обмена, когда d -орбиталь одного катиона перекрывается с p -орбиталью промежуточного аниона. В ситуации, когда промежуточным атомом выступает кислород, то есть $M-O-M$, речь идет о косвенном обмене – superexchange. Когда же имеется два кислорода между катионами $M-O-O-M$, реализуется super-superechange SSE (Nekrasova et al., 2020). В зависимости от конфигурации электронов, угла, а также типа связи такие способы наложения отражаются в локальных ФМ или АФМ взаимодействиях. Тип взаимодействия можно идентифицировать, ориентируясь на близость к 90° угла между двумя магнитными ионами с промежуточным немагнитным O , то есть $M-O-M$,

в этом случае осуществляется слабый ферромагнитный обмен. Если же угол $M-O-M$ близок или равен 180° , то речь идет о сильном антиферромагнитном обмене. Следовательно, владея информацией о кристаллической структуре можно не только спрогнозировать магнитные свойства, но и влиять на их проявления, контролируя магнитные моменты катионов и их положение в структуре, а на этапе эксплоративного синтеза с выбором реактивов и вовсе намеренно создать новую систему с учетом спинов возможных катионов, а также их взаимодействия друг с другом.

Низкоразмерный магнетизм принципиально отличается от классических сценариев магнитных упорядочений, которые были рассмотрены выше. Различие заключается в том, что низкоразмерные магнитные системы не подразумевают достижения упорядоченного состояния при низких температурах. Состояние, реализующееся в низкоразмерных магнитных системах, определяется как спиновые жидкости. Как и во многих физических явлениях можно провести аналогию, так и физика спиновых жидкостей очень похожа на специфику сверхпроводящего состояния (Bednorz, Muller, 1986; Васильев и др., 2018).

Для теории низкоразмерного магнетизма установлена серия ключевых теоретических положений, объясняющих специфику поведение данных систем в широком диапазоне температур (Onsager, 1944; Berezinskii, 1972; Kosterlitz, Thouless, 1973; Haldane, 1983; Dagotto, Rice, 1996). Тем не менее физика магнитных явлений в низкоразмерных системах в настоящее время все еще не является интуитивно понятной по сравнению с другими разделами классической физики, поэтому для расширения представления об этом явлении накапливаются практические наблюдения в виде подтверждений теоретических моделей на каких-либо конкретных объектах, которые исследуются экспериментаторами (Miyahara, Ueda, 1999; Johannes et al., 2006; He et al., 2004).

Одно из наиболее значимых приближений низкоразмерного магнетизма с другими физическими явлениями представляется сравнение свойств магнетика со свойствами сверхпроводника. В этой модели затрагивается дополнительная степень свободы - орбитальное движение электронов. Орбитальное упорядочение (оно же эффект Яна - Теллера) может способствовать тому, что электроны могут перераспределяться в кристаллической решетке, а затем снова разбиваться на пары и так далее, в результате чего поведение низкоразмерного магнетика будет сравнимо с поведением сверхпроводника (Bednorz, Muller, 1986; Anderson, 1987; Gozar, Blumberg, 2006). Иными словами, если имеется соединение с низкой размерностью магнитной системы, которое в изолирующем состоянии напоминают сверхпроводник, достаточно будет добавить к нему носителей заряда или приложить давление, вследствие чего такой магнетик перейдет в состояние сверхпроводника. На сегодняшний день, уже известен успешный пример такого перехода для соединения

$\text{Sr}_{12}\text{Ca}_2\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Gozar, Blumberg, 2006), которое также имеет неофициальное название «телефонный номер» из-за порядка индексов у химических элементов 12 2 24 41. Данное соединение является примером того, как возможно превратить низкоразмерный магнетик в настоящий сверхпроводник путем одновременного легирования (La) и приложения давления.

Изучение низкоразмерного магнетизма и расширение представлений о границах его действия несомненно важны для построения единой физической картины кооперативных явлений, в рамках которого применяется единый формализм с объединением таких совершенно разных явлений, как магнетизм, сверхпроводимость, бозе-эйнштейновская конденсация и другие (Nikuni et al., 2000; Waki et al., 2005).

1.4.2 Фрустрированные магнетики, структура кагоме и их особенности

К физике низкоразмерного магнетизма тесно относится физика фрустрированного магнетизма (Васильев и др., 2018). В этом случае, устанавливаются обменные взаимодействия, резко и сильно конкурирующие друг с другом, вследствие определенного порядка расположения магнитных ионов в кристаллической структуре. Такая сильная конкуренция приводит к состоянию фрустрации всей магнитной системы, что по своей сути вызывает аналогичные эффекты, которые развиваются в низкоразмерных системах (Coldea et al., 2003; Gnezdilov et al., 2012). Низкоразмерные фрустрированные магнитные системы не поддаются классическому состоянию неелевского порядка или ферромагнитному состоянию с конкретной температурой Кюри.

Одним из наиболее ярких примеров фрустрированного магнетизма с образованием эффекта спиновой жидкости является структура кагоме. Понятие «кагоме» происходит из названия традиционного японского способа плетения корзин. Основой конструкции служат кольца, образованные соединением правильных геометрических фигур. В целом, кагоме представляет собой шестиугольную мозаику из чередующихся правильных треугольников и шестиугольников. Структура кагоме лежит в основе строения немногочисленных природных и синтетических соединений. Главной характеристикой кагоме является взаиморасположение и направление магнитных спинов атомов, которые образуют данную конструкцию (Kohno et al., 2007).

Появление фрустрированных решеток в материале связано с невозможностью кристаллической структуры оптимально минимизировать энергию всех магнитных спинов. Они должны для компенсации друг друга располагаться антипараллельно, но ввиду геометрических особенностей, в качестве примера двумерного случая можно привести вершины треугольника, это условие не достигается (Lacroix et al., 2011).

Квантовый эффект спиновой жидкости иными словами можно описать как неупорядоченное жидкостноподобное состояние в структуре материала, с магнитной фрустрацией. Такое явление возникает в веществах со склонностью к геометрической фрустрации, когда носители зарядов отсутствуют, но, несмотря на это, существующие степени свободы вращения приводят к неупорядоченному возбужденному состоянию (Lacroix et al., 2011). Спиновая жидкость обычно соответствует состоянию тела при низкой температуре, то есть когда температура много меньше энергии взаимодействия. Но, в отличие от большинства материалов, спины в жидкости не упорядочиваются даже при сверхнизких температурах. Вместо этого они образуют коллективные запутанные состояния (Shores et al., 2005; Balents, 2010; Starykh et al., 2010; Lacroix et al., 2011; Gnezdilov et al., 2012).

Наиболее просто описать состояние спиновой жидкости можно дальнейшими последовательными представлениями. Итак, даны два спина, пусть они взаимодействуют антиферромагнитно. Они стремятся ориентироваться в противоположном направлении друг относительно друга, но это направление не определено. Например, первый может смотреть вверх, а второй вниз и это состояние находится в суперпозиции с другим, когда первый смотрит вниз, а второй вверх. В случае, если имеется не два спина, а целая спиновая цепочка с антиферромагнитным взаимодействием, то спины будут пытаться повторить ситуацию выше в каждой паре — и с соседом слева и с соседом справа. В результате получается необычное, довольно сложное состояние. Можно сказать, что состояние в спиновой цепочке находится на границе между порядком и беспорядком (Shores et al., 2005; Balents, 2010) (рис. 4). В большинстве структур спины по итогу всех процессов упорядочиваются, но в решетке кагоме, не достигая упорядочения, спины формируют таким образом спиновую жидкость.

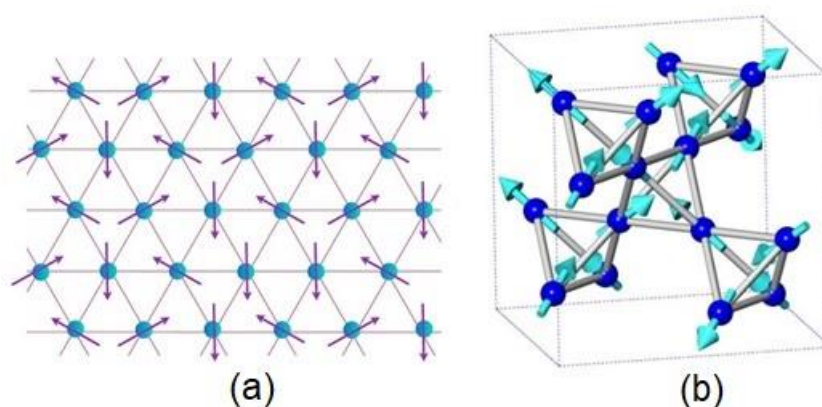


Рисунок 4. Схематическая иллюстрация расположения магнитных спинов при фрустрации в плоской сетке (a) и в трехмерной структуре на примере тетраэдра (b).

Одним из наиболее наглядных примеров реализации в кристаллической структуре упорядоченности кагоме, влияющей на уникальные магнитные свойства, выступает *фольбортит* $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его синтетические аналоги (Hiroi et al., 2001; Bert et al.,

2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; 2012b; 2017; Ishikawa et al., 2012; 2015; Janson et al., 2016; Inosov, 2018; Ikeda et al., 2019; Hiroi et al., 2019). С точки зрения физики твердого тела, особый интерес и внимание к фольбортиту и его синтетическим аналогам возник в начале 2000-х гг., когда было установлено, что фольбортит проявляет уникальные антиферромагнитные свойства (Hiroi et al., 2001), а атомы меди образуют подрешетку в виде сетки кагоме (Ishikawa et al., 2012). Целая серия работ посвящена изучению магнитных свойств синтетических аналогов фольбортита, полученных для смеси $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ и V_2O_5 гидротермальным синтезом с участием HNO_3 (Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; Hiroi et al., 2019). Результаты исследований магнитных свойств синтетических аналогов фольбортита, а именно зависимости магнитной восприимчивости от температуры и зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля обнаруживают аномальные магнитные переходы (Bert et al., 2005; Yoshida et al., 2009a; 2009b; 2012a; 2012b). Такие нетривиальные магнитные свойства связаны с особенностями кристаллической структуры фольбортита. Так, в кристаллической структуре фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются две неэквивалентных позиции $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$, образующие равнобедренные треугольники $\text{Cu}2\text{Cu}1\text{Cu}2$, которые укладываются в искаженные кагоме слои. По последним данным DFT-расчетов, основанных на теории функционала плотности, было установлено, что в фольбортите присутствуют четыре ведущих конкурирующих магнитных взаимодействия: антиферромагнитные (J и J_2) и ферромагнитные (J' и J_1). Эта модель приводит к системе связанных тримеров, где каждый тример ферромагнитно связан с четырьмя ближайшими соседними тримерами и антиферромагнитно с двумя соседними коллинеарными тримерами (рис. 5). В связи с этим необычным расположением магнитных моментов и конкуренцией разных взаимодействий фольбортит стал одним из первых кандидатов для изучения эффекта спиновой жидкости. Успешные исследования магнитных свойств на синтетических аналогах фольбортита расширили представления о физике этого явления (Hiroi et al., 2001; 2019).

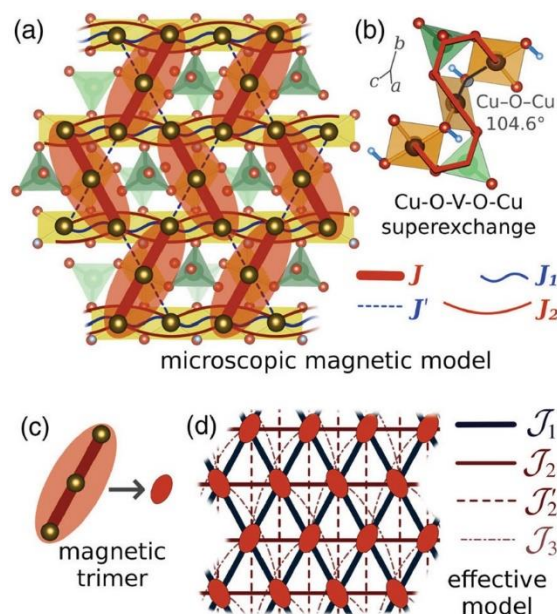


Рисунок 5. Магнитная модель фольборрита с магнитными тримерами (закрашенные овалы), образованными доминирующим антиферромагнитным взаимодействием J (а). Пути косвенного обмена (суперобмена) Cu–O–V–O–Cu внутри тримера (b). Эффективная модель взаимодействия тримеров с ферромагнитным J_1 и антиферромагнитным J_2, J_2', J_3 (c, d) (Janson et al., 2016; Inosov, 2018).

Еще одним впечатляющим примером является *аверьевит* $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) и его синтетические разности с щелочными катионами металлов, в кристаллических структурах которых содержится мотив кагоме (Volkova, Marinin, 2018; Botana et al., 2018; Winiarski et al., 2019; Dey, Botana, 2020; Korniyakov et al., 2021; Biesner et al., 2022). Несмотря на то, что аверьевит был обнаружен более 20 лет назад в fumarole «Ядовитая» Второго шлакового конуса БТТИ 1975-1976 гг. (Starova et al., 1997; Вергасова и др., 1998; Кривовичев и др., 2015), его кристаллическая структура послужила прототипом многих синтетических аналогов с разными щелочными катионами металлов и различными галогенидными комплексами в каналах (Botana et al., 2018; Winiarski et al., 2019; Korniyakov et al., 2021; Biesner et al., 2022). Синтетические аналоги этого минерала с различными катионами металлов в последнее время привлекли внимание исследователей и были охарактеризованы как спин-жидкостные системы (Volkova, Marinin, 2018; Botana et al., 2018; Winiarski et al., 2019; Dey, Botana, 2020; Biesner et al., 2022). Эффект спиновой жидкости обуславливается правильной упорядоченностью кагоме в слоях, которую создают ионы меди Cu^{2+} , координирующие кислородные центры тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$. В кагоме слоях фиксируются J_1 и J_2 антиферромагнитные обменными взаимодействиями Cu–Cu (рис. 6).

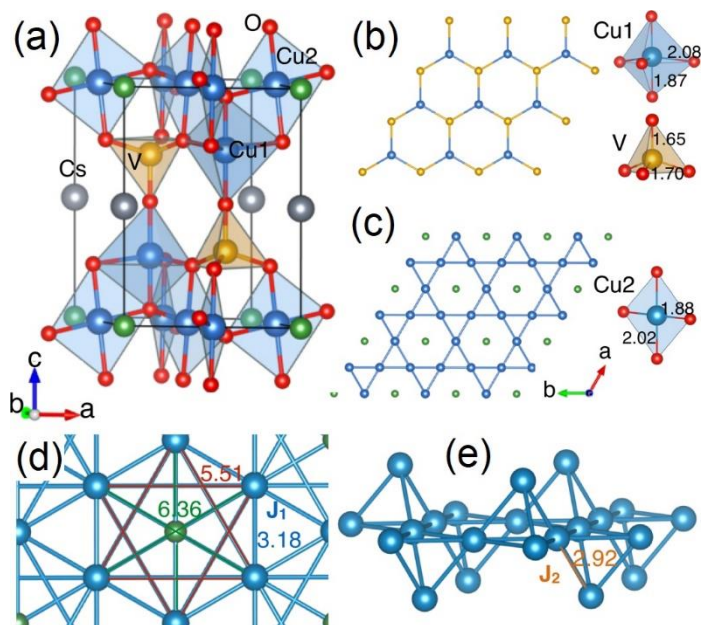


Рисунок 6. Кристаллическая структура синтетического аналога аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CsCl})$ (a). Расположение полиэдров Cu^{2+} и V^{5+} в виде гексагональных колец-сот (b). Слои кагоме из атомов меди и внутриканального цезия (c). Магнитная модель синтетического аналога аверьевита $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{CsCl})$ с AFM обменными взаимодействиями J_1 и J_2 : расстояния Cu-Cu в слое кагоме (Å) (d), решетка из атомов меди, включающая позиции Cu1 и Cu2, межслойное расстояние Cu-Cu указано в Å (e) (Botana et al., 2018).

По мнению ученых, эффект спиновой жидкости поможет создавать новые сверхпроводящие материалы. Многими лабораториями мира предпринимаются попытки создания структур, в основе которых будет лежать решетка кагоме. Такие материалы можно будет использовать в электронных устройствах с нулевыми энергетическими потерями, в качестве составляющих элементов современных устройств для хранения данных и суперкомпьютеров (Broholm et al., 2020; Jülich Supercomputing Centre, 2018, 2019).

1.5. Общие принципы кристаллохимии неорганических соединений и минералов, содержащих оксоцентрированные тетраэдры

Помимо классического катионоцентрированного представления кристаллических структур минералов и неорганических соединений, существует подход рассмотрения строения некоторых соединений с выделением анионоцентрированных комплексов XA_4 , где X – это анион, A – катион (Bergerhoff, Paeslack, 1968; Effenberger, 1985; Krivovichev, Filatov, 1999; Krivovichev, Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013). В кристаллических структурах таких соединений, кроме анионных кислотных остатков, присутствуют анионы, не входящие в состав этих комплексов и занимающие обособленное положение, включающее не только компенсацию суммарного заряда соединения. В качестве такого дополнительного аниона, участвующего в образовании анионоцентрированных комплексов (XA_4) выступает кислород O^{2-} , для которого характерно образование четырех связей кислород-металл, направленных к

вершинам правильного тетраэдра. Прочность таких связей кислород-металл в определенных случаях превосходит прочность остальных связей, которые образует атом этого металла. Иными словами, дополнительные атомы кислорода связываются с катионами, образуя оксоцентрированные тетраэдры со сравнительно высокой прочностью химической связи (Hill et al., 1994; Prewitt, Downs, 1998), что проявляется не только в геометрическом аспекте структуры, но и на различных физических свойствах (Кривовичев и др., 1998; Nazarchuk et al., 2000; Siidra et al., 2019a; Nekrasova et al., 2018; 2020; 2021a; 2021b).

Основными анионами, способными образовывать тетраэдры (XA_4), выступают O^{2-} , N^{3-} , F^- , в таком порядке по убыванию они встречаются в соединениях (Филатов и др., 1992; Schleid, 1996; 1999; Кривовичев, 1999). Определяющими факторами, объясняющими широкую распространенность тетраэдров (XA_4) для $X = O^{2-}$, N^{3-} , F^- , являются их высокая электроотрицательность, жесткость и низкая поляризуемость. Общий принцип образования тетраэдра (XA_4) гласит, что «существование тетраэдра (XA_4) возможно тогда, когда катион A может образовать связь $A-X$ валентностью $V_X/4$ » (Кривовичев, Филатов, 2001). В качестве катиона A в тетраэдре (XA_4) среди соединений с дополнительным атомом кислорода, одним из наиболее распространенных является Cu^{2+} .

Как упоминалось ранее, катион Cu^{2+} имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^9$, для которой характерно образование октаэдрических комплексов, искаженных эффектом Яна-Теллера, в формировании которых принимают участие четыре короткие экваториальные связи и две длинные апикальные. Несмотря на это, по сравнению с другими двухвалентными катионами металлов, Cu^{2+} отличается широким разнообразием гибких, склонных к искажению, координационных геометрий, основными из которых являются $[4+2]$ -искаженный октаэдр, $[4+1]$ -тетрагональная пирамида, $[3+2]$ -тригональная бипирамида и $[4]$ -искаженная плоско-квадратная (Hathaway, 1984; Willett, 1991; Burns, Hawthorne, 1995). Связи же $O-Cu^{2+}$ в анионоцентрированных комплексах $[OCu_4]^{6+}$ характеризуются средней валентностью 0.50 *ve*, что обуславливает богатое разнообразие соединений на основе оксоцентрированных тетраэдров $[OCu_4]^{6+}$.

Для общей классификации анионоцентрированных комплексов используют определяющие факторы, описанные далее (Krivovichev et al., 1997; Кривовичев, Филатов, 2001). Размерность комплекса D , для островных $D = 0$, для цепочечных $D = 1$, для слоистых $D = 2$, для каркасных комплексов $D = 3$. Тип объединения тетраэдров в комплексе ML , и тип объединения тетраэдра L , где параметр L определяется количеством вершинных атомов, общих для двух соседних полиэдров в комплексе. Для изолированного тетраэдра $L = 0$, для тетраэдра, объединенного с соседним через вершину, ребро и грань L равно 1, 2 и 3 соответственно. Число сочленений тетраэдра s определяется количеством тетраэдров, с

которыми он имеет общие вершины вне зависимости от способа объединения (Lima-de-Faria et al., 1990). Кратность тетраэдрического комплекса M равна количеству изолированных тетраэдров, колец, цепочек или слоев, которые, объединяясь, образуют комплекс той же размерности, что и исходные комплексы. Периодичность P простой цепочки определяется числом тетраэдров в ее периоде идентичности. Цепочки с $P = 1, 2, 3, 4$ и т.д. будут называться однозвенными, двузвенными и т.д. Периодичность P кратной цепочки соответствует периодичности тех простых цепочек, с помощью постепенного наращивания которых образована данная кратная цепочка. Кроме представленных общих характеристик, также прибегают к более специфическим параметрам таким, как формула связности, диаграмма связности, топологическая и конфигурационная эквивалентности тетраэдров в комплексе, а также отношение $X:A$ для комплекса $[X_nA_m]$ анионоцентрированных комплексов (XA_4) (Кривовичев, Филатов, 2001).

Кристаллохимия минералов и неорганических соединений, содержащих анионоцентрированные комплексы, остается одним из не вполне традиционных направлений современной кристаллографии и структурной минералогии. В масштабах известных изученных минералов и неорганических соединений, данный подход применим лишь для небольшого их количества. При этом для выделения подобных анионоцентрированных комплексов требуются кристаллохимические основания, в числе которых может выступать как наибольшая степень прочности связи, анизотропия проявления физических свойств, необходимость выделения данных комплексов для рассмотрения различных моделей, связанных с функциональными свойствами соединений и др.

1.6. Общие сведения по кристаллохимии оксованадат-хлоридов меди

Богатым разнообразием минералов с кристаллическими структурами, построенными на комплексах оксоцентрированных тетраэдров $[OCu_4]^{6+}$, характеризуется эксгаляционная деятельность фумарол шлаковых конусов Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. С точки зрения магнетизма, особый интерес представляют минералы группы оксованадат-хлоридов меди, являющиеся минералогическими эндемиками фумаролы «Ядовитая» Второго шлакового Северного прорыва вулкана Толбачик, а именно: ленинградит $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ (Вергасова и др., 1990; Siidra et al., 2007), копарсит $Cu_4O_2((As,V)O_4)Cl$ (Starova et al., 1998; Vergasova et al., 1999), аверьевит $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot nMCl_x$ ($M = Cu, Cs, Rb, K$) (Вергасова и др., 1998; Кривовичев и др., 2015), ярошевскит $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$ (Pekov et al., 2012a; 2013d), докучаевит $Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$ (Siidra et al., 2018c; 2019c) и алеутит $Cu_5O_2(AsO_4)(VO_4) \cdot (Cu, K, Pb, Rb, Cs)Cl$ (Siidra et al., 2018b; 2019b). Кристаллографические данные этих минералов представлены в таблице 1. Из формул минералов видно, что помимо

примесей различных щелочных катионов в позициях меди, в копарсите и алеутите также наблюдается ярко выраженный изоморфизм V^{5+} и As^{5+} в позиции T^{5+} комплексов $(T^{5+}O_4)^{3-}$. Помимо этого, по данным химических анализов представленных минералов, в комплексы $(T^{5+}O_4)^{3-}$ также могут входить Si, P, S, Fe, Mo.

Таблица 1. Кристаллографические параметры всех известных эксгальционных минералов-ванадатов меди с дополнительным хлоридным анионом, открытых на вулкане Толбачик.

Минерал	Простр. группа	a (Å) / °	b (Å) / °	c (Å) / °	V (Å ³)	R_1
Ленинградит $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$	<i>Ibam</i>	9.005(7)	11.046(9)	9.349(7)	929.9(13)	0.024
Копарсит $Cu_4O_2[(As,V)O_4]Cl$	<i>Pbcm</i>	5.440(1)	11.154(2)	10.333(2)	626.98(1)	0.048
Аверьевит $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot nMCl_x$ ($M = Cu, Cs, Rb, K$)	<i>P-3m1</i>	6.3778(2)	6.3778(2)	8.3966(3)	295.79(2)	0.042
Ярошевскит $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$	<i>P-1</i>	6.4344(11) 105.338(14)	8.3232(13) 96.113(14)	9.1726(16) 107.642(1)	442.05(13)	0.073
Алеутит $[Cu_5O_2](AsO_4)(VO_4) \cdot (Cu_{0.5}\square_{0.5})Cl$	<i>C2/m</i>	18.090(2)	6.2284(6) 90.597(2)	8.2465(9)	929.1(2)	0.066
Докучаевит $Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$	<i>P-1</i>	6.332(3) 90.498(8)	8.204(4) 97.173(7)	15.562(8) 90.896(13)	801.9(7)	0.057

Для полного понимания кристаллохимических аспектов минералоподобных соединений исследуемой системы $CuO-V_2O_5-CuCl_2$, необходимо детально рассмотреть кристаллические структуры известных минералов. Далее будут подробно разобраны кристаллохимические особенности эксгальционных минералов-представителей группы оксованадат-хлоридов меди.

Ленинградит. Ленинградит $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ является первым исследованным свинцово-медным ванадатом с дополнительным хлоридным анионом, найденным в продуктах фумарольной деятельности Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (1975-1976 гг.). Ленинградит был обнаружен в тесной ассоциации с англезитом, гематитом, ламмеритом и толбачитом (Вергасова и др., 1990). По

данным количественного химического анализа ленинградита, его формула определена как $Pb_{1.01}(Cu_{2.89}Zn_{0.05})_{\Sigma=2.94}((V_{1.01}As_{0.01})_{\Sigma=1.02}O_4)_2(Cl_{1.90}O_{0.10})_{\Sigma=2.00}$ (Вергасова и др., 1990).

Кристаллическая структура ленинградита $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ содержит одну симметрично независимую позицию Pb, координированную четырьмя атомами O и четырьмя атомами Cl. В кристаллической структуре также имеются два симметрично независимых Cu центра, Cu1 и Cu2, которые расположены в искаженной октаэдрической координации [4O + 2Cl]. Одна симметрично независимая позиция V, занимаемая V^{5+} , тетраэдрически координирована четырьмя атомами O, длины связей лежат в характерном для ванадатов диапазоне (рис. 7).

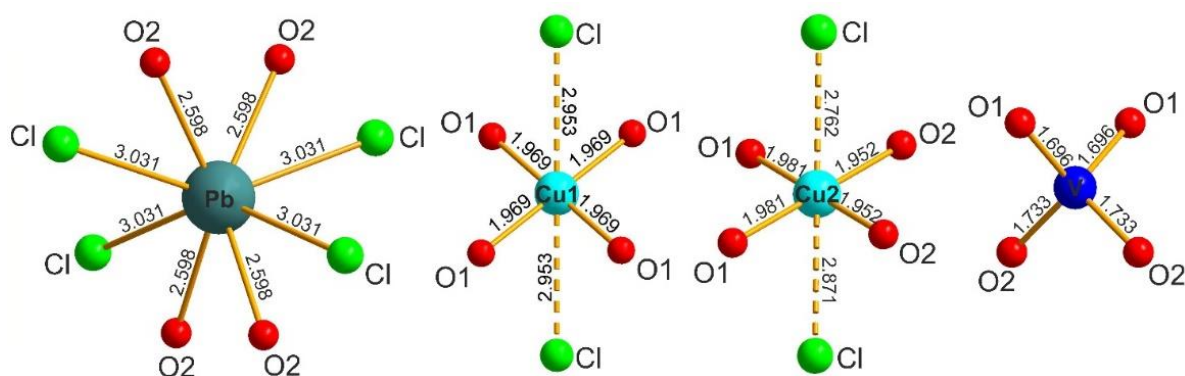


Рисунок 7. Координационное окружение позиций катионов Pb^{2+} , Cu^{2+} , V^{5+} в кристаллической структуре ленинградита (по данным Siidra et al., 2007).

Таблица 2. Длины связей (Å) в кристаллической структуре ленинградита (по данным Siidra et al., 2007).

Pb-O2	2.599(4)×4	Cu2-O1	1.948(4)×2
Pb-Cl	3.032(2)×4	Cu2-O2	1.976(4)×2
Cu1-O1	1.970(4)×4	Cu2-Cl	2.760(3)
Cu1-Cl	2.953(3)×2	Cu2-Cl	2.873(3)
		V-O2	1.696(4)×2
		V-O1	1.733(4)×2

Кристаллическая структура ленинградита описывается в терминологии катионоцентрированных полиэдров. Выделяются 2 типа цепочек C' и C'' , которые образуются квадратными сечениями CuO_4 и тетраэдрами $(VO_4)^{3-}$, объединенными по общим кислородным вершинам. Цепочки C' и C'' вытянуты вдоль осей c и a соответственно. Вместе цепочки образуют трехмерный каркас с эллиптическими каналами, заполненными катионами Pb^{2+} и анионами Cl^- (Siidra et al., 2007) (рис. 8).

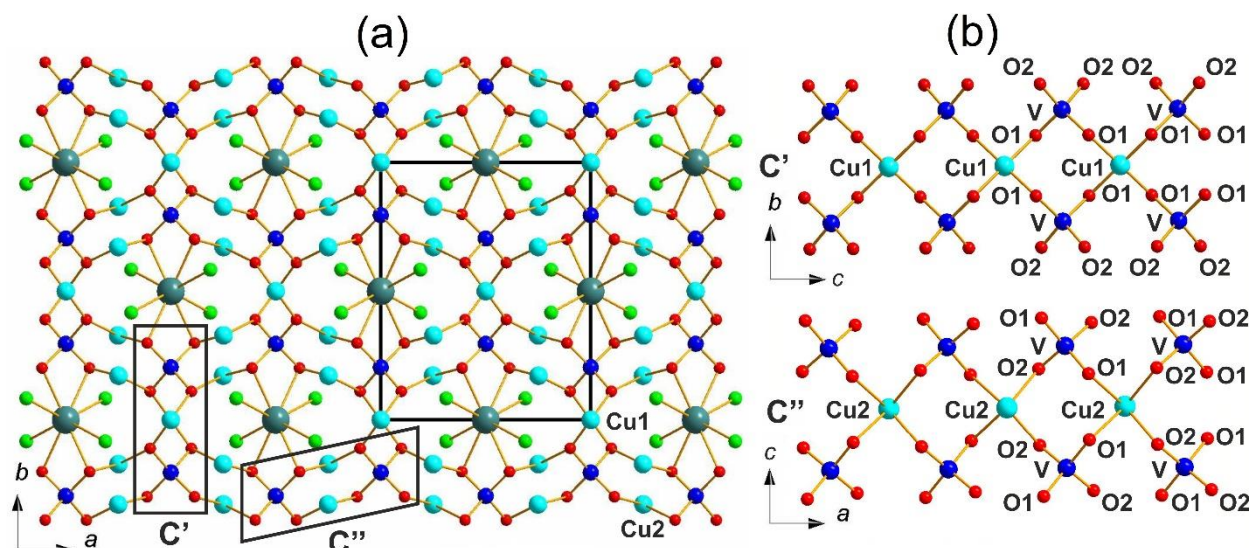


Рисунок 8. Кристаллическая структура ленинградита в проекции на ось c (а). Цепочки C' и C'' , состоящие из квадратов CuO_4 и тетраэдров $(\text{VO}_4)^{3-}$ (б) (по данным Siidra et al., 2007) (серые – атомы Pb, голубые – атомы Cu, синие – атомы V, зеленые – Cl, красные – O).

Копарсит. Копарсит $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ – следующий представитель минералов группы оксованадат-хлоридов меди, обнаруженный в продуктах эггалационной деятельности fumaroly «Ядовитая» Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ (Vergasova et al., 1999). Для копарсита характерной минеральной ассоциацией являются эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (Scordari et al. 1989), толбачит CuCl_2 (Вергасова, Филатов, 1983), пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ (Вергасова и др., 1988b), камчаткит $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ (Вергасова и др., 1988a) а также минералы серии ключевскит-алюмоключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ - $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$ (Вергасова и др., 1989; Горская и др., 1995). На рисунке 9 представлено координационное окружение для всех катионов, а в таблице 3 представлены длины связей катион-анион в кристаллической структуре копарсита.

Таблица 3. Длины связей (Å) в кристаллической структуре копарсита (по данным Starova et al., 1998).

Cu1-O1	1.941(1)×2	Cu3-O3	1.933(1)
Cu1-O2	1.977(1)×2	Cu3-O1	1.942(1)
Cu2-O1	1.938(1)×2	Cu3-O1	1.951(4)
Cu2-O2	1.982(1)×2	Cu3-O3	2.427(1)
Cu2-Cl	2.585(2)	Cu3-Cl	2.388(2)
Cu2-Cl	2.865(3)	As/V-O2	1.721(1)×2
		As/V-O3	1.679(1)×2
		O1-Cu2	1.938(2)
		O1-Cu1	1.940(1)
		O1-Cu3	1.942(1)
		O1-Cu3	1.951(2)

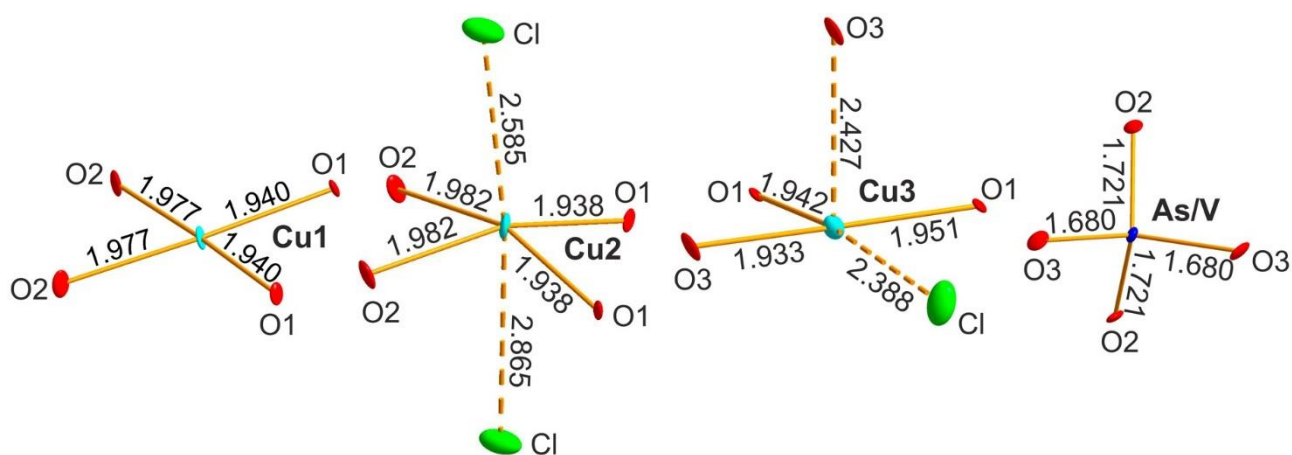


Рисунок 9. Координационное окружение катионов Cu^{2+} , $\text{As}^{5+}/\text{V}^{5+}$ в кристаллической структуре копарсита (по данным Starova et al., 1998).

Кристаллическая структура копарсита представляет собой трехмерный каркас, содержащий цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, образованные объединением оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ через общие ребра. Эти цепочки оксоцентрированных тетраэдров вытянуты вдоль оси c . Кристаллическая структура копарсита также содержит дополнительные атомы хлора и тетраэдрические комплексы $(\text{TO}_4)^{3-}$, где в позицию T^{5+} изоморфно входят As^{5+} и V^{5+} . По данным количественного химического анализа копарсита (Vergasova et al., 1999) его эмпирическую формулу, рассчитанную на основе 7 $(6\text{O}+1\text{Cl})$ анионов, можно записать следующим образом: $\text{Cu}_{3.89}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{1.93}[(\text{As}_{0.6}\text{V}_{0.38}\text{S}_{0.03})\text{O}_4]\text{Cl}_{1.07}$. Из чего следует, что позицию T^{5+} в тетраэдрических комплексах $(\text{TO}_4)^{3-}$ преимущественно занимает мышьяк.

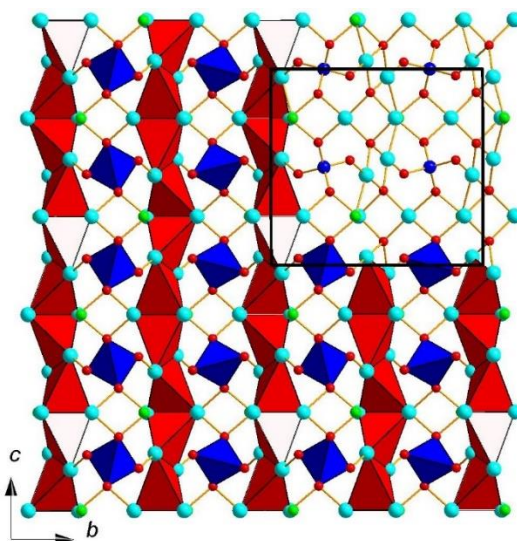
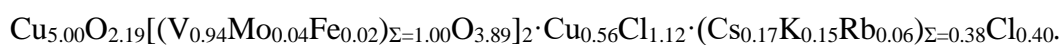


Рисунок 10. Кристаллическая структура копарсита вдоль оси a (по данным Starova et al., 1998) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры – преимущественно арсенатные тетраэдры $(\text{AsO}_4)^{3-}$).

Аверьевит. Аверьевит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) представляет собой оксованадат меди с дополнительным хлоридным анионом. Образование минерала непосредственно связано с fumarольной деятельностью Второго шлакового конуса Большого

трещинного Толбачинского извержения (Вергасова и др., 1998). Кристаллическая структура природного аверьевита была переуточнена с повышением пространственной группы $P3$ до группы $P-3m1$ (Кривовичев и др., 2015). По данным количественного химического анализа для минерала была определена следующая химическая формула:



Координационное окружение катионов в кристаллической структуре аверьевита приведено на рисунке 11. В таблице 4 представлены длины связей в структуре аверьевита.

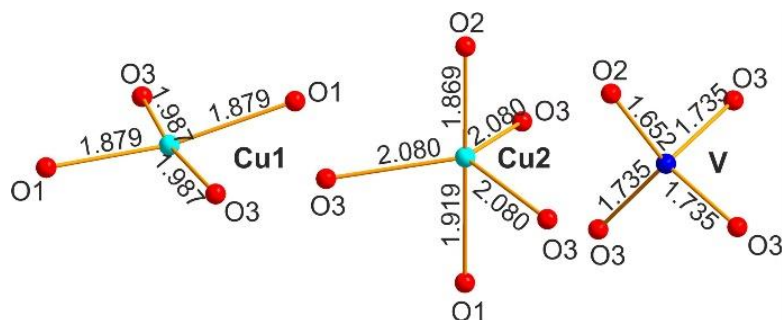


Рисунок 11. Координационное окружение катионов Cu^{2+} , V^{5+} в кристаллической структуре аверьевита (по данным Кривовичева и др., 2015).

Таблица 4. Длины связей (Å) в кристаллической структуре аверьевита (по данным Кривовичева и др., 2015).

Cu2-O2	1.869(5)	V-O2	1.652(5)
Cu1-O1	1.8798(9)×2	V-O3	1.735(4)×3
Cu2-O1	1.919(5)	M1-Cl	2.178(6)×2
Cu1-O3	1.987(3)×2	M2-Cl	2.020(6)×2
Cu2-O3	2.080(4)×3		
		O1-Cu1	1.888(1)×3
		O1-Cu2	1.924(2)

Кристаллическая структура аверьевита представляет собой пористый каркас из слоев оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, окруженных ванадатными тетраэдрами $(\text{VO}_4)^{3-}$ по принципу «грань-к-грань» (Кривовичев, Филатов, 2001). Данный каркас имеет широкие каналы, вытянутые вдоль оси c и имеющие свободный диаметр около 3.7 Å. В этих каналах возможно включение электронейтральных комплексов. В тоннелях могут располагаться две катионные ($M1$, $M2$) позиции и одна анионная (Cl) (рис. 12). Ионы Cu^{2+} , которые координируют кислородные центры тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, формируют правильную упорядоченную сетку кагоме в виде слоев $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$. Для таких структур характерны уникальные магнитные свойства, связанные с эффектом спиновой жидкости (Shores et al., 2005; Zheng et al., 2005; Colman et al., 2011; Yoshida et al., 2013).

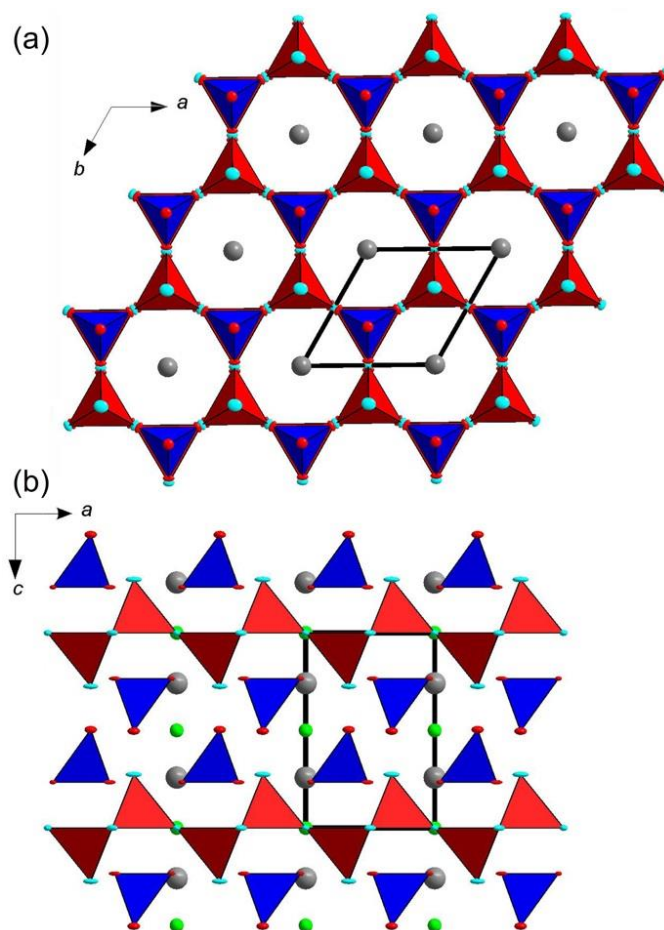


Рисунок 12. Кристаллическая структура аверьевита вдоль оси c (а) и вдоль оси b (б) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры – ванадатные тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$, серые шарики – позиции $M1$ и $M2$, зеленые - Cl).

Ярошевскит. Ярошевскит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ - очередной представитель оксованадат-хлоридных минералов меди, найденный в продуктах деятельности фумаролы «Ядовитая» Второго шлакового конуса Большого трещинного Толбачинского извержения (Pekov et al., 2013d). По результатам количественного химического анализа формула ярошевскита, рассчитанная на основе 20 $(18\text{O}+2\text{Cl})$ анионов, имеет следующий вид: $(\text{Cu}_{8.80}\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma=8.88}(\text{V}_{3.87}\text{Mo}_{0.12}\text{As}_{0.03})_{\Sigma=4.02}\text{O}_{18.01}\text{Cl}_{1.99}$ (Pekov et al., 2013d).

В кристаллической структуре ярошевскита имеется 6 симметрично независимых позиций меди, $\text{Cu}1$, $\text{Cu}2$, $\text{Cu}3$, $\text{Cu}4$, $\text{Cu}5$, $\text{Cu}6$, и 2 симметрично независимые позиции ванадия, $\text{V}1$ и $\text{V}2$. Все позиции меди координированы четырьмя атомами кислорода с образованием плоско-квадратной координационной геометрии. Позиция же $\text{Cu}2$ координируется дополнительно атомом хлора с образованием искаженной тетрагональной пирамиды CuO_4Cl . Кристаллическую структуру ярошевскита можно описать в терминах как катионоцентрированных, так и анионоцентрированных полиэдров. Координационное окружение катионных позиций в ярошевските представлено на рисунке 13. Длины связей катион-анион представлены в таблице 5.

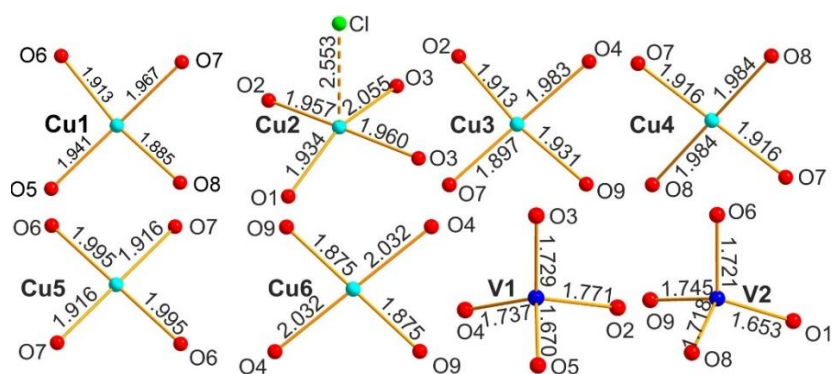


Рисунок 13. Координационное окружение позиций Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, V1 и V2 в кристаллической структуре яршевскита (по данным Pekov et al., 2013d).

Таблица 5. Длины связей (Å) в кристаллической структуре яршевскита (по данным Pekov et al., 2013d).

Cu1-O8	1.885(6)	V1-O5	1.670(7)
Cu1-O6	1.913(6)	V1-O3	1.729(6)
Cu1-O5	1.941(7)	V1-O4	1.737(7)
Cu1-O7	1.967(6)	V1-O2	1.771(6)
Cu2-O1	1.934(7)	V2-O1	1.653(7)
Cu2-O2	1.957(6)	V2-O8	1.718(6)
Cu2-O3	1.960(6)	V2-O6	1.721(6)
Cu2-O3	2.055(7)	V2-O9	1.745(7)
Cu2-Cl	2.553(3)		
Cu3-O7	1.897(6)	O7-Cu3	1.896(1)
Cu3-O2	1.913(6)	O7-Cu4	1.916(2)
Cu3-O9	1.931(7)	O7-Cu5	1.916(1)
Cu3-O4	1.983(6)	O7-Cu1	1.967(1)
Cu4-O7	1.916(6)×2		
Cu4-O8	1.984(7)×2		
Cu5-O7	1.916(6)×2		
Cu5-O6	1.995(6)×2		
Cu6-O9	1.875(7)×2		
Cu6-O4	2.032(7)×2		

В терминологии катиоцентрированных полиэдров кристаллическую структуру яршевскита можно представить в виде каркаса, состоящего из гофрированных цепочек, развитых в плоскости *ac*, которые соединяются между собой катиоцентрированными ванадатными и медными полиэдрами. Цепочечные конструкции представляют собой соединенные через общие ребра плоские квадраты, в центре которых располагаются атомы меди Cu1, Cu4, Cu5 (рис. 14a). Вдоль оси *c* параллельные друг другу цепочки связываются посредством ванадатных тетраэдрических комплексов и плоских квадратов, в центре которых находятся атомы меди Cu3 и Cu6 (рис. 14b). Позиция Cu2 находится в центре пятивершинника, образованного путем окружения атома меди четырьмя атомами кислорода и одного атома хлора (рис. 13).

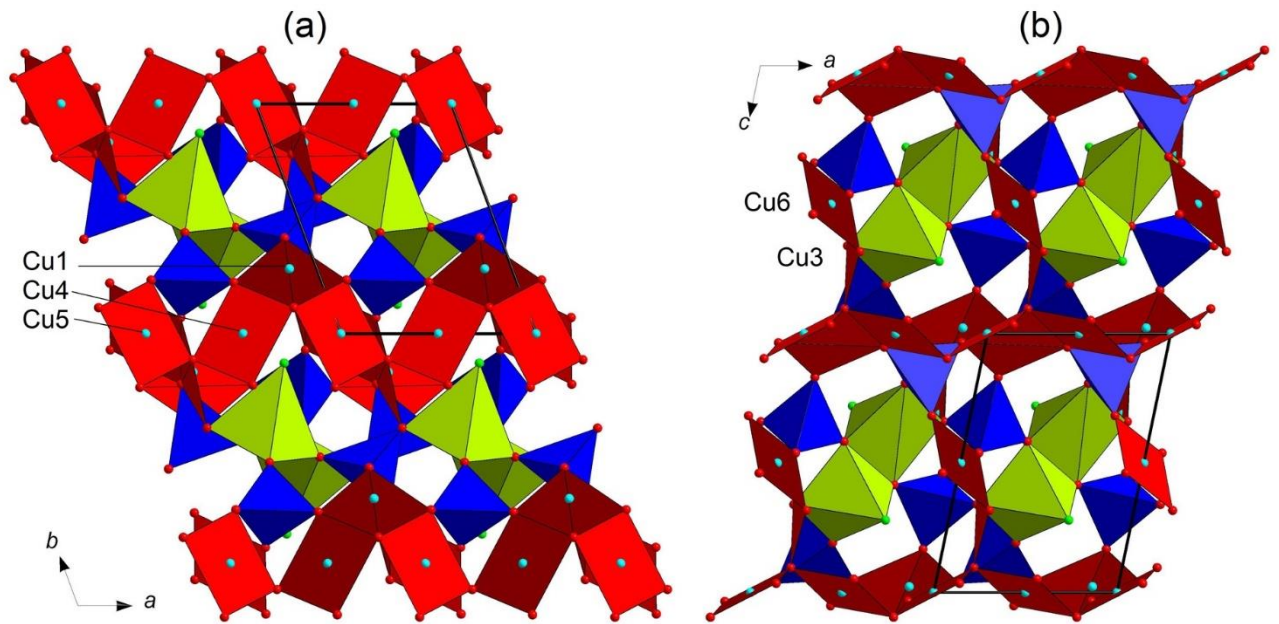


Рисунок 14. Кристаллическая структура ярошевскита в катионоцентрированном представлении (по данным Rekov et al., 2013d) (красные – квадратные сечения Cu1, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, зеленые полиэдры – CuO_4Cl пирамиды позиции Cu2, синие полиэдры – ванадатные тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$).

На примере ярошевскита наглядно показана громоздкость представления структуры в катионоцентрированном рассмотрении полиэдров меди. Тогда как, в терминах анионоцентрированных полиэдров в основе кристаллической структуры ярошевскита лежат оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$. Тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ соединяются через общие Cu-вершины с образованием пироксеноподобных цепей $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ (Liebau, 1985). В пространстве между тетраэдрическими оксоцентрированными цепочками располагаются изолированные ортованадатные комплексы $(\text{VO}_4)^{3-}$, позиции меди, не входящие в оксокомплексы, и атомы хлора (рис. 15).

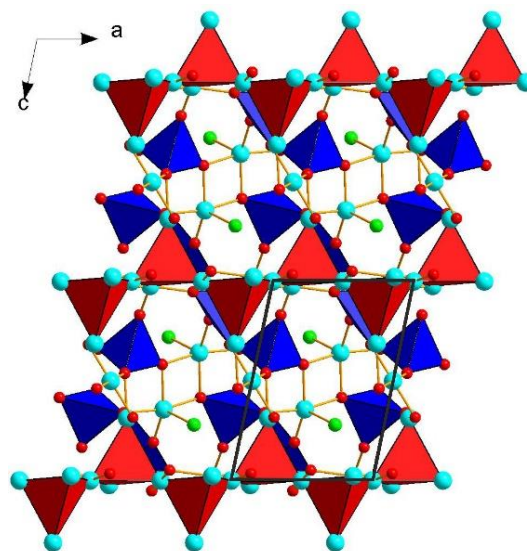


Рисунок 15. Кристаллическая структура ярошевскита, представленная с помощью оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (красные – $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ цепочки из оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры – $(\text{VO}_4)^{3-}$ тетраэдры).

Алеутит. Алеутит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)\cdot(\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ был найден в фумароле «Ядовитая» Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг., Полуостров Камчатка, Россия. Алеутит очень редок и тесно связан с ангидритом. Другими сопутствующими минералами являются эвхлорин, камчаткит, лангбейнит, лионсит, псевдолионсит, тенорит, гематит (Siidra et al., 2019b). Эмпирическая формула алеутита, рассчитанная на основе $(\text{As}+\text{V}+\text{Mo}+\text{Fe}^{3+})$: $(\text{Cu}_{4.94}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 5.00}\text{O}_{2.11}[(\text{As}_{0.54}\text{V}_{0.42}\text{Mo}_{0.02}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 1.00}\text{O}_{\Sigma 3.93}]_2\cdot(\text{Cu}_{0.46}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.02}\text{Rb}_{0.01}\text{Cs}_{0.01})_{\Sigma 0.55}\text{Cl}_{1.07}$.

Кристаллическая структура алеутита содержит четыре симметрично независимых позиции Cu, занятых катионами Cu^{2+} , с различными координационными окружениями. Позиция Cu1 координируется четырьмя атомами O, образуя почти плоский квадрат CuO_4 , который дополняется апикальным Cl^- анионом и одним O^{2-} анионом. В результате образуется удлинённый октаэдр CuO_4OCl . Позиции Cu2, Cu3 и Cu4 координируются пятью атомами кислорода каждый, и в результате образуются правильные тригональные бипирамиды Cu_2O_5 и сильно искаженные тетрагональные пирамиды Cu_3O_5 и Cu_4O_5 . Помимо этого, в кристаллической структуре алеутита присутствует позиция M, занимаемая дополнительными одновалентными (K, Rb, Cs) и двухвалентными катионами (Pb) (рис. 16). Межатомные расстояния в кристаллической структуре алеутита представлены в таблице 6.

Таблица 6. Длины связей (Å) в кристаллической структуре алеутита (по данным Siidra et al., 2019b).

Cu1-O1	1.911(8)	As1-O8	1.69(1)×2
Cu1-O2	1.930(7)	As1-O6	1.69(1)
Cu1-O3	2.02(1)	As1-O4	1.70(2)
Cu1-O8	2.02(1)		
Cu1-O5	2.55(1)	V1-O7	1.64(2)
Cu1-Cl1	2.76(1)	V1-O5	1.71(1)
		V1-O3	1.76(1)×2
Cu2-O7	1.86(1)		
Cu2-O2	1.94(1)	M1-O4	2.32(1)×2
Cu2-O8	2.03(1)×2	M1-O8	2.50(1)×2
Cu2-O6	2.10(2)	M1-Cl1	2.56(2)×2
Cu3-O4	1.92(2)	O1-Cu1	1.911(8)×2
Cu3-O1	1.93(1)	O1-Cu3	1.93(1)
Cu3-O1	1.93(1)	O1-Cu3	1.93(1)
Cu3-O3	2.31(1)×2		
		O2-Cu1	1.930(7)×2
Cu4-O5	1.94(1)	O2-Cu2	1.94(1)
Cu4-O2	1.94(1)	O2-Cu4	1.94(1)
Cu4-O6	1.95(1)		
Cu4-O3	2.18(1)×2		

Также в кристаллической структуре алеутита присутствуют два тетраэдрических положения, координируемые четырьмя анионами O каждый. Позиция As1 преимущественно занята катионами As^{5+} , тогда как позиция V1, в основном, занята катионами V^{5+} (рис. 16).

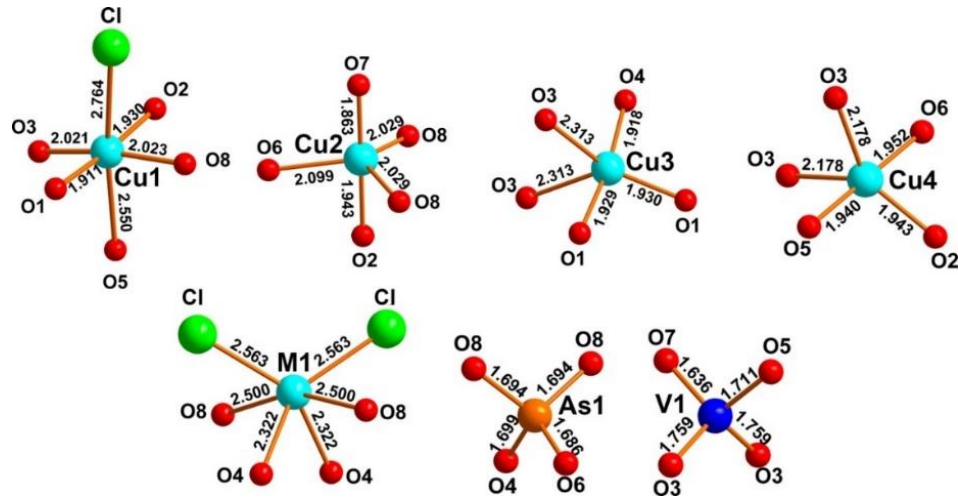


Рисунок 16. Координационное окружение позиций Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, M1, As1 и V1 в кристаллической структуре алеутита (Siidra et al., 2019b).

Кристаллическая структура алеутита построена на одномерных лентах $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, по формуле схожих с аверьевитовыми слоями, но в отличие от последнего в алеутите оксоцентрированные тетраэдры объединяются как с помощью вершин, так и с участием ребер, а сами алеутитовые комплексы $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ представляют разобщенные фрагменты кагоме сетки (Mekata, 2003). $(\text{AsO}_4)^{3-}$ и $(\text{VO}_4)^{3-}$ тетраэдры присоединены к $[\text{OCu}_4]^{6+}$ тетраэдрам грань-к-грань (Krivovichev et al., 2013), образуя тем самым пористый электронейтральный каркас $\{[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)\}^0$, каналы которого заселены хлоридными комплексами металлов позиции M (рис. 17). Таким образом, алеутит можно классифицировать как новый мезопористый материал (Siidra et al., 2019b).

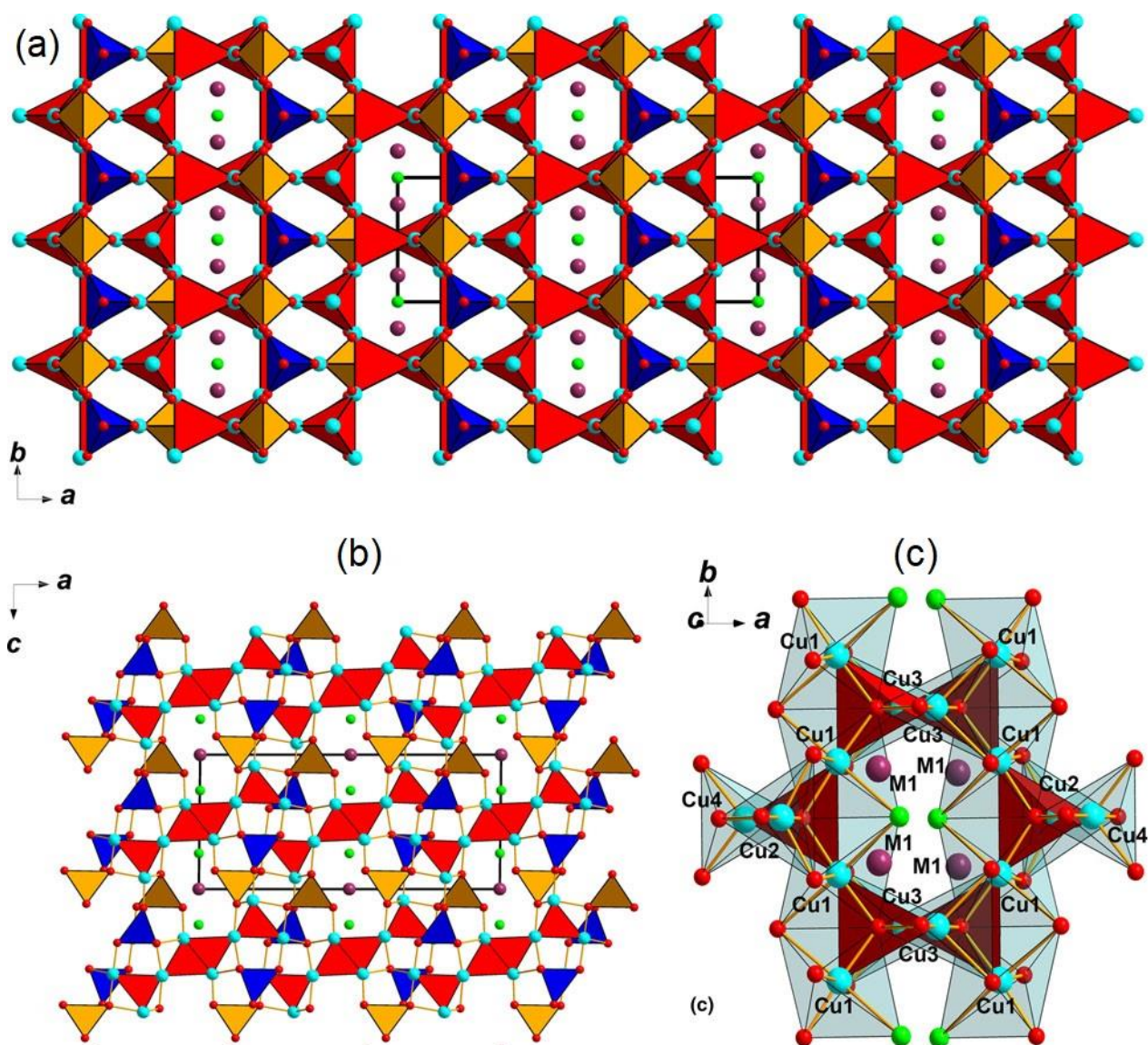


Рисунок 17. Общая проекция кристаллической структуры алеутита вдоль оси c (а) и b (б). Тетраэдрический каркас образован $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (красные тетраэдры), $(\text{VO}_4)^{3-}$ (синие тетраэдры) и $(\text{AsO}_4)^{3-}$ (оранжевые) тетраэдрами. Каналы ($\sim 5.81 \times 6.81 \text{ \AA}$) в каркасе заполнены различными металлами, занимающими смешанную позицию $M1$ (фиолетовые позиции) и хлоридными анионами (зеленые). Фрагмент кристаллической структуры алеутита, демонстрирующий сложное расположение Cu-центрированных полиэдров (светло-голубые прозрачные полиэдры) и шестичленные кольца, образованные объединенными по вершинам и ребрам $[\text{OCu}_4]^{6+}$ тетраэдрами (с) (Siidra et al., 2019b).

Докучаевит. Докучаевит $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ также был найден в fumarole «Ядовитая» Второго шлакового конуса БТТИ, обнаружен на корках различных медно-сульфатных эксгальсионных минералов камчаткита $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ (Вергасова и др., 1988а) и эвхлорина $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (Scordari et al. 1989) в виде отдельных призматических кристаллов. По данным количественного химического анализа эмпирическая формула докучаевита, рассчитанная на основе 17 анионов $(14\text{O}+3\text{Cl})$ имеет следующий вид: $(\text{Cu}_{7.72}\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{0.05})_{\Sigma 7.83}(\text{V}_{2.20}\text{As}_{0.61}\text{Mo}_{0.10}\text{S}_{0.06}\text{P}_{0.03}\text{Si}_{0.03})_{\Sigma 3.03}\text{O}_{13.96}\text{Cl}_{3.04}$ (Siidra et al., 2019с).

Кристаллическая структура докучаевита содержит восемь симметрично независимых Cu позиций с различными координационными окружениями. Все медные позиции, за исключением Cu5, демонстрируют смешанную лигандную координацию. Позиции Cu3, Cu4 и Cu8 характеризуются сходными искаженными квадратными пирамидальными [(4O)+Cl] координациями. Для позиции Cu2 наблюдается пятикратная, но [(2O)+(2O+Cl)] координационная геометрия. Для позиций Cu1 и Cu6 отмечаются CuO₃Cl₂ полиэдры с [(3O+Cl)+Cl] и [(2O)+(O+2Cl)] координационными окружениями, соответственно. Позиция Cu7 имеет редкую плоскостную квадратную [3O+Cl] смешанно-лигандную координацию. Позиция Cu5 имеет сильно искаженную [(3O)+2O] тригональную бипирамидальную координационную геометрию (табл. 7, рис. 18).

Таблица 7. Длины связей (Å) в кристаллической структуре докучаевита (по данным Siidra et al., 2019c).

Cu1-O1	1.928(11)	Cu5-O7	1.906(12)	T1-O11	1.635(12)
Cu1-O6	1.963(12)	Cu5-O10	1.956(12)	T1-O3	1.707(10)
Cu1-O2	2.003(11)	Cu5-O1	1.972(11)	T1-O10	1.721(12)
Cu1-Cl2	2.278(5)	Cu5-O2	2.067(12)	T1-O12	1.757(12)
Cu1-Cl1	2.767(5)	Cu5-O3	2.085(10)		
Cu2-O14	1.862(11)	Cu6-O12	1.907(10)	T2-O7	1.646(11)
Cu2-O8	1.868(12)	Cu6-O9	1.994(11)	T2-O2	1.719(12)
Cu2-O4	2.068(11)	Cu6-O13	2.101(12)	T2-O6	1.745(10)
Cu2-O9	2.247(12)	Cu6-Cl2	2.399(5)	T2-O5	1.765(11)
Cu2-Cl3	2.401(5)	Cu6-Cl1	2.466(5)		
Cu3-O1	1.906(10)	Cu7-O14	1.904(10)	T3-O8	1.619(12)
Cu3-O3	1.940(11)	Cu7-O13	1.922(11)	T3-O4	1.692(11)
Cu3-O4	1.962(11)	Cu7-O12	1.937(12)	T3-O13	1.722(12)
Cu3-O14	1.977(10)	Cu7-Cl3	2.364(5)	T3-O9	1.779(11)
Cu3-Cl1	2.789(4)				
Cu4-O1	1.899(11)	Cu8-O11	1.875(11)	O1-Cu4	1.898(10)
Cu4-O14	1.946(11)	Cu8-O5	1.926(11)	O1-Cu3	1.906(12)
Cu4-O10	1.947(12)	Cu8-O6	1.934(11)	O1-Cu1	1.929(11)
Cu4-O9	2.036(11)	Cu8-O5	1.960(11)	O1-Cu5	1.972(11)
Cu4-Cl1	2.672(4)	Cu8-Cl1	2.837(4)		
				O14-Cu2	1.861(10)
				O14-Cu7	1.903(10)
				O14-Cu4	1.947(9)
				O14-Cu3	1.978(11)

В докучаевите также присутствуют три симметрично независимых тетраэдрических *T*-позиции, занятых преимущественно V⁵⁺. Кроме того, все позиции *T* содержат значительное количество As⁵⁺. Однако, *T*-O длины связей и углы находятся в диапазоне обычно наблюдаемых в ванадатных структурах (табл. 7, рис. 18).

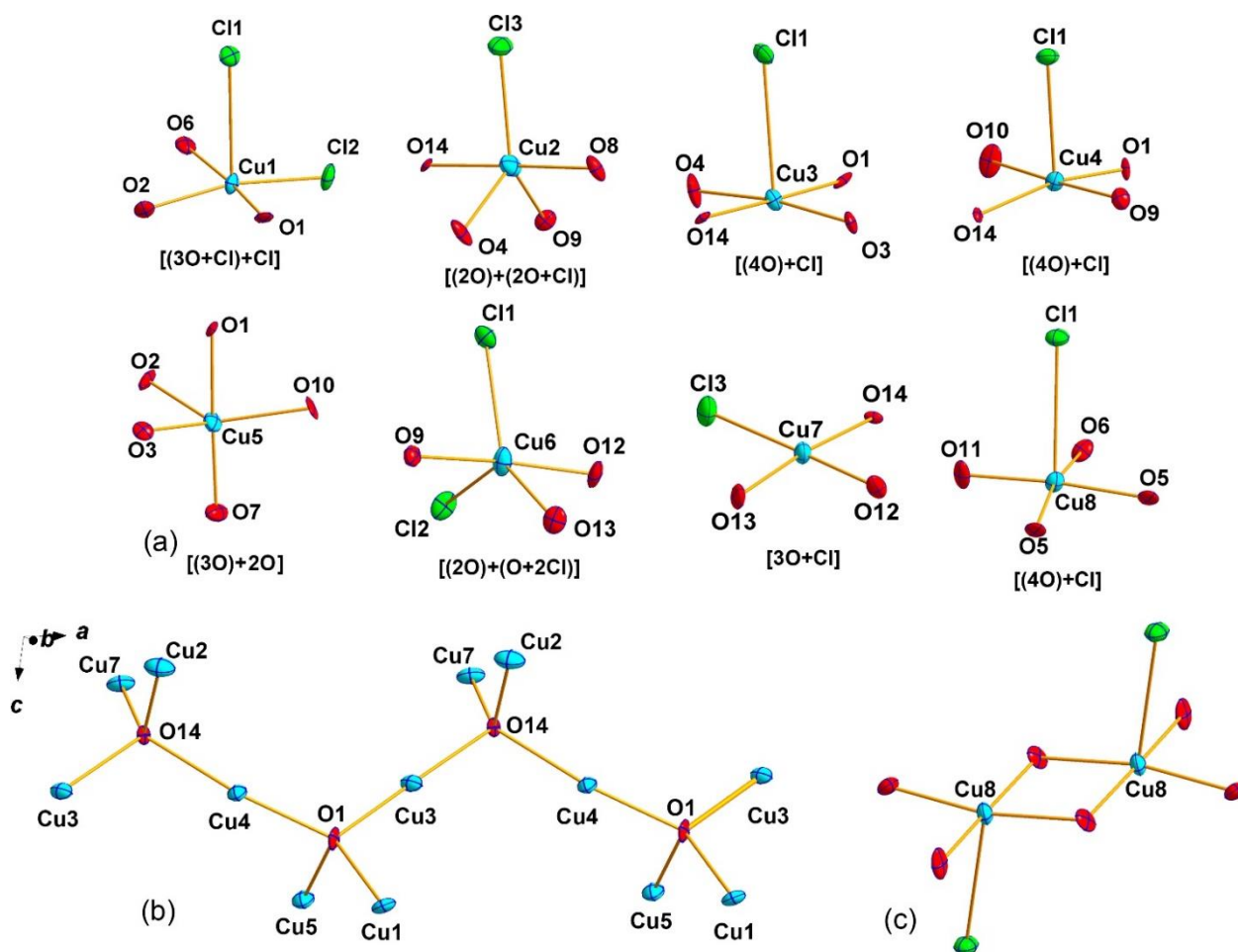


Рисунок 18. Координационное окружение позиций Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, Cu7 и Cu8 в кристаллической структуре докучаевита (a). Цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$ из объединенных по общим вершинам оксоцентрированных тетраэдров (b). Cu8-центрированные димерные единицы (c) (Siidra et al., 2019c).

В кристаллической структуре докучаевита тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$ объединяются по общим медным вершинам, образуя $[O_2Cu_6]^{8+}$ изолированные цепочки. Топология цепи $[O_2Cu_6]^{8+}$ в докучаевите очень похожа на $[Si_2O_6]^{4-}$ силикатную цепь в минералах пироксеновой группы (Liebau, 1985), где каждый тетраэдр $(SiO_4)^{4-}$ заменен оксоцентрированным тетраэдром $[OCu_4]^{6+}$. Цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$ в докучаевите хорошо известны в Cu^{2+} оксоосолях и могут быть описаны как фрагменты кагOME-сеток (Kovrugin et al., 2015; Siidra et al., 2018a). Позиции Cu6 и Cu8, не являющиеся частью оксоцентрированных тетраэдров, образуют димеры, участвующие вместе с цепочками $[O_2Cu_6]^{8+}$ в образовании трехмерного каркаса. Внутри полостей данного каркаса располагаются $(TO_4)^{3-}$ смешанные тетраэдрические группы (рис. 19). Таким образом, структурную формулу докучаевита можно записать как $Cu_2[Cu_6O_2](VO_4)_3Cl_3$ (Siidra et al., 2019c).

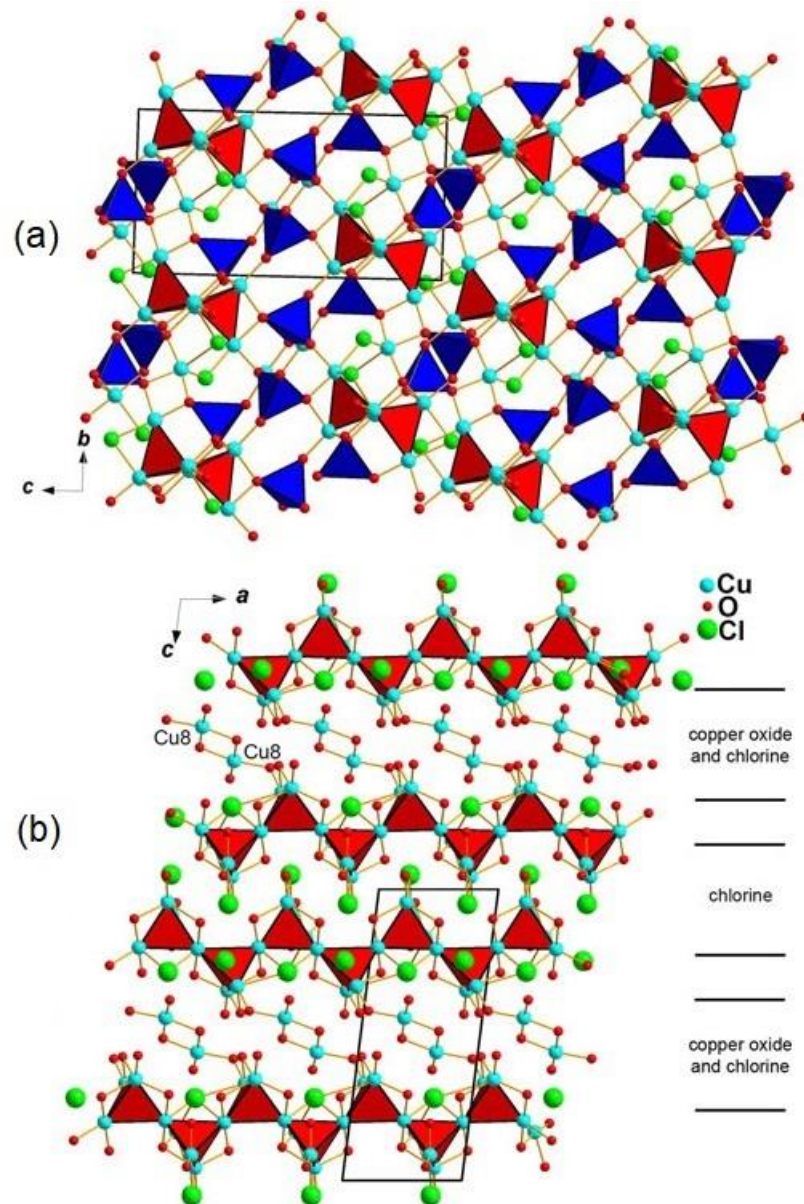


Рисунок 19. Общая проекция кристаллической структуры докучаевита вдоль оси a (a) и вдоль оси b (b) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры – ванадатные тетраэдрические группировки $(\text{VO}_4)^{3-}$) (Siidra et al., 2019c).

Глава 2. Экспериментальная часть и методология исследования

2.1 Методы синтеза

В настоящей главе описываются используемые в данной работе методы синтеза образцов новых минералоподобных соединений (высокотемпературные методы твердофазных и газотранспортных химических реакций), а также методы исследования, примененные для достижения поставленных цели и задач (рентгеноструктурный анализ, качественный и количественный химические анализы, порошковая рентгенография, ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия, терморентгенография, термический анализ (ТГ и ДСК), а также магнитные измерения). Помимо этого, в данной главе приведены основные принципы расчетов независимых величин, используемых в интерпретации результатов различных анализов.

2.1.1 Высокотемпературный метод химического газового транспорта и твердофазных реакций в вакууме

В качестве наиболее приближенных к природным условиям минералообразования эксгаляционных минералов группы оксованадат-хлоридов меди, а также оптимальных с точки зрения лабораторного оборудования и оснащения, были выбраны методы химических газотранспортных реакций (CVT-метод) в вакуумированных кварцевых трубках (Panella et al., 2017; Heinemann, Schmidt, 2020; Kovrugin et al., 2017; 2019) и твердофазного синтеза (Третьяков, 1978; Merrifield, 1986; Ben Smida et al., 2020; Aykol et al., 2021).

В результате выполнения данной работы суммарно было произведено 150 синтезов, из которых 130 осуществлены в системе $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ и 20 с участием V^{4+} в системе $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$. Реагенты CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%) и VO_2 (Thermo Scientific, 99%) предварительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 5 часов. Использование чистых реагентов CuCl_2 , As_2O_5 требовало предварительного приготовления из других реактивов, имеющихся в лаборатории кафедры кристаллографии СПбГУ. Хлорид меди (II) CuCl_2 , используемый во всех синтезах, был получен в процессе обезвоживания кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) в высоком вакууме (10^{-3} мбар) при температуре 100 °C (Брауэр, 1985). В результате чего голубые очень гигроскопичные кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходят в темно-коричневые кристаллы CuCl_2 , которые быстро обводняются на воздухе. Оксид мышьяка (V) As_2O_5 был получен выпариванием мышьяковой кислоты H_3AsO_4 (Sigma-Aldrich, 99%) при температуре 300 °C (Брауэр, 1985). Таким образом, масса из белых прозрачных водянистых кристаллов H_3AsO_4 после дегидратации переходит в белый рыхлый гигроскопичный порошок As_2O_5 .

Для каждой смеси все конечные реагенты быстро перемешивались друг с другом и измельчались в агатовой ступке на воздухе в течение менее чем 5 минут. Каждая отдельная реакционная смесь загружалась в кварцевую ампулу (15×0.9 см), которая затем вакуумировалась (10^{-2} мбар) и далее герметизировалась. Затем запаянная ампула с реакционной смесью помещалась горизонтально в трубчатую муфельную печь Nabertherm, где нагревалась до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (группа синтезов А) / $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (группа синтезов В) в течение 10 часов, затем заданная температура выдерживалась в течение 6 часов. Температурный градиент между зоной закладки (горячей зоной) и зоной кристаллизации (холодной) кварцевой ампулы в печи оценивается в $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем кварцевая ампула медленно охлаждалась до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов, после чего происходила выдержка при данной температуре. Наконец, печь медленно охлаждалась до комнатной температуры продолжительностью 90 часов.

На рисунке 20 представлена треугольная диаграмма синтетических фаз, полученных в системе $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$. Были выполнены две группы синтезов, различающихся максимальной температурой, достигаемой при нагреве муфельной печи. Группа А отвечает совокупности синтезов, выполненных с достижением максимальной температуры $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как синтезы группы В достигали максимальной температуру, оцениваемую в $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для каждой группы синтезов зафиксированы полученные конечные фазы, определенные в результате проверки готовых ампул методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. На диаграмме можно наблюдать различие фазового состава групп синтезов А и В, по крайней мере, в пяти точках системы. Отдельно стоит отметить, что моноклинная полиморфная модификация копарсита $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ ($P2/n$), полученная в группе синтезов А ($T_{\text{max}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) в группе синтезов В ($T_{\text{max}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) не была определена. Тогда как кристаллы синтетического аналога копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ ($Pbcm$) были идентифицированы в обеих группах синтезов А и В. Подробное описание синтеза и температурного режима для каждого полученного нового соединения представлено в приложениях 4.2.1, 4.3.1, 4.4.1, 4.5.1, 4.6.1. Фотографии кристаллов полученных фаз приведены в приложениях 4.2.2-4.6.2.

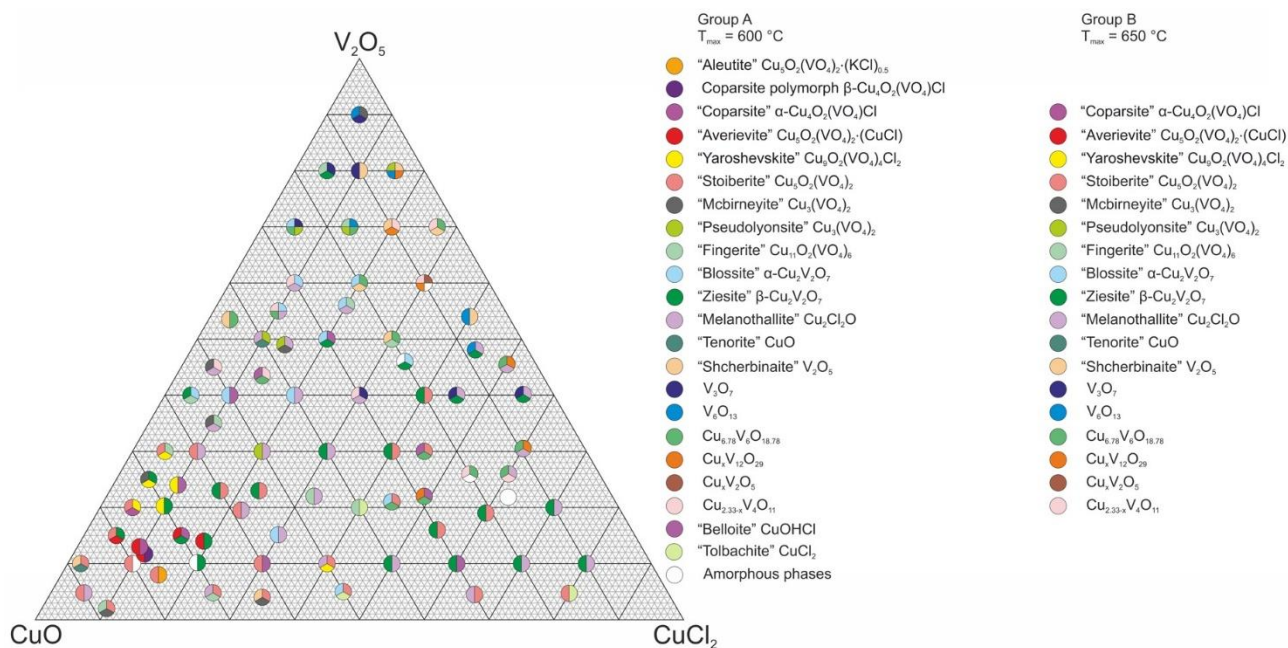


Рисунок 20. Тройная система $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ с точками соотношений выполненных синтезов и полученных фаз соответственно.

Вторая система $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ была рассмотрена как потенциальное поле для получения соединений с совместным участием ионов Cu^{2+} и V^{4+} , взаимодействие которых приводит к уникальным магнитным свойствам. Были использованы следующие соотношения исходных реагентов: 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 2:1:1, 3:1:1, 1:1:3, 1:3:1, 2:1:3, 3:2:2, 1:3:2, 1:2:3, 2:3:5, 1:5:3. Выполненные 20 синтезов в данной системе привели к получению одного нового соединения – нового ванадил-арсената меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, и многих известных повторяющихся фаз, количество которых не составило статически полную базу, по сравнению с вышерассмотренной системой $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$. Исследованные точки системы $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ не будут представлены в форме треугольника, так как для некоторых точек отсутствует фактор воспроизводимости ввиду небольшого количества поставленных синтезов в сравнении с системой $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$. Поэтому для системы $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ вместо подробной тройной диаграммы с фазовыми определениями, приводится таблица всех полученных фаз (табл. 8).

Таблица 8. Соединения, полученные в процессе высокотемпературных синтезов в системе $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$.

Соединение	Ссылки
$\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$	Данная работа
$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Calvo, Faggiani, 1975
$\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Mercurio-Lavaud, Frit, 1973
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Shannon, Calvo, 1973c
$\alpha\text{-Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Weil et al., 2004
$\beta\text{-Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Weil et al., 2004
V_3O_7	Waltersson K. et al., 1974
$(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2(\text{VO})$	Wang, Lee, 1991

Высокотемпературный метод химических газотранспортных реакций

Химическим транспортом называется процесс массопереноса под воздействием градиента температур с участием летучего вещества, называемого транспортирующим агентом (Шефер, 1964; Калдис, 1977; Козлова, 1980; Panella et al., 2017; Heinemann, Schmidt, 2020; Kovrugin et al., 2017; Kovrugin et al., 2019). Химический транспорт осуществляется вследствие химического взаимодействия транспортирующего агента с транспортируемым веществом, что приводит к образованию газообразных продуктов реакции, называемой химической транспортной реакцией (Schmidt et al., 2013). Газообразные продукты реакции переносятся из зоны закладки с температурой T_1 в противоположный конец ампулы с температурой T_2 . При температуре T_2 протекает обратная реакция, сопровождающаяся кристаллизацией транспортируемого вещества и выделением транспортирующего агента, отсюда вытекает название зоны кристаллизации (рис. 21). Транспортирующий агент возвращается обратно в зону T_1 , и цикл многократно повторяется до полного переноса транспортируемого вещества (Panella et al., 2017; Heinemann, Schmidt, 2020).

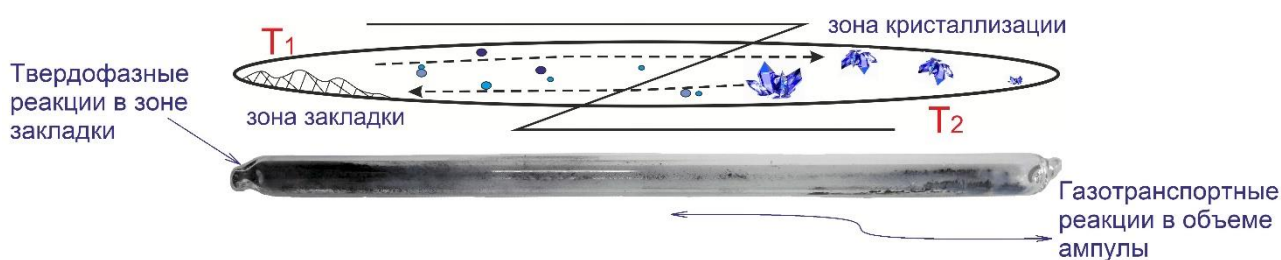


Рисунок 21. Схематическое изображение химического транспорта в запаянной ампуле.

Перенос вещества при химическом транспорте может быть направлен как от более высокой температуры к более низкой, так и наоборот (Иванов-Шиц, Мурин, 2000). Движение химического транспорта определяется знаком энтальпии реакции. Если реакция идет с поглощением тепла ($\Delta_r H > 0$), то химический транспорт осуществляется в направлении от более высокой температуры к более низкой. Если же при реакции выделяется тепло ($\Delta_r H < 0$), то массоперенос происходит в обратном направлении (Шефер, 1964; Калдис, 1977; Козлова, 1980).

Для большинства кристаллических структур эксгальационных минералов меди (II) характерно наличие комплексов $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (Krivovichev, Filatov, 1999; Pekov et al., 2018a; 2018b). Эта особенность позволила предположить, что в природных условиях механизм транспорта осуществляется вулканическими газами с участием оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (Вергасова, Филатов, 2012; Krivovichev et al., 2013). Тогда как в лабораторных условиях транспортирующим агентом в синтезах, выполненных в данной работе, выступает хлорид меди CuCl_2 , который при нагревании до нескольких сотен градусов содержит летучие

комплексы CuCl , Cu_3Cl_3 , Cu_4Cl_4 и Cl_2 (Schmidt et al., 2013; Siidra et al., 2020). На сегодняшний день, метод химических газотранспортных реакций стал важным и универсальным препаративным методом химии твердого тела.

Высокотемпературный метод твердофазных реакций

На необходимость рассмотрения метода твердофазных реакций в дополнение к методу химических газотранспортных реакций указывает избыточное количество прореагировавшего вещества в зоне закладки, которое отвечает отличному от зоны кристаллизации фазовому составу. На основе ряда наблюдений, отмеченных в ходе экспериментальных синтезов, предполагается, что образовавшиеся соединения в зоне кристаллизации наиболее точно отражают результат химических газотранспортных реакций, тогда как конечные фазы в зоне закладки являются следствием твердофазных реакций.

В основе процессов твердофазного синтеза лежат химические реакции, в которых один из участвующих реагентов находится в состоянии твердого вещества. Подобные реакции принято классифицировать как гетерогенные или твердофазные. Твердофазные реакции кристаллических веществ характеризуются ограниченной подвижностью атомов или ионов и сложной зависимостью от реакционной способности реагирующих твердых веществ, природы и концентрации дефектов, состояния поверхности и морфологии реакционной зоны, площади контакта взаимодействующих реагентов и ряда других факторов. Все отмеченное обуславливает сложность механизмов гетерогенных реакций (Третьяков, 1978; Merrifield, 1986; Ben Smida et al., 2020; Aykol et al., 2021).

Твердофазный синтез характеризуется более низкой скоростью диффузии в твердых телах, это препятствует равномерному распределению концентрации компонентов в системе и, как следствие, вызывает пространственную локализацию протекающих процессов. Это приводит к тому, что в наблюдаемую кинетику процессов вносит вклад удельная скорость процесса (или коэффициент диффузии), а также геометрические характеристики реакционной зоны. Наряду с этим, образование зародыша новой фазы в твердой матрице вызывает появление в последней упругих напряжений, энергия которых в ряде случаев должна учитываться при рассмотрении термодинамики этих превращений (Третьяков, 1978).

При твердофазном превращении, как и при любом другом химическом превращении, условием термодинамического равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в исходных веществах и продуктах реакции. Равенство химических потенциалов в твердофазных реакциях осуществляется несколькими путями: 1) перераспределение компонентов в исходных фазах с образованием твердых растворов; 2) образование новых фаз с другой кристаллической структурой (сама твердофазная реакция). При этом в связи с тем,

что количество каждой фазы не влияет на химический потенциал компонента в фазах многофазной системы, равновесие устанавливается только при полном превращении исходных фаз (Вест, 1988).

Поскольку перенос массы вещества выполняется с помощью диффузии, а степень дефектности структуры твердого вещества влияет на диффузионную подвижность его компонентов, предполагается значительный вклад дефектов в механизм и кинетику твердофазных реакций. Все перечисленное приводит к тому, что пределы скорости реакций будут определяться как химической, так и диффузионной кинетикой (Третьяков, 1978; Вест, 1988; Merrifield, 1986).

Несмотря на то, что метод твердофазных реакций характеризуется специфическими особенностями, такими как значительная роль способов получения и подготовки реактивов, влияние структурных дефектов, пространственных характеристик реакционной зоны, а также различных механизмов массопереноса, этот метод синтеза имеет определенные достоинства перед остальными методами. К этим преимуществам можно причислить простоту осуществления метода, осуществление реакций без растворителей, масштаб выхода конечного продукта и пр.

2.2 Методы исследования

В данной главе представлены описания используемых в работе методов исследования вещества, приведены условия выполнения измерений на исследуемых образцах, а также отмечаются особенности пробоподготовки для того или иного исследования. Для каждого из изучаемых новых минералоподобных соединений, кристаллографические данные уточнения их кристаллических структур, а также расчеты баланса валентных усилий представлены в приложениях 3.4, 4.2.3-4.2.8, 4.3.3-4.3.5, 4.4.3-4.4.5, 4.5.3-4.5.5, 4.6.3-4.6.5.

2.2.1 Рентгеноструктурный монокристалльный анализ

Как один из основных методов исследования, направленных на определение и уточнение кристаллических структур исследуемых соединений, в данной работе был использован монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Для осуществления представленного метода исследования необходимо предварительно подготовить пробу в виде монокристалла исследуемой фазы, который отбирается под увеличением бинокля. Размер монокристаллов изучаемых в данной работе соединений находится в пределах 10-100 μm . Для получения массивов экспериментальных данных были использованы монокристалльные дифрактометры РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»: «Карра APEX DUO» (Mo K α излучение при 50 кВ и 0.6 мА), «SMART APEX II» (Mo K α излучение при 50 кВ и 40 мА)

производства компании Bruker, оснащенных детекторами отраженных рентгеновских лучей APEX II типа CCD (Charge-Coupled Device), а также XtaLAB Synergy (Mo K α изучение при 50 кВ и 1.0 мА) от корпорации Rigaku, оборудованный детектором прямого действия HyPix-6000HE. Монокристалльный дифрактометр XtaLAB Synergy оборудован системой стабилизации температуры образца потоком газа «Hot Air Gas Blowers». В качестве газовой среды может использоваться как воздух и азот, так и инертные газы. Температурный диапазон от 100 до 1000 °С, точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Максимальная скорость изменения температуры 10°C/мин до 400°C, и 5°C/мин в диапазоне от 400°C до 1000°C. Это позволяет с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа при повышении температуры исследовать термическое поведение фаз на конкретном кристалле. С помощью данного высокотехнологичного прибора было выполнено исследование теплового расширения нового ванадил-арсената меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ на монокристалле, параметры которого $0.1 \times 0.08 \times 0.03$ мм. Интервал температур исследования составил от 300 до 825 К с шагом 25 К. Температурный контроль кристалла в каждой экспериментальной точке осуществлялся в течение 15 минут в диапазоне температур 300-500 К и в течение 10 минут в диапазоне 500-825 К.

Для каждого массива данных было собрано более полусферы трехмерных дифракционных данных с шириной кадра 0.50° по ω и экспозицией в 10-80 секунд для каждого кадра в зависимости от размера кристалла. Затем экспериментальные массивы данных интегрировались и корректировались с поправками на поглощение с использованием модели с несколькими сканированиями при помощи программ APEX3 и CrysAlisPro. Кристаллические структуры изучаемых в работе соединений были расшифрованы прямыми методами и уточнены с помощью программы SHELXL, внедренной в пакет программного обеспечения WinGX (Sheldrick, 2015).

2.2.2 Анализ химического состава соединений

Для установления химического состава исследуемых соединений были использованы 2 способа приготовления проб в зависимости от задач, поставленных перед анализом (качественный и количественный анализы). Для качественного химического анализа кристаллы исследуемых фаз помещались на двусторонний проводящий скотч (углеродный). Качественный анализ состава исследуемых соединений выполнялся с использованием настольного сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3000 (ускоряющее напряжение 5кВ, 15кВ), оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа OXFORD (РЦ СПбГУ «Микроскопия и микроанализ»). Микроскоп оборудован четырехсегментным твердотельным детектором обратнорассеянных электронов. Работа

данного микроскопа в режиме низкого вакуума позволяет исследовать непроводящие образцы без предварительного напыления (рабочие режимы: обычный 1 ~ 15 Па, низкого вакуума 30 ~ 50 Па). Графические спектры и аналитические данные были обработаны и получены с помощью встроенного программного обеспечения Hitachi.

Для количественного химического анализа изготавливался аншлиф в виде шайбы, куда предварительно были помещены кристаллы исследуемых фаз в определенном задокументированном порядке. Затем выделенная область с кристаллами и весь объем формы для изготовления аншлифа заполнялись эпоксидной смолой. После застывания последней, готовая шайба с кристаллами полировалась. Определение количественного химического анализа производилось для образцов фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и синтетических аналогов алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ и ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. Для получения данных использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитическими приставками EDX, WDX и EBSD, оснащенный детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BSE) электронов (РЦ СПбГУ «Геомодель»). Непосредственно перед проведением количественного химического анализа поверхность шайб с исследуемыми образцами напылялась тонким слоем проводящего материала (углерода) на сопутствующей электронному микроскопу установке для напыления Leica EM SCD050. Энерго-дисперсионный анализ (ЭДС) осуществлялся с использованием спектрометра Oxford Instruments X-Max 20 (рабочие параметры съемки 20 кВ при 2.0 нА, 30 секунд на спектр). Для волнового анализа (ВДС) использовался спектрометр Inca Wave 500 System с дисперсией по длине волны (рабочие параметры съемки 20 кВ при 4 нА, 60 секунд на каждый элемент). ЭДС был использован для каждого анализа, тогда как ВДС использовался только в случае фольбортита при одновременном присутствии Cu, Zn и Ni в одном образце. Использовались как сфокусированный, так и расфокусированный пучки (размер пучка от 1 до 10 μm). Для получения данных химического анализа использовались следующие стандарты: Cu ($\text{CuK}\alpha$), V ($\text{VK}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), KCl ($\text{KK}\alpha$) для анализов синтетических оксованадат-хлоридов меди, а также Zn ($\text{ZnK}\alpha$), Ni ($\text{NiK}\alpha$) для определения количественного химического анализа фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн. Обработка спектров производилась автоматически с помощью программного обеспечения AzTecEnergy (Oxford Instruments).

2.2.3 Порошковая рентгеновская дифракция

Порошковые рентгенограммы соединений были получены при комнатной температуре в диапазоне 2θ от 8 до 80° с шириной шага сканирования 0.02° и скоростью сканирования 0.5 секунд/° с использованием дифрактометров Rigaku «MiniFlex II» (Cu $\text{K}\alpha$ и Co $\text{K}\alpha$) (РЦ СПбГУ

«Рентгенодифракционные методы исследования»). Для уточнения структурных данных методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969) использовались дифрактометры Bruker «D2 Phaser» (Cu K α и Co K α), Rigaku «Ultima IV» (Co K α) (РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»). Для образцов с малым содержанием вещества в виде отдельных кристаллов (20-30 монокристаллов), порошковая рентгеновская дифракция осуществлялась с использованием дифрактометра Rigaku R-Axis Rapid II (CoK α) с цилиндрическим image plate детектором. Масса кристаллов сформировывали в эпоксидный шар с R ~ 0.5 мм, и помещали на кончик стеклянной нити. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием программного обеспечения osc2xrd (Бритвин и др., 2017).

Уточнение порошковых данных методом Ритвельда выполнялось с использованием структурных моделей по монокристалльным данным в программах JANA2006 (Petříček et al., 2014) и Rietveld-to-Tensor (RTT) (Бубнова и др., 2018). Фон был подобран с использованием полиномиальной функции Чебышева, а формы пиков описывались функцией Псевдо-Войта. Результаты анализа соответствия структурных данных с данными порошковой рентгенографии исследуемых образцов, полученные методом порошковой рентгеновской дифракции, представлены в приложениях 3.5, 4.4.6, 4.5.6, 4.6.7.

2.2.4 Высокотемпературная рентгеновская дифракция

Терморентгенографические исследования изучаемых соединений осуществлялось с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение CoK α , $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$), оснащенного высокотемпературной приставкой «SHT-1500» (РЦ СПбГУ «РДМИ»). Для подготовки проб необходимо, чтобы образцы исследуемых фаз предварительно растерлись в ступке, а затем осаждались из гексановой суспензии на материал подложки. Для высокотемпературной приставки «SHT-1500» материалом подложки выступает платиновая пластинка, пики которой могут быть в разной степени интенсивности идентифицированы в полученных терморентгенограммах исследуемых соединений (Schroeder et al., 1972). Терморентгенографические исследования проводились на воздухе. Для фольбортита в интервале 30 – 400 °C шаг по температуре составлял 10 °C, скорость нагрева 2 °C/мин, а в интервале 400 – 780 °C был выбран шаг по температуре 20 °C, а скорость нагрева между температурными точками составила 5 °C/мин. Рефлексы регистрировались в диапазоне углов 2θ 10 – 75°. Для синтетических аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ и ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ в интервале 25 – 400 °C шаг по температуре составлял 20 °C, скорость нагрева 2 °C/мин, а в интервале 400 – 800 °C был выбран шаг по температуре 10 °C, а скорость нагрева между температурными точками составила 4 °C/мин. Параметры элементарных ячеек уточнялись для порошковых рентгенограмм при каждой температуре методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969)

с использованием программного обеспечения Rietveld-to-Tensor (RTT) (Бубнова и др., 2018). Также с применением RTT были рассчитаны коэффициенты тензоров теплового расширения, вычислены ориентировки осей тензоров относительно кристаллографических осей и построены главные сечения поверхностей тензоров.

2.2.5 ДТА-ТГА анализ

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялись с использованием прибора синхронного термического анализа DSC/TG NETZSCH STA 429 CD (ИХС РАН) при нагревании в открытом алундовом тигле в интервале температур от 40 до 815 °С и охлаждении от 815 до 320 °С со скоростями нагрева и охлаждения 10 °С/мин, в потоке воздуха 50 мл/мин. Для выполнения комплексного термоанализа порошковая проба исследуемого образца предварительно подготавливалась в форме таблетки с использованием пресс-установки (давление 1 кг/мм²). Масса вещества, необходимая для проведения данного анализа и получения достоверных результатов преобразования всего объема пробы при высоких температурах, составляет ~ 20-30 мг. Параметры таблетированных препаратов соответствуют следующим значениям: диаметр ~ 5 мм и высота 0.7-0.8 мм. Далее после конечного взвешивания (точность ± 10 мкг) готовая таблетка загружалась в тигель, после чего его устанавливали на держателе прибора. Газообразные продукты разложения идентифицировались на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C NETZSCH.

2.2.6 Инфракрасная и Рамановская спектроскопия

Инфракрасные (ИК) спектры поликристаллических образцов регистрировались с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker ALPHA FTIR (Институт проблем химической физики, Черноголовка), а также Bruker Vertex 70 FTIR (РЦ СПбГУ «РДМИ») в диапазоне волновых чисел 4000 – 400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и 32 или 16 сканированиями. В качестве эталона был использован ИК-спектр аналогичной пробы чистого KBr. Для получения ИК спектра поглощения образцы исследуемых фаз, массой 10-20 мг, предварительно смешивались с чистым высушенным гранулированным KBr, затем прессовались в таблетку. По такому же принципу изготавливалась эталонная таблетка, содержащая только чистый KBr. Полученные колебательные спектры были обработаны с помощью встроенного программного обеспечения Opus.

Рамановские спектры исследуемых фаз были получены на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (РЦ СПбГУ «Геомодель»), оснащенном Ar⁺-лазером ($\lambda = 514$ нм) с выходной мощностью 50 мВт и мощностью ~6 мВт на поверхности образца площадью 2 $\mu\text{m} \times 2$ μm . Спектры комбинационного рассеяния записывались при комнатной температуре со

случайно ориентированных кристаллических агрегатов, помещенных на предметное стекло, и далее обрабатывались с помощью программных обеспечений LabSpec (Horiba) и Origin (Originlabcorp).

Полученные ИК и Рамановские спектры и соответствующие полосы сопоставлялись с известными литературными данными, а также карточками соединений из открытой базы данных RRUFF по спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской дифракции и химических данных минералов (rruff.info).

2.2.7 Измерение магнитных свойств

Магнитная восприимчивость, намагниченность, а также удельная теплоемкость исследуемых объектов измерялись на небольшом количестве поликристаллического образца (массой от 10 до 30 мг) в диапазоне температур от 1.8 до 400 К с использованием сверхпроводящего квантового магнитометра SQUID (РЦ СПбГУ «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники») производства Quantum Design, а также магнетометра MPMS 3 от Quantum Design (Лаборатория Института экспериментальной физики Университета Аугсбурга). Для измерения зависимости намагниченности от внешнего поля были применены режимы регистрации сигнала как при охлаждении с нулевым полем (ZFC), так и при охлаждении с полем, отличным от нуля (FC). Для выполнения комплексных анализов поликристаллический образец помещался в вытянутую капсулу (длина ~ 15 мм, ширина ~ 3 мм) в сухом состоянии без использования дополнительных растворов и суспензий. Капсула затем погружалась в прибор, закрепленная при этом держателем. Массив экспериментальных данных, полученный в результате анализа, предварительно обрабатывался в программном обеспечении Origin (Originlabcorp) для составления первичных графиков зависимостей магнитной восприимчивости от температуры и намагниченности от поля, а затем в специализированных ПО экспериментальные модели сопоставлялись со структурными данными.

2.3 Расчеты параметров и характеристик

2.3.1 Расчет баланса валентностей

Локальный баланс валентных усилий s_{ij} рассчитывалась по длинам связи d_{ij} с использованием выражения:

$$s_{ij} = \exp[(r_0 - d_{ij})/b] \quad (3)$$

где s – это валентность связи, измеряемая в валентных единицах, d – это выбранная для расчета длина связи, r_0 и b – это подобранные константы, которые называются параметрами валентности связи.

Для расчета балансов валентностей исследуемых соединений параметры r_0 и b были выбраны из работы Gagné, Hawthorne (2015). В случае малой заселенности позиций атомов значения s_{ij} учитывались коэффициентом S.O.F.

2.3.2 Параметр искажения координационных полиэдров меди

Параметр искажения октаэдров Δ_{oct} рассчитывался согласно следующей формуле (Wildner, 1992):

$$\Delta_{\text{oct}} = 1/6 \sum_{k=1}^6 \left[\frac{d_i - d_m}{d_m} \right]^2 \quad (4)$$

где $d_i = (\text{Cu-O})$ длина связи, $d_m = \langle \text{Cu-O} \rangle$ средняя длина связи. В расчетах параметра учитывались все связи $\text{Cu-O} \leq 3 \text{ \AA}$.

2.3.3 Расчеты DFT (Density functional theory)

Обменные магнитные взаимодействия между ионами Cu^{2+} в кристаллических структурах исследуемых соединений были получены с использованием расчётов зонной структуры в рамках теории функционала плотности (DFT), выполненных в программном обеспечении FPLO (Oprahle et al., 2000) с разновидностью приближения Perdew-Burke-Ernzerhof для обменно-корреляционного потенциала (Perdew et al., 1996). Процедура отображения из полных энергий коллинеарных спиновых конфигураций (Xiang et al., 2011) использовалась для вычисления параметров J_{ij} спинового гамильтониана:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (5)$$

где суммирование ведется по связям решетки $\langle ij \rangle$, а $S = 1/2$ для отдельных ионов Cu^{2+} .

Эффекты корреляции в $\text{Cu } 3d$ -оболочке обрабатывались на уровне среднего поля с использованием процедуры DFT+ U с типичными значениями кулоновского отталкивания на месте $U_{\text{Cu}} = 9.5$ эВ и $U_{\text{V}} = 5$ эВ, связи Хунда $J_{\text{Cu}} = J_{\text{V}} = 1$ эВ и поправками на двойной счет в атомном пределе (Nath et al., 2013; 2015; Badrtdinov et al., 2019; Mukharjee et al., 2020; Nekrasova et al., 2020). Кроме того, возможный спиновый кантинг был проанализирован с помощью неколлинеарных расчетов, выполненных в программном обеспечении VASP (Kresse, Furthmüller, 1996a, 1996b). Конфигурации коллинеарных спинов были ослаблены, чтобы учесть наклон спина.

2.3.4 Квантовое моделирование Монте-Карло

Магнитная восприимчивость и намагниченность для спиновых гамильтонианов, которые были определены выше, рассчитывались с применением алгоритмов loop и dirloop_sse пакета моделирования ALPS (Albuquerque et al., 2007; Todo, Kato, 2001) на

конечных решетках с периодическими граничными условиями вплоть до $L = 48$ или $L = 12 \times 12$ позиций для 1D и 2D геометрий обменных магнитных взаимодействия соответственно.

Глава 3. Кристаллохимические особенности фольбортита

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн

3.1 Уточнение кристаллической структуры фольбортита

Кристаллическая структура фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на протяжении последних 50 лет изучалась в целом ряде работ, как на природных (Leonardsen, Petersen, 1974; Basso et al., 1988), так и синтетических образцах (Lafontaine et al. 1990; Ishikawa et al., 2012; 2015; Hiroi et al., 2019). Первая информация о симметрии и параметрах элементарной ячейки фольбортита была получена по порошковым данным (Leonardsen, Petersen, 1974).

Элементарная ячейка фольбортита была описана в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2$, Cm или $C2/m$) с параметрами: $a = 10.604(2)$, $b = 5.879(1)$, $c = 7.202(2)$ Å, $\beta = 94.81(2)^\circ$, $V = 447.42$ Å³, $Z = 2$. В 1974 г. Кашаев и Васильев сообщили о пространственных группах $C2/c$ или Cc (Кашаев, Васильев, 1974). Только 14 лет спустя, в работе итальянской группы исследователей (Basso et al., 1988) было сообщено о решении кристаллической структуры фольбортита на природном образце в пространственной группе $C2/m$. Позднее, по данным рентгеновской и нейтронной дифракции на поликристаллических синтетических аналогах фольбортита, была представлена аналогичная структурная модель в пространственной группе $C2/m$ (Lafontaine et al. 1990). В более поздней работе Кашаев и соавторы (2008) представили другую структурную модель в пространственной группе Ia с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.646(2)$, $b = 5.867(1)$, $c = 14.432(2)$ Å, $\beta = 95.19(1)^\circ$, $V = 897.7(5)$ Å³, $Z = 4$. Отметим, что происхождение образца (минерал или синтетическое соединение) в последней работе не указывается.

За последнее десятилетие был выполнен целый ряд структурных исследований фольбортита на синтетических образцах (Ishikawa et al., 2012; Bayat et al., 2018). С использованием синхротронного излучения были изучены низкотемпературные структурные модификации фольбортита в пространственных группах $I2/a$ ($T = 200$ К) и $P2_1/a$ ($T = 50$ К), с параметрами элементарных ячеек: $a = 10.6237(3)$ Å, $b = 5.8468(1)$ Å, $c = 14.3892(7)$ Å, $\beta = 95.3569(1)^\circ$, $V = 889.88(6)$ Å³, $Z = 4$ и $a = 10.6489(1)$, $b = 5.8415(1)$, $c = 14.4100(1)$, $\beta = 95.586(1)^\circ$, $V = 892.13(6)$ Å³, $Z = 4$, соответственно (Ishikawa et al., 2015; Hiroi et al., 2019). Структура синтетического фольбортита, кристаллизующегося в пространственной группе $P2_1/a$, содержит два типа слоев на элементарную ячейку, в отличие от структуры $I2/a$, где исследователями при описании выделен один тип слоя (Hiroi et al., 2019). В ряде работ была рассмотрена взаимосвязь между структурными модификациями фольбортита (Yoshida et al., 2012a; Ishikawa et al., 2015; Hiroi et al., 2019). Предполагается, что переход от $C2/m$ к $I2/a$

модификациям связан с переходом типа порядок – беспорядок с участием молекул воды между слоями. Авторами работы отмечалось, что упорядочение и упаковка молекул воды могут быть различными, что может являться причиной кристаллизации в двух пространственных группах: $C2/m$ и $C2/c$. В приложении 3.1 приведена сводная информация по кристаллографическим данным, полученным на природных и синтетических образцах.

Автором данной работы была уточнена кристаллическая структура фольбортита $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ с месторождения Тюя-Муюн (Ферганская долина, Ошская область, Киргизия). Монокристалл фольбортита пластинчатого облика ($70 \times 70 \times 20 \mu m$), отобранный для рентгеноструктурного анализа, был закреплен при помощи эпоксидной смолы на тонком стеклянном волокне и изучен на рентгеновском дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO» с микрофокусной рентгеновской трубкой Mo-I μ S ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), работающей при 50 кВ и 0.6 мА. Было собрано более полусферы трехмерных рентгеновских данных при сканировании по ω с шагом 0.50° и 80-секундной экспозицией. Собранные данные были проинтегрированы и скорректированы на поглощение с использованием модели мультисканирования в программном комплексе Bruker APEX.

Кристаллическая структура была уточнена в пространственной группе $C2/m$, $a = 10.617(3)$, $b = 5.8842(15)$, $c = 7.2042(18) \text{ \AA}$, $\beta = 94.559(5)^\circ$, $V = 448.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.054$ для 473 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с помощью программы SHELXL (Sheldrick, 2015). Атом водорода H1 в группе OH $^-$ был установлен в идеализированную позицию. Атомы водорода H2 и H3 в молекуле воды были найдены из разностных синтезов электронной плотности. Расстояния O $_w$ -H2 и O $_w$ -H3 на финальных стадиях уточнения структуры были зафиксированы при помощи инструкции DFIX на значениях $0.9(1) \text{ \AA}$. За исключением водородов, все атомы были уточнены анизотропно. Координаты атомов, параметры их смещений и суммы валентных усилий приведены в приложении 3.4. Суммы валентных усилий рассчитаны с использованием параметров из работы Gagné, Hawthorne (2015).

Кристаллическая структура фольбортита содержит две симметрично-независимые позиции меди Cu1 и Cu2 (рис. 22). Данные атомы меди располагаются в центрах октаэдров, искаженных вследствие эффекта Яна-Теллера (Берсукер, 1987; Halcrow, 2013; Цирельсон, 2014). Координационным полиэдром Cu1 является [2+4]-искаженный октаэдр (Burns, Hawthorne, 1996). Позиция Cu1 координируется в экваториальной плоскости четырьмя атомами кислорода O2 с длиной связи $2.172(6) \text{ \AA}$, и в апикальной двумя гидроксильными группами OH $^-$ с длиной связи $1.938(6) \text{ \AA}$. Позиция Cu2 располагается также в центре [2+4]-искаженного октаэдра. Атомы меди в этой позиции окружены двумя гидроксильными группами OH $^-$ с длиной связи $1.921(4) \text{ \AA}$, двумя атомами кислорода O1 с длиной связи $2.040(5) \text{ \AA}$ и двумя атомами O2 на расстоянии $2.394(6) \text{ \AA}$ (Гинга и др., 2021).

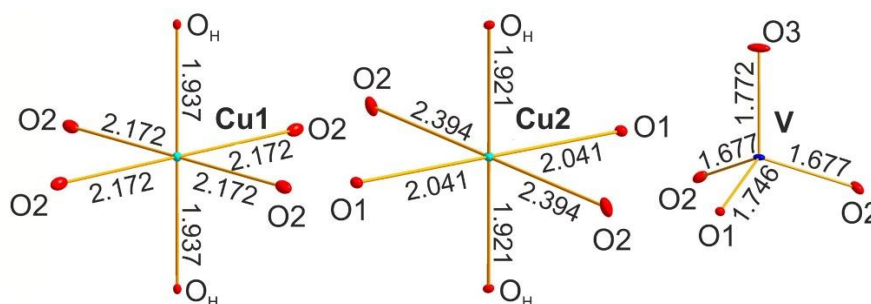


Рисунок 22. Координационное окружение катионов в кристаллической структуре фольбортита из месторождения Тюя-Муюн (Гинга и др., 2021).

В структуре также присутствует позиция V1, которая координируется четырьмя атомами кислорода с образованием тетраэдров $(VO_4)^{3-}$. Длины и углы связей V-O находятся в характерном диапазоне, обычно наблюдаемом в ванадатных структурах (Shannon, Calvo, 1973a). Группировки $(VO_4)^{3-}$ объединяются через общую кислородную вершину O3 с образованием диортованадатного комплекса $(V_2O_7)^{4-}$, вытянутого вдоль оси *c* и соединяющего слои из Cu-октаэдров. Длины связей Cu-O, V-O, O-H, а также характеристика водородных связей в кристаллической структуре фольбортита, представлены в таблице 9. Система водородных связей схожа с описанной ранее в работе Basso R. et al. (1988).

Таблица 9. Межатомные расстояния и характеристика водородных связей (Å) в кристаллической структуре фольбортита с месторождения Тюя-Муюн (Гинга и др., 2021).

Cu1-O _H	1.938(6)×2	V1-O2	1.678(6)×2			
Cu1-O2	2.172(6)×4	V1-O1	1.746(7)			
		V1-O3	1.7717(15)			
Cu2-O _H	1.921(4)×2					
Cu2-O1	2.040(5)×2					
Cu2-O2	2.394(6)×2					
Водородные связи (<i>D</i> = донор, <i>A</i> = акцептор)						
<i>D</i> -H	<i>d</i> (<i>D</i> -H)	<i>d</i> (H... <i>A</i>)	< <i>DHA</i>	<i>d</i> (<i>D</i> ... <i>A</i>)	<i>A</i>	< <i>HDH</i>
O _H – H1	0.9800(2)	1.6839(4)	103.076(6)	2.6459(1)	O _w	
O _w – H2	0.8995(2)	2.3037(4)	135.731(11)	3.0139(5)	O2	131.157(17)
O _w – H3	0.8995(2)	2.5881(7)	158.607(14)	3.4413(10)	O3	131.157(17)

Фольбортит с месторождения Тюя-Муюн кристаллизуется в пространственной группе *C2/m* (Гинга и др., 2021). Особенности кристаллической структуры находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными данными в работе Basso et al. (1988). Структура состоит из шпинелеподобных слоев с внедренными между ними диортованадатными группами $(V_2O_7)^{4-}$. В полостях каркаса располагаются молекулы воды (рис. 23).

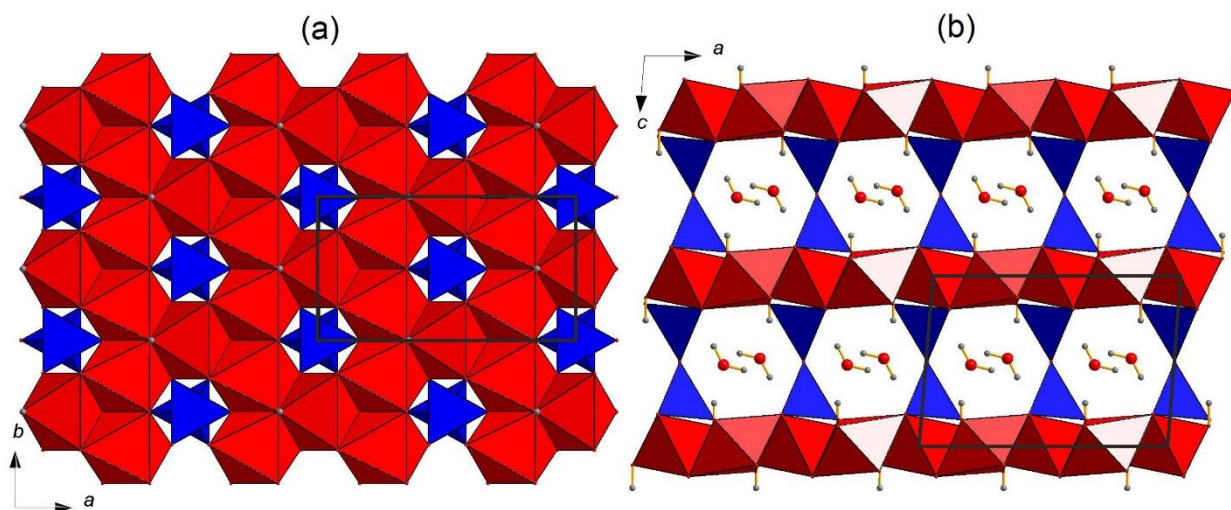


Рисунок 23. Кристаллическая структура фольбортита из Тюя-Муюн вдоль оси c (a) и вдоль оси b (b) (Гинга и др., 2021) (красные – октаэдры CuO_6 , синие – тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$). В межслоевом пространстве располагаются молекулы воды.

3.2 Количественный химический анализ состава фольбортита

Три кристалла фольбортита из месторождения Тюя-Муюн, плоскостные размеры сростков которых составляли 75×20 , 56×12 и 60×13 μm , были помещены в эпоксидную смолу и отполированы с использованием масляной суспензии. Минерал изучали и анализировали с помощью энергодисперсионной и волновой спектроскопии. Определение химического состава было выполнено для отдельных зерен фольбортита с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N. Использовались как сфокусированный, так и расфокусированный пучок (размер пучка от 1 до 3 μm). Для ЭДС-анализа использовались следующие стандарты: Cu (Cu), V (V), Zn (Zn), Ni (Ni).

По результатам сканирующей электронной микроскопии были получены 10 спектров суммарно по разным участкам зерен фольбортита. Кристаллы фольбортита характеризуются высокими содержаниями Cu, V и O; в качестве элементов с низким содержанием определены Ni и Zn, что наблюдалось во всех полученных спектрах. По результатам количественного химического анализа (табл. 10) формулу исследуемого фольбортита, рассчитанную по 5 катионам на формульную единицу, можно записать следующим образом: $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{\Sigma 3.0} \text{V}_{1.99} \text{O}_7 (\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Гинга и др., 2021).

Таблица 10. Химический состав фольбортита из месторождения Тюя-Муюн (мас.%).

Компонент	Мас. %	Диапазон
CuO	46.15	43.14-48.15
ZnO	3.23	1.54-3.38
NiO	0.92	0.65-1.05
V_2O_5	38.22	36.01-38.53
$\text{H}_2\text{O}_{\text{расч}}$	11.46	
Сумма	99.98	

Количество ОН-групп рассчитано по балансу зарядов, а содержание H_2O в фольбортите было принято равным двум молекулам на формулу, в соответствии со структурными данными. Отличительной особенностью фольбортита из месторождения Тюя-Муюн является изоморфное вхождение в позицию меди Zn и Ni (Гинга и др., 2021).

3.3 Инфракрасная спектроскопия фольбортита

Для получения инфракрасного спектра поглощения образец фольбортита предварительно был смешан с высушенным гранулированным KBr , спрессован в таблетку и проанализирован с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70 FTIR в диапазоне волновых чисел $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 4 cm^{-1} и 32 проходами. В качестве эталона был использован ИК-спектр аналогичной пробы чистого KBr .

Полученный ИК-спектр фольбортита (рис. 24) был проанализирован в сравнении с литературными данными из работы Р. Фроста и соавторов (Frost et al., 2011) (рис. 24b; образец Средний Урал, Пермская область, Россия), и с данными из работы Н.В. Чуканова (Chukanov, 2014) (рис 24c; месторождение Учкудук, Кызылкум, Узбекистан). Интерпретация ИК-спектра исследованного образца фольбортита была выполнена согласно литературным данным по работе Р. Фроста (Frost et al., 2011). Полосы поглощения в ИК-спектре фольбортита (cm^{-1} ; s – strong band, w – weak band, sh – shoulder) и соответствующие им значения приведены в приложении 3.6.

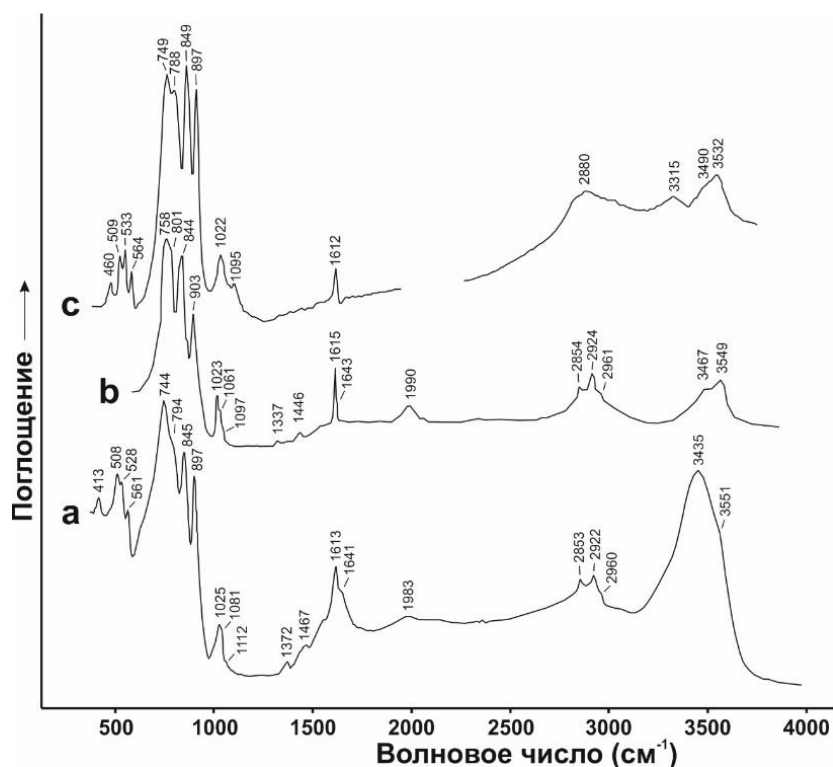


Рисунок 24. ИК-спектры исследуемого фольбортита из месторождения Тюя-Муюн, Киргизия (a), фольбортита Среднего Урала Пермской области, Россия (b) (Frost et al., 2011) и фольбортита из месторождения Учкудук, Кызылкум, Узбекистан (c) (Chukanov, 2014).

3.4 Тепловое расширение фольбортита

Термическое поведение фольбортита было изучено в ряде работ (Kalal et al., 2014; Wang et al., 2018), однако, характер теплового расширения структуры оставался неизвестным. Тогда как для такого уникального функционального материала с магнитными свойствами (Hiroi et al., 2001; Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; 2012b; 2017; Ishikawa et al., 2012; 2015; Janson et al., 2016; Inosov, 2018; Ikeda et al., 2019; Hiroi et al., 2019), важно понимать характер теплового расширения при температурном воздействии.

Для фольбортита из месторождения Тюя-Муюн был выполнен термический анализ и порошковые терморентгенографические исследования. Для интервала температур от 30 °С до 780 °С определены главные значения тензора термического расширения и его ориентировка относительно кристаллографических осей фольбортита. Терморентгенографическое исследование фольбортита осуществлялось с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$), оснащенного высокотемпературной приставкой «SHT-1500». Образец фольбортита предварительно растирался в ступке и осаждался из гексановой суспензии на медную подложку. Терморентгенографическое исследование проводилось на воздухе в интервале температур от 30 °С до 780 °С. В интервале 30 – 400 °С шаг по температуре составлял 10 °С, скорость нагрева 2 °С/мин. В интервале 400 – 780 °С был выбран шаг по температуре - 20 °С, а скорость нагрева между температурными точками составила 5 °С/мин. Рефлексы регистрировались в диапазоне углов 2θ 10 – 75°. Параметры элементарной ячейки уточнялись для порошковых рентгенограмм при каждой температуре методом Ритвельда (Rietveld et al., 1967) с использованием программного обеспечения Rietveld-to-Tensor (РТТ) (Бубнова и др., 2018). Также с применением РТТ были рассчитаны коэффициенты тензора теплового расширения, вычислена ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей и построены главные сечения поверхности тензора.

При исследовании фольбортита методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 30 °С до 780 °С дифракционная картина динамично меняется (рис. 25). Было выделено несколько температурных интервалов (I-VI), отвечающих различного рода фазовым преобразованиям. Во всем диапазоне температур неизменно прослеживаются пики Pt (материал подложки) (Schroeder et al., 1972). Фольбортит устойчив до 220 °С, далее начинается трансформация, связанная с процессами дегидратации и дегидроксиляции с последующим образованием различных ванадатов меди.

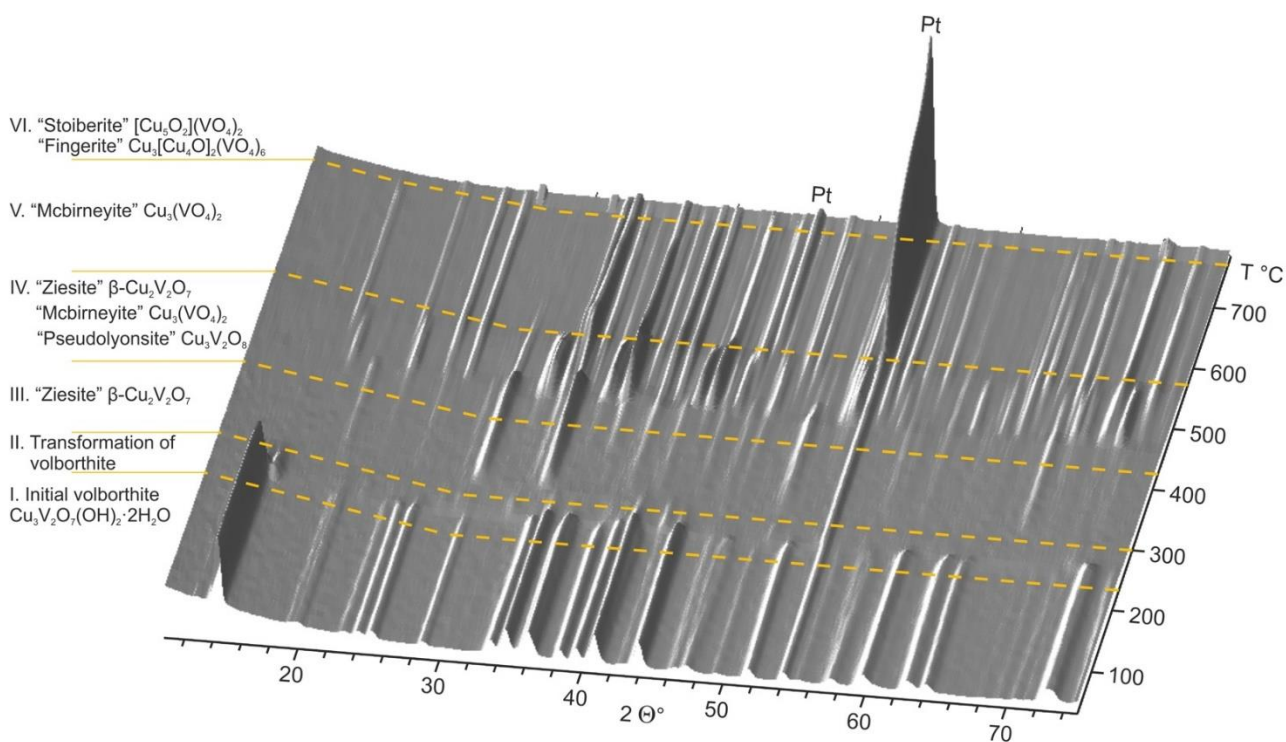


Рисунок 25. Трехмерное изображение изменения дифракционной картины фольбортита и продуктов его разложения в зависимости от температуры в интервале 30–780 °С. Все изменения могут быть подразделены на 6 этапов: I – изначальный фольбортит; II – стадия трансформации первичного фольбортита, связанная с дегидратацией и дегидроксилизацией; III – образование аналога цизита $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio-Lavaud, Frit, 1973); IV – сосуществование аналогов цизита $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a) и псевдолионсита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011); V – стадия, характеризующаяся присутствием только одного соединения – аналога макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a); VI – образование и сосуществование аналогов стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c) и фингерита $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), для двух последних представлены структурные формулы с выделением оксоцентрированных комплексов.

Так, в первом интервале (I) температур 30 – 220 °С на дифракционной картине наблюдаются только пики фольбортита. Далее в интервале (II) 230 – 300 °С наблюдаются процесс трансформации фольбортита, вызванный дегидратацией и дегидроксилизацией. Данный интервал характеризуется уменьшением интенсивности пиков фольбортита и дальнейшим появлением нескольких пиков неидентифицируемой фазы. В интервале (III) температур 310 – 420 °С на дифракционной картине наблюдаются пики цизита $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), тогда как пики других фаз на этом температурном интервале отсутствуют. С температуры 440 °С и до 560 °С (стадия IV) на дифракционной картине появляются, увеличиваясь в интенсивности, пики синтетической фазы псевдолионсита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011) и пики макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), при этом пики цизита $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ вырождаются с уменьшением интенсивности. С температуры 570 °С до 760 °С (стадия V) на дифракционной картине отмечаются только пики макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), интенсивность их уменьшается с ростом

температуры. Приближаясь к температуре плавления, дифракционная картина меняется: при температуре 760 °С отмечаются более слабые по интенсивности пики макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ и появляются интенсивные пики стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973с) и фингерита $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985). В конце терморентгенографического эксперимента при 780 °С (стадия VI) на дифракционной картине наблюдаются только пики стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ и фингерита $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Гинга и др., 2021).

Для температур 30 – 220 °С были уточнены параметры элементарной ячейки фольбортита. Параметры элементарной ячейки a , b , c и объем V с повышением температуры изменяются монотонно (рис. 26). Так, параметр a слабо уменьшается, параметр b с ростом температуры резко увеличивается, наименее слабо меняется параметр c , незначительно увеличиваясь. Объем элементарной ячейки фольбортита линейно увеличивается с ростом температуры. Угол моноклинности β с повышением температуры до 180 °С плавно уменьшается, стремясь к величине в 90°. При дальнейшем нагревании до 220 °С, которая близка к распаду фольбортита, угол моноклинности β возрастает (рис. 27). Температура около 180 °С согласуется с началом потери массы на кривой термогравиметрии (рис. 28), где, очевидно, начинается процесс дегидратации. Угловые параметры решетки более чувствительны к температуре, чем линейные параметры (Бубнова, Филатов, 2008). Изменение характера температурной зависимости углового параметра β в структуре фольбортита схоже с описанной ранее при дегидратации лардереллита $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Андерсон и др., 2005). Соответственно термическую зависимость углового параметра β аппроксимировали двумя линейными зависимостями для температурных интервалов 30–180 °С и 190–220 °С с использованием сингулярной точки излома, температура которой была определена как 182 °С в программе RTT (Бубнова и др., 2018). Параметры элементарной ячейки фольбортита аппроксимировали с повышением температуры (T) согласно уравнениям:

$$\begin{aligned} a(T) &= 10.6070(8) - 0.0445(5) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ b(T) &= 5.8701(4) + 0.1694(3) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ c(T) &= 7.2194(9) + 0.0087(6) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ \beta(T)_{30-180\text{ }^\circ\text{C}} &= 95.01(1) - 2.53(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ \beta(T)_{180-220\text{ }^\circ\text{C}} &= 93.65(2) + 4.9(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ V(T) &= 447.8320(1) + 12.858(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \end{aligned} \quad (6)$$

На рис. 5 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки фольбортита в интервале 30 – 220 °С.

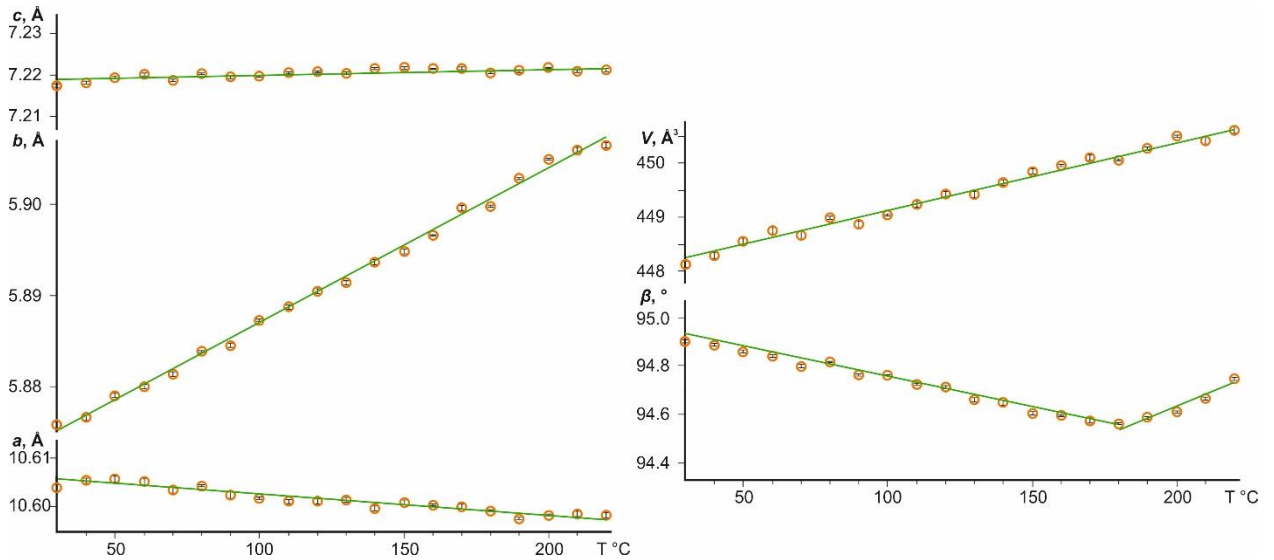


Рисунок 26. Параметры элементарной ячейки фольбортита в зависимости от температуры в интервале 30 – 220 °С (Гинга и др., 2021).

С использованием коэффициентов уравнений температурной зависимости параметров решетки вычислены главные значения тензора термического расширения, коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей (приложение 3.7) в интервале температур 30–220 °С. Главные сечения и фигура коэффициентов термического расширения в сопоставлении с проекцией кристаллической структуры фольбортита представлены на рисунке 27.

В интервале температур 30–180 °С фольбортит максимально расширяется вдоль оси b , это направление совпадает в моноклинных кристаллах с осью тензора α_{22} . В плоскости моноклинности ac вследствие нефиксированного симметрией угла β структура расширяется наиболее резко анизотропно вплоть до отрицательного термического расширения. В данном интервале температур в плоскости моноклинности ac наблюдается расширение в направлении биссектрисы тупого угла β (ось α_{33}), и максимальное сжатие в перпендикулярном направлении (ось α_{11}). При этом расширение и сжатие достигают практически равных величин: минимальное отрицательное расширение α_{11} равно $-22 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, максимальное α_{33} равно $22.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Область отрицательного расширения значительна (рис. 27), сжатие вдоль оси a много меньше α_{11} ($\alpha_a = -4.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 1.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), при этом резко изменяется угол моноклинности β $\alpha_\beta = -27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Резкая анизотропия термического расширения является следствием изменения угловых параметров, не фиксированных симметрией – сдвигов согласно С.К. Филатову (Филатов, 1990; Filatov, 2008). Это хорошо видно на рисунке 27: уменьшение тупого угла β вызывает расширение в направлении короткой диагонали параллелограмма ac и сжатие вдоль длинной – отрицательное расширение. Угол β стремится к 90°, что обусловлено согласно концепции С.К. Филатова (Филатов, 2011) повышением симметрии с повышением температуры, в данном случае структура стремится перейти в

ромбическую. В результате сдвигов, по-видимому, смещаются октаэдрические слои CuO_6 , изменяя форму каналов, заполненных молекулами воды.

Вблизи температуры разложения фольбортита в интервале от $180\text{ }^\circ\text{C}$ до $220\text{ }^\circ\text{C}$, характер термического расширения фольбортита резко меняется – появляется точка излома на температурной зависимости угла моноклинности β . Для интервала $180\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ минимальные и максимальные главные значения тензора термического расширения (α_{33} и α_{11}) отмечаются вдоль биссектрисы тупого угла моноклинности β и перпендикулярного ей направления соответственно. В данном температурном интервале в плоскости моноклинности ac наблюдается сжатие вдоль биссектрисы тупого угла β (ось α_{33}) и расширение в перпендикулярном направлении (ось α_{11}). Угол β , который уменьшался до $180\text{ }^\circ\text{C}$, начинает увеличиваться ($\alpha_\beta = 52 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). В результате наблюдается «обратный» сдвиг: поскольку β увеличивается, в плоскости моноклинности структура расширяется вдоль длинной диагонали и сжимается вдоль короткой (приложение 3.7). Вследствие выхода первых порций молекул воды схлопываются каналы – начинается дегидратация, сопровождающаяся потерями массы.

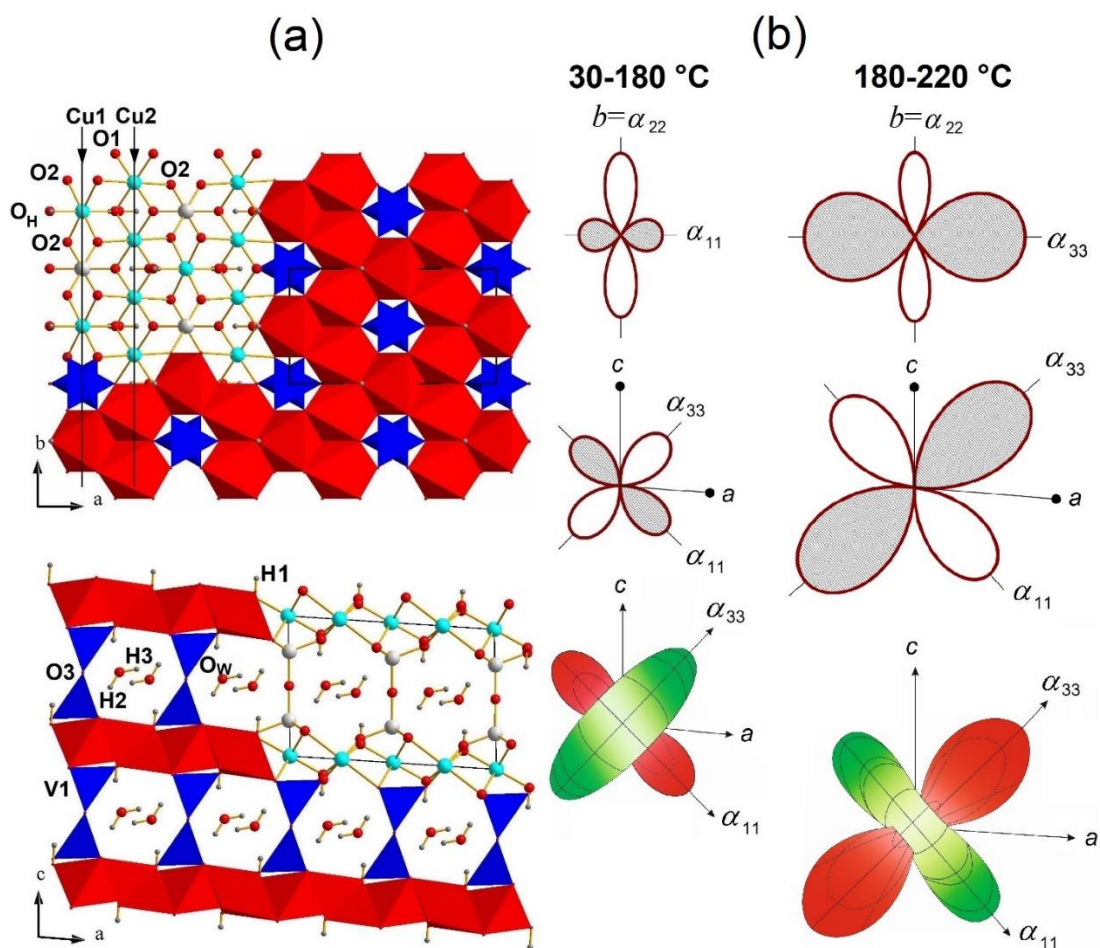


Рисунок 27. Проекция кристаллической структуры фольбортита вдоль оси c и оси b (a), главные сечения и фигура коэффициентов термического расширения в температурных диапазонах $30\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ и $180\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ в сопоставлении с проекциями кристаллической структуры (b) (Гинга и др., 2021).

3.5 Комплексный термический анализ (ТГ +ДСК) фольбортита

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) для фольбортита были выполнены с использованием прибора синхронного термического анализа DSC/TG NETZSCH STA 429 CD при нагревании в открытом алундовом тигле в интервале температур от 40 до 815 °С и охлаждении от 815 до 320 °С со скоростями нагрева и охлаждения 10 °С /мин, в потоке воздуха 50 мл/мин.

На рисунке 28 показаны результаты ТГА и ДСК исследований фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При ТГА исследовании на ТГ-кривой были отмечены потери массы образца 4.26 % и 6.33 %, которым отвечают три эндотермических пика на кривой ДСК (Гинга и др., 2021). Для первого этапа (I), который начинается при 152 °С до 245 °С потеря массы соответствует потере одной молекулы H_2O . Второй (II) и третий (III) этапы при 282.5 °С и 303 °С соответственно, на ТГ-кривой были объединены одной потерей массы, отвечающей поэтапному выходу двух молекул воды H_2O из структуры. Упрощенные реакции, соответствующие эндотермическим эффектам при потерях молекул воды, показаны на рисунке 28.

На кривой ДСК отмечается экзотермический эффект при температуре 460 °С, который хорошо согласуется с данными терморентгенографического исследования фольбортита. При данной температуре на рентгенограмме помимо пиков аналога цизита $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ появляются пики ванадатов меди: псевдолионсита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$. Также на ДСК кривой отмечается эндотермический эффект на 787 °С, при котором происходит инконгруэнтное плавление смеси ванадатов. Образец после остывания имеет признаки частичного плавления и содержит небольшие количества кристаллической составляющей в виде блоссита $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Calvo, Faggiani, 1975). Наблюдаемые в нашем исследовании эндотермические эффекты при 245 °С и 303 °С хорошо согласуются с литературными данными ТГ и ДСК исследований синтетического аналога фольбортита (Wang et al., 2018). В работе сообщается об эндотермических пиках при 259 и 304 °С, которые сопровождаются потерей массы около 12 %, а также отмечается экзотермический эффект при 396 °С (Wang et al., 2018). В другой работе, посвященной также синтетическому аналогу фольбортита (Kalal et al., 2014), приводится информация об эндотермическом пике при 238.19 °С, для которого потеря массы составила 12.02%.

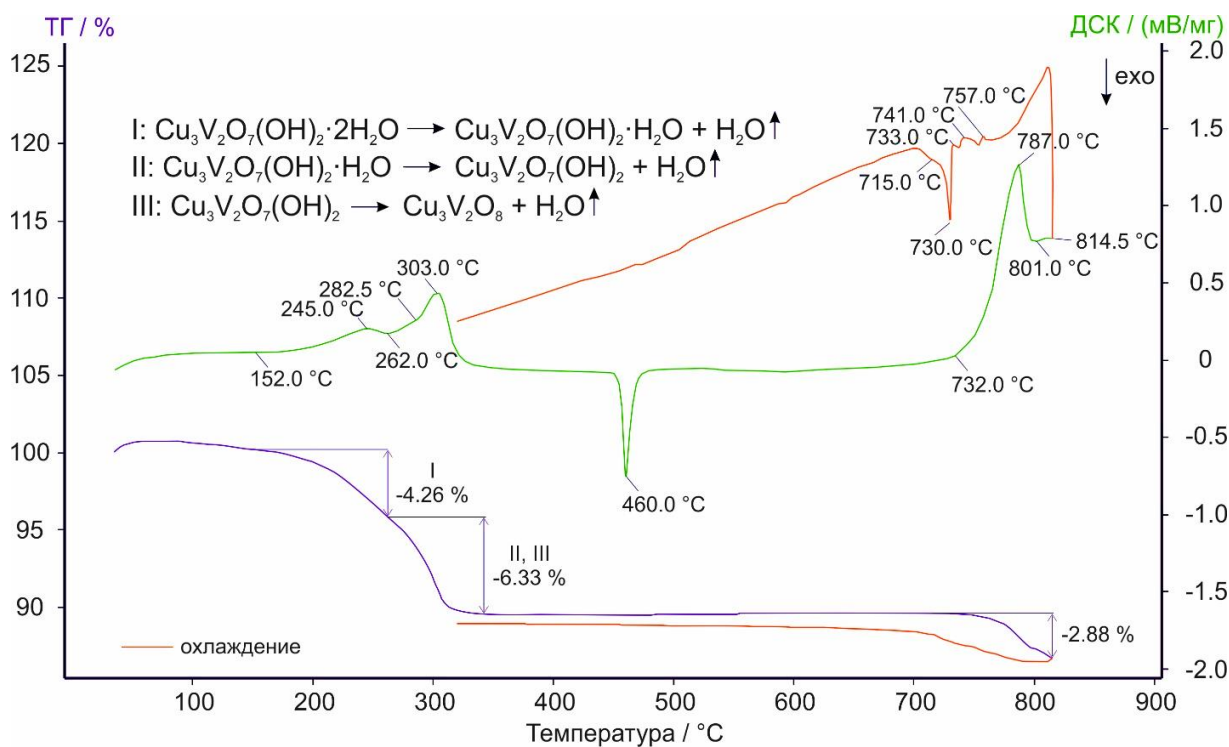


Рисунок 28. Результаты ДСК и ТГ исследований фольбортита (зеленая кривая – кривая ДСК, синяя – кривая ТГ, красные кривые ТГ и ДСК при обратном охлаждении) (Гинга и др., 2021).

3.6 Выводы

Пространственной группой для фольбортита с месторождения Тюя-Муюн является группа $C2/m$, это не исключает факта существования различных полиморфных модификаций, характерных для разных обстановок минералообразования. Отличительной особенностью фольбортита, обнаруженного в Тюя-Муюнском руднике, является изоморфное вхождение в позицию меди Zn и Ni (Гинга и др., 2021).

По результатам терморентгенографического исследования фольбортита и продуктов его разложения в интервале температур от 30 °C до 780 °C установлено, что фольбортит стабилен в интервале температур 30 – 180 °C и расширяется в данном температурном диапазоне резко анизотропно. Для температурного интервала 30-180 °C в плоскости моноклинности ac вдоль биссектрисы тупого угла β наблюдается расширение (ось α_{33}), а в перпендикулярном направлении, расположенном вдоль биссектрисы острого угла, отмечается сжатие (ось α_{11}). Отрицательное тепловое расширение может быть обусловлено сдвиговыми деформациями слоев друг относительно друга и уменьшением угла β со стремлением к 90°. Выше температуры 182 °C на термическое расширение фольбортита накладывается другой процесс – процесс дегидратации, и при выходе из кристаллической структуры первых порций воды, характер термического расширения фольбортита меняется таким образом, что в плоскости моноклинности ac вдоль биссектрисы тупого угла β наблюдается сжатие (α_{33}), а в

перпендикулярном направлении, вдоль биссектрисы острого угла, наблюдается расширение (α_{11}). Эти деформации могут быть вызваны изменением межслоевого пространства посредством обратного сдвига слоев, связанного с выходом кристаллизационной воды из структуры, и как следствие, «схлопыванием» окта- и тетраэдрического каркаса (Гинга и др., 2021). Потеря начальных порций воды сопровождается уменьшением расширения объема элементарной ячейки фольбортита. Подобное поведение низкосимметричных моноклинных ячеек при повышении температуры является весьма распространенным. Описание примеров подобного термического расширения можно встретить в обзорных работах Р.С. Бубновой и С.К. Филатова (Филатов, 1990; Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov, 2013).

Интересным представляется тот факт, что по результатам высокотемпературного рентгенографического исследования и дифференциально-сканирующей калориметрии после дегидратации образец фольбортита поэтапно переходит в целый ряд фаз известных минералов-ванадатов меди: стойберит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), цизит $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), псевдолионсит $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011), макбирнеит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), фингерит $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), блоссит $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Calvo, Faggiani, 1975).

По данным наших полевых наблюдений на фумаролах шлаковых конусов БТТИ вулкана Толбачик (п-ов Камчатка), фольбортит является достаточно распространенным минералом в гипергенных и низкотемпературных зонах фумарол. Можно предположить, что образование фольбортита происходит путем гидратации перечисленных выше ванадатов меди, которые являются распространенными эксгаляционными минералами в высокотемпературных фумаролах шлаковых конусов (Вергасова, Филатов, 1993; Пеков и др., 2020).

Глава 4. Кристаллохимия и свойства новых оксованадат-хлоридов и ванадил-арсената меди

4.1 Результаты эксплоративного синтеза новых соединений в тройной системе CuO-V₂O₅-CuCl₂

Одной из ключевых задач данной работы было поставлено получение синтетических аналогов эксгалационных минералов и новых соединений в тройных системах CuO-V₂O₅-CuCl₂ и CuO-VO₂-As₂O₅. Основным механизмом для создания синтетических соединений был выбран газовый транспорт в замкнутой системе при высоких температурах. Причиной выбора высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций послужило стремление создать максимально близкие термодинамические условия к фумарольному минералогенезису (Вергасова, Филатов, 1993; 2012).

За основу расчета соотношений реагентов, представленных оксидом меди CuO, оксидом пентавалентного ванадия V₂O₅ и хлорида меди CuCl₂, изначально была взята формула эксгалационного аверьевита Cu₅O₂(VO₄)₂·n(Cu,Cs,Rb,K)Cl_x (Вергасова и др., 1998; Кривовичев и др., 2015), затем были поставлены серии синтезов на стехиометрии ярошевскита Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ (Pekov et al., 2012a; 2013d), копарсита Cu₄O₂((As,V)O₄)Cl (Starova et al., 1998; Vergasova et al., 1999), алеутита Cu₅O₂(AsO₄)(VO₄)·(Cu,K,Pb,Rb,Cs)Cl (Siidra et al., 2018b; 2019b) и докучаевита Cu₈O₂(VO₄)₃Cl₃ (Siidra et al., 2018c; 2019c).

В результате практической части данной работы для системы CuO-V₂O₅-CuCl₂ суммарно было выполнено 130 синтезов в кварцевых трубках. Основным достижением проделанной работы в данной системе является получение синтетических аналогов аверьевита без дополнительных катионов щелочных металлов Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) (Kornyakov et al., 2021), ярошевскита Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ (Siidra et al., 2020), синтетического аналога алеутита Cu₅O₂(VO₄)₂·(KCl)_{0,5}, синтетического ванадиевого аналога копарсита α-Cu₄O₂(VO₄)Cl, новой моноклинной полиморфной модификации копарсита β-Cu₄O₂(VO₄)Cl. Кристаллографические параметры новых соединений представлены в таблице 11. Подробные описания синтезов и фотографии кристаллов приведены в приложениях 4.2.1-4.6.1 и 4.2.2-4.6.2.

Попутно в процессе эксплоративного синтеза было получено (с большой степенью повторяемости) 17 известных синтетических фаз, в большинстве случаев, являющихся различными известными ванадатами меди и оксидами ванадия (рис. 20): стойберит Cu₅O₂(VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973c), макбирнеит Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987a), псевдолионсита Cu₃V₂O₈ (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011), фингерит Cu₁₁O₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985), блоссит α-Cu₂V₂O₇ (Calvo, Faggiani, 1975), цизит β-Cu₂V₂O₇ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), меланоталлит Cu₂Cl₂O (Scacchi, 1870), тенорит CuO (Semmola,

1842), щербинаит V_2O_5 (Борисенко и др., 1970), V_3O_7 (Waltersson K. et al., 1974), V_6O_{13} (Wilhelmi et al., 1971), $Cu_{6.78}V_6O_{18.78}$ (Rea, Kostiner, 1973), $Cu_xV_{12}O_{29}$ (Kato et al., 1989), $Cu_xV_2O_5$ (Galy et al., 1970), $Cu_{2.33-x}V_4O_{11}$ (Rozier et al., 2003), беллоит $Cu(OH)Cl$ (Iitaka et al., 1961), толбачит $CuCl_2$ (Вергасова, Филатов, 1983).

Таблица 11. Параметры элементарных ячеек новых соединений, полученных в системе $CuO-V_2O_5-CuCl_2$ в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных и твердофазных реакций.

Фаза	1	2	3	4	5
Формула	$\alpha-Cu_4O_2(VO_4)Cl$	$\beta-Cu_4O_2(VO_4)Cl$	$Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$	$Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuCl)$	$Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$
Простр. гр.	<i>Pbcm</i>	<i>P2/n</i>	<i>C2/m</i>	<i>P-3m1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å / α , °	5.458(6)	6.274(2)	18.180(3)	6.406(4)	6.472(4) 105.177(1)
<i>b</i> , Å / β , °	11.183(1)	5.504(2) 90.389(3)	6.1424(10) 91.246(3)	6.406(4)	8.343(6) 96.215(1)
<i>c</i> , Å / γ , °	10.375(1)	9.181(3)	8.2421(14)	8.403(5)	9.206(7) 107.642(1)
<i>V</i> , Å ³	633.32(1)	317.07(1)	920.2(3)	298.6(4)	447.6(5)
<i>R</i> ₁	0.025	0.014	0.024	0.036	0.028

В процессе систематического прохождения точек тройной диаграммы $CuO-V_2O_5-CuCl_2$ выявлено, что образующиеся синтетические аналоги эксгалационных минералов группы оксованадат-хлоридов меди преимущественно располагаются в той области треугольника, где преобладающим компонентом выступает оксид меди CuO .

Далее будут подробно рассмотрены кристаллохимические особенности полученных новых соединений **1-5**, представлены данные сравнения этих соединений, а также проанализированы результаты исследований их химического состава и свойств.

4.2 Синтетический аналог копарсита $\alpha-Cu_4O_2(VO_4)Cl$ и моноклинная полиморфная модификация $\beta-Cu_4O_2(VO_4)Cl$

В процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций при максимальных температурах 600 °C и 650 °C (группы синтезов А и В соответственно) в кварцевых ампулах в зоне кристаллизации были получены кристаллы $\alpha-Cu_4O_2(VO_4)Cl$ (группы синтезов А и В), являющегося чистым ванадиевым синтетическим аналогом копарсита $Cu_4O_2(As_{0.54}V_{0.46}O_4)Cl$ (Starova et al., 1998; Vergasova et al., 1999), а также кристаллы $\beta-Cu_4O_2(VO_4)Cl$ - моноклинной (*P2/n*) полиморфной модификации копарсита (группа синтезов А). Подробное описание экспериментальных синтезов по получению $\alpha-Cu_4O_2(VO_4)Cl$ и $\beta-Cu_4O_2(VO_4)Cl$ (*P2/n*) представлены в приложении 4.2.1. В следующих параграфах будут детально рассмотрены кристаллохимические особенности данных новых соединений.

4.2.1 Кристаллическая структура синтетического копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$

Монокристалл синтетического ванадиевого копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (соединения **1**) был исследован на дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO». Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием MoK α –излучения и сканирования по ω с шагом 0.50° и 50-секундной экспозицией. Кристаллическая структура исследуемого образца синтетической фазы была уточнена в программе SHELXL в пространственной группе *Pbcm*. Кристаллографические данные, параметры уточнения, координаты и анизотропные параметры атомных смещений приведены в приложениях 4.2.3-4.2.5.

Кристаллическая структура соединения **1** содержит три симметрично неэквивалентных позиции Cu1, Cu2, Cu3 (рис. 29). Координационное окружение позиций меди в кристаллической структуре синтетического копарсита отличается широким разнообразием. Так, позиция Cu1 располагается в центре четырехугольного сечения с вершинами O1 и O2. Координационное окружение позиции Cu2 создают две кислородных позиции O1, две позиции O2 и две позиции Cl с отличными друг от друга длинами связей Cu-Cl, 2.596(2) Å и 2.864(2) Å соответственно. Позиция Cu3 находится в центре тетрагональной пирамиды, координационное окружение образуют две позиции O1, две позиции O3 и позиция Cl. В кристаллической структуре чистого ванадиевого синтетического аналога копарсита также присутствует позиция V, которая окружена двумя атомами O2 и двумя атомами O3 с образованием тетраэдрического комплекса $(\text{VO}_4)^{3-}$ (рис. 29).

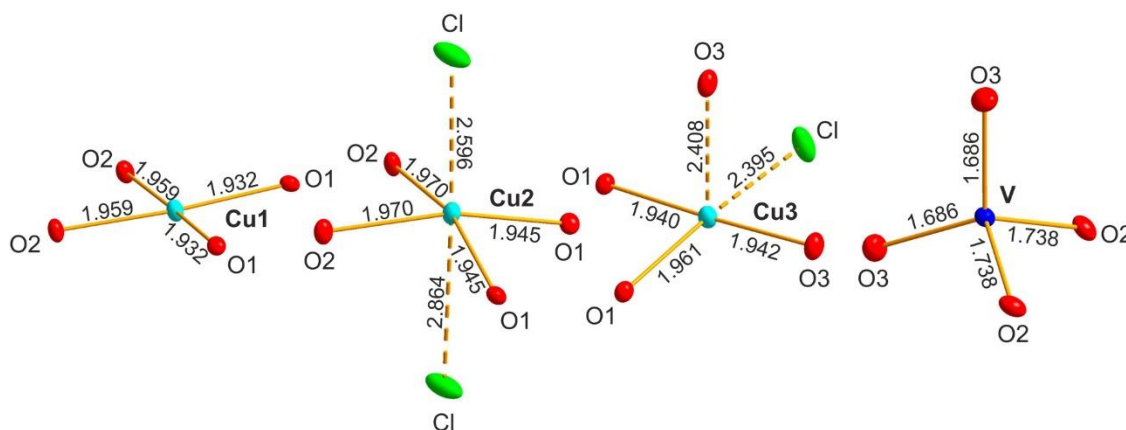


Рисунок 29. Координационное окружение катионов Cu^{2+} и V^{5+} в кристаллической структуре структурного ванадиевого аналога копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Кристаллическая структура ванадиевого аналога копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ содержит оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, в образовании которых участвуют позиции Cu1, Cu2, Cu3, которые координируют кислородный центр O1. Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ объединяются по общим ребрам Cu3-Cu3 с образованием димеров $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$. Димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ соединяются между собой по общим ребрам Cu1-Cu2 с образованием длинных одномерных цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, вытянутых вдоль оси *c* (рис. 30).

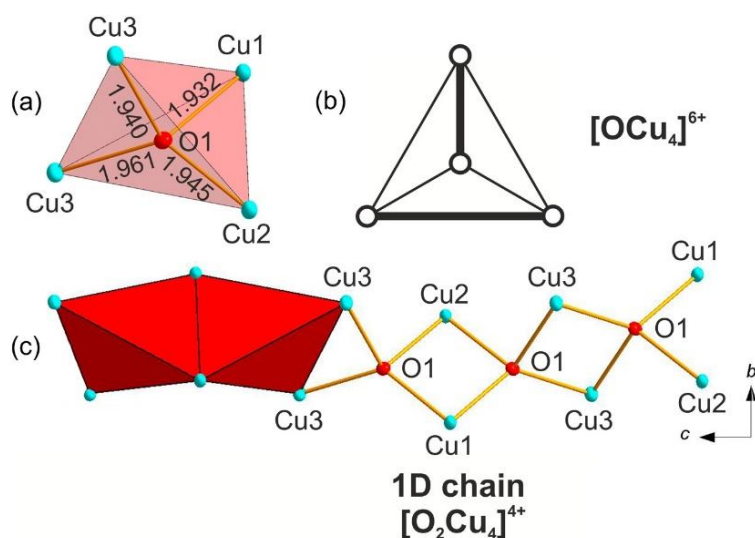


Рисунок 30. Оксоцентрированный тетраэдр $[O1Cu_4]^{6+}$ с указанными расстояниями O-Cu в Å в кристаллической структуре синтетического ванадиевого аналога копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (a). Схематическая диаграмма связности тетраэдров $[O1Cu_4]^{6+}$ через общие ребра (b). Одномерная цепочка $[O_2Cu_4]^{4+}$, образованная объединенными по общим ребрам оксоцентрированными тетраэдрами $[OCu_4]^{6+}$ (c).

Между изолированными одномерными цепочками располагаются тетраэдрические ванадатные комплексы $(\text{VO}_4)^{3-}$, а также атомы хлора (рис. 31). Межатомные расстояния «катион-анион» в кристаллической структуре чистого ванадиевого синтетического структурного аналога копарсита приведены в таблице 12.

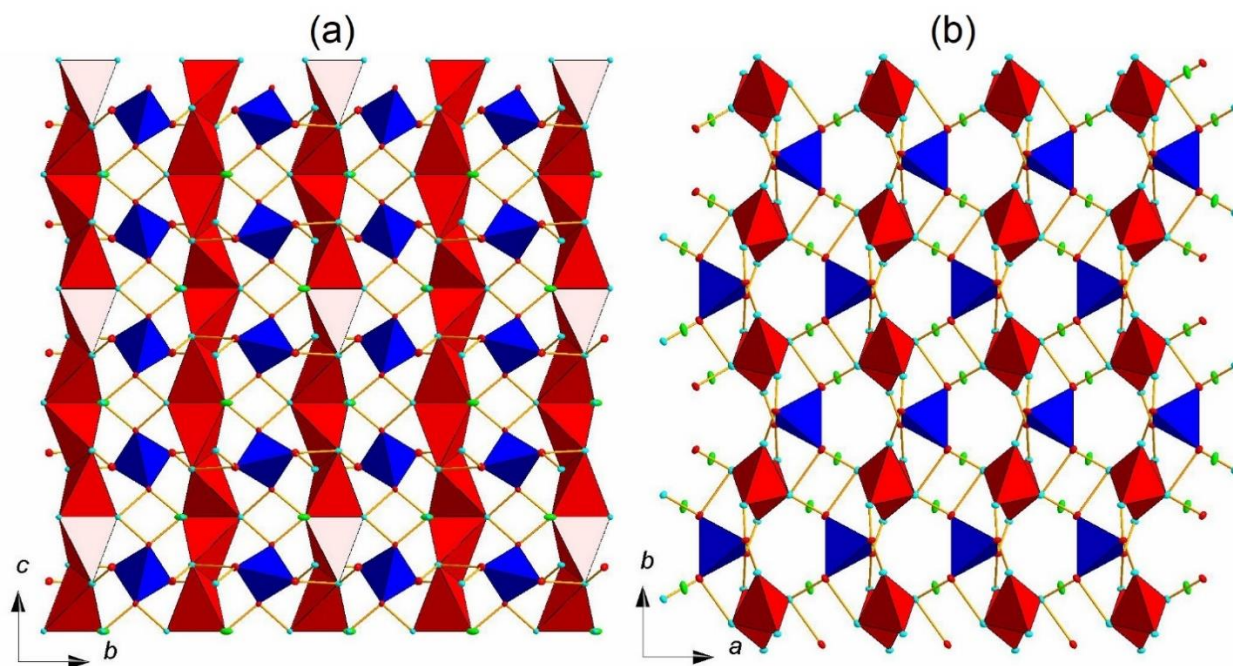


Рисунок 31. Кристаллическая структура синтетического соединения **1** вдоль оси *a* (a) и вдоль оси *c* (b) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$, синие полиэдры – ванадатные тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$).

Таблица 12. Межатомные расстояния в кристаллической структуре соединения **1** (Å).

Cu1-O5	1.932(3)×2	Cu3-O1	1.940(3)
Cu1-O2	1.959(3)×2	Cu3-O3	1.942(3)
		Cu3-O1	1.960(3)
Cu2-O1	1.945(3)×2	Cu3-O3	2.409(3)
Cu2-O2	1.970(3)×2	Cu3-Cl	2.395(9)
Cu2-Cl	2.596(2)		
Cu2-Cl	2.864(2)	V-O3	1.686(3)×2
		V-O2	1.737(3)×2
		O1-Cu1	1.932(1)
		O1-Cu3	1.940(1)
		O1-Cu2	1.945(2)
		O1-Cu3	1.961(1)

4.2.2 Кристаллическая структура β -Cu₄O₂(VO₄)Cl

Монокристалл новой ванадиевой моноклинной полиморфной модификации копарсита β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (соединение **2**) был исследован на дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO». Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием MoK α –излучения и сканирования по ω с шагом 0.50° и 40-секундной экспозицией. Кристаллическая структура исследуемого образца синтетической фазы **2** была уточнена в программе SHELXL в пространственной группе $P2/n$. Кристаллографические данные, параметры уточнения, координаты и анизотропные параметры атомных смещений приведены в приложениях 4.2.6-4.2.8.

В кристаллической структуре соединения **2** содержится три симметрично неэквивалентных позиции Cu1, Cu2, Cu3 (рис. 32). Координационное окружение позиций меди в кристаллической структуре фазы **2** отличается широким разнообразием. Так, позиция Cu1 располагается в центре четырехугольного сечения с вершинами O1 и O2. Координационное окружение позиции Cu2 создают две кислородных позиции O1, две позиции O2 и две позиции Cl с отличными друг от друга длинами связей Cu-Cl, 2.629(7) и 2.875(1) соответственно. Позиция Cu3 находится в центре искаженной тетрагональной пирамиды так, что координационное окружение образуют две позиции O1, две позиции O3 и позиция Cl. В кристаллической структуре соединения **2** также присутствует позиция V, которая окружена двумя атомами O2 и двумя атомами O3 с образованием тетраэдрического комплекса (VO₄)³⁻. Длины связей и углы этого комплекса укладываются в диапазон ожидаемых значений для ванадатных структур (Shannon, Calvo, 1973a).

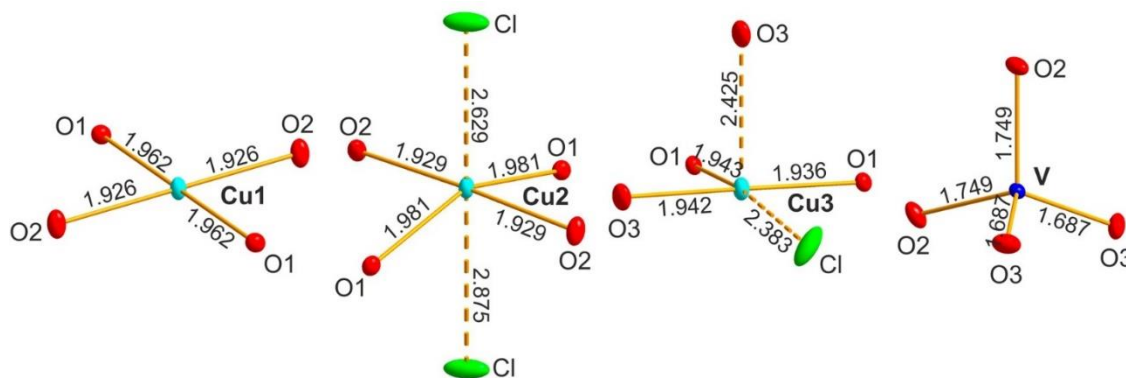


Рисунок 32. Координационное окружение катионов Cu^{2+} и V^{5+} в кристаллической структуре соединения **2**.

Кристаллическая структура нового синтетического полиморфа копарсита $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ ($P2/n$) содержит димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ из оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, которые уже наблюдались выше в кристаллической структуре ванадиевого аналога копарсита. Димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ образуются за счет объединения оксоцентрированных полиэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ через общие ребра Cu3-Cu3 , но между собой димеры соединяются с помощью общих медных вершин Cu1 и Cu2 . Так, оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ в кристаллической структуре фазы **2** группируются в кольцевые шестичленные комплексы похожим образом, как в минерале долерофанит (Effenberger, 1985) (рис. 33). Таким способом формируются двумерные слои $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, которые распространяются в плоскости ac . В таблице 13 приведены межатомные расстояния в кристаллической структуре фазы **2**.

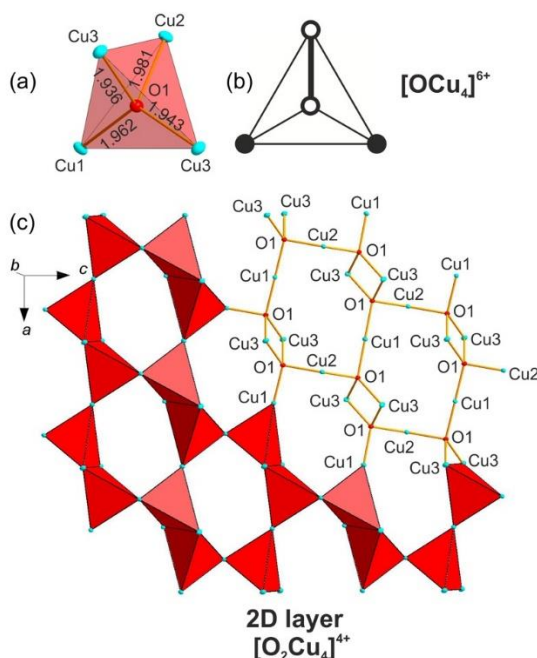


Рисунок 33. Оксоцентрированный тетраэдр $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ с указанными расстояниями O-Cu в Å в кристаллической структуре фазы **2** (a). Схематическая диаграмма связности тетраэдров $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ через общее ребро и вершины (b). Двумерный слой $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, образованный оксоцентрированными тетраэдрами $[\text{OCu}_4]^{6+}$, объединенными по общим ребрам и вершинам (c).

Таблица 13. Межатомные расстояния в кристаллической структуре соединения **2** (Å).

Cu1-O2	1.926(1)×2	Cu3-O1	1.935(1)
Cu1-O1	1.962(1)×2	Cu3-O1	1.942(1)
		Cu3-O3	1.941(1)
Cu2-O2	1.928(1)×2	Cu3-O3	2.425(1)
Cu2-O1	1.981(1)×2	Cu3-Cl	2.383(3)
Cu2-Cl	2.629(7)	V-O3	1.686(1)×2
Cu2-Cl	2.875(1)	V-O2	1.749(1)×2
		O1-Cu3	1.936(2)
		O1-Cu3	1.943(1)
		O1-Cu1	1.962(1)
		O1-Cu2	1.981(1)

Слои $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, образованные димерами $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ из оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, в совокупности с изолированными ванадатными группировками $(\text{VO}_4)^{3-}$ и атомами хлора представляют собой трехмерный каркас нового полиморфа копарсита (рис. 34).

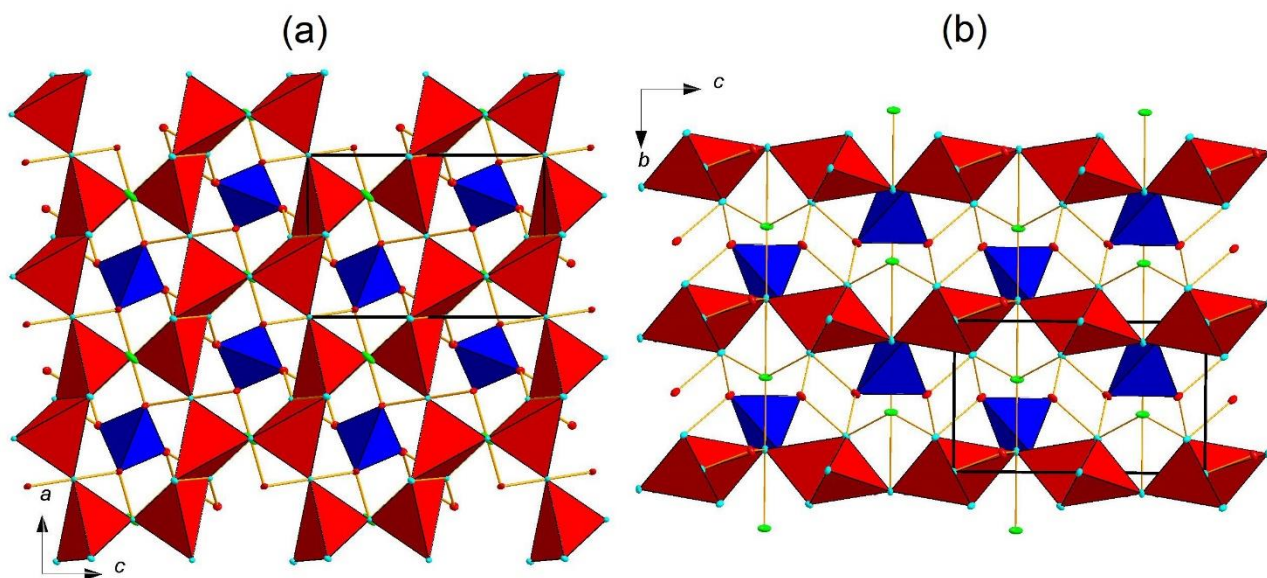


Рисунок 34. Кристаллическая структура соединения **2** ($P2/n$) вдоль оси b (a) и вдоль оси a (b) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры – ванадатные тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$).

4.2.3 Качественный химический анализ копарсита $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$

Для определения качественного химического анализа соединений **1** и **2**, кристаллы исследуемых фаз были закреплены на двусторонний углеродный скотч. Качественный анализ состава исследуемых соединений был выполнен в РЦ СПбГУ «Микроскопия и микроанализ» с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3000, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа OXFORD. Графические спектры и аналитические данные были обработаны и получены с помощью встроенного программного обеспечения Hitachi. Качественный химический анализ **1** и **2** не выявил других

элементов с атомным номером больше 11 (Na), кроме Cl, V, Cu. Результаты спектральных анализов для **1** и **2** представлены в приложении 4.2.9.

4.2.4 Рамановская спектроскопия α -Cu₄O₂(VO₄)Cl и β -Cu₄O₂(VO₄)Cl

Рамановские спектры **1** и **2** (рис. 35) были получены в РЦ СПбГУ «Геомодель» на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Сравнение полученных рамановских спектров, и распределение полос было выполнено в соответствии с данными известных рамановских спектров ванадатов (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Приложение 4.2.10 содержит распределение полос для **1** и **2**, а также сравнение с фингеритом Cu₃[Cu₄O]₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985) и синтетическим аналогом стойберита [Cu₅O₂](VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973c). Спектры комбинационного рассеяния и полосы для фингерита были взяты из базы данных RRUFF по спектроскопии комбинационного рассеяния (RRUFF ID: R070614). Для стойберита использовались значения полос, представленные в работе Чуканова и Вигасиной (2020).

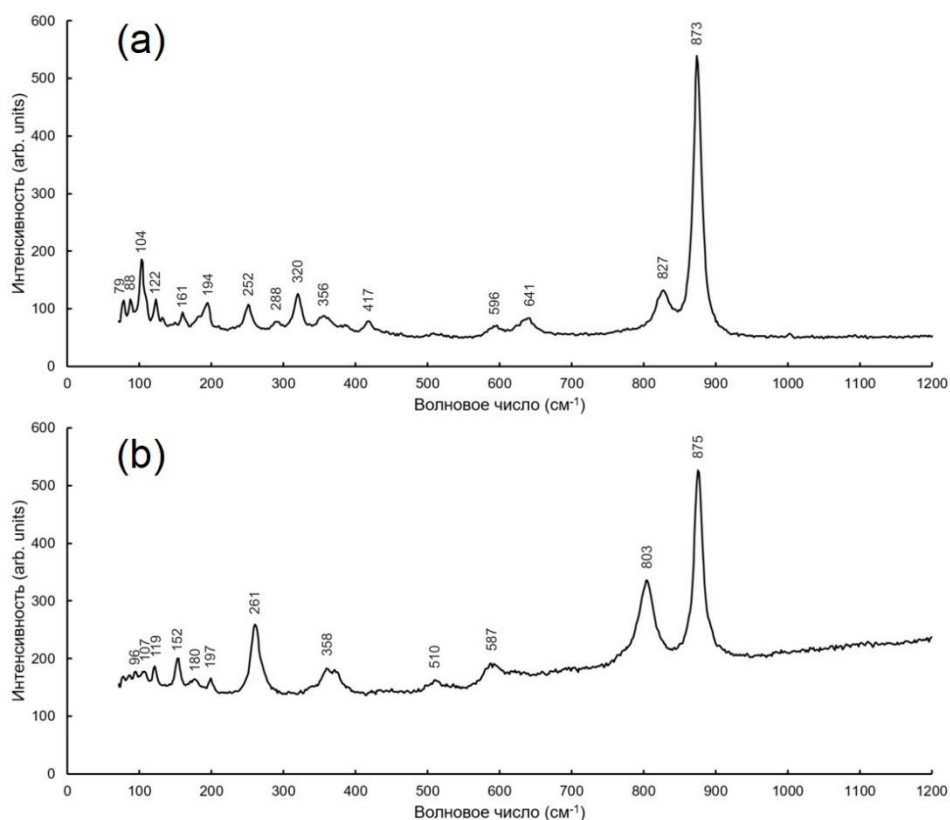


Рисунок 35. Рамановские спектры, полученные для соединений **1** (a) и **2** (b).

4.3 Синтетический аналог алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

В процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций при максимальной температуре 600 °С (группа синтезов А) в кварцевых ампулах в зоне кристаллизации были получены кристаллы новой синтетической фазы $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, являющейся аналогом алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu, K, Pb, Rb, Cs})\text{Cl}$ (Siidra et al., 2018b; 2019b). Подробное описание экспериментальных синтезов по получению $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ представлены в приложении 4.3.1. В следующих параграфах будут детально рассмотрены кристаллохимические особенности данного нового соединения.

4.3.1 Кристаллическая структура $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

Монокристалл нового синтетического аналога алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ (соединение **3**) был исследован на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy. Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием $\text{MoK}\alpha$ –излучения и сканирования по ω с шагом 0.50° и 20-секундной экспозицией. Кристаллическая структура исследуемого образца синтетической фазы **3** была уточнена в программе SHELXL в пространственной группе $C2/m$. Кристаллографические данные, параметры уточнения, координаты и анизотропные параметры атомных смещений приведены в приложениях 4.3.3-4.3.5.

В кристаллической структуре соединения **3** содержатся симметрично независимые медные позиции Cu1, Cu2, Cu3, и разупорядоченная позиция Cu4 (Cu4A и Cu4B) (рис. 36). Координационное окружение позиций меди в соединении **3** отмечается широким разнообразием. Позиция Cu1 располагается в центре октаэдра, вершинами которого служат кислородные позиции O1, O2, O3, O5, O6 и разупорядоченная позиция Cl. Позиция хлора Cl1A характеризуется заселенностью (S.O.F.) 0.19, тогда как для позиции Cl1B отмечается S.O.F. = 0.49. Координационное окружение позиции Cu2 создают кислородные позиции O1, O4, две позиции O5, позиция O7, таким образом Cu2 находится в центре тригональной бипирамиды. Тогда как позиция Cu3 координируется позицией кислорода O1, двумя позициями O3, одной O4 и O6. Кроме того, в отличие от кристаллической структуры минерала алеутита, в кристаллической структуре синтетического соединения **3** наблюдается разупорядочение в позиции Cu4, так различаются Cu4A с S.O.F. = 0.49 и Cu4B с S.O.F. = 0.25. Эта разупорядоченная позиция Cu4A координируется двумя позициями O2, двумя позициями O3 и кислородной позицией O8 с образованием тетрагональной пирамиды. Межатомные расстояния в кристаллической структуре фазы **3** представлены в таблице 14.

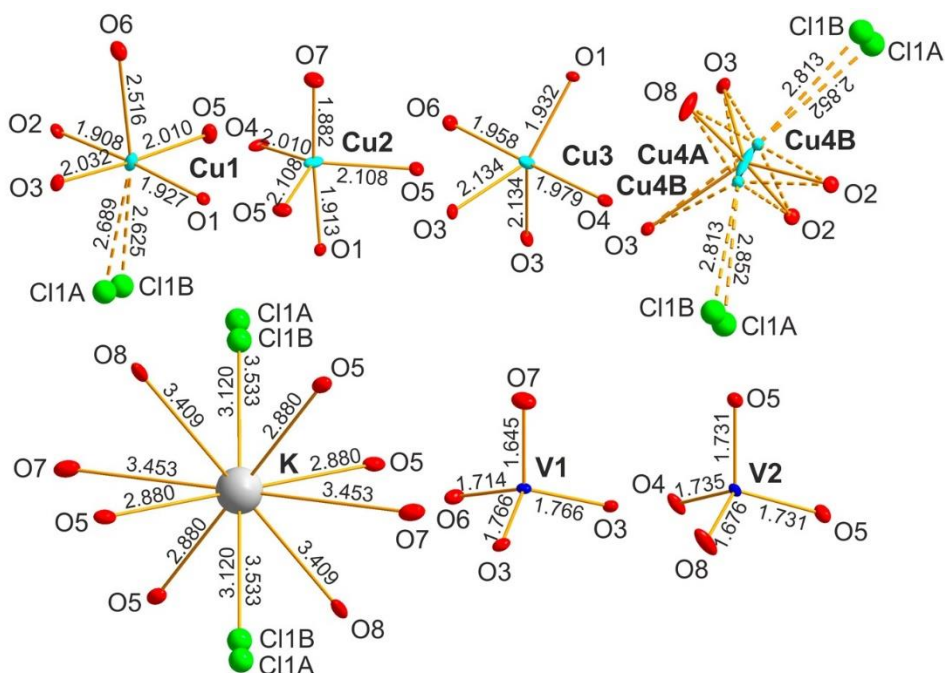


Рисунок 36. Координационное окружение катионов Cu^{2+} , V^{5+} и K^+ в кристаллической структуре соединения **3**.

Позиция *M* (Siidra et al., 2019b) в кристаллической структуре фазы **3** занята K^+ , координационное окружение которого составляют позиции кислорода и хлора с длинами связей, лежащими в диапазоне 2.880-3.533 Å. В кристаллической структуре также присутствует ванадиевые позиции V1 и V2, располагающиеся в центрах тетраэдрических ванадатных группировок $(\text{VO}_4)^{3-}$. Так, V1 координируется двумя позициями O3, позицией O6 и O7. Позиция V2 окружена позицией O4, двумя позициями O5 и одной O8. Длины связей и углы этих комплексов укладываются в диапазон ожидаемых значений для ванадатных структур (Shannon, Calvo, 1973a).

Таблица 14. Межатомные расстояния в кристаллической структуре синтетического алеутита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ (Å).

Cu1-O2	1.908(2)	Cu4A-O8	1.892(5)
Cu1-O1	1.927(2)	Cu4A-O2	1.919(5)
Cu1-O5	2.010(3)	Cu4A-O2	1.955(5)
Cu1-O3	2.032(3)	Cu4A-O3	2.276(3)×2
Cu1-O6	2.517(3)		
Cu1-Cl1B	2.625(4)	Cu4B-O2	1.926(9)
Cu1-Cl1A	2.688(9)	Cu4B-O8	1.954(5)
		Cu4B-O2	1.957(5)
Cu2-O7	1.882(4)	Cu4B-O3	2.073(8)
Cu2-O1	1.913(4)	Cu4B-O3	2.621(7)
Cu2-O4	2.010(4)		
Cu2-O5	2.108(3)×2	V1-O7	1.645(4)
		V1-O6	1.713(4)
Cu3-O1	1.932(4)	V1-O3	1.766(3)×2
Cu3-O6	1.958(4)		
Cu3-O4	1.979(4)	V2-O8	1.675(4)
Cu3-O3	2.134(3)×2	V2-O5	1.731(3)×2
		V2-O4	1.736(4)

O1-Cu2	1.913(4)
O1-Cu1	1.927(2)×2
O1-Cu3	1.932(4)
O2-Cu1	1.908(2)×2
O2-Cu4A	1.919(5)
O2-Cu4A	1.955(5)
O2-Cu4B	1.926(9)×2
O2-Cu4B	1.957(5)×2

Кристаллическая структура соединения **3** содержит комплексы оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$. Различаются два типа тетраэдров $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ и $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$. Тетраэдры $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ в вершинах имеют две позиции меди Cu1, одну Cu2, одну Cu3. Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ образованы двумя позициями Cu1 и двумя разупорядоченными позициями Cu4 (Cu4A и Cu4B). Два тетраэдра $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ объединяются через общее ребро Cu4-Cu4 с образованием димера $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, которые ранее были описаны для **1** и **2**. Однако, димеры в соединении **3** между собой связываются с помощью тетраэдров $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ через общие медные вершины. Так, для тетраэдра $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ наблюдается только вершинный тип связи, тогда как для $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ осуществляются связи через ребро и противоположные ему вершины (рис. 37b). Объединенные таким образом оксоцентрированные тетраэдры $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ и $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ образуют амфиболоподобные (Hawthorne, Oberti, 2007) ленты $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, располагающиеся в плоскости *ab*.

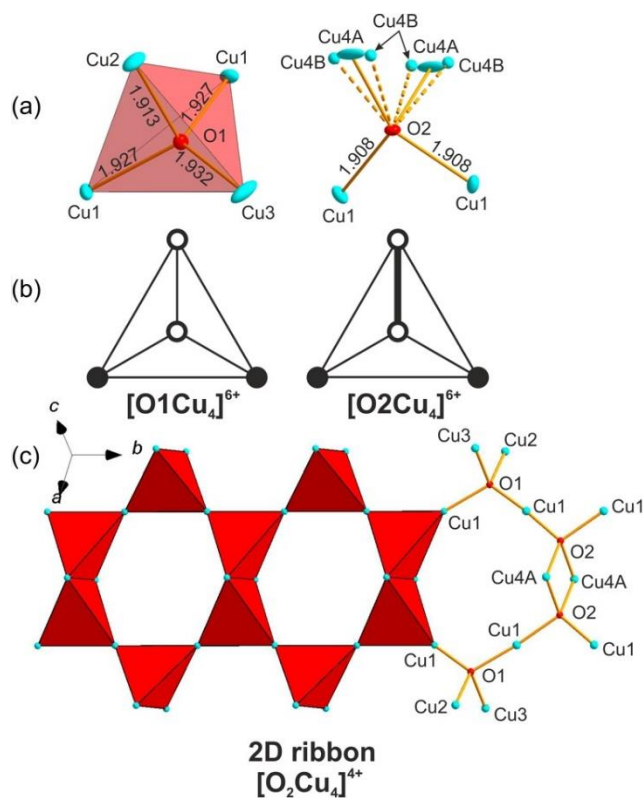


Рисунок 37. Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ и $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ с указанными расстояниями O-Cu в Å в кристаллической структуре фазы **3** (a). Схематические диаграммы

связности тетраэдра $[O1Cu_4]^{6+}$ через общие вершины и тетраэдра $[O2Cu_4]^{6+}$ через общее ребро и противолежащие ему вершины (b). Двумерная лента $[O_2Cu_5]^{6+}$, образованная оксоцентрированными тетраэдрами $[O1Cu_4]^{6+}$ и $[O2Cu_4]^{6+}$ (c).

Между лентами $[O_2Cu_5]^{6+}$, образованными димерами $[O_2Cu_4]^{4+}$ из оксоцентрированных тетраэдров $[OCu_4]^{6+}$, располагаются изолированные ванадатные группировки $(VO_4)^{3-}$ и атомы хлора, формируя тем самым трехмерный пористый каркас, в каналах которого располагаются атомы калия (рис. 38).

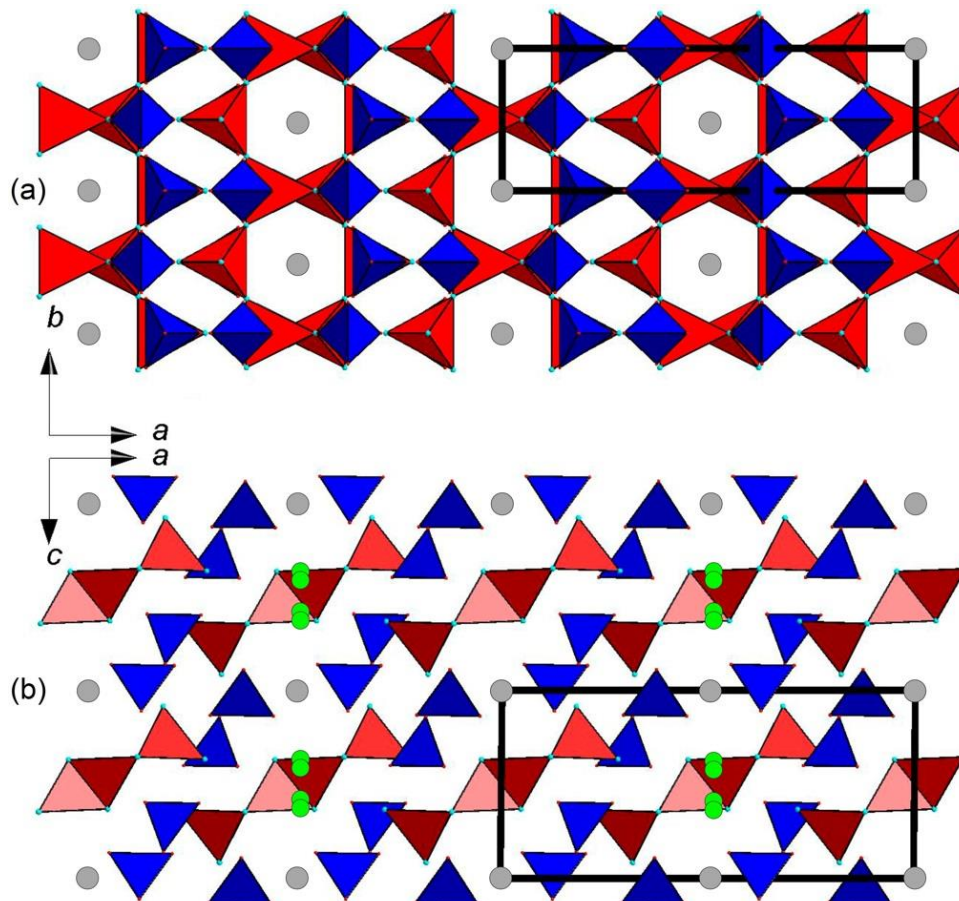


Рисунок 38. Кристаллическая структура фазы **3** вдоль оси *c* (a) и вдоль оси *b* (b) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$, синие полиэдры – ванадатные тетраэдры $(VO_4)^{3-}$, серые шарики – атомы К, зеленые – атомы Cl).

4.3.2 Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$

Помимо качественного химического анализа соединения **3**, осуществленного в РЦ СПбГУ «Микроскопия и микроанализ» с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3000 и результаты которого приведены в приложении 4.3.6, для исследуемой фазы также был выполнен количественный энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ. Так, пять кристаллов синтетического аналога алеутита $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$ на поверхности изготовленной шайбы из эпоксидной смолы были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N в РЦ СПбГУ «Геомодель». Для ЭДС-анализа использовались следующие стандарты: Cu (Cu), V (V),

NaCl (Cl), KCl (K).

По результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микронзондового анализа были получены 15 спектров суммарно по разным участкам кристаллов синтетического алеутита. По результатам количественного химического анализа (табл. 15) формулу для фазы **3**, рассчитанную по 11 анионам (10O+1Cl) на формульную единицу, можно записать следующим образом: $\text{Cu}_{4.94}\text{O}_2(\text{V}_{1.02}\text{O}_4)_2 \cdot (\text{K}_{0.61}\text{Cl}_{0.69})$.

Таблица 15. Химический состав синтетического аналога алеутита (мас.%).

Компонент	Мас. %	Диапазон
CuO	62.82	61.23-63.98
V ₂ O ₅	29.37	27.64-30.98
K ₂ O	4.62	3.95-5.37
Cl	3.93	2.94-4.67
-O=Cl ₂	0.88	
Сумма	99.86	

4.3.3 Рамановская спектроскопия $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

Рамановский спектр для фазы **3** (рис. 39) был получен в РЦ СПбГУ «Геомодель» на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Сравнение полученных данных и распределение полос было выполнено в соответствии с данными известных рамановских спектров ванадатов (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Приложение 4.3.7 содержит распределение полос рамановского спектра $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ и сравнение с фингеритом $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), синтетическим аналогом стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c). Спектры комбинационного рассеяния и полосы для фингерита были взяты из базы данных RRUFF по спектроскопии комбинационного рассеяния (RRUFF ID: R070614). Для стойберита использовались значения полос, представленные в работе Чуканова и Вигасиной (2020).

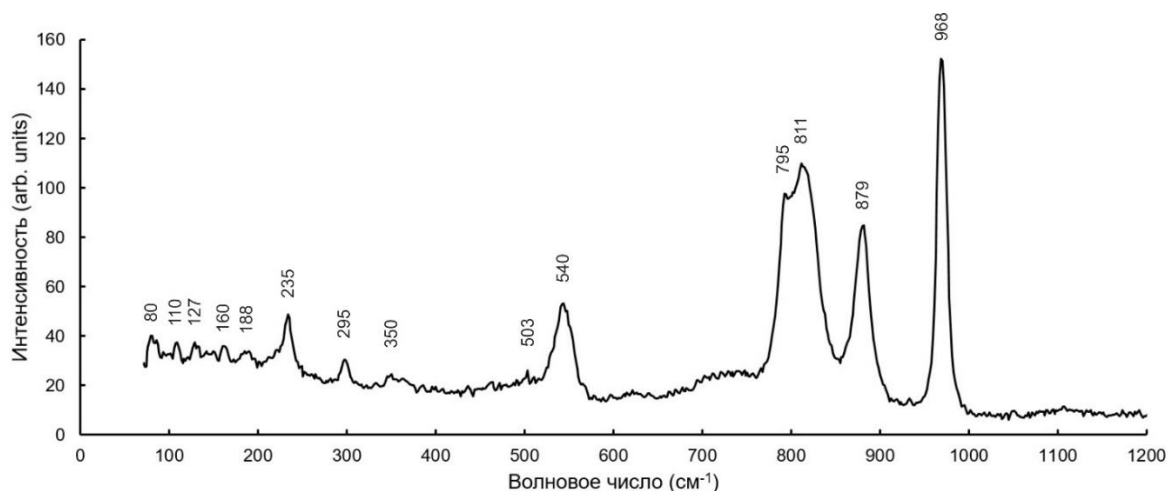


Рисунок 39. Рамановский спектр для синтетического соединения **3**.

4.4 Синтетический аналог аверьевита без катионов щелочных металлов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

В процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций при максимальных температурах 600 °С и 650 °С (группы синтезов А и В соответственно) в кварцевых ампулах были получены кристаллы $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$, являющегося структурным аналогом аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) (Вергасова и др., 1998; Кривовичев и др., 2015), но без участия дополнительных катионов щелочных металлов. Подробное описание экспериментальных синтезов по получению $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ представлены в приложении 4.4.1. В следующих параграфах будут детально рассмотрены кристаллохимические особенности данного соединения.

4.4.1 Кристаллическая структура $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

Монокристалл полученного структурного аналога аверьевита без дополнительных катионов щелочных металлов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (соединение **4**) был исследован на дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO». Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием $\text{MoK}\alpha$ –излучения и сканирования по ω с шагом 0.50° и 40-секундной экспозицией. Кристаллическая структура исследуемого образца синтетической фазы была уточнена в программе SHELXL в пространственной группе $P-3m1$. Кристаллографические данные, параметры уточнения, координаты и анизотропные параметры атомных смещений приведены в приложениях 4.4.3-4.4.5.

Координация меди в кристаллической структуре фазы **4** отличается по позициям, Cu1, Cu2, Cu3. Так, медь Cu1 окружают два атома O1 и два атома O3 таким образом, что образуется плоское четырехугольное сечение, в центре которого помещен медный атом Cu1. Медь в позиции Cu2 координируется пятью атомами кислорода, а именно одним O1, одним O2 и тремя атомами кислорода O3, так, что образуется медь-центрированная тригональная бипирамида. В широких каналах пористого каркаса располагаются позиции Cu3, образуя хлоридные комплексы. Однако, для меди в этой позиции отмечается разупорядочение, так Cu3A имеет заселенность S.O.F. = 0.48, Cu3B характеризуется заселенностью S.O.F. = 0.08. Координация ванадия в кристаллической структуре соединения **4** является типичной для большинства ванадатных соединений (Shannon, Calvo, 1973a). Позицию ванадия координируют четыре атома кислорода, а именно три атома O3 и один O2, образуя изолированный ортованадатный тетраэдрический комплекс (рис. 40). Межатомные расстояния в кристаллической структуре $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ представлены в таблице 16.

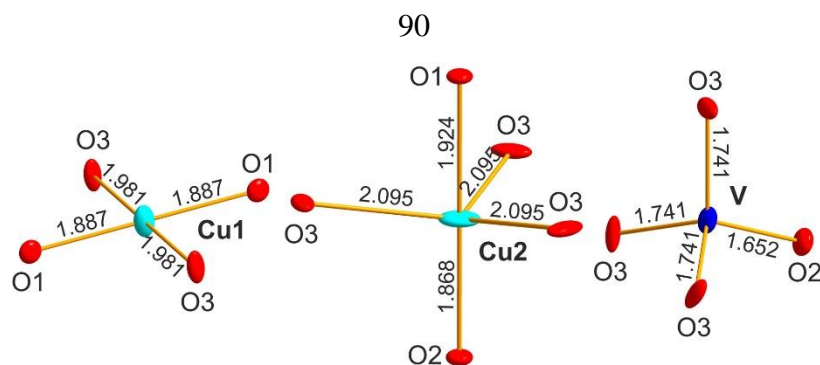


Рисунок 40. Координационное окружение катионов Cu^{2+} и V^{5+} в кристаллической структуре синтетического аналога аверьевита без дополнительных катионов щелочных металлов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (Korniyakov et al., 2021).

Таблица 16. Межатомные расстояния в кристаллической структуре фазы **4** (Å).

Cu1-O1	1.887(2)×2	Cu3A-Cl2	2.169(7)×2
Cu1-O3	1.981(6)×2	Cu3B-Cl1	1.872(16)
		Cu3B-O3	2.210(17)×2
Cu2-O2	1.868(11)		
Cu2-O1	1.924(9)	V-O2	1.652(10)
Cu2-O3	2.095(7)×3	V-O3	1.741(7)×3
		O1-Cu1	1.887(2)×3
		O1-Cu2	1.924(9)

Кристаллическую структуру соединения **4** можно рассматривать в терминологии оксоцентрированных тетраэдров ввиду наличия прочных коротких связей O-Cu, принимающих значения 1.887(2) и 1.924(9) Å. Оксоцентрированные тетраэдры в кристаллической структуре образованы путем координации атомов кислорода O1 четырьмя атомами меди, как показано на рисунке 41а. Оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$ соединяются посредством общих медных вершин. Таким образом, формируются двумерные слои $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, которые распространяются в плоскости *ab*. Расположение ионов Cu^{2+} в данном слое $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ осуществляется по мотиву правильной симметричной сетки кагоме. Для подобных структур нередко отмечаются исключительные магнитные свойства, вызванные образованием геометрической фрустрации вследствие обменных магнитных взаимодействий между медными вершинами тетраэдров, что приводит к проявлению эффекта спиновой жидкости (Shores et al., 2005; Zheng et al., 2005; Colman et al., 2011; Yoshida et al., 2013).

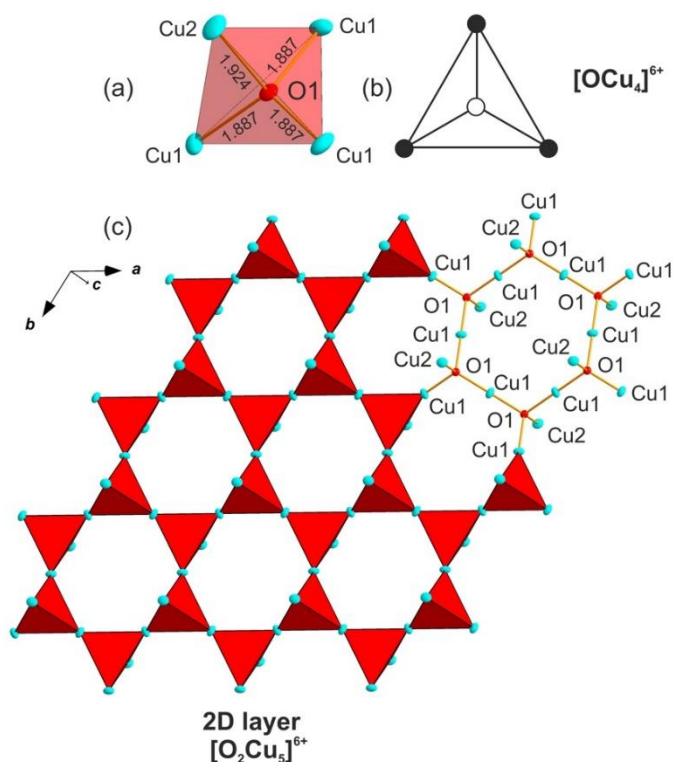


Рисунок 41. Оксоцентрированный тетраэдр $[O1Cu_4]^{6+}$ с указанными расстояниями O-Cu в Å в кристаллической структуре синтетического аналога аверьевита $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (CuCl)$ (a). Схематическая диаграмма связности тетраэдра $[O1Cu_4]^{6+}$ через общие вершины (b). Двумерный слой $[O_2Cu_5]^{6+}$, образованный оксоцентрированными тетраэдрами $[O1Cu_4]^{6+}$ (c).

Слои $[O_2Cu_5]^{6+}$ оксоцентрированных тетраэдров окружаются изолированными ванадатными группировками $(VO_4)^{3-}$ по принципу «грань-к-грань» (Кривовичев, Филатов, 2001). Таким образом, формируется трехмерный каркас. Данный каркас имеет широкие каналы, которые вытягиваются по направлению оси c . В кристаллической структуре природного аверьевита в них располагаются хлоридные комплексы, а именно две катионные позиции щелочных металлов и меди (M_1 , M_2) и одна анионная (Cl). Ключевым отличием синтетического соединения **4** от минерала является то, что в широких каналах каркаса в синтезированном соединении находятся хлоридные комплексы Cu^+ .

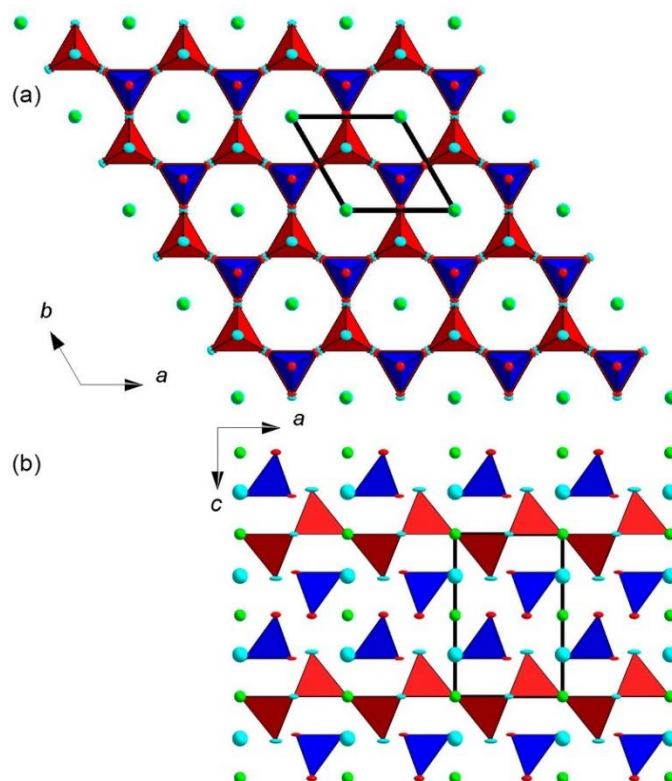


Рисунок 42. Кристаллическая структура синтетического соединения **4** вдоль оси c (а) и вдоль оси b (б) (красные полиэдры – оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры – ванадатные тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$, голубые шарики – позиции Cu_3 , зеленые – атомы Cl ; внутриканальные позиции Cu_3A и Cu_3B показаны упорядоченно для ясности).

4.4.2 Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

Четыре кристалла синтетического соединения **4**, сохранившиеся после процедуры изготовления шайбы и ее полировки, были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N. Для ЭДС-анализа использовались следующие стандарты: Cu (Cu), V (V), NaCl (Cl).

По результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микрозондового анализа были получены 20 спектров суммарно по разным участкам кристаллов. По результатам количественного химического анализа (табл. 17) формулу для фазы **4**, рассчитанную на 8 катионов на формульную единицу, можно записать следующим образом: $\text{Cu}_{5.01}\text{O}_2(\text{V}_{0.998}\text{O}_4)_2 \cdot (\text{Cu}_{1.05}\text{Cl}_{1.05})$ (Ginga et al., 2022b).

Таблица 17. Химический состав синтетического аналога аверьевита (мас.%).

Компонент	Мас. %	Диапазон
Cu_2O	10.81	66.21-70.99
CuO	57.34	
V_2O_5	26.12	25.13-19.85
Cl	5.36	4.32-6.19
$-\text{O}=\text{Cl}_2$	1.21	
Сумма	98.42	

4.4.3 Рамановская спектроскопия $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

Рамановский спектр для фазы **4** (рис. 43а) был получен в РЦ СПбГУ «Геомодель» на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Сравнение было произведено по данным известных рамановских спектров ванадатов (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Приложение 4.4.7 содержит распределение полос соединения **4**, сравнение с фингеритом $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) и синтетическим аналогом стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), а также с соединением **5** из данной работы. Спектры комбинационного рассеяния и полосы для фингерита были взяты из базы данных RRUFF по спектроскопии комбинационного рассеяния (RRUFF ID: R070614). Для стойберита использовались значения полос, представленные в работе Чуканова и Вигасиной (2020).

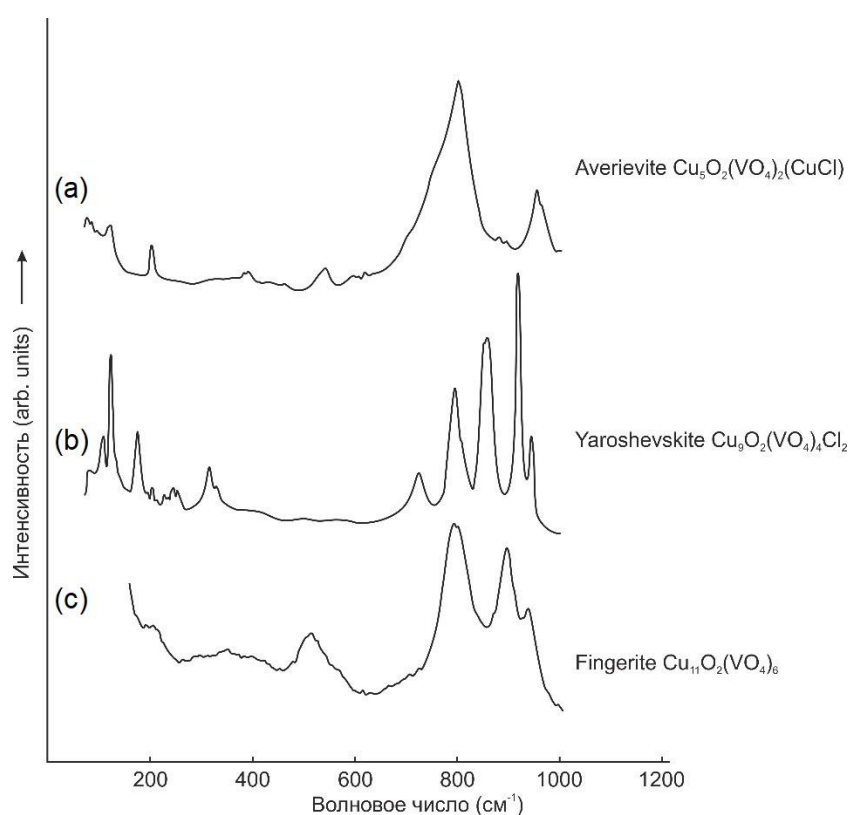


Рисунок 43. Рамановский спектр для **4** и **5** (а, б) в сравнении с рамановским спектром фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ (RRUFF ID: R070614) (Ginga et al., 2022b).

4.4.4 Высокотемпературное поведение и тензор коэффициентов термического расширения $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

При исследовании высокотемпературного поведения синтетического аверьевита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$, в диапазоне температур от 25 °C до 800 °C дифрактограмма указывает на изменение фазового состава пробы (рис. 44). Было выделено три температурных интервала, отличающихся друг от друга составом фаз. Во всем диапазоне температур наблюдались пики Pt (материал подложки), что используют в качестве калибровочного стандарта (Schroeder et

al., 1972). Соединение **4** устойчиво до 500 °С (I), затем начинается превращение, связанное с испарением летучего хлорида меди. Эти изменения приводят к образованию синтетического аналога стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c). Так, в первом диапазоне температур (I) от 25 до 500 °С наблюдаются только рефлексы фазы **4**. В температурном интервале 500 °С - 530 °С (II) соединение **4** постепенно превращается в $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$. Кроме того, в интервале 480 °С - 530 °С на дифрактограмме отмечается пик неидентифицированной фазы при $2\theta = 44.94^\circ$, что может указывать на трансформацию исходного соединения **4**. Выше 540°C (III) наблюдается только синтетический аналог стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$, который конгруэнтно плавится в конце эксперимента при 780°C, на что указывает размытие дифракционных пиков и увеличение фона. Диагностика остывшей пробы после охлаждения показала, что черная кристаллическая «корка» на Pt-подложке, соответствует $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c).

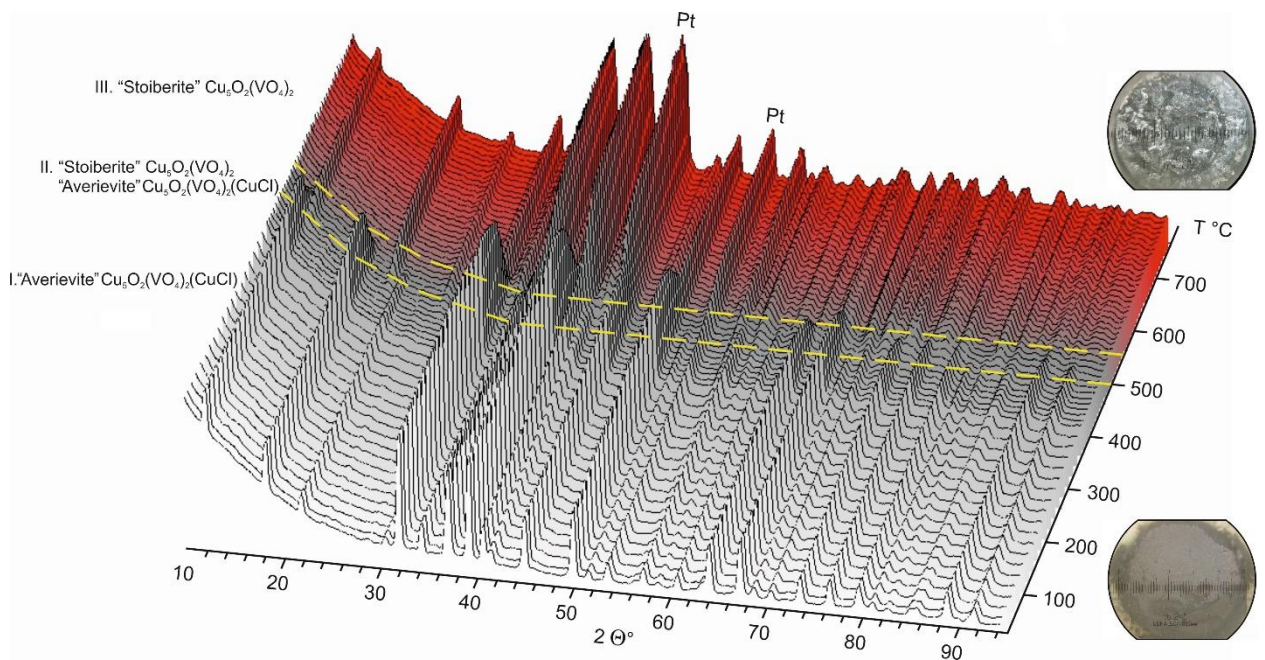


Рисунок 44. Трехмерная дифракционная картина, содержащая все рентгенограммы исходной фазы **4** при 2θ 8-95° при повышении температуры. Серый цвет связан с исходным $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$, а красный — с продуктом его разложения $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$. На вставках представлены фотографии образца **4** до и после анализа (Ginga et al., 2022b).

В диапазоне температур 25-500 °С была рассмотрена температурная зависимость параметров элементарной ячейки **4**. Как параметры элементарной ячейки, так и объем соединения **4** изменяются относительно плавно с ростом температуры. С ростом температуры возрастание параметра a менее выражено, тогда как параметр c изменяется более интенсивно. Объем элементарной ячейки **4** увеличивается линейно с температурой. На рисунке 45 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (**4**) в интервале 25–500°C. Тепловое расширение соединения **4** можно описать системой уравнений:

$$a(T) = 6.39556(3) - 0.0069(2) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0652(5) \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\begin{aligned} c(T) &= 8.35969(4) + 0.0694(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ V(T) &= 295.8634(1) + 4.8679(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \end{aligned} \quad (7)$$

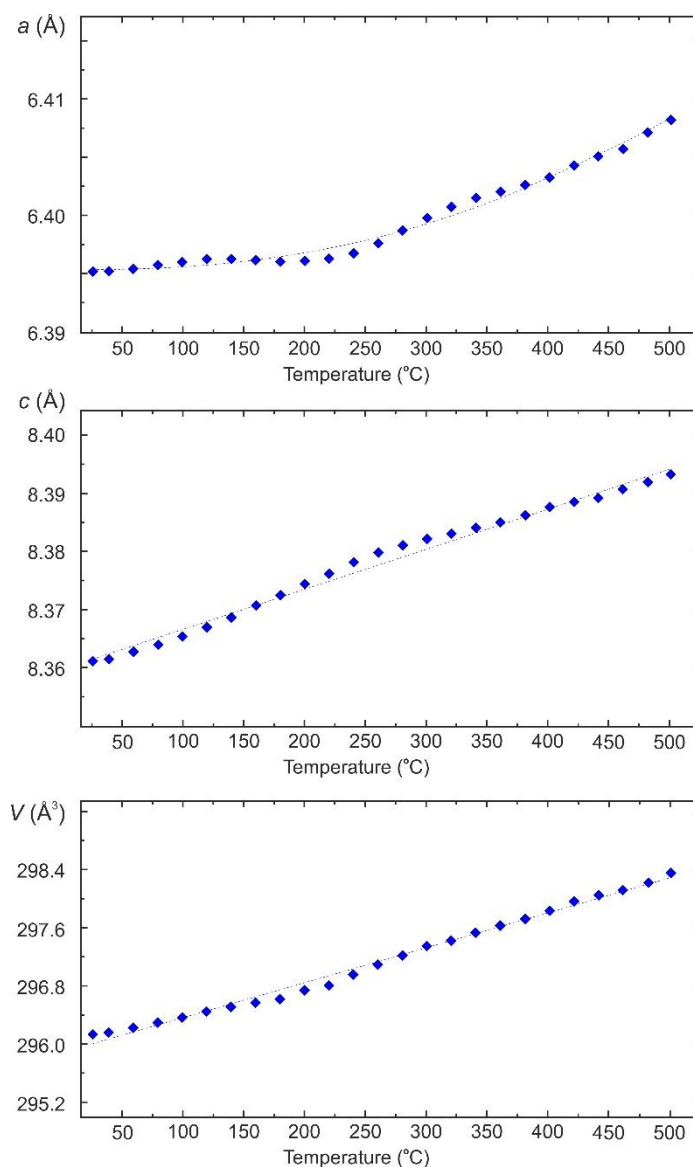


Рисунок 45. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки для **4** в диапазоне 25 – 500 °С.

С использованием коэффициентов уравнений температурной зависимости параметров решетки вычислены главные значения тензора термического расширения, коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей для соединения **4** в интервале температур 25–500°С. В приложении 4.4.8 представлены значения коэффициентов термического расширения синтетического аверьевита без дополнительных катионов щелочных металлов. Коэффициенты теплового расширения фазы **4** изменяются с увеличением степени изотропии теплового расширения при температурах 25 °С – 500 °С. Фигура коэффициентов теплового расширения и кристаллическая структура **4** в сравнении друг с другом показаны на рисунке 46.

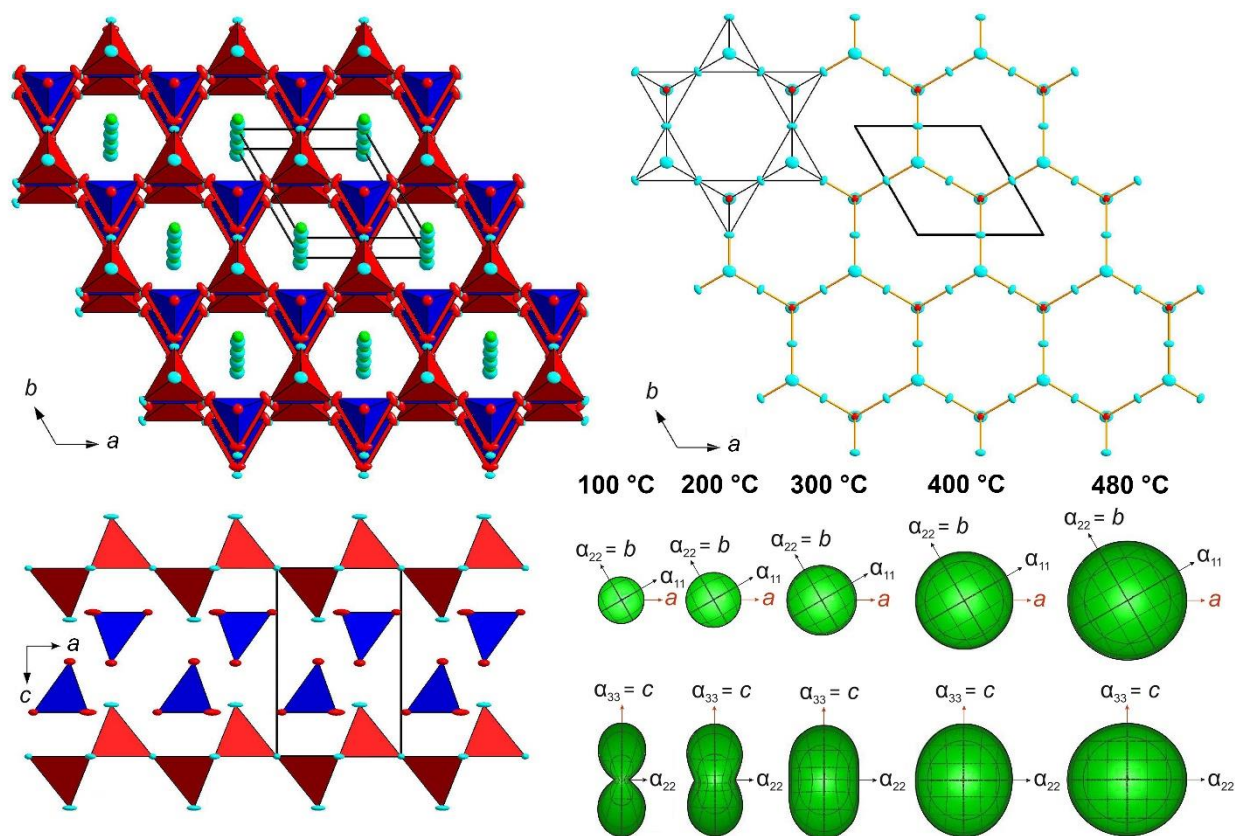


Рисунок 46. Общие проекции кристаллической структуры **4** вдоль осей c и b (красные полиэдры - тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, синие полиэдры - тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$, синие и зеленые шарики - внутриканальные Cu и Cl , соответственно). Справа внизу приведены фигуры коэффициентов теплового расширения для $100\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $480\text{ }^\circ\text{C}$.

В интервале температур $25\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ максимальное расширение **4** проявляется между слоями $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ вдоль оси c , что ожидается для слоистой структуры (ось тензора α_{33} , приложение 4.4.8). Расширение в плоскости ab шестиугольных колец слабее (α_{11} и α_{22} , последнее совпадает с осью b). $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ в начальном интервале температур расширяется анизотропно (при $100\text{ }^\circ\text{C}$: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 0.96(2) \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_{33} = 8.30(2) \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Далее с повышением температуры коэффициенты теплового расширения становятся близкими по значению, расширение становится почти изотропным (при $500\text{ }^\circ\text{C}$: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 8.69(4) \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_{33} = 8.27(2) \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), в связи с чем фигура коэффициентов термического расширения приближается к симметричной сферической форме (рис. 46).

Термическое разложение **4** можно формально описать простым уравнением:



При этом давление паров CuCl при температуре разложения заметно, но относительно низкое, а именно около 0.66 мм рт.ст. (Yaws, 1995). Другим побочным процессом является частичный гидролиз и окисление CuCl до CuO , который, согласно фазовой диаграмме $\text{CuO} - \text{V}_2\text{O}_5$, не взаимодействует с $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Dąbrowska, Filipek, 2008). При таких низких температурах кристалличность только что образовавшегося оксида меди может быть низкой; из-за столь

низкого содержания он мог остаться незамеченным, так как наблюдается существенное перекрытие самых сильных рефлексов CuO и средне-сильных рефлексов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

4.5 Синтетический аналог ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

В процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций при максимальных температурах 600 °C и 650 °C (группы синтезов А и В соответственно) в кварцевых ампулах были получены кристаллы $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, являющегося синтетическим аналогом ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2012a; 2013d). Подробное описание экспериментов по получению синтетического аналога ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ представлены в приложении 4.5.1. В следующих параграфах будут детально рассмотрены кристаллохимические особенности данного соединения.

4.5.1 Кристаллическая структура $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

Монокристалл полученного синтетического аналога ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (соединение **5**) был исследован на дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO». Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием $\text{MoK}\alpha$ – излучения и сканирования по ω с шагом 0.50° и 50-секундной экспозицией. Кристаллическая структура исследуемого образца синтетической фазы **5** была уточнена в программе SHELXL в пространственной группе *P*-1. Кристаллографические данные, параметры уточнения, координаты и анизотропные параметры атомных смещений приведены в приложениях 4.5.3-4.5.5. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре соединения **5** представлены в таблице 18.

Таблица 18. Длины связей в кристаллической структуре соединения **5** (Å) (Siidra et al., 2020).

Cu1-O8	1.906(3)	Cu5-O7	1.922(3)×2
Cu1-O6	1.910(3)	Cu5-O6	1.999(3)×2
Cu1-O5	1.954(3)	Cu5-Cl1	2.938(1)
Cu1-O7	1.972(3)		
Cu1-O5	2.571(1)	Cu6A-O9	1.875(3)×2
		Cu6A-O4	2.048(3)×2
Cu2-O1	1.940(3)		
Cu2-O3	1.967(3)	Cu6B-Cl1	2.044(13)
Cu2-O2	1.967(3)	Cu6B-O9	2.065(14)
Cu2-O3	2.047(3)	Cu6B-O4	2.142(14)
Cu2-Cl1	2.566(2)	Cu6B-O9	2.824(1)
Cu3-O7	1.915(3)		
Cu3-O2	1.926(3)	V1-O5	1.669(3)
Cu3-O9	1.944(3)	V1-O4	1.738(3)
Cu3-O4	1.992(3)	V1-O3	1.748(3)
		V1-O2	1.765(3)
Cu4-O7	1.916(3)×2		
Cu4-O8	1.993(3)×2	V2-O1	1.656(3)
Cu4-Cl1	2.915(1)×2	V2-O8	1.717(3)

V2-O6	1.730(3)
V2-O9	1.757(3)
O7-Cu3	1.915(3)
O7-Cu4	1.916(3)
O7-Cu5	1.922(3)
O7-Cu1	1.972(3)

В кристаллической структуре соединения **5** присутствуют шесть не эквивалентных позиций меди Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6A, Cu6B (Siidra et al., 2020). Атомы меди Cu1, Cu3, Cu5 участвуют в координации атома кислорода O7, таким образом формируя оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$. Остальные позиции меди не участвуют в координации атомов кислорода, являясь при этом центрами медь-центрированных полиэдров. Позиция Cu1 располагается в центре [4+1]-тетрагональной пирамиды, вершинами которой служат кислородные позиции O6, O7, O8 и две O5. Позиция меди Cu2 окружена четырьмя атомами кислорода, а именно одним O1, одним атомом O2 и двумя атомами O3, с длинами связей Cu-O в пределах 1.941- 2.047 Å. Помимо этого в окружении Cu2 принимает участие атом Cl1, удаленный от Cu2 на расстояние 2.566 Å (рис. 47), таким образом координационной геометрией Cu2 является [4+1]-искаженная тетрагональная пирамида. Позиция Cu3 характеризуется плоско-квадратной координацией атомами кислорода O2, O4, O7 и O9. Позиции Cu4 и Cu5 координируются четырьмя атомами кислорода и двумя атомами хлора с образованием [4+2] вытянутых октаэдров Cu4O4Cl2 и Cu5O4Cl2.

Стоит отметить, что структурный фактор сходимости синтетического ярошевскита меньше, чем у природного. Соединение **5** отличается от минерала разупорядочением в позиции Cu6, что скорее всего и повлияло на большую величину *R* фактора минерала. Не исключается предположение, что данное разупорядочение является особенностью именно синтетического соединения **5**. В кристаллической структуре **5** позиция меди Cu6A имеет заселенность S.O.F. = 0.92, тогда как атом Cu6B отвечает заселенности S.O.F. = 0.04. Медь в позиции Cu6A окружена двумя атомами O4 и двумя атомами O9 с длинами связей 1.874 Å и 2.048 Å, соответственно. Таким образом, Cu6A располагается в центре искаженного плоского квадратного сечения. Атом меди в позиции Cu6B имеет отличную от позиции Cu6A координацию. Так, в окружении атома Cu6B принимают участие один атом O4, два атома O9 с длинами связей в диапазоне значений 2.065- 2.823 Å, завершает координацию Cu6B позиция Cl1, находящаяся от медного центра на расстоянии 2.044 Å (рис. 47).

Координация ванадия в кристаллической структуре фазы **5** характерна и типична для всех ванадатных соединений (Shannon, Calvo, 1973a). Так, позиции ванадия V1 и V2 координируются четырьмя атомами кислорода с образованием изолированных (островных)

ортованадатных тетраэдров $(VO_4)^{3-}$. Длины связей в ванадатных тетраэдрах лежат в диапазоне 1.655 Å -1.765 Å (рис. 47).

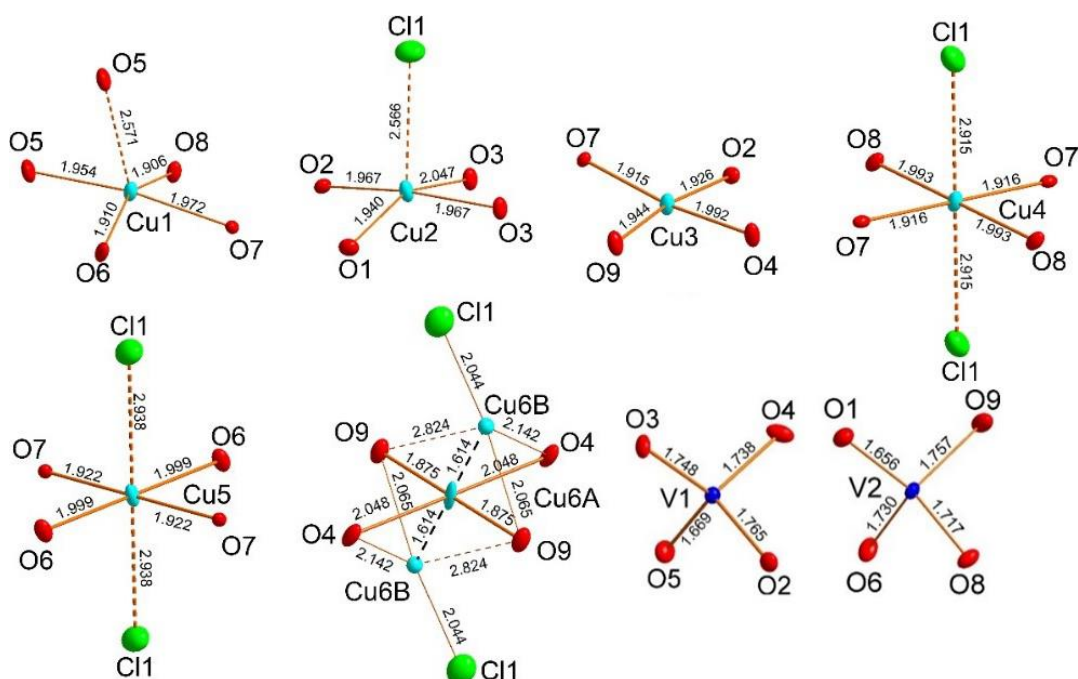


Рисунок 47. Координационное окружение катионов Cu^{2+} и V^{5+} в кристаллической структуре соединения **5** (Siidra et al., 2020).

Оксоцентрированные тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$ в кристаллической структуре соединения **5** объединяются друг с другом через общие медные вершины Cu4 и Cu5, таким способом сочленения образуя одномерные цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$, вытянутые вдоль оси *a* (рис. 48). Цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$ представляют собой разобщенные фрагменты правильной симметричной сетки кагоме, реализованной в аверьевитовых слоях $[O_2Cu_5]^{6+}$ (рис.51).

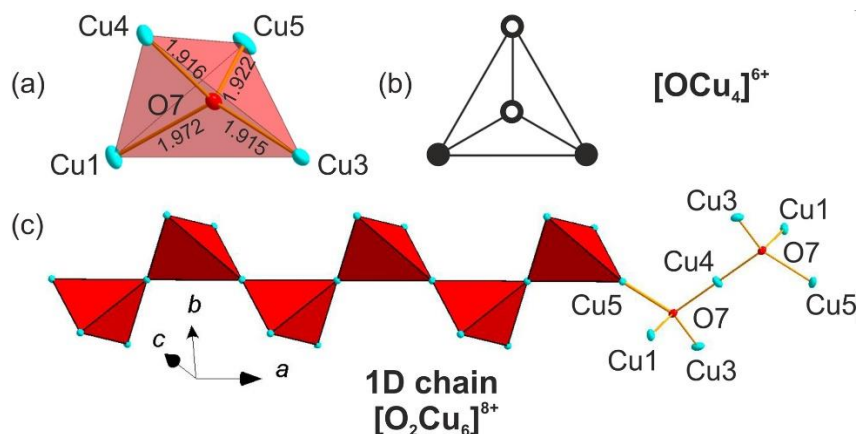


Рисунок 48. Оксоцентрированный тетраэдр $[OCu_4]^{6+}$ с указанными расстояниями O-Cu в Å в кристаллической структуре соединения **5** (a). Схематическая диаграмма связности тетраэдра $[O_7Cu_4]^{6+}$ через общие вершины (b). Одномерная цепочка $[O_2Cu_6]^{8+}$, образованная оксоцентрированными тетраэдрами $[O_7Cu_4]^{6+}$ (c).

Цепочки $[O_2Cu_6]^{8+}$ из оксоцентрированных тетраэдров вместе с ортованадатными комплексами $(VO_4)^{3-}$, дополнительными позициями меди, не входящих в оксокомплексы, а также атомами хлора образуют трехмерный каркас (рис. 49). Так, структурная формула

соединения **5** может быть записана следующим образом $\text{Cu}_3[\text{Cu}_6\text{O}_2](\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, где отражается наличие и роль оксоцентрированных комплексов в кристаллической структуре $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Siidra et al., 2020). Помимо этого, кристаллическую структуру соединения **5** можно рассмотреть в катионоцентрированном представлении, где каркас образуют цепочки из плоско-квадратных сечений с центрами Cu_2 , Cu_3 и Cu_6A , а также сложные гофрированные слои из полиэдров Cu_1 , Cu_4 и Cu_5 (рис. 50).

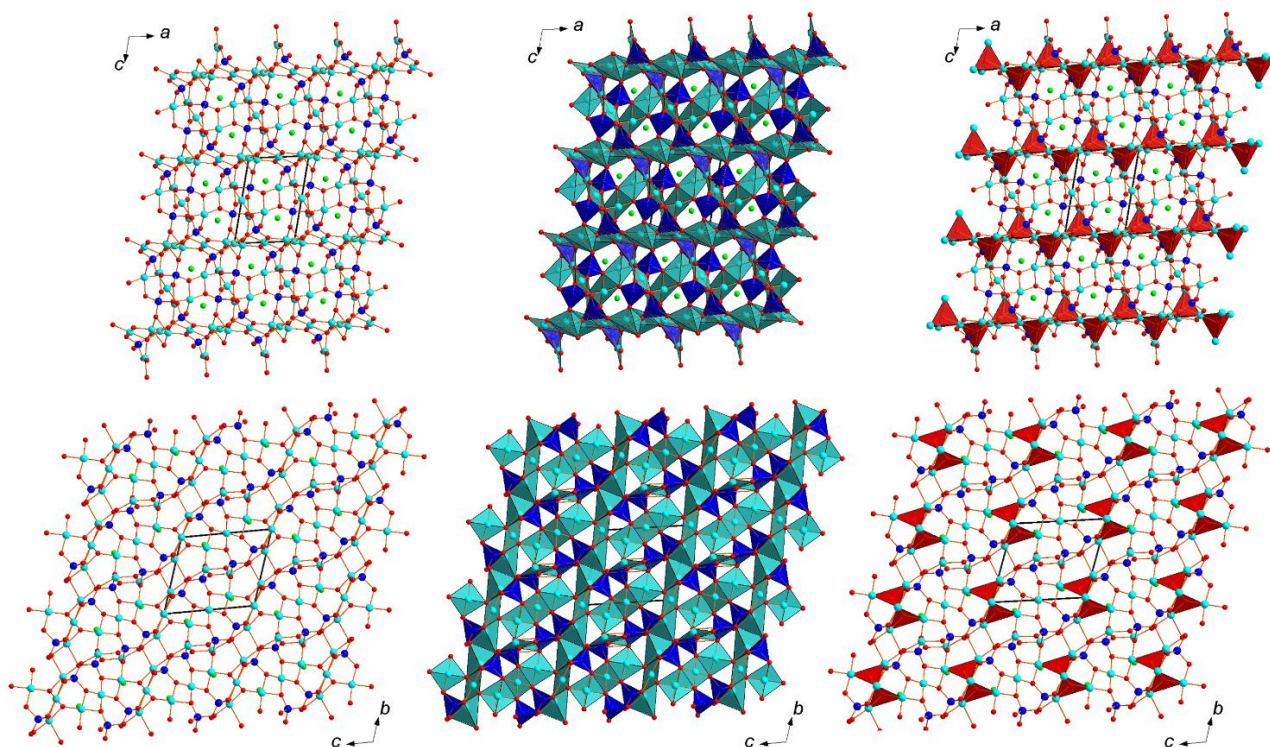


Рисунок 49. Кристаллическая структура соединения **5** вдоль осей b и a , представленная с помощью катионоцентрированных и оксоцентрированных полиэдров (синие - тетраэдры $(\text{VO}_4)^{3-}$, голубые - Cu -центрированные полиэдры, красные - оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$) (Siidra et al., 2020).

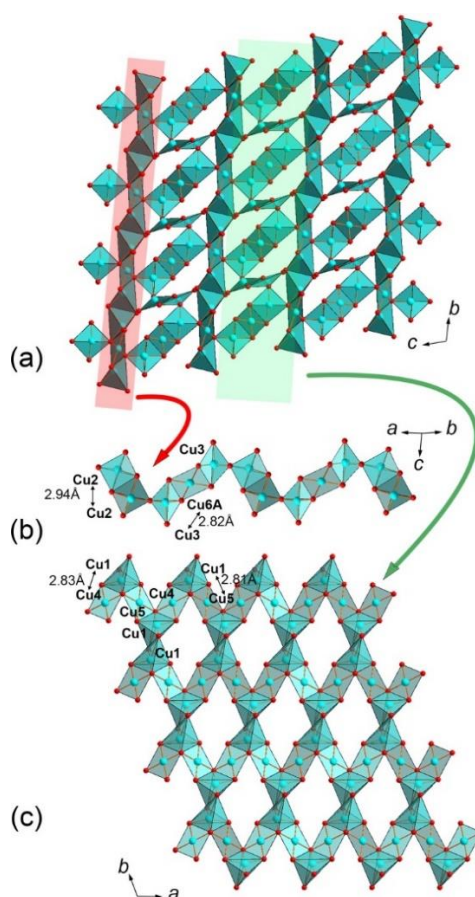


Рисунок 50. Медно-оксидный каркас в $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (a). Каркас может быть разделен на цепи (b), образованные Cu2-, Cu3- и Cu6A-центрированными квадратами, и на сложные слои (c), образованные Cu1-, Cu4- и Cu5-центрированными квадратами и искаженными тетрагональными пирамидами. Позиции Cu6B с низким уровнем занятости для ясности не показаны (Siidra et al., 2020).

Таким образом, рассмотрев кристаллохимические особенности всех полученных новых соединений **1-5**, можно проанализировать различные способы полимеризации оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (рис. 51). Так, единственный тетраэдр $[\text{OCu}_4]^{6+}$ с помощью связки по двум медным вершинам лежит в основе одномерной 1D-цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ в кристаллической структуре $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, а при связке по трем медным вершинам слагает высокосимметричные двумерные слоистые 2D-комплексы $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ в $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$, отвечающие упорядоченности кагоме. В случае, когда два оксоцентрированных тетраэдра $[\text{OCu}_4]^{6+}$ объединяются посредством общего ребра с образованием димера $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, наблюдаются комплексы различной размерности в кристаллических структурах α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$. Так, объединенные по двум общим ребрам $[\text{OCu}_4]^{6+}$ образуют одномерную 1D-цепочку $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ в α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. Связка по одному ребру и противоположащим ему двум вершинам приводит к повышению размерности до 2D-слоя $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ в кристаллической структуре β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. При сочетании оксоцентрированных тетраэдров с различными механизмами связки, а именно тетраэдра со связкой по двум медным вершинам, наблюдаемой в соединении **5**, и тетраэдра со связкой по

ребру и противоположным ему вершинам, описанной для соединения **2**, образуется 2D-лента $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, которая наблюдается в кристаллической структуре $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$. Таким образом, разнообразие кристаллических структур минералоподобных соединений оксованадат-хлоридов меди определяется механизмами полимеризации оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, что наглядно показано на примере $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ синтетических соединений.

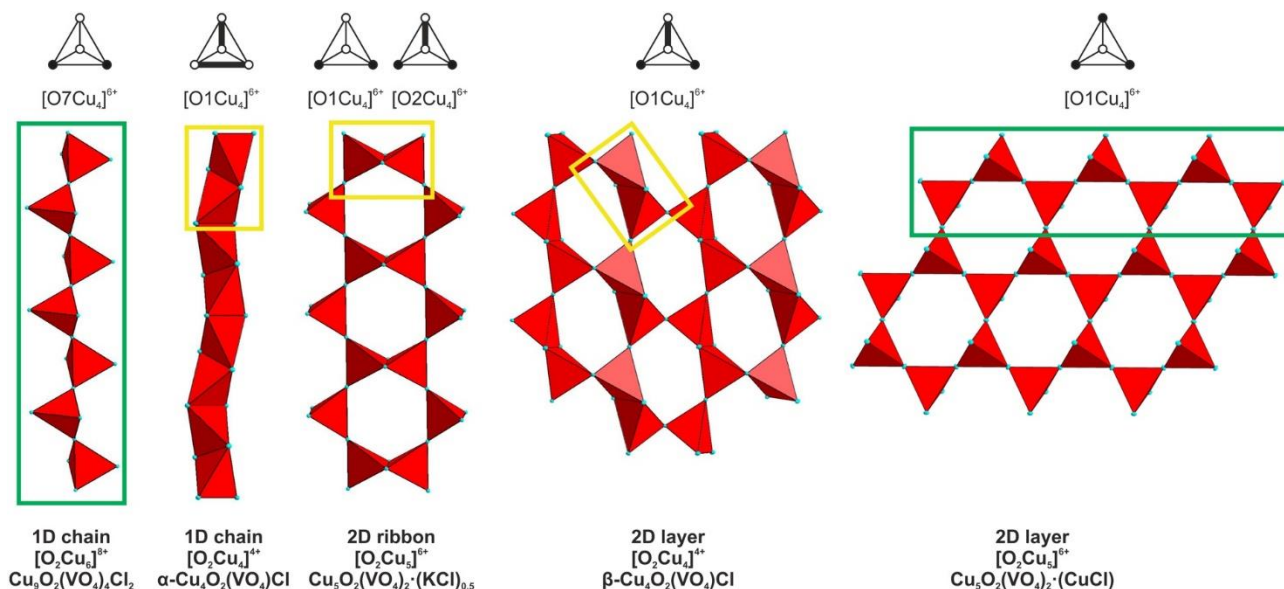


Рисунок 51. Сравнение комплексов оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ в соединениях **1-5**, полученных в рамках данной работы в системе $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$. Соединения расположены в порядке возрастания размерности комплексов. В основе оксоцентрированных комплексов соединений **1, 2** и **3** лежат димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$. В соединении **1** они образуют 1D цепочки, в соединении **2** димеры участвуют в образовании 2D слоев $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, а в соединении **3** димеры образуют 2D ленты $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$. В самом низкосимметричном соединении **5** наблюдаются одномерные 1D цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$, являющиеся точными фрагментами 2D слоев $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ в соединении **4**.

4.5.2 Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

Три кристалла синтетического соединения **5**, сохранившиеся после процедуры изготовления шайбы и ее последующей полировки, были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N. Для ЭДС-анализа использовались следующие стандарты: Cu (Cu), V (V), NaCl (Cl).

По результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микронного анализа были получены 15 спектров суммарно по разным участкам кристаллов. По результатам количественного химического анализа (табл. 19) формулу для соединения **5**, рассчитанную на основе 20 анионов ($18\text{O}+2\text{Cl}$) на формульную единицу, можно записать следующим образом: $\text{Cu}_{9.05}\text{O}_2(\text{V}_{3.98}\text{O}_{16})\text{Cl}_2$ (Siidra et al., 2020).

Таблица 19. Химический состав синтетического аналога ярошевскита (мас.%).

Компонент	Мас. %	Диапазон
CuO	62.07	60.17-64.76
V ₂ O ₅	30.97	28.52-31.99
Cl	6.42	5.16-8.02
-O=Cl ₂	1.38	
Сумма	98.08	

4.5.3 Инфракрасная и рамановская спектроскопия Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂

Для получения инфракрасного спектра поглощения фаза **5** предварительно была смешана с высушенным гранулированным KBr, спрессована в таблетку и проанализирована с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker ALPHA FTIR (Институт проблем химической физики, Черноголовка) в диапазоне волновых чисел 4000 – 400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и 16 проходами. В качестве эталона был использован ИК-спектр аналогичной пробы чистого KBr.

ИК-спектр Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ содержит две группы сильных полос (в диапазонах от 450 до 620 и от 700 до 960 см⁻¹), которые отвечают колебаниям растяжения Cu–O и V–O соответственно. Слабые поглощения ниже 450 см⁻¹ обусловлены изгибными колебаниями O–V–O (Chukanov, Chervonnyi, 2016). Выше 1000 см⁻¹ наблюдаются только очень слабые пики, соответствующие обертонам и комбинационным полосам.

В тетраэдрах (VO₄)³⁻ связи V–O существенно ковалентны и имеют относительно высокие силовые константы по сравнению с силовыми характеристиками ионных связей. По этой причине растягивающие колебания (VO₄)³⁻ групп можно считать почти независимыми от других колебаний решетки кристалла. ИК-полосы V–O растягивающих колебаний слабо искаженных (VO₄)³⁻ групп обычно наблюдаются в диапазоне от 790 до 900 см⁻¹ (Chukanov, Chervonnyi, 2016). В случае соединения **5** в этой спектральной области наблюдается более сильное расщепление, что отражает значительное искажение тетраэдров (VO₄)³⁻ и отсутствие вырождения V–O растяжения. Соединение **5** имеет 8 степеней свободы, связанных с координатами растяжения V–O. Следовательно, число ИК-активных полос должно составлять 8. Это хорошо согласуется с наблюдаемым спектром, где в диапазоне волновых чисел 700-960 см⁻¹ наблюдаются 6 максимумов поглощения, хорошо выраженное плечо при 770 см⁻¹ и менее четкая точка перегиба при ~830 см⁻¹.

Полосы растянутых решеточных Cu–O не могут быть отнесены к изолированным Cu–O связям. Однако вклад связей Cu–O в различные нормальные колебания можно предварительно предположить, основываясь на косвенных соображениях. В диапазоне от 450 до 620 см⁻¹ наблюдаются пять максимумов поглощения. Три из них (при 526, 578 и 601 см⁻¹) близки к полосам поглощения при 520, 580 и 612 см⁻¹ в ИК-спектре минерала эриклаксманита

$\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, в котором вся медь относится к оксоцентрированным тетраэдрам. Можно предположить, что этот триплет является характерной чертой тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$. В соответствии с этим предположением две другие полосы (при 470 и 488 cm^{-1}) должны быть предварительно отнесены к колебаниям растяжения $\text{Cu}-\text{O}$, преимущественно включающим атомы O, отличные от O7 (рис. 52) (Siidra et al., 2020).

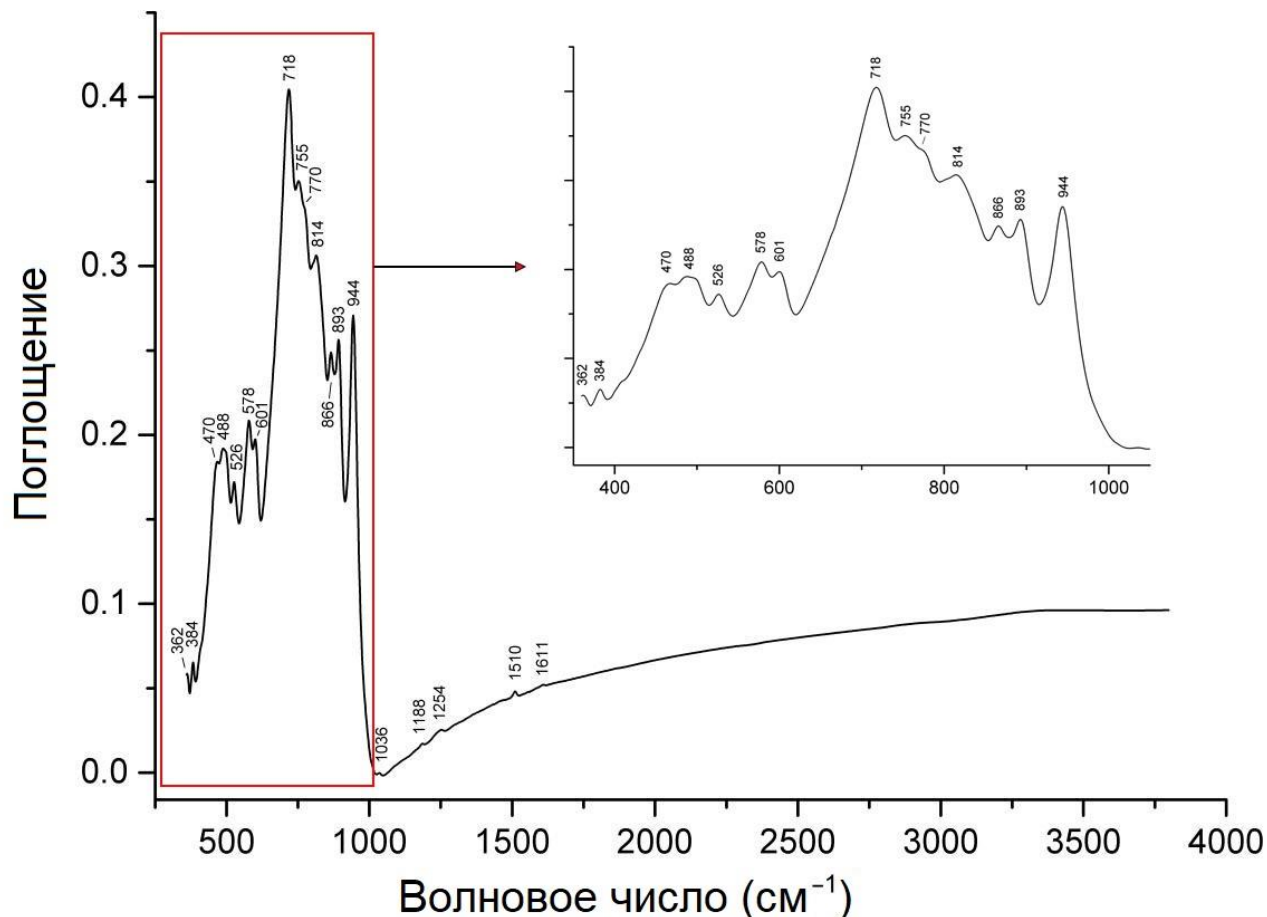


Рисунок 52. ИК-спектр синтетического ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Siidra et al., 2020).

Рамановский спектр для соединения **5** (рис. 43b) был получен в РЦ СПбГУ «Геомодель» на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Сравнение было произведено по данным известных рамановских спектров ванадатов (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Приложение 4.4.7 содержит распределение полос соединения **5**, сравнение с фингеритом $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) и синтетическим аналогом стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), а также с соединением **4** из данной работы.

4.5.4 Магнитные свойства $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

По результатам магнитных измерений $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, выполненных на магнетометре SQUID, **5** демонстрирует парамагнитное поведение с линейной температурной зависимостью обратной восприимчивости выше 200 K (рис. 53). Соответствие закону Кюри-Вейсса обращает в отрицательные значения антиферромагнитную температуру Кюри-Вейсса $\theta = -95$ K и

постоянную Кюри $C = 3.55 \text{ emu K/mol}$, что соответствует парамагнитному эффективному моменту $\mu = 1.78 \text{ } \mu_B/\text{Cu}$. Это значение сопоставимо со значением $1.73 \text{ } \mu_B$, ожидаемым для отдельного спин- $1/2$ иона Cu^{2+} , и подтверждает, что выше 200 K все спины Cu^{2+} колеблются случайным образом (Siidra et al., 2020).

Ниже 50 K восприимчивость становится зависимой от поля (рис. 53). В более низких полях она показывает резкое увеличение, которое говорит о развитии некомпенсированного магнитного момента и совпадает с гистерезисным поведением зависимой от поля намагниченности, измеренной при 2 K (рис. 54). Такое поведение следует противопоставить линейной кривой намагниченности при 50 K . Исходя от пика теплоемкости Фишера $d(\chi T)/dT$ температура перехода оценивается $T_C = 24 \text{ K}$ (рис. 53). Линейная зависимость низкотемпературной кривой $M(H)$ между 4 и 7 T может быть экстраполирована на нулевое поле, дающее некомпенсированный момент $M_r \sim 1.9 \text{ } \mu_B/\text{f.u.}$ В приведенных данных можно увидеть только узкий гистерезис, связанный с этим некомпенсированным моментом. Коэрцитивное поле составляет 7 mT при 2 K .

Конечное значение M_r может быть вызвано спином, находящимся в антиферромагнитном состоянии, или несколькими ферромагнитными подрешетками, которые антиферромагнитно связаны, но несут различные магнитные моменты и не компенсируют друг друга. Отрицательный знак температуры Кюри-Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий и поддерживает первый сценарий. С другой стороны, некомпенсированный момент необычайно велик для антиферромагнетика, где M_r обычно составляет несколько процентов намагниченности насыщения M_s , в то время как в случае соединения **5** M_r составляет 21% от $M_s = 9 \text{ } \mu_B/\text{f.u.}$ Хотя сложная кристаллическая структура $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ может поддерживать множество ферромагнитных подрешеток, значение M_r несовместимо со сценарием их неполной компенсации. Если, например, пять из девяти ионов Cu^{2+} образуют одну подрешетку, а другие четыре иона Cu^{2+} образуют другую подрешетку с противоположным направлением спина, то ожидается отношение $M_r/M_s = 1/9$. С шестью атомами в одной подрешетке и тремя атомами в другой подрешетке, каждый достигает $M_r/M_s = 3/9 = 1/3$, что также отличается от $M_r/M_s \sim 2/9$, наблюдаемых в случае $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Поэтому предполагается, что $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ развивает наклонный антиферромагнитный порядок. Спиновый наклон не является редкостью в соединениях Cu^{2+} , включая медные минералы, хотя M_r/M_s в этом случае составляет менее 10% (Zhang et al., 2010; Nan et al., 2016). Гораздо большее значение $M_r/M_s \sim 0.8$ было получено для минерала францисита и его синтетических аналогов, $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (Pregelj et al., 2012; Constable et al., 2017), но в этом случае преобладающими взаимодействиями являются

ферромагнитные, и магнитная структура может рассматриваться как возникающая из спинового наклона в ферромагнитном состоянии (Rousochatzakis et al., 2015).

С шестью неэквивалентными позициями меди структура $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ содержит десятки возможных комбинаций обменных взаимодействий, но выполненный микроскопический анализ показывает, что только восемь из них приводят к сильным магнитным связям с абсолютными значениями, превышающими 50 К (табл. 20). Первые шесть комбинаций (J_1 – J_6) не являются фрустрированными и образуют слои в плоскости ac (рис. 55). Эти шесть комбинаций предоставили бы ферромагнитный коллинеарный порядок с противоположными спиновыми направлениями на $\text{Cu}1$, $\text{Cu}2$, $\text{Cu}4$, $\text{Cu}5$ позициях с одной стороны и $\text{Cu}3$, $\text{Cu}6$ позициях с другой. Результирующая чистая намагниченность $M_r/M_s = 1/3$ явно превышает экспериментальное значение $M_r/M_s \sim 0.21$. С другой стороны, оставшиеся две комбинации J_7 и J_8 действуют как антиферромагнитный дальний обмен между моментами $\text{Cu}1$, которые были бы ферромагнитным образом выровнены, если бы рассматривались только J_1 – J_6 . Конкуренция между ближайшим соседним ферромагнитным (J_1 , J_3) и вторым-соседним (дальним) антиферромагнитным (J_7 , J_8) обменом может привести к спиновому отклонению (рис. 55).

Даже самая простая магнитная модель, установленная для $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, отражает несколько качественных особенностей магнитного поведения. Во-первых, конкуренция между ближайшими соседними ферромагнитными и ближайшими антиферромагнитными взаимодействиями препятствует коллинеарному ферромагнитному порядку и приводит к “промежуточному” значению $M_r/M_s \sim 2/9$, которое не ожидалось бы в ферримагнетике. Во-вторых, возникают только слабые обменные взаимодействия ниже 50 К в плоскостях ac . Это может объяснить относительно низкую $T_C = 24$ К по сравнению с температурой Кюри-Вейсса $\theta = -95$ К. Таким образом, фрустрация и низкая размерность являются важными компонентами физики $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Вместе с недавно обнаруженным $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ ($M_r/M_s \sim 0.24$) (Danilovich et al., 2019), исследуемый $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ показывает необычно большое отношение M_r/M_s для антиферромагнетика и будет интересной платформой для изучения механизма сильного спинового отклонения в антиферромагнитных соединениях (Siidra et al., 2020).

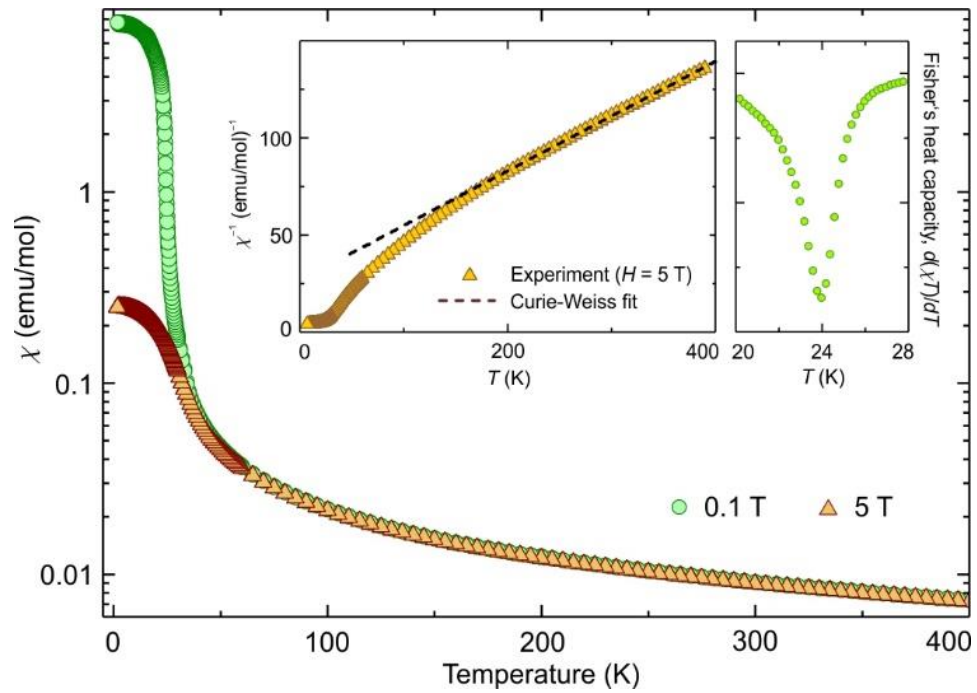


Рисунок 53. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ измеренная в прикладных полях 0.1 Т и 5 Т. На вставках показано соответствие закону Кюри-Вейсса данных 5 Т и теплоемкость Фишера $d(\chi T)/dT$, вычисленная на основе данных 0.1 Т (Siidra et al., 2020).

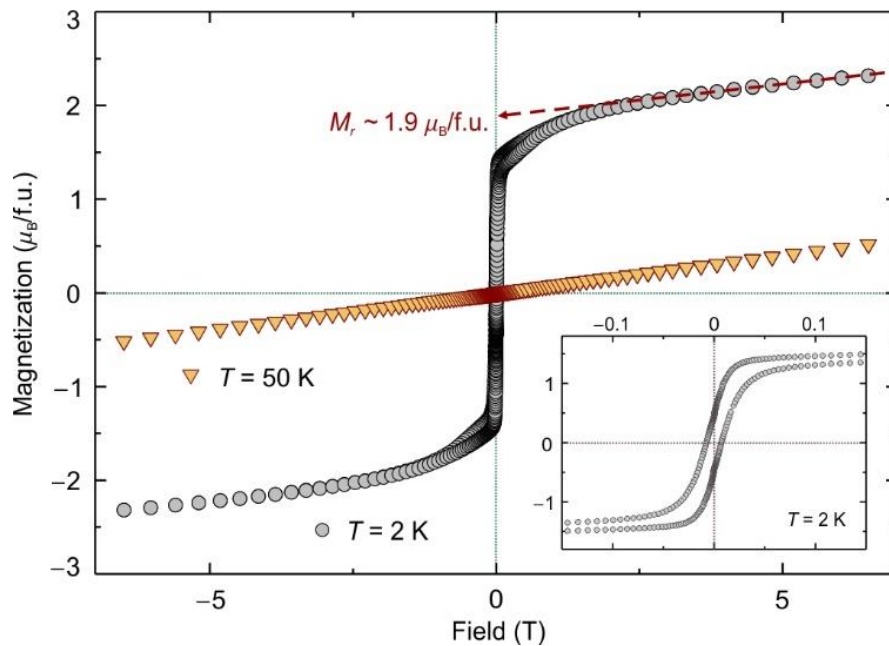


Рисунок 54. Зависящая от поля намагниченность $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, измеренная при 2 К и 50 К. Пунктирная линия представляет собой экстраполяцию на нулевое поле, которое дает некомпенсированный момент $M_r \sim 1.9 \mu_B/\text{f.u.}$ Вставка показывает увеличенный вид узкого гистерезиса, наблюдаемого при 2 К (Siidra et al., 2020).

Таблица 20. Магнитные обменные комбинации в $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, полученные методом GGA+ U . В списке указаны только комбинации с абсолютными значениями свыше 50 К.

	Cu атомы	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	J_i (K)
J_1	Cu1–Cu4	2.814	–78
J_2	Cu3–Cu6	2.821	–90
J_3	Cu1–Cu5	2.834	–83
J_4	Cu2–Cu3	3.230	140
J_5	Cu3–Cu4	3.315	175
J_6	Cu1–Cu3	3.465	255
J_7	Cu1–Cu1	5.629	65
J_8	Cu1–Cu1	5.668	60

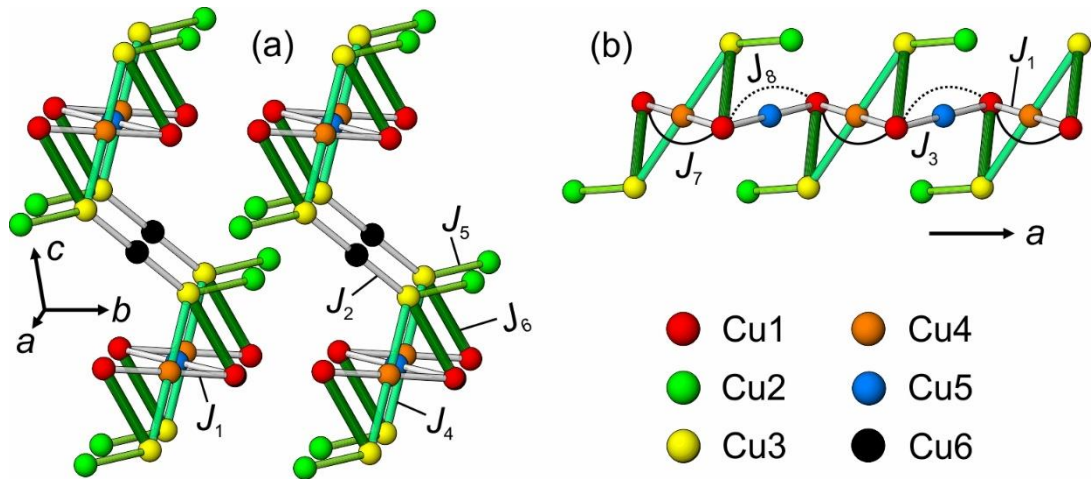


Рисунок 55. Спиновая решетка $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. Белые линии обозначают ферромагнитные сцепления J_1 – J_3 , зеленые линии показывают антиферромагнитные сцепления ближайших соседей J_4 – J_6 , тогда как сплошные и пунктирные черные линии обозначают антиферромагнитные соединения вторых (дальних) соседей J_7 и J_8 . Ожидается, что такая спиновая решетка будет создавать коллинеарный ферромагнитный порядок с $M_r/M_s = 1/3$ (a). Магнитная лента, проходящая вдоль направления a , подчеркивает конкуренцию между J_1 , J_3 и J_7 , J_8 (b) (Rousochatzakis et al., 2015; Siidra et al., 2020).

4.5.5 Высокотемпературное поведение и тензор коэффициентов термического расширения $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

Тепловое расширение $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (соединение **5**) и его высокотемпературное поведение более сложны по сравнению с $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (соединение **4**). Дифракционная картина исходной фазы **5** изменяется более динамично. Во всем диапазоне температур от 25 °С до 800 °С выделено четыре интервала (I–IV), которые соответствуют различному фазовому составу (рис. 56). Пики Pt (материал подложки) (Schroeder et al., 1972) наблюдаются при всех температурах эксперимента. В первом температурном интервале (I) от 25 °С до 480 °С отмечены только рефлексы исходной фазы **5**. Стоит отметить, что в интервале температур 400–480 °С эти рефлексы **5** начинают терять интенсивность и вырождаются, тогда как других рефлексов не наблюдается. Во втором интервале II (490 – 550 °С) на дифракционной картине

исчезают пики **5** и становятся видны рефлексы синтетических стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c) и фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985). В третьем температурном интервале III (560–610 °C) наблюдаются только эти оксованадаты меди. Наконец в IV интервале от 620 °C до 780 °C присутствует только $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$. Кроме того, при конечных температурах эксперимента эти рефлексы также вырождаются из-за полного плавления, что согласуется с данными Siidra et al. (2020).

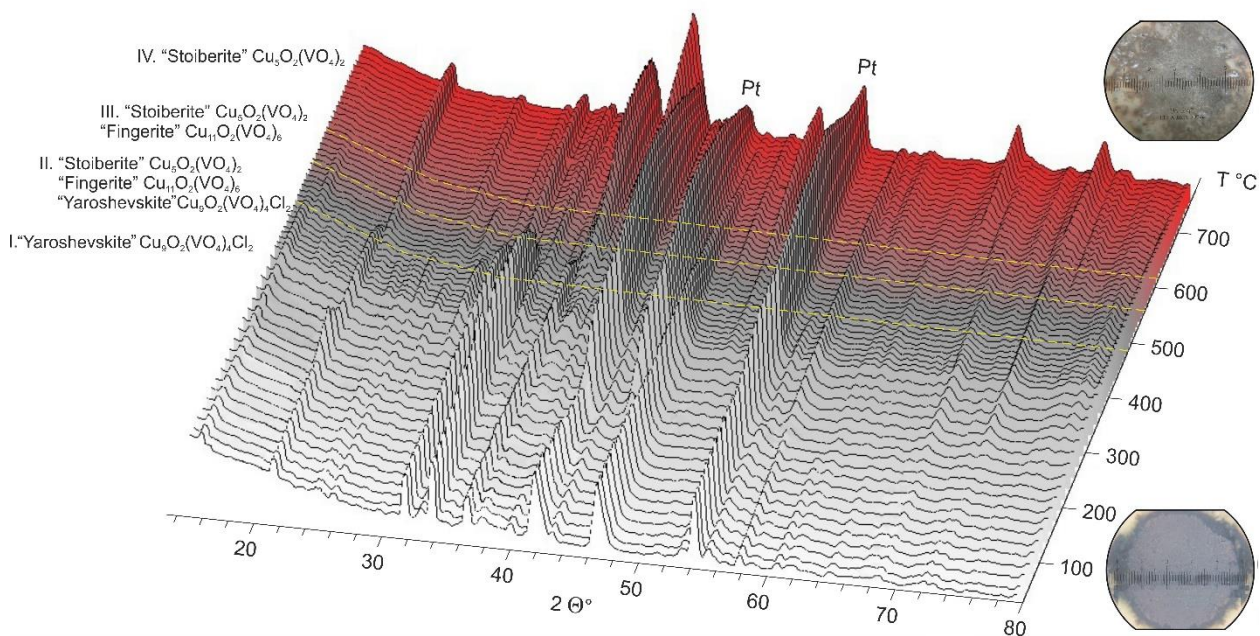


Рисунок 56. Трехмерная дифракционная картина, показывающая все рентгенограммы высокотемпературного исследования фазы **5** в диапазоне 2θ 12–80°. Серый цвет связан с исходным $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, а красный с продуктами его разложения $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$. На вставке представлены фотографии образца **5** до и после эксперимента (Ginga et al., 2022b).

В связи с представленным разделением температурных интервалов тепловое расширение **5** изучалось в диапазоне 25–480°C. В отличие от **4**, параметры элементарной ячейки **5** увеличиваются более интенсивно с ростом температуры. Параметры элементарной ячейки a и b монотонно увеличиваются, а параметр c незначительно уменьшается. Угловые параметры триклинной ячейки α и β слабо и монотонно уменьшаются, а γ , наоборот, монотонно возрастает. При повышении температуры объем элементарной ячейки **5** увеличивается линейно с небольшим наклоном. Изломов во всем диапазоне температур не наблюдалось. На рисунке 57 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки **5** в диапазоне 25–480°C. Параметры элементарной ячейки **5** аппроксимировались полиномами первого порядка по уравнениям:

$$\begin{aligned}
 a(T) &= 6.4510(7) + 0.282(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 b(T) &= 8.2976(2) + 0.167(6) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 c(T) &= 9.1568(1) - 0.139(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \alpha(T) &= 105.1161(4) - 1.012(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \beta(T) &= 96.6672(4) - 0.536(1) \cdot 10^{-3} \cdot T
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

$$\gamma(T) = 107.6051(3) + 2.181(1) \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$V(T) = 442.6141(1) + 10.7226(1) \cdot 10^{-3} \cdot T$$

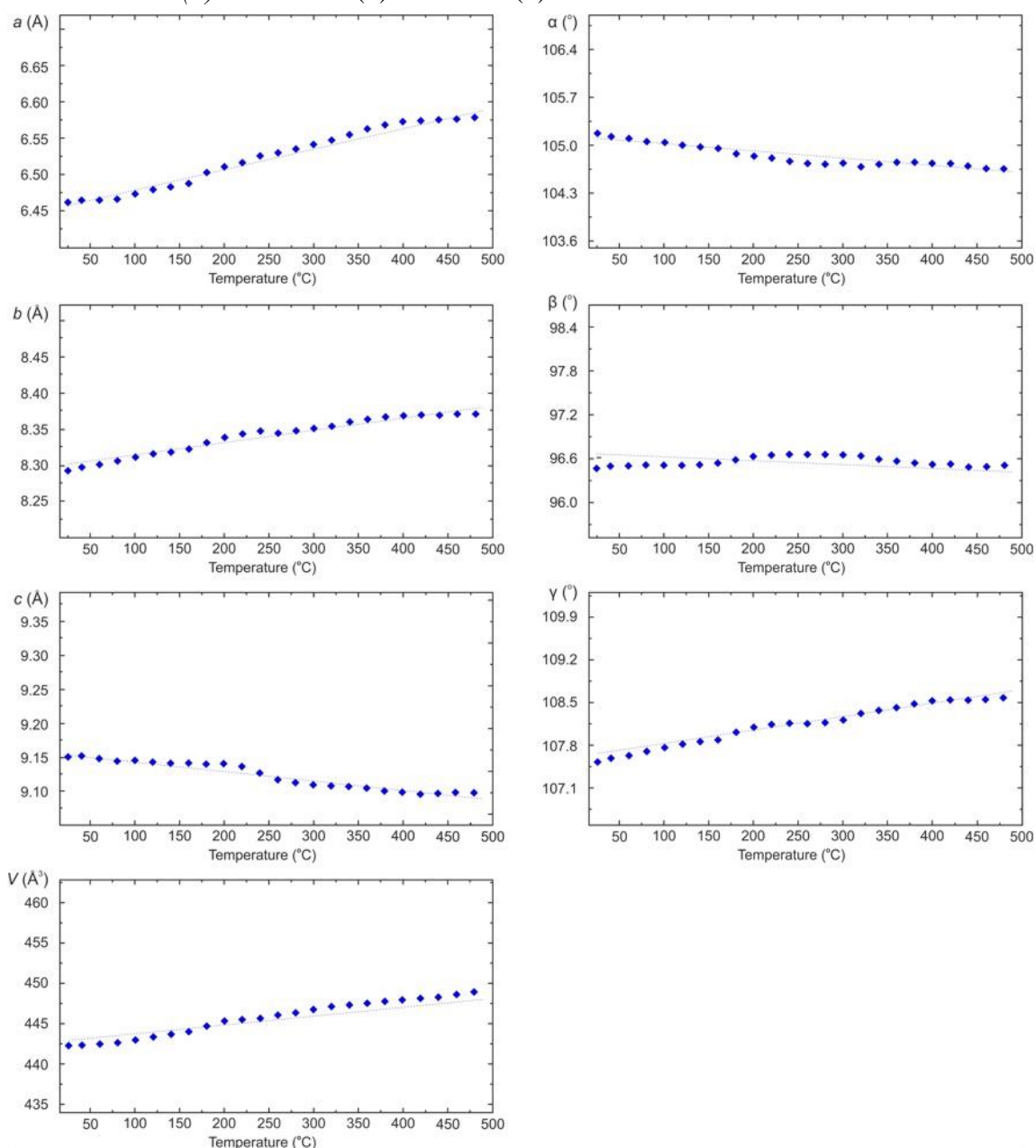


Рисунок 57. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема для соединения **5** в интервале 25 – 480 °С.

С использованием коэффициентов уравнений температурной зависимости параметров решетки, представленные выше, вычислены главные значения тензора термического расширения, коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей для соединения **5** в интервале температур 25–480 °С. В приложении 4.5.7 представлены значения коэффициентов термического расширения синтетического соединения **5**. Коэффициенты теплового расширения **5** слабо изменяются с повышением температуры, поэтому фигура коэффициентов теплового расширения остается практически неизменной во всем диапазоне температур.

Кристаллическая структура **5** и фигура коэффициентов тензора теплового расширения показаны на рисунке 58.

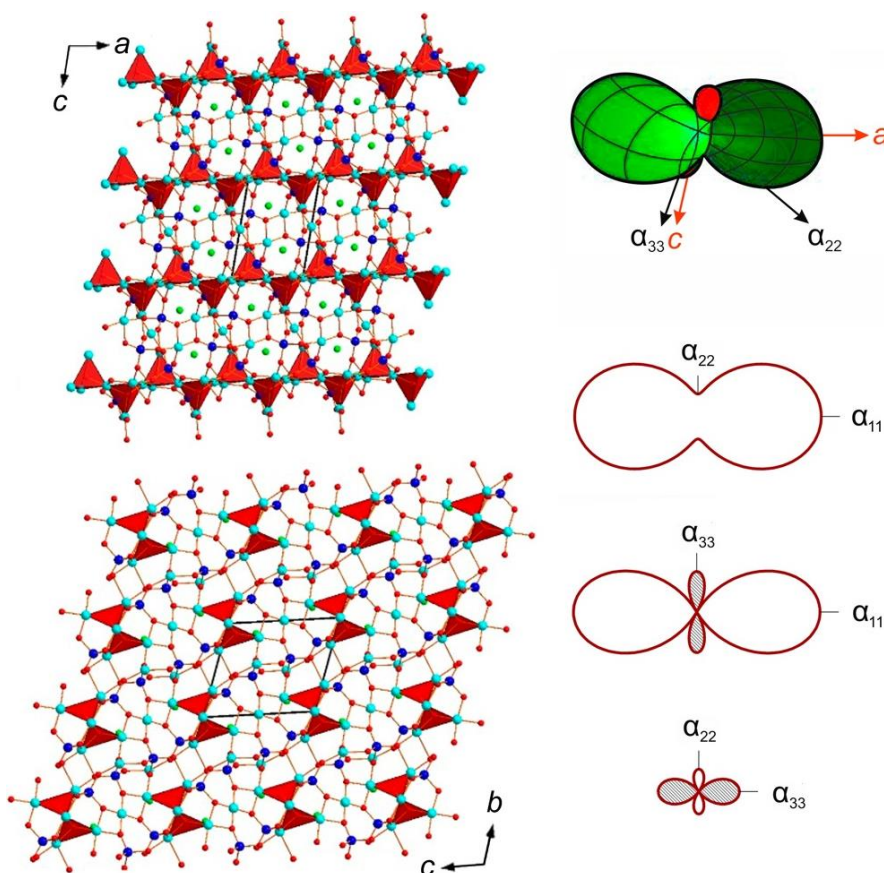
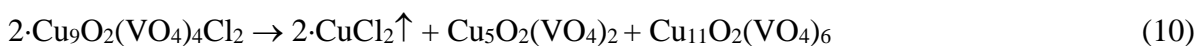


Рисунок 58. Общие проекции кристаллической структуры **5** вдоль осей b и a (Cu – голубые шарики, V – синие, Cl – зеленые и O – красные соответственно; комплексы $[\text{OCu}_4]^{6+}$ – красные тетраэдры). Справа приведены фигура и сечения коэффициентов теплового расширения в диапазоне температур 25 – 480 °C.

Фигура коэффициентов теплового расширения **5** демонстрирует сильное сжатие в направлении оси α_{33} ($\langle \alpha_{33} \rangle = -16.3(2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Направление сжатия лежит в одной плоскости с осью c , что свидетельствует о смещении параллельных цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ в направлении, которому они подчинялись бы в стабильном слое кагоме $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$. Максимальное расширение происходит по направлению оси тензора α_{11} ($\langle \alpha_{11} \rangle = 48.8(6) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), что близко к направлению оси a . В этом случае расширение происходит внутри цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$. Можно предположить, что кристаллическая структура в этом направлении α_{11} стремится сместить цепи $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ относительно каждой в сторону более симметричного расположения, при котором они связаны зеркальной плоскостью. Коэффициенты теплового расширения **5** остаются почти нечувствительными к температуре; соответственно, фигура коэффициентов тензора теплового расширения остается почти постоянной (рис. 58). Резкая анизотропия и отрицательное тепловое расширение не редкость среди низкосимметричных соединений. Сходные механизмы теплового расширения со значительной анизотропией и закономерности

высокотемпературного поведения как соединения **5**, так и **4** можно найти в работах Р.С. Бубновой, С.К. Филатова (Филатов, 1990; Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov, 2013). Аналогичное тепловое расширение с сильным сжатием в одном из направлений, как в исследуемом $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, описано также для безгалогенидных ванадатов меди $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Zhang et al., 2016), $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Wang et al., 2019) и ванадатов других металлов ZrV_2O_7 (Sakuntala et al., 2009; Yamamura et al., 2011), HfV_2O_7 (Yamamura et al., 2011).

Разложение соединения **5** протекает более сложно, по сравнению с **4**, и дает двухфазную смесь $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$. Здесь снова возможны два процесса, улетучивание CuCl_2 и его термический гидролиз, которые соответствуют двум уравнениям:



Оба уравнения предполагают близкие массовые доли продуктов разложения, и ни одно из них не может быть выбрано на основе относительных интенсивностей в данных PXRD. По сравнению с CuCl , CuCl_2 более летуч, что коррелирует с более низкой температурой разложения (около 50 мм рт. ст. при 400 °С (Yaws, 1995)). В то же время CuCl_2 также более чувствителен к гидролизу. Поэтому предполагается, что могут работать оба механизма (испарение и гидролиз галогенидов меди). Согласно (Dąbrowska, Filipek, 2008), $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ плавится инконгруэнтно при 780 °С с выделением $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$, что согласуется с нашими данными по фазовым соотношениям. Помимо различных режимов нагрева в нашем исследовании, а также в работах Dąbrowska, Filipek (2008) и цитируемых в них работах, на превращение может влиять присутствие остаточного хлорида в образце.

Наблюдаемое отрицательное тепловое расширение соединения **5** представляет интерес в связи с перспективностью применения соединений с отрицательным термическим расширением (NTE) при разработке и производстве материалов с контролируемым коэффициентом теплового расширения (КТР) в сочетании с другими оптимизированными свойствами (Barrera et al., 2005; Grima et al., 2006; Miller et al., 2009). В последние десятилетия поиск и изучение соединений с отрицательным тепловым расширением дали большие результаты в производстве, механизме и применении NTE-материалов (Woodcock et al., 2000; Yamamura et al., 2011; Das et al., 2014; Wang et al., 2019). Тем не менее, разработка материалов с высоким NTE в широком диапазоне рабочих температур по-прежнему привлекательна. Среди известных материалов NTE ванадаты металлов представляют собой перспективную область для разработки из-за их больших запасов и простой процедуры производства (Sakuntala et al., 2009; Zhang et al., 2016; Wang et al., 2019).

4.6 Новый ванадил-арсенат меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

Основным механизмом для создания синтетических соединений в системе $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ был выбран газовый транспорт в замкнутой системе при высоких температурах. Причиной выбора высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций послужило стремление создать максимально близкие термодинамические условия к фумарольному минералогенезису (Вергасова, Филатов, 1993; 2012).

В системе $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ в качестве сосудов для роста синтетических соединений были выбраны кварцевые ампулы, выдерживающие воздействие высоких температур вплоть до 900 °С. В результате практической части данной работы для системы $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ суммарно было выполнено 20 синтезов в кварцевых трубках. Основным достижением проделанной работы в данной системе является получение нового ванадил-арсената меди $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$. Описание синтезов приведено в приложении 4.6.1. Следующие параграфы посвящены рассмотрению кристаллохимических особенностей полученного нового соединения, сравнению с родственными по стехиометрии соединениями, а также анализу результатов исследований химического состава $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$ и его физических свойств.

4.6.1 Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

Относительно крупный ($50 \times 20 \times 20 \mu\text{m}$) монокристалл $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, выбранный для сбора данных рентгеноструктурного анализа, был закреплен на тонкой стеклянной иглке и исследован на дифрактометре Bruker «Карра APEX DUO» (Mo- $I\mu\text{S}$). Было собрано более полусферы трехмерных XRD данных с шириной кадра 0.50° по ω и экспозицией 30 секунд для каждого кадра. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ была дополнительно уточнена в пространственной группе $P2_1/c$: $a = 8.3815(5) \text{ \AA}$, $b = 4.9216(3) \text{ \AA}$, $c = 9.0759(5) \text{ \AA}$, $\beta = 107.992(10)^\circ$, $V = 356.08(4) \text{ \AA}^3$. Уточнение было выполнено до $R_1 = 0.024$ ($wR_2 = 0.061$) для 1242 отражений с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с использованием программы SHELXL (Sheldrick, 2015). Все атомы уточнены анизотропно. Основная кристаллографическая информация представлена в приложении 4.6.3. Параметры анизотропного смещения для всех атомов, а также результаты расчета баланса валентных усилий приведены в приложениях 4.6.4 и 4.6.5 соответственно. Выбранные межатомные расстояния для всех атомов в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ приведены в таблице 21.

Таблица 21. Межатомные расстояния в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (Å) (Ginga et al., 2022a).

Cu1–O1	2.047(2)	V1–O5	1.628(2)
Cu1–O1	2.047(2)	V1–O3	1.929(2)
Cu1–O3	2.6134(19)	V1–O5	1.987(2)
Cu1–O3	2.6134(19)	V1–O1	2.0017(19)
Cu1–O4	1.886(2)	V1–O2	2.0350(19)

Cu1–O4	1.886(2)	V1–O2	2.148(2)
		As1–O1	1.728(2)
		As1–O2	1.7318(19)
		As1–O3	1.6875(19)
		As1–O4	1.6428(19)

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ содержит одну симметрично независимую позицию Cu, одну позицию V и одну позицию As (рис. 59). Координационное окружение позиции Cu образовано двумя атомами O1 и двумя атомами O4 в экваториальной плоскости и двумя атомами O3 в апикальной части, образуя октаэдр CuO_6 . Эти [4+2]-октаэдр CuO_6 сильно искажены из-за эффекта Яна-Теллера, характерного для катионов Cu^{2+} в оксоосолях (Burns, Hawthorne, 1996).

Симметрично независимая позиция V октаэдрически координирована шестью атомами O с образованием [1+4+1]-координационной геометрии. Координационный полиэдр VO_6 содержит одну короткую ванадильную связь $\text{V}=\text{O}$ (V1–O5) размером 1.63 Å, четыре экваториальные связи $\text{V}-\text{O}$ (V1–O3, V1–O5, V1–O1, V1–O2) в диапазоне 1.93– 2.04 Å и одна длинная транс-связь $\text{V}-\text{O2}$ величиной 2.15 Å, противоположная ванадильной связи. Координация V^{4+} в $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ типична для оксоосолей ванадия (Schindler et al., 2000).

Позиция As окружена четырьмя атомами кислорода O1, O2, O3 и O4 с образованием арсенатного тетраэдрического комплекса $(\text{AsO}_4)^{3-}$. Длины и углы связи As–O попадают в диапазон, обычно наблюдаемый в арсенатных структурах (Shannon, Calvo, 1973a).

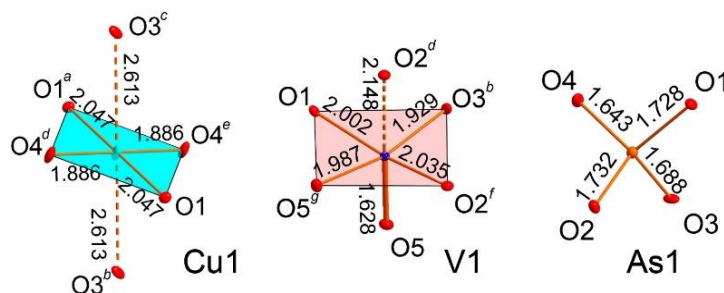


Рисунок 59. Координационные окружения катионов Cu^{2+} , V^{4+} и As^{5+} в структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. Связи $\text{Cu}-\text{O} > 2.5$ Å и связи $\text{V}-\text{O} > 2.05$ Å показаны оранжевыми пунктирными линиями, а ванадильная связь $\text{V}-\text{O5}$ показана жирным. Экваториальные плоскости CuO_4 и VO_4 выделены голубым и красным цветом соответственно.

$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ имеет уникальный структурный тип. Он характеризуется слоями (рис. 60), образованными V-центрированными октаэдрами с помощью объединения по общим ребрам и вершинам. Два октаэдра VO_6 связаны друг с другом общим ребром $\text{O2}\cdots\text{O2}$, образуя димерные единицы $\text{V}^{4+}_2\text{O}_{10}$ с расстоянием $\text{V}-\text{V}$ 3.24 Å. Это совместное ребро обеспечивается двумя транс-экваториальными $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}-_{\text{t}}\text{O}_{\text{eq}}-^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ связками (V = ванадильная связь, eq = экваториальная, t = транс-связь) в соответствии с классификацией Schindler et al., (2000). Этот тип связи был описан в фосфованадилите $\text{Ba}[\text{V}^{4+}_4\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_8]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Medrano et al., 1998).

Звенья $V^{4+}_2O_{10}$ объединяются в слои через $^{[1+4+1]}V^{4+}_{-V}O_{eq}^{[1+4+1]}V^{4+}$ ванадил-экваториальную связку, никогда ранее не описанную в соединениях, содержащих исключительно катионы V^{4+} . Однако связка $^{[1+4+1]}V^{4+}_{-V}O_t^{[1+4+1]}V^{4+}$ известна и ранее описана в ряде синтетических соединений (Benhamada et al., 1991) и минералах. По результатам выполненного кристаллохимического сравнительного обзора, $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ демонстрирует уникальную слоистую топологию, ранее не описанную для соединений ванадия. Арсенатные группы дополняют слои из полиэдров ванадия за счет совместных общих вершин с октаэдрами VO_6 . В $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ одиночные октаэдры CuO_6 присоединяются к слоям ванадиевых полиэдров через общие ребра с образованием каркаса, как показано на рисунке 60b,c.

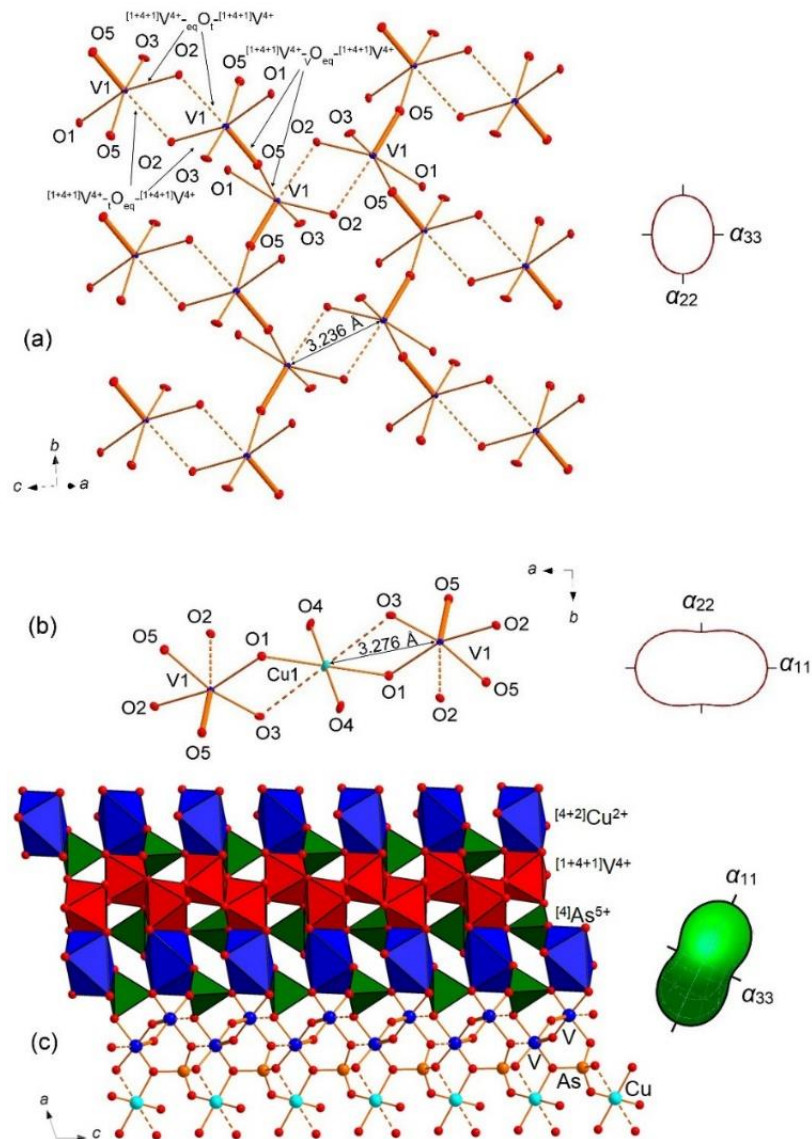


Рисунок 60. Слои, образованные октаэдрами VO_6 , $^{[1+4+1]}V^{4+}_{-V}O_{eq}^{[1+4+1]}V^{4+}$ и $^{[1+4+1]}V^{4+}_{-V}O_{eq}^{[1+4+1]}V^{4+}$ (V - ванадильная, eq - экваториальная, t - транс) связки выделены (а). Совместное ребро между октаэдрами VO_6 и CuO_6 (b). Общая проекция кристаллической структуры $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ вдоль оси b (октаэдры CuO_6 - темно-синие, октаэдры VO_6 - красные, тетраэдры $(AsO_4)^{3-}$ - зеленые) (c). Справа показаны сечения и фигура коэффициентов теплового расширения в диапазоне температур 300 – 825 К.

4.6.2 Качественный химический анализ $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

Качественный микрозондовый анализ $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, выполненный на электронном микроскопе ТМ 3000 HITACHI, не выявил элементов с порядковым номером больше 11 (Na), кроме Cu, V и As. На рисунке 61 представлен результат качественного химического анализа $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ в виде спектра.

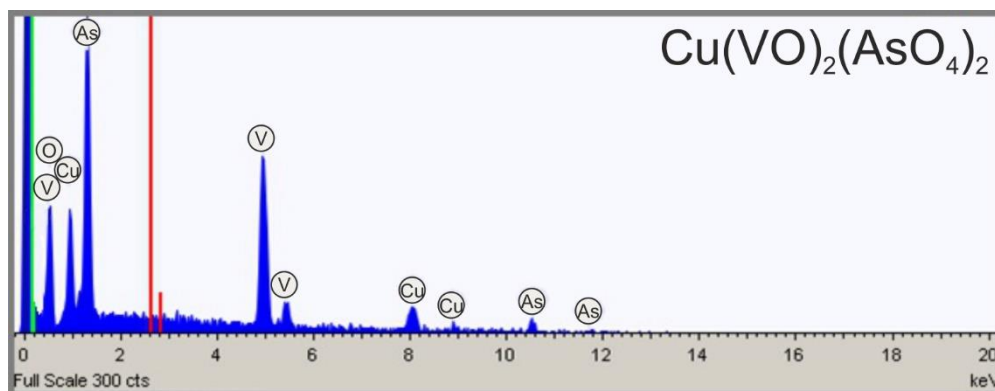


Рисунок 61. Элементный состав нового ванадил-арсената меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ по результатам качественного химического анализа.

4.6.3 Кристаллохимический анализ $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ и сравнение с другими членами семейства соединений $M^{2+}(\text{VO})_2(T^{5+}\text{O}_4)_2$

$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ по стехиометрии относится к семейству соединений $M^{2+}(\text{VO})_2(T\text{O}_4)_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}; T = \text{P}, \text{As}$). В приложении 4.6.6 приведены кристаллографические данные представителей данного семейства соединений. $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ имеет жесткую каркасную структуру. Ключевым отличием $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ от других родственных ванадил-арсенатов и фосфатов меди и различных металлов является наличие двумерных слоев (рис. 62а), образованных октаэдрами VO_6 при объединении по общим вершинам и ребрам. В $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ октаэдры VO_6 связаны только общими вершинами ($^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}-_{\text{t}}\text{O}_{\text{V}}-^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$) и образуют одиночные цепочки (Benser et al., 2008) (рис. 62b). Подобные цепочки наблюдаются в α - и β - $\text{Co}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ (Benser et al., 2008; Kaoua et al., 2009) (рис. 62c,d), $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ (Lii et al., 1992) (рис. 62e) и β - $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (Wang, Tsai, 1996) (рис. 62f). Последний по результатам проведенного анализа структуры характеризуется связкой $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}-_{\text{V}}\text{O}_{\text{eq}}-^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$. В кристаллической структуре α - $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (Wang, Cheng, 1994) (рис. 62g) октаэдры VO_6 с общими ребрами образуют димеры $[\text{V}_2\text{O}_{10}]$ через две $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}-_{\text{t}}\text{O}_{\text{eq}}-^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ связки, аналогичные связкам в исследуемом $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. В $\text{Ba}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ (Grandin et al., 1992a) (рис. 62h) позиция V1 имеет тетрагонально-пирамидальную [1+4] координацию с одной ванадильной связью 1.603(2) Å и четырьмя экваториальными связями в диапазоне 1.958(2) Å – 1.981(3) Å, тогда как позиция V2 имеет октаэдрическую координацию

с геометрией [1+4+1]. Полиэдры VO_5 и VO_6 образуют изолированные димеры $[\text{V}_2\text{O}_{10}]$ через одиночную связку $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}-\text{O}_{\text{eq}}-^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$.

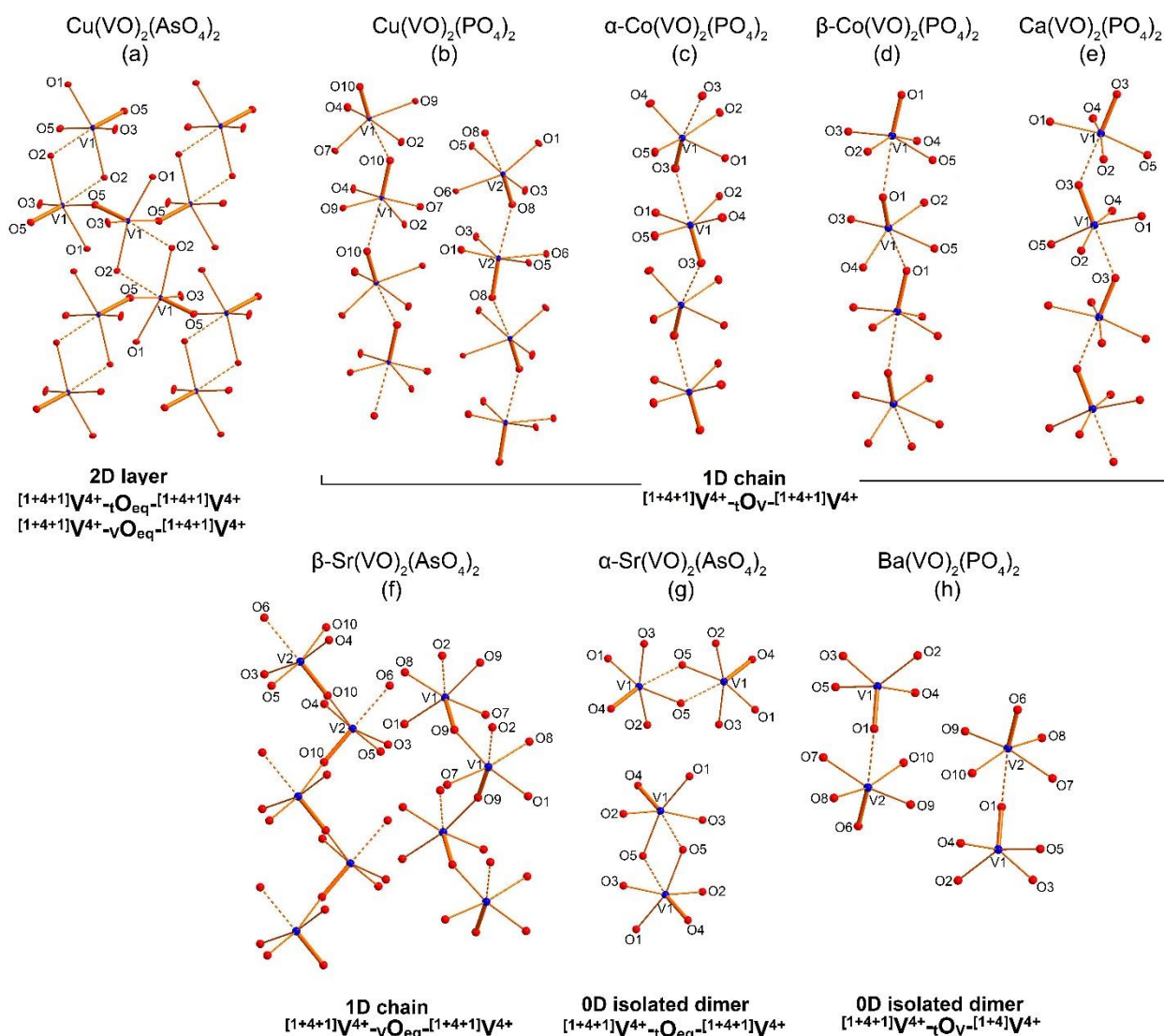


Рисунок 62. Ванадильные комплексы и связки V-O-V в кристаллических структурах семейства $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{TO}_4)_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}; T = \text{P}, \text{As}$).

Сильное искажение октаэдра CuO_6 в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ характеризуется значением $\Delta_{\text{oct}} \times 10^3 = 20.44$ (табл. 22). Это значение на порядок превышает искажения октаэдров MO_6 в соединениях, перечисленных в приложении 4.6.6. Сильный эффект Ян-Теллера катионов Cu^{2+} в $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, вероятно, является причиной образования оригинального, до сих пор никогда не сообщавшегося типа структуры.

Таблица 22. Искажение октаэдров MO_6 в кристаллических структурах $M^{2+}(\text{TO}_4)_2(\text{VO})_2$.

Соединение	$\Delta_{\text{oct}} \times 10^3$		Ссылка
	CuO_6	MO_6	
$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	20.44		Данная работа
$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	5.73		Benser et al., 2008
$\alpha\text{-Co}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$		0.10	Benser et al., 2008
$\beta\text{-Co}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$		0.05	Kaoua et al., 2009

α -Ni(VO) ₂ (PO ₄) ₂	0.08	Kaoua et al., 2009
β - Ni(VO) ₂ (PO ₄) ₂	1.87	Benser et al., 2008

4.6.4 Магнитные свойства Cu(VO)₂(AsO₄)₂

Намагниченность, зависящая от поля, и температурная зависимость магнитной восприимчивости измерялись на скоплении случайно ориентированных кристаллов Cu(VO)₂(AsO₄)₂ общей массой около 0.15 мг. Измерения проводились с помощью магнитометра MPMS 3 производства Quantum Design. Магнитные связи были получены с помощью процедуры отображения (Xiang et al., 2011) из полных энергий коллинеарных спиновых конфигураций, полученных в ПО FPLO (Коерник, Eschrig, 1999; Perdew et al., 1996). Корреляционные эффекты учитывались на среднеполевым DFT+*U* уровне с использованием типичных значений кулоновского отталкивания на месте $U_{Cu} = 9.5$ эВ и $U_V = 5$ эВ, связи Хунда $J_{Cu} = J_V = 1$ эВ. Кроме того, возможный наклон спина был проанализирован с помощью неколлинеарных расчетов, выполненных в коде VASP (Kresse, Furthmüller, 1996a; 1996b). Конфигурации коллинеарных спинов были ослаблены, чтобы учесть наклон спина.

Магнитная восприимчивость Cu(VO)₂(AsO₄)₂ демонстрирует парамагнитное поведение и достигает постоянного значения ниже 30 К (рис. 63). Аппроксимация Кюри-Вейсса между 60 и 200 К дает парамагнитный эффективный момент 1.54 $\mu_B/f.u.$ и температура Кюри-Вейсса 18 К. Этот эффективный момент примерно соответствует одному иону со спином $\frac{1}{2}$ на формульную единицу (эффективный момент 1.73 μ_B), в отличие от 3 ионов со спином $\frac{1}{2}$ на формульную единицу, ожидаемых, когда и Cu²⁺, и V⁴⁺ являются магнитными. Зависящая от поля намагниченность, измеренная при 2 К, показывает резкое увеличение, за которым следует гораздо более медленное линейное увеличение выше 0.5 Тл (рис. 63, вставка). Такое поведение характерно для антиферромагнетика со слабым нескомпенсированным магнитным моментом. Действительно, значение насыщения составляет около 0.02 $\mu_B/f.u.$, что значительно ниже 1 μ_B , ожидаемого для иона со спином $\frac{1}{2}$, и 3 μ_B , ожидаемого для всех ионов со спином $\frac{1}{2}$ в структуре.

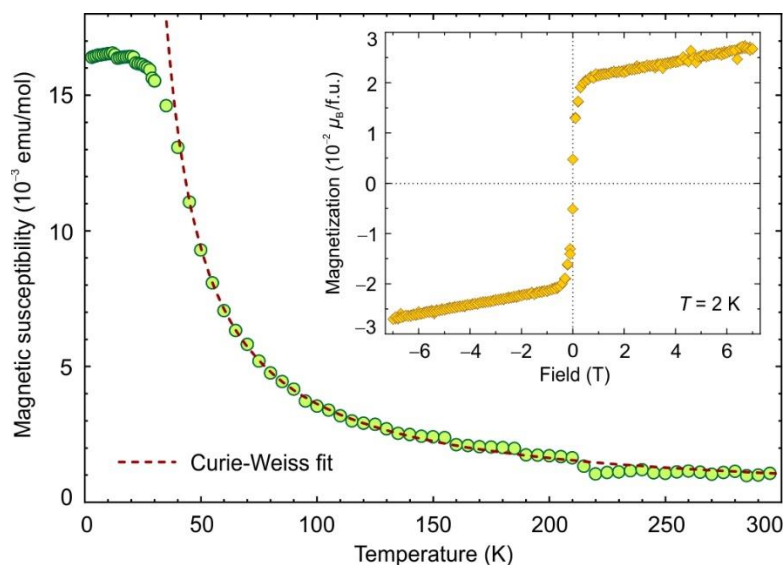


Рисунок 63. Зависящая от температуры магнитная восприимчивость $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, измеренная в приложенном поле 7 Тл. Штриховая линия – аппроксимация Кюри-Вейсса. На вставке показана намагниченность в зависимости от поля при 2 К.

Чтобы интерпретировать данные о намагниченности и объяснить неожиданно низкие магнитные моменты, наблюдаемые в эксперименте, нами были вычислены обменные связи с помощью DFT расчетов. Так, было обнаружено, что в магнетизме $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ преобладают антиферромагнитная связь Cu-V $J_{\text{Cu-V}} \sim 257$ К и ферромагнитная связь V-V $J_{\text{V-V}} \sim -277$ К. Вместе эти связи образуют ферримагнитные плоскости, где спины V^{4+} параллельны друг другу и антипараллельны спином Cu^{2+} , в результате чего суммарный момент составляет $1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ (рис. 64). В температурном диапазоне нашей аппроксимации Кюри-Вейсса ферримагнитные спин-спиновые корреляции уже устанавливаются. Поэтому магнитная восприимчивость не исследует отдельные парамагнитные моменты Cu^{2+} и V^{4+} , а аппроксимация Кюри-Вейсса ниже 200 К возвращает значение, указывающее на суммарный момент ферримагнитной плоскости, один спин- $1/2$ на формульную единицу.

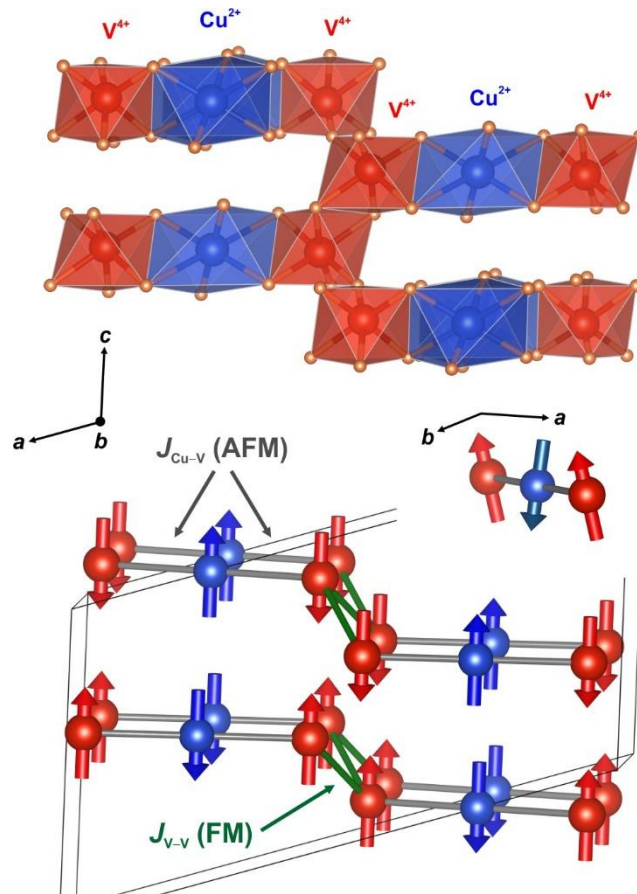


Рисунок 64. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ и соответствующая спиновая решетка с ферромагнитными взаимодействиями $J_{\text{V-V}}$ и антиферромагнитными взаимодействиями $J_{\text{Cu-V}}$, которые совместно образуют ферримагнитные плоскости. Ориентация спинов указывает на направление вдоль c в соответствии с конфигурацией с наименьшей энергией, найденной в DFT. Слабый наклон спина идет вдоль направления b и в этой проекции не виден.

Ниже 50—60 К взаимодействие между ферримагнитными плоскостями постепенно становится все более важным. Здесь ожидается, что более слабые антиферромагнитные связи V-V стабилизируют полностью скомпенсированную магнитную структуру, в то время как экспериментально мы обнаруживаем небольшой нескомпенсированный момент 0.02 $\mu\text{B}/\text{f.u.}$. Это можно объяснить слабым отклонением спина от чисто антиферромагнитной спиновой конфигурации. Эта гипотеза была проверена с выбором коллинеарных магнитных структур со спинами, направленными вдоль a , b или c , и с допущением направлениям спинов релаксировать до тех пор, пока не будет достигнут минимум энергии. Как при $S\parallel a$, так и при $S\parallel c$ спины наклоняются и развивают слабый нескомпенсированный момент вдоль направления b . Самая низкоэнергетическая конфигурация найдена для $S\parallel c$ с нескомпенсированным моментом 0.03 $\mu\text{B}/\text{f.u.}$ в хорошем согласии с 0.02 $\mu\text{B}/\text{f.u.}$, который наблюдается экспериментально. Спины Cu^{2+} и V^{4+} наклоняются на 4.9° и -4.0° соответственно, тогда как внутри каждой подрешетки спины остаются практически коллинеарными. Следовательно,

наклон спина следует отнести к анизотропным взаимодействиям Дзялошинского-Мория на связях Cu-V, $J_{\text{Cu-V}}$ (Ginga et al., 2022a).

Интересным представляется тот факт, что необычная структурная топология бесконечных слоев ванадиевых октаэдров не имеет непосредственных последствий для магнетизма $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. Среди ближайших соседей V-V с расстояниями 3.236 Å и 3.500 Å только последний вызывает сильную связь $J_{\text{V-V}}$ (ферромагнитную), в то время как первый контакт приводит только к слабой антиферромагнитной связи. Это несоответствие следует отнести к положению ванадилных связей и, следовательно, магнитных орбиталей V^{4+} , подобно $\alpha\text{-KVOPO}_4$, где структурные цепочки октаэдров VO_6 расщепляются на ферромагнитные спиновые димеры (Mukharjee et al., 2021). Аналогично, в $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ бесконечные структурные слои ванадиевых октаэдров расщепляются на ферромагнитные зигзагообразные спиновые цепочки, которые далее связаны через ионы Cu^{2+} .

Представленные результаты показывают формирование необычной геометрии взаимодействия за счет смешивания различных ионов со спином $\frac{1}{2}$ в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. Это смешение приводит к различным магнитным связям, ферромагнитным между ионами V^{4+} и антиферромагнитным между ионами Cu^{2+} и V^{4+} . Это может быть многообещающей платформой для разработки новых низкоразмерных и квантовых магнитных материалов.

4.6.5 Тепловое расширение нового ванадил-арсената меди $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

Термическое расширение $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ было исследовано методом высокотемпературной рентгеновской дифракции монокристаллов с использованием дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенного детектором PhotonJet-S. Был выбран темно-синий непрозрачный монокристалл $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ с размерами $100 \times 80 \times 30 \mu\text{m}$, и для него было собрано более полусферы данных с шириной кадра 0.50° по ω и затрачено 1.6 секунд для каждого кадра. Данные были интегрированы и скорректированы на поглощение с применением модели мультисканирования с использованием программ Rigaku Oxford Diffraction CrysAlis Pro. Данные высокотемпературного монокристаллического анализа были проведены на этом же кристалле в интервале температур от 300 до 825 К с шагом 25 К с использованием системы «Hot Air Gas Blowers» для стабилизации температуры образца газовым потоком. Температурный контроль кристалла в каждой экспериментальной точке осуществлялся в течение 15 минут в диапазоне температур 300-500 К и в течение 10 минут в диапазоне 500-825 К.

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ при различных температурах была уточнена с использованием пакета программ SHELXL (Sheldrick, 2015). В интервале температур от 300

до 800 К кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ уточнялась в допустимых пределах кристаллографических значений ($R_1 = 2.4 - 5.9 \%$, $S \sim 1.00$). Выше 750 К интенсивность рефлексов постепенно снижалась, что сказывалось на значениях R_{int} . Так, для температур выше 750 К $R_{\text{int}} > 8.7\%$. В окончательных измерениях при температуре 800 К $R_{\text{int}} = 8.75 \%$, а при 825 К $R_{\text{int}} = 8.88 \%$. При дальнейшем нагреве выше 825 К наблюдался распад исходного кристалла $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, рефлексы на дальнейших дифрактограммах отсутствовали.

В ходе эксперимента кристалл в капилляре из кварцевого стекла был закреплен вертикально вверх, а снизу удерживается тонкой кварцевой трубкой. В результате нагревания кристалл $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ изменил цвет с темно-синего при 300 К на темно-бордовый при 825 К (рис. 65). В интервале температур от 300 до 800 К изменений внешнего вида кристалла не наблюдалось. При 825 К поверхности граней $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ стали выглядеть рыхлыми. При этой температуре капля расплава заметно стекла по тонкой кварцевой трубке. Изменение окраски кристалла $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ указывает на окисление ванадия в состояние V^{5+} .

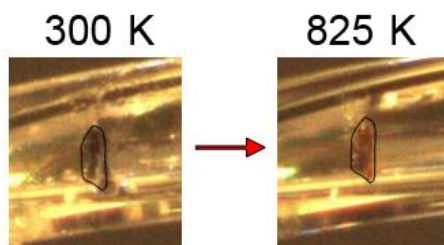


Рисунок 65. Фотографии кристалла (обведены черной линией) $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ при разных температурах, полученные видеокамерой монокристаллического дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S.

Температурные зависимости линейных и угловых параметров элементарной ячейки $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ хорошо аппроксимируются линейными полиномами, представленными ниже:

$$\begin{aligned}
 a(T) &= 8.36251 + 0.71164 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 b(T) &= 4.91799 + 0.31878 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 c(T) &= 9.06913 + 0.60021 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 \beta(T) &= 108.08515 - 3.22417 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 V(T) &= 354.37091 + 87.80213 \cdot 10^{-4} \cdot T
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Рассчитанные коэффициенты теплового расширения и ориентация тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей для $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ приведены в приложении 4.6.8. Тепловое расширение $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ анизотропно (рис. 60) [$\alpha_a = 8.49(1)$, $\alpha_b = 6.47(2)$, $\alpha_c = 6.61(2)$, $\alpha_V = 23.43(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ расширяется преимущественно вдоль биссектрисы угла β (ось α_{11}). Наблюдаемая анизотропия термического расширения $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ является следствием изменения угловых параметров, не фиксируемых симметрией – сдвигов. Угол β стремится к значению 90° в соответствии с концепцией Филатова (2011).

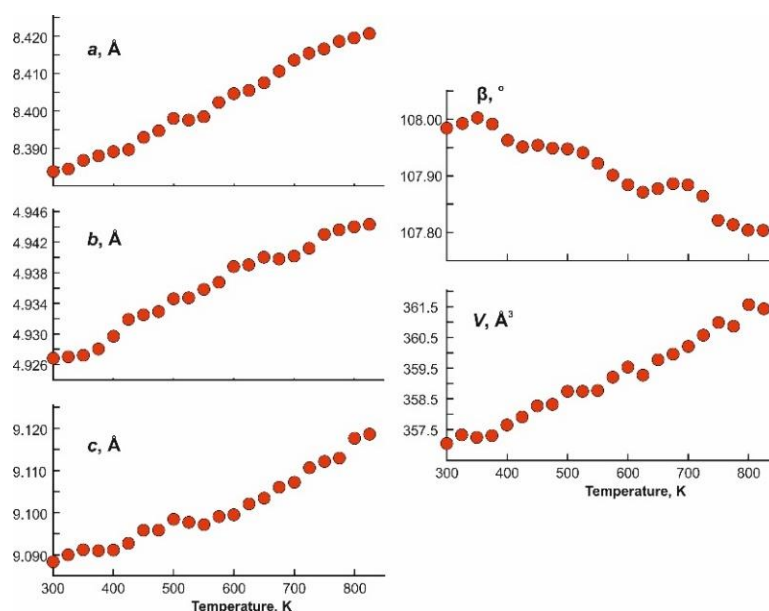


Рисунок 66. Температурные зависимости параметров $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ в интервале 300 – 825 К.

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ содержит жесткие арсенатные тетраэдрические группы $(\text{AsO}_4)^{3-}$, в которых длины связей и углы слабо изменяются с повышением температуры. Максимальное тепловое расширение ($\alpha_{11} = 11.61(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) согласуется с направлением отталкивания катионов Cu1 и V1 (рис. 60b). В результате наиболее заметно увеличиваются межатомные расстояния Cu1–O1 ($\Delta = 0.041$), Cu1–O3 ($\Delta = 0.024$), Cu1–V1 ($\Delta = 0.024$) и V1–O3 ($\Delta = 0.035$). Кроме того, вдоль α_{22} ($6.45(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) происходит увеличение значения длины связи V1–O2_t ($\Delta = 0.020$) в $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-O}_{\text{eq}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ связке. Таким образом, с повышением температуры координация [1+4+1] ванадия стремится к координационной геометрии [1+4]. Изменение длин связей в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ приведено в приложении 4.6.9. Координационное окружение катионов при разных температурах представлено в приложении 4.6.10.

4.7 Выводы

Кристаллические структуры $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (1), $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (2), $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ (3), $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (4) и $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (5) основаны на комплексах оксоцентрированных тетраэдров с различными комбинациями типов связей (вершинный, реберный). Самая высокосимметричная структура 4 из представленных, отвечает только вершинному (3 вершины) типу связей тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ и демонстрирует 2D слои $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, в которых реализуется упорядоченность кагоме, связанная с возникновением фрустрированного магнетизма (Shores et al., 2005; Kohno et al., 2007; Balents, 2010; Starykh et al., 2010; Lacroix et al., 2011; Gnezdilov et al., 2012).

Так, роль типа связей оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ наиболее наглядно проявляется в паре α - и β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. Здесь для 1 устанавливается исключительно

реберный тип связей, что приводит к образованию 1D цепочек $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, в которых в качестве структурной единицы можно выделить димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$. В случае же соединения **2**, которое не имеет ни синтетических, ни природных аналогов, происходит связка тетраэдров и по ребру, и по вершинам, противолежащим ему. Таким образом, формируется 2D слой $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, в котором можно выделить те же димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, что в его α -модификации.

На примере соединения **3** можно увидеть следствие взаимодействия тетраэдров с разным типом связей. Здесь, тетраэдры $[\text{O}_1\text{Cu}_4]^{6+}$ демонстрируют связи по двум вершинам, как в соединении **5**, тогда как $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{6+}$ реализуют связи по ребру и противолежащим ему вершинам, как в соединении **2**. В результате чего образуются амфиболоподобные 2D-ленты $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$.

В самой низкосимметричной кристаллической структуре **5** две медные вершины тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ участвуют в организации вершинного типа связи таким образом, что формируются 1D цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$, которые являются разобщенными точными фрагментами кагоме слоев $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ в кристаллической структуре **4** (Kornyaakov et al., 2021). По результатам исследований высокотемпературного поведения соединений **4** и **5** было установлено, что для **5** с повышением температуры направления максимального расширения ($\langle\alpha_{11}\rangle = 48.8(6)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и сжатия ($\langle\alpha_{33}\rangle = -16.3(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) отвечают повышению симметрии со стремлением конфигурации 1D цепочки $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ к конфигурации 2D слоя $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$. Не менее интересные результаты термического поведения были получены для **4**, характер расширения которого с повышением температуры меняется от анизотропного (при 100 $^\circ\text{C}$: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 0.96(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_{33} = 8.30(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) до почти изотропного (при 500 $^\circ\text{C}$: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 8.69(4)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_{33} = 8.27(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Для **4** максимальное расширение вдоль α_{33} наблюдается между слоями оксоцентрированных тетраэдров $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, тогда как в пределах этих слоев расширение изотропно и менее интенсивно (Ginga et al., 2022b).

Таким образом, можно прийти к выводу, что для образования оксоцентрированного комплекса с пониженной размерностью (1D) достаточно участие в связке двух элементов, как в случае $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (**5**) двух вершин, а в $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (**1**) двух ребер. Для формирования же комплекса, отвечающего более высокой размерности (2D), в связке необходимо участие дополнительного третьего элемента, так, для $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (**2**), помимо двух вершинных связей, третьим элементом служит дополнительная связка по ребру. Для $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{CuCl})$ (**4**) третьим элементом служит дополнительная связка по вершине. Тогда как для 2D-ленточного комплекса $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{KCl})_{0.5}$ (**3**) третьим элементом выступает отдельный тетраэдр $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{6+}$, дополняющий общий набор возможных связей тетраэдра $[\text{O}_1\text{Cu}_4]^{6+}$.

Рассмотрение кристаллических структур **1-5** в терминологии анионоцентрированных полиэдров не столько более наглядно и удобно, по сравнению с катионоцентрированным представлением, сколько необходимо для диагностики и анализа проявляемых такими соединениями физических свойств. Так, для соединения **5** вследствие рассмотрения кристаллической структуры в оксоцентрированном представлении наиболее оптимально описывается характер и расположение магнитных взаимодействий между медными центрами. Так, для $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ наблюдается конкуренция между ближайшими ферромагнитными и ближайшими антиферромагнитными взаимодействиями, препятствующая коллинеарному ферромагнитному порядку, тогда как взаимодействие более удаленных друг от друга соседних медных центров приводит к спиновому кантингу (Siidra et al., 2020).

Соединение $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, полученное в ходе эксплоративного синтеза в системе $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$, демонстрирует не менее интересные результаты изучения кристаллической структуры и физических свойств (Ginga et al., 2022a). Будучи родственным соединением для семейства структур $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{TO}_4)_2$ ($M = \text{Ca, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, Ba, Pb; T = P, As}$), $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ имеет уникальный структурный тип, основанный на слоях ванадиевых октаэдров VO_6 , образованных при участии двух отличных друг от друга связок $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-tO}_{\text{eq-}}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ и $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-vO}_{\text{eq-}}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$, подобная комбинация связок ранее не сообщалась. Поскольку в кристаллической структуре имеются целых два магнитных иона Cu^{2+} и V^{4+} , магнетизм данного соединения связан с конкуренцией различных магнитных взаимодействий. Так, экспериментально было установлено, что в магнетизме $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ преобладают антиферромагнитное взаимодействие $\text{Cu-V } J_{\text{Cu-V}} \sim 257 \text{ K}$ и ферромагнитное взаимодействие $\text{V-V } J_{\text{V-V}} \sim -277 \text{ K}$, образуя друг с другом ферромагнитные плоскости, где спины V^{4+} параллельны друг другу и антипараллельны спином Cu^{2+} . В данных плоскостях спины Cu^{2+} и V^{4+} наклоняются на 4.9° и -4.0° соответственно, тогда как внутри каждой подрешетки спины остаются практически коллинеарными.

Основные результаты

В результате выполненных экспериментов можно подвести следующие итоги данной работы. В рамках теоретической части данного исследования были рассмотрены общие предпосылки распределения ванадия в природе и общие аспекты электронного строения и связанных с ним магнитных свойств ионов Cu^{2+} и V^{4+} . В системе $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ получено 5 новых соединений, а в $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ - одно. Синтез исследованных в данной работе соединений **1-5** и $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ осуществлялся методом химических газотранспортных реакций при условиях, близких к природным. Кроме синтетических соединений в данной работе также был изучен природный образец фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, можно выделить следующие основные результаты данной исследовательской работы:

1. Четыре из шести новых соединений являются аналогами эксталяционных минералов оксованадат-хлоридов меди, тогда как два соединения относятся к новым структурным типам.
2. Кристаллические структуры пяти из шести новых синтетических соединений основаны на комплексах оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$ различной размерности. Установлена новая полиморфная модификация копарсита $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.
3. В результате выполнения 130 синтезов в системе $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ установлено, что аналоги минералов оксованадат-хлоридов меди образуются в области диаграммы с преобладанием оксида меди CuO .
4. Высокотемпературная трансформация фольбортита, синтетического аверьевита и синтетического ярошевскита характеризуется поэтапным преобразованием в известные ванадаты меди, встречающиеся в высокотемпературных fumarолах вулканов: стойберит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c; Birnie, Hughes, 1979), цизит $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973; Hughes, Birnie, 1980), макбирнеит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), фингерит $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) и блоссит $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Calvo, Faggiani, 1975; Robinson et al., 1987).
5. Впервые изучено тепловое расширение фольбортита, синтетических ярошевскита и аверьевита. Для первых двух выявлено отрицательное тепловое расширение.
6. Магнитные моменты в структуре синтетического ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ упорядочиваются антиферромагнитно с выраженной конкуренцией магнитных взаимодействий. При этом создается не скомпенсированный момент, в результате отклонения магнитных спинов от параллельных направлений (спин кантинга).
7. В структуре $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$ присутствуют слои с ферромагнитными взаимодействиями

V-V и антиферромагнитными Cu-V, что приводит к ферримагнитному порядку в пределах одного слоя и антиферромагнитному порядку между слоями.

По результатам выполненной работы были написаны следующие статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах:

1. Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂, the first copper oxychloride vanadate: Mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2136-2143.
2. Korniyakov I.V., Vladimirova V.A., Siidra O.I., Krivovichev S.V. Expanding the averievite family, (MX)Cu₅O₂(T⁵⁺O₄)₂(T⁶⁺= P, V; M = K, Rb, Cs, Cu; X= Cl, Br): Synthesis and single-crystal X-ray diffraction study. *Molecules.* **2021**, 26, 1833.
3. Гинга В.А., Сийдра О.И., Уголков В.Л., Бубнова Р.С. Уточнение кристаллической структуры и особенности термического поведения фольбортита Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O с месторождения Тюя-Муюн, Киргизия. *Записки РМО.* **2021**, 5, 115-134.

А также в виде рукописей, поданных в журналы и находящихся на этапе рецензирования на момент подачи диссертации:

4. Ginga V.A., Siidra O.I., Breitner F., Jesche A., Tsirlin A.A. Chemical vapor transport synthesis of Cu(VO)₂(AsO₄)₂ with two distinct spin-1/2 magnetic ions. *Submitted, 2022a.*
5. Ginga V.A., Siidra O.I., Firsova V.A., Charkin D.O., Ugolkov V. L. Phase evolution and temperature-dependent behavior of averievite, Cu₅O₂(VO₄)₂(CuCl) and yaroshevskite, Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂. *Submitted, 2022b.*

Список литературы

1. Александров С. П. Тюя-Муюнская радиевая экспедиция. 1922 г. *Горн. Журн.* **1923**, 10—12, 415-416.
2. Андерсон Ю. Е., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г., Кржижановская М.Г. Термическое поведение лардереллита $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Записки РМО.* **2005**, 134, 1, 103-109.
3. Анкинович Е.А. Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана. *Автореф. дисс. ... докт. г.-м. н. Алма-Ата.* **1964**. 30 с.
4. Анкинович Е.А., Вилешина Т.Л., Гехт И.И. Фольбортит из ванадиеносных сланцев среднего кембрия Казахстана. *Вестн. АН КазССР.* **1963**, 5, 55-67.
5. Антипов И.А. Минералы из месторождения Тюя-Муюн в Ферганской области. *Горн. журн.* **1908**, 4, 12, 255-263.
6. Берсукер И. Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии: монография. М.: Наука. **1987**, 344 с.
7. Борисенко Л.Ф., Серафимова Е.К., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г. Первая находка кристаллического V_2O_5 в продуктах извержения вулканов Камчатки. *Доклады АН СССР.* **1970**, 193, 135-138.
8. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т.4. М.: Мир. **1985**, 447 с.
9. Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Записки РМО.* **2017**, 146, 104-107.
10. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. С-Пб.: Наука. **2008**, 760 с.
11. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях. *Физ. Хим. Стекла.* **2018**, 44, 1, 33-40.
12. Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм. М.: Физматлит. **2018**, 297 с.
13. Вергасова Л. П., Филатов С. К. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности. *Вулканонолог. Сейсмолог.* **2012**, 5, 3-12.
14. Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Ананьев В.В. Аверьевит $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Доклады АН СССР.* **1998**, 359, 6, 804-807.

15. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгаляций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.). *Записки ВМО*. **1993**, 4, 68–76.
16. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации. *Вулканолог. Сейсмолог.* **2016**, 2, 3–17.
17. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Толбачит, CuCl_2 , новый минерал. *Доклады АН СССР*. **1983**, 270, 415-417.
18. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Горская М.Г., Ананьев В.В., Шаров А.С. Ключевскит $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ — новый минерал из вулканических возгонов. *Записки ВМО*. **1989**, 118(1), 70-73.
19. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Ананьев В.В. Ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ – новый минерал из вулканических возгонов. *Доклады АН СССР*. **1990**, 310, 6, 1434-1437.
20. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Вараксина Т.В. Камчаткит $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ – новый минерал из вулканических возгонов. *Записки ВМО*. **1988a**, 117(4), 459-461.
21. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф. Пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ - новый минерал из вулканических возгонов. *Доклады АН СССР*. **1988b**, 300, 1197-1200.
22. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир. **1988**, 316 с.
23. Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. *Геохимия*. **1956**, 1.
24. Воробьева Н. М., Федорова Е. В., Баранова Н. И. Ванадий: биологическая роль, токсикология и фармакологическое применение. Биосфера. **2013**, 1, 77-96.
25. Гинга В.А., Сийдра О.И., Уголков В.Л., Бубнова Р.С. Уточнение кристаллической структуры и особенности термического поведения фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с месторождения Тюя-Муюн, Киргизия. *Записки РМО*. **2021**, 5, 115-134.
26. Горская М.Г., Вергасова Л.П., Филатов С.К., Ролич Д.В., Ананьев В.В. Алюмоключевскит, $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{AlO}_2(\text{SO}_4)_4$, новый оксосульфат К, Cu и Al из вулканических эксгаляций, Камчатка, Россия. *Записки ВМО*. **1995**, 124, 95-100.
27. Григорьев Н. А. Распределение ванадия в верхней части континентальной коры. *Литосфера*. **2010**, 4, 142–151.
28. Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. Ванадий и его сплавы. М.: Наука. **1969**.
29. Иванов-Шиц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во СПбГУ. **2000**.

30. Казанский В.И. Геолого-структурные характеристики Тюя-Муюнского месторождения. Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений (под ред. Ф.И. Вольфсона). М.: Наука. **1970**, 34-57.
31. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы. Рост кристаллов. Том 1. М.: Мир. **1977**, 75-243 с.
32. Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А. О Ni-Zn содержащем фольбортите («узбеките») из ванадиеносных сланцев Южной Киргизии. *Новые данные о минералах*. **2016**, 51, 20-29.
33. Кашаев А. А., Рождественкая И. В., Баннова И. И., Сапожников А. Н., Глебова О. Д. Равновесность, однородность и ацентричность структуры фольбортита $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. *Журн. Структ. Хим.* **2008**, 49, 736-740.
34. Кашаев А.А., Васильев Е. К. Кристаллическая структура и кристаллохимия минералов. Л.: Наука, **1974**, 125 с.
35. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ. **1980**.
36. Крашенинников Г.Ф. Условия накопления угленосных формаций СССР. М.: Изд-во МГУ. **1957**.
37. Кривовичев С. В., Филатов С. К., Семенова Т. Ф. Типы катионных комплексов, основанных на оксоцентрированных тетраэдрах $[OM_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений. *Успехи химии*. **1998**, 67(2), 137–155.
38. Кривовичев С.В. Структурная систематика минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. *Записки ВМО*. **1999**, 126(2), 37-46.
39. Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Филатов С.К. Уточнение кристаллической структуры аверьевита $Cu_5(VO_4)_2O_2 \cdot nMCl_x$ ($M=Cu, Cs, Rb, K$). *Записки РМО*. **2015**, 144, 4, 101-109.
40. Кривовичев С.В., Семенова Т.Ф., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия георгобокита. *Кристаллография*, **1998**, 43, 1061-1064.
41. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ. **2001**, 200 с.
42. Майер Г.Г., Москвина В.А., Астафурова Е.Г. Влияние легирования ванадием на механизмы упрочнения сталей с высокой концентрацией атомов внедрения при кручении под высоким давлением. Межд. Симп. «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций». **2020**, 312-313.
43. Мархинин Е.К., Сапожникова А.М. О содержании Ni, Co, Cr, V и Cu в вулканических породах Камчатки и Курильских островов. *Геохимия*. **1962**, 4.

44. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения. *М.: Наука. 1980.*
45. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. *М.: Наука. 1981*, 215 с.
46. Ненадкевич К.А., Волчков П.А. О новом минерале - тангите из Тюя-Муюна. *Доклады АН СССР. 1926*, 43-46.
47. Орлов Н.А., Успенский В.А. Ванадий в битумах. *Природа. 1933*, 7.
48. Пеков И.В., Зубкова Н.В., Япаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г., Пущаровский Д.Ю. Полиморфизм и изоморфные замещения в природной системе $Cu_3(T^{5+}O_4)_2$, где $T = As, V, P$. *Записки РМО. 2020*, 149, 1, 108-130.
49. Радченко О.А., Шешина Л.С. О первичном типе нефти в период формирования нефтяной залежи. *Доклады АН СССР. 1956*, 109, 3.
50. Ростокер У. Металлургия ванадия. *М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1959.*
51. Сережкин В.Н., Урусов В.С. Стереохимия ванадия в кислородсодержащих соединениях. *Журн. Структ. Хим. 2009*, 50, 5, 898-904.
52. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. *Изд-во АН СССР. 1955.*
53. Смольянинова Н.Н. Минералогия и генезис Тюя-Муюнского месторождения. Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений (под ред. Ф.И. Вольфсона). *М.: Наука. 1970*, 58-90.
54. Стадников Г.Л. Происхождение углей и нефти. *Изд-во АН СССР. 1937.*
55. Страхов Н.М. К геохимии V, P и Cu в морских битуминозных породах. Труды МГРИ им. Орджоникидзе. ОНТИ. **1937**, 7.
56. Страхов Н.М. Климат и фосфатонакопление. *Геол. Рудн. Месторожд. 1960*, 1.
57. Сулоев А.И., Пономарев А.Л. О новой находке туранита в Средней Азии. *Минерал. 1934*, 5, 19-22.
58. Теодорович Г.И. Учение об осадочных породах. *М.: Гостоптехиздат, 1958.*
59. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. *М.: Изд-во «Химия». 1978*, гл. 2, 3.
60. Уклонский А.С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент. **1940.**
61. Успенская Н.Ю. Некоторые закономерности нефтегазонакопления на платформах. *Гостоптехиздат. 1952.*
62. Федотов С.А., Флеров Г.Б., Чирков А.М. Большое трещинное Толбачинское извержение (1975-1976 гг., Камчатка). *М.: Наука. 1984*, 637 с.
63. Ферсман А.Е. Геохимия. Избранные труды. Т.3. *Изд-во АН СССР. 1955.*
64. Ферсман А.Е. К морфологии и геохимии Тюя-Муюна. *Труды по изучению радия и радиоактивных руд. 1928*, 3, 1-90.

65. Ферсман А.Е. Пегматиты. Избранные труды. Т.4. *Изд-во АН СССР*. **1960**.
66. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. *Л.: Недра*. **1990**, 288 с.
67. Филатов С. К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры. *Кристаллография*. **2011**, 56, 6, 1019–1028.
68. Филатов С.К. Симметричная статистика минеральных видов в различных термодинамических обстановках. *Записки РМО*. **2019**, 148, 3, 1-13.
69. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия: учебник. *СПб.: Изд-во СПбГУ*. **2018**, 276 с.
70. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Систематическая кристаллохимия: учебник. *СПб.: Изд-во СПбГУ*. **2019**, 231 с.
71. Филатов С.К., Семенова Т.Ф., Вергасова Л.П. Типы полимеризации тетраэдров $[\text{OSi}_4]^{6+}$ в соединениях с дополнительными атомами кислорода. *Доклады АН СССР*. **1992**, 322, 536-539.
72. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. *М.: Наука*. **1988**. 272 с.
73. Холодов В.Н. Ванадий (геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах). *М.: Наука*. **1968**, 247 с.
74. Холодов В.Н. О некоторых критериях первичности или вторичности битумов. Серия «Геология». *Изв. АН СССР*. **1960**, 4.
75. Холодов В.Н. Типы концентрации ванадия в осадочных породах и некоторые вопросы его геохимии. *Геол. Рудн. Месторожд.* **1967а**, 9, 3.
76. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. *М.: БИНОМ. Лаборатория знаний*. **2014**. 495 с.
77. Шатский Н.С. Месторождения твердых битумов (асфальты, асфальтины, пиробитумы) и геологические условия их образования. *Неметаллич. иск. СССР*. **1943**, 2.
78. Шефер Г. Химические транспортные реакции. *М.: Мир*. **1964**.
79. Шитов В.А., Прозоровская Е.В., Смыслова И.Г., Кузнецова Л.Г. Синкозит – Редкий фосфат ванадия и кальция. *Записки РМО*. **1984**, 113, 56-59.
80. Щербина В.В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов потенциал в применении к учению о парагенезисе минералов. *Доклады АН СССР*. **1949**, 3.
81. Щербина В.В. Окислительно-восстановительный потенциал в применении к учению о парагенезисе минералов. *Доклады АН СССР*. **1939**, 22, 3.

82. Якубович О.В. Структурный типоморфизм амфотерных оксокомплексов в литофильной геохимической системе кристаллогенезиса: генетическая кристаллохимия ванадия. Под ред. Урусова В.С. М.: *ГЕОС*. **2009**, 101-120.
83. Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Plan. Sp.* **2002**, 54, 275–286.
84. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1952**, 2, 155-169.
85. Albuquerque A. F., Alet F., Corboz P., Dayal P., Feiguin A., Fuchs S., Gamper L., Gull E., Gürtler S., Honecker A., Igarashi R., Körner M., Kozhevnikov A., Läuchli A., Manmana S. R., Matsumoto M., McCulloch I. P., Michel F., Noack R. M., Pawłowski G., Pollet L., Pruschke T., Schollwöck U., Todo S., Trebst S., Troyer M., Werner P., Wessel S. The ALPS project release 1.3: Open-source software for strongly correlated systems. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 310(2), 1187-1193.
86. Anderson P. W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. *Science.* **1987**, 235, 1196–1198.
87. Andrushkevich T. V., Plyasova L. M., Kuznetsova G. G., Bondareva V. M., Gorshkova T. P., Olenkova I. P., Lebedeva N. I. Catalytic properties of the vanadium molybdenum oxide system for acrolein oxidation. *React. Kin. Catal. Lett.* **1979**, 12(4), 463–467.
88. Aykol M., Montoya J. H., Hummelshøj J. Rational solid-state synthesis routes for inorganic materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 24, 9244–9259.
89. Ayuela A., Klein D. J., March N. H. Néel Temperature of antiferromagnets for phase transitions driven by spin-wave interactions. *Croat. Chem. Acta.* **2013**, 86(4), 463–467.
90. Badrtdinov D. I., Mazurenko V. V., Tsirlin A. A. Origin of up-up-down-down magnetic order in Cu_2GeO_4 . *Phys. Rev. B.* **2019**, 100(21).
91. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature.* **2010**, 464, 199–208.
92. Bannister F.A. The identity of mottramite and psittacinite with cupriferous descloizite. *Miner. Mag.* **1933**, 23(141), 376-386.
93. Baraket L., Ghorbel A. Characterisation and catalytic properties of vanadium oxide supported on alumina prepared by sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 89–94.
94. Bariand P., Chantret F., Pouget R., Rimsky, A. Une nouvelle espèce minérale: la chervetite, pyrovanadate de plomb $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristallogr.* **1963**, 86, 117-120. (in French).
95. Barrera G.D., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L. Negative thermal expansion. *J. Phys. Condens. Matt.* **2005**, 17, 217–252.

96. Basso R., Lucchetti G., Palenzona A., Zefiro L. Haradaite from the Gambatesa mine, eastern Liguria, Italy. *N. Jb. Miner. Mh.* **1995**, 281-288.
97. Basso R., Palenzona A., Zefiro L. Crystal structure refinement of volborthite from Scrava Mine (Eastern Liguria, Italy). *N. Jb. Miner. Mh.* **1988**, 9, 385-394.
98. Bayat A., Mahjoub A. R., Amini M. M. Facile hydrothermal synthesis of the colloidal hierarchical volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hollow sphere phosphors. *J. Luminesc.* **2018**, 204, 382-385.
99. Bednorz J. G., Muller K. A. Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B.* **1986**, 64, 189-193.
100. Belik A. A., Azuma M., Takano M. Characterization of quasi-one-dimensional $S=1/2$ Heisenberg antiferromagnets $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ with magnetic susceptibility, specific heat, and thermal analysis. *J. Sol. St. Chem.* **2004**, 177, 883-888.
101. Ben Smida Y., Marzouki R., Kaya S., Erkan S., Faouzi Zid M., Hichem Hamzaoui A. Synthesis methods in solid-state chemistry. Synthesis methods and crystallization. *IntechOpen, London, UK.* **2020**.
102. Benhamada L., Grandin A., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. KVPO_5 , an intersecting tunnel structure closely related to the hexagonal tungsten bronze. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 1138-1141.
103. Benser E., Schoeneborn M., Glaum R. Syntheses, crystal structures and structural systematics of quaternary vanadium(IV) oxidephosphides $M(\text{II})\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (M : Co, Ni, Cu). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1677-1686.
104. Berezinskii V. L. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possessing a continuous symmetry group. II. Quantum systems. *Sov. Phys.* **1972**, 34, 610-616.
105. Bergerhoff G., Paeslack J. Sauerstoff als koordinationszentrum in kristallstrukturen. *Z. Kristallogr.* **1968**, 126, 112-123.
106. Berrah F., Leclaire A., Borel M.M., Guesdon A., Raveau B. A new vanadium(IV) monophosphate, $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$, isotypic with $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallogr.* **1999**, 55C, 288-291.
107. Bert F., Bono D., Mendels P., Ladieu F., Duc F., Trombe J.C., Millet P. Ground state of the kagomé-like $S=1/2$ antiferromagnet volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 087203.
108. Berzelius J. Ueber das vanadin und seine Eigenschaften. *Ann. Phys. Chem.* **1831**, 22, 98(5), 1-67.

109. Biesner T., Roh S., Pustogow A., Zheng H., Mitchell J.F., Dressel M. Magnetic terahertz resonances above the Néel temperature in the frustrated kagome antiferromagnet averievite. *Phys. Rev. B.* **2022**, 105, 6, L060410.
110. Birnie R.W., Hughes J.M. Stoiberite, $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, a new copper vanadate from Izalco volcano, El Salvador, Central America. *Am. Miner.* **1979**, 64, 941-944.
111. Bonner J. C., Fisher M. E. Linear magnetic chains with anisotropic coupling. *Phys. Rev. A.* **1964**, 135, 640–658.
112. Botana A. S., Zheng H., Lapidus S. H., Mitchell J. F., Norman M. R. Averievite: a Copper Oxide Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. B.* **2018**, B98, 054421.
113. Brigatti M. F., Caprilli E., Marchesini M., Poppi L. The crystal structure of Roscoelite-1M. *Clays and Clay Miner.* **2003**, 51(3), 301–308.
114. Broholm C., Cava R. J., Kivelson S. A., Nocera D. G., Norman M. R., Senthil T. Quantum spin liquids. *Science.* **2020**, 367(6475).
115. Bubnova R. S., Filatov S. K. High-temperature borate crystal chemistry. *Z. Kristallogr.* **2013**, 228, 395-428.
116. Burns P. C., Hawthorne F. C. Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalt minerals. *Can. Miner.* **1996**, 34, 1089-1105.
117. Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination-geometry pathways in Cu^{2+} oxysalt minerals. *Can. Miner.* **1995**, 33, 889-905.
118. Calvo C., Faggiani R. Alpha cupric divanadate. *Acta Crystallogr.* **1975**, 31B, 603-605.
119. Chary K. V. R., Kishan G., Ramesh K., Kumar C. P., Vidyasagar G.. Synthesis, characterization, and catalytic properties of vanadium oxide catalysts supported on AlPO_4 . *Langmuir.* **2003**, 19(11), 4548–4554.
120. Cheynet B., Dall’Aglia M., Garavelli A., Grasso M.F., Vurro F. Trace elements from fumaroles at Vulcano Island (Italy): rates of transport and a thermochemical model. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2000**, 95, 273–283.
121. Chirvinsky P.N. Tyuyamunitite from the Tyuya-Muyun Radium Mine in Fergana. *Miner.Mag.* **1925**, 20(108), 287-295.
122. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. *Netherlands, Dordrecht: Springer.* **2014**, 1733.
123. Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. *Springer: Cham–Heidelberg–Dordrecht–New York–London.* **2016**, 1109.
124. Chukanov N.V., Viggasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds. *Springer Mineralogy.* **2020**, 1382.
125. Clark R.J.H. The chemistry of titanium and vanadium. *Amsterdam: Elsevier.* **1968**, 329 p.

126. Coldea R., Tennant D. A., Tylczynski Z. Extended scattering continua characteristic of spin fractionalization in the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 observed by neutron scattering. *Phys. Rev. B.* **2003**, 68, 134424.
127. Constable E., Raymond S., Petit S., Ressouche E., Bourdarot F., Debray J., Josse M., Fabelo O., Berger H., de Brion S., Simonet V. Magnetic and dielectric order in the kagome-like francisite $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. *Phys. Rev.* **2017**, B96, 014413.
128. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grice J.D., Haynes P. Anorthominasragrite, $\text{V}^{4+}\text{O}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$, a new mineral species from Temple Mountain, Emery County, Utah, U.S.A.: description, crystal structure and hydrogen bonding. *Can. Miner.* **2003**, 41, 959-980.
129. Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. 6th edn. *John Wiley & Sons, Chichester.* **1999**, 1353 p.
130. Dąbrowska G., Filipiek E. Reactivity of the oxides in the ternary $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CuO} - \alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ system. *J. Therm. Anal. Calor.* **2008**, 93, 839-845.
131. Dagotto E., Rice T. M. Surprises on the way from one- to two-dimensional magnets: The ladder materials. *Science.* **1996**, 271, 618–623.
132. Danilovich I.L., Merkulova A.V., Morozov I.V., Ovchenkov E.A., Spiridonov F.M., Zvereva E.A., Volkova O.S., Mazurenko V.V., Pchelkina Z.V., Tsirlin A.A., Balz C., Holenstein S., Luetkens H., Shakin A.A., Vasiliev A.N. Strongly canted antiferromagnetic ground state in $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$. *J. Alloy Compd.* **2019**, 776, 2019, 16-21.
133. Das S., Das S., Das K. Synthesis and thermal behavior of $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ composite. *Ceram Int.* **2014**, 40, 6465–6472.
134. Dey D., Botana A.S. Role of chemical pressure on the electronic and magnetic properties of the spin- $\frac{1}{2}$ kagome mineral averievite. *Phys. Rev. B.* **2020**, 102, 12, 125106.
135. Dunn J., Fisher D. Occurrence, properties and paragenesis of anthraxolite in the Mohawk Valley. *Am. J. Sci.* **1954**, 252.
136. Editor. New metal, provisionally called vanadium. *Am. J. Geol. Nat. Sci.* **1831**, 1, 1, 67-70.
137. 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**, 116, 927-931.
138. Emsley J. The elements. *Oxford Univ. Press, New York, NY.* **1995**.
139. Evans H.T. Jr. The Crystal Structures of Cavansite and Pentagonite. *Am. Miner.* **1973**, 59, 412-424.
140. Fedotov S. A., Chirkov A. M., Gusev N. A., Kovalev G. N., Slezin Y. B.. The large fissure eruption in the region of Plosky Tolbachik volcano in Kamchatka, 1975–1976. *Bull. Volcanol.* **1980**, 43(1), 47–60.

141. Filatov S. K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case. *Phys. St. Sol.* **2008**, 245, 11, 2490–2496.
142. Foshag W.F. The ore deposits of Los Lamentos, Chihuahua, Mexico. *Econ. Geol.* **1934**, 4, 29.
143. Frost R.L., Erickson K.L., Weier M.L., Carmody O. Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates. *Spectrochim. Acta. Molecular and biomolecular spectroscopy.* **2005**, 61, 5, 829–834.
144. Frost R.L., Palmer S.J., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Bahfenne S., Keeffe E.C. A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds-model case: mineral phases vésigniéite [BaCu₃(VO₄)₂(OH)₂] and volborthite [Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O]. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 8, 1701-1710.
145. Gagné O. C., Hawthorne F. C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Crystallogr.* **2015**, 71B, 5, 562-578.
146. Galloni P., Conte V., Floris B.. A journey into the electrochemistry of vanadium compounds. *Coord. Chem. Rev.* 2015b, 301-302, 240–299.
147. Galy J., Lavaud D., Casalot A., Hagenmuller P. Bronzes oxygènes de vanadium de formule Cu_xV₂O₅. Structure cristalline des phases Cu_xV₂O₅ -beta et Cu_xV₂O₅ – epsilon. *J. Sol. St. Chem.* **1970**, 2, 531-543.
148. Garrels R.M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. N.Y. **1960**.
149. Gnezdilov V., Lemmens P., Pashkevich Yu.G., Wulferding D., Morozov I.V., Volkova O.S., Vasiliev A. Dynamical lattice instability versus spin liquid state in a frustrated spin chain system. *Phys. Rev. B.* **2012**, 85, 214403.
150. Gozar A., Blumberg G. Collective spin and charge excitations in (Sr,La)_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ quantum spin ladders. *ChemInform.* **2006**, 37(8).
151. Grandin A., Chardon J., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. BaV₂P₂O₁₀ a new tetravalent vanadium phosphate with a tunnel structure. *J. Sol. St. Chem.* **1992a**, 99, 297-302.
152. Grandin A., Chardon J., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. Structure of PbV₂P₂O₁₀. *Acta Crystallogr.* **1992b**, 48C, 1913-1915.
153. Grima J.N., Zammit V., Gatt R. Negative thermal expansion. *Xjenza.* **2006**, 11, 17–29.
154. Haas H., Sheline R.K. On the Jahn-Teller effect in vanadium hexacarbonyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 14, 3219-3220.
155. Halcrow M. A. Jahn-Teller distortions in transitional metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1784-1795.
156. Haldane F. D. M. Nonlinear theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Neel state. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1153–1156.

157. Han T.-H., Isaacs E.D., Schlueter J.A., Singleton J. Anisotropy: Spin order and magnetization of single-crystalline $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{FBr}$ Barlowite. *Phys. Rev.* **2016**, B93, 214416.
158. Hathaway B.J. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper (II) ion. *Struct. Bond.* **1984**, 57, 55-118.
159. Hawthorne F. C., Oberti R. Amphiboles: Crystal chemistry. *Rev. Miner. Geochem.* **2007**, 67(1), 1–54.
160. Hawthorne F.C., Schindler M. Orthominasragrite, $\text{V}^{4+}\text{O}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$, a new mineral species from Temple Mountain, Emery County, Utah, U.S.A. *Can. Miner.* **2001**, 39, 1325-1331.
161. He Z., Kyomen T., Itoh, M. $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$: Quasi-one-dimensional alternating chain compound with a large spin gap. *Phys. Rev. B.* **2004**, 69, 220407.
162. Heinemann R., Schmidt P. Crystal growth by chemical vapor transports: process screening by complementary modeling and experiment. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 5986–2000.
163. Heisenberg W. On the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.* **1928**, 49, 619–636.
164. Hess F.L., Henderson E.P. Fervanite, a hydrous ferric vanadate. *Am. Miner.* **1931**, 16, 273–277.
165. Hess H., Volborth A. The volborthite, a new vanadium-containing mineral. *Bul. Sci. publ. Acad. Imper. Sci. St-Peter.* **1838**, 4, 21-23.
166. Hill F.C., Gibbs G.V., Boisen M.B. Bond stretching force constants and compressibilities of nitride, oxide, and sulfide coordination polyhedra in molecules and crystals. *Struct. Chem.* **1994**, 6, 349-355.
167. Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Kato Y., Takigawa M. Spin- $\frac{1}{2}$ kagomélike lattice in volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, 70, 11, 3377–3384.
168. Hiroi Z., Ishikawa H., Yoshida H., Yamaura J., Okamoto Y. Orbital transitions and frustrated magnetism in the kagome-type copper mineral volborthite. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 11949-11960.
169. Hoppe G., Siemroth J., Damaschun F. Alexander van Humboldt und die Entdeckung des Vanadiums. *Chem. Erde.* **1990**, 50, 81-94.
170. Hughes J. M., Christian B. S., Finger L. W., Malinconico L. L. Mcbirneyite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1987a**, 33, 183-190.
171. Hughes J.M., Birnie R.W. Ziesite, $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, a new copper vanadate and fumarole temperature indicator. *Am. Miner.* **1980**, 65, 1146-1149.
172. Hughes J.M., Drexler J.W., Campana C.F., Malinconico M.L. Howardevansite, $\text{NaCu}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{VO}_4)^{3-}_3$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy and crystal structure. *Am. Miner.* **1988**, 73, 181-186.

173. Hughes J.M., Hadidiacos C.G. Fingerite, $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$, a new vanadium sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy. *Amer. Miner.* **1985**, 70, 193-196.
174. Hughes J.M., Starkey S.J., Malinconico M.L., Malinconico L.L. Lyonsite, $\text{Cu}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{VO}_4)_6^{3-}$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure. *Am. Miner.* **1987b**, 72, 1000-1005.
175. Iitaka Y., Locchi S., Oswald H.R. Die Kristallstruktur von CuOHCl . *Helvet. Chim. Acta.* **1961**, 44, 2095-2103.
176. Ikeda A., Furukawa S., Janson O., Matsuda Y., Takeyama S., Yajima T., Hiroi Z., Ishikawa H. Magnetoelastic couplings in the deformed kagome quantum spin lattice of volborthite. *Phys. Rev.* **2019**, 99B, 140412.
177. Inosov D. S. Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* **2018**, 67, 149–252.
178. Ishii R., Gautreaux D., Onuma K., Machida Y., Maeno Y., Nakatsuji S., Chan J. Y. Low-dimensional structure and magnetism of the quantum antiferromagnet $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ and the structure of $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 20, 7055–7061.
179. Ishikawa H., Yamaura J., Okamoto Y., Yoshida H., Nilsen G., Hiroi Z. A novel crystal polymorph of volborthite, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallorg.* **2012**, 68C, 41-44.
180. Ishikawa H., Yoshida M., Nawa K., Jeong M., Krämer S., Horvatić M., Berthier C., Takigawa M., Akaki M., Miyake A., Tokunaga M., Kindo K., Yamaura J., Okamoto Y., Hiroi Z. One-third magnetization plateau with a preceding novel phase in volborthite. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 114, 23-26.
181. Ising E. Report on the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.* **1925**, 31, 253–258.
182. Jander G., Jahr K.F. Formation and decomposition of high molecular weight components in solution as illustrated by vanadic acid, polyvanadates and vanadate salts. *Z. Anorg. Chem.* **1933**, 212, 1-20.
183. Janson O., Furukawa S., Momoi T., Sindzingre P., Richter J., Held K. Magnetic behavior of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ determined by coupled trimers rather than frustrated chains. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 117, 037206.
184. Johannes M. D., Richter J., Drechsler S.-L., Rosner H. $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$: a real material realization of the one-dimensional nearest neighbor Heisenberg chain. *Phys. Rev. B.* **2006**, 74, 174435.
185. Johannesen R.B., Candela G.A., Tsang T. Jahn-Teller distortion: Magnetic studies of vanadium tetrachloride. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 5544.
186. Jülich Supercomputing Centre, “JURECA: Modular supercomputer at Jülich Supercomputing Centre”. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2018**, 4, A132.
187. Jülich Supercomputing Centre, “JUWELS: Modular tier-0/1 supercomputer at the Jülich Supercomputing Centre”. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2019**, 5, A171.

188. Kalal S., Singh C., Narendra P., Ameta N., Ameta R., Kumar S., Punjabi P. Role of copper pyrovanadate as heterogeneous photo-Fenton like catalyst for the degradation of neutral red and azure-B: An eco-friendly approach. *Korean J. Chem. Engineer.* **2014**, 31, 2183-2191.
189. Kaoua S., Gravereau P., Chaminade J.P., Pechev S., Krimi S., El Jazouli A. Syntheses and crystal structures of new vanadium(IV) oxyphosphates $M(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ with $M = \text{Co}, \text{Ni}$. *Sol. St. Sci.* **2009**, 11(3), 628-634.
190. Kato K., Kosuda K., Saito Y., Nagasawa H. Die modulierte Struktur von $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($X = 2, 12$). *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 522-527.
191. Kato K., Takayama M. E., Kanke Y. Die Strukturen der Kupfer-Vanadiumbronzen $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ mit $x = 1.2, 1.5, 1.9$. *Acta Crystallogr.* **1989**, 45C, 1841-1844.
192. Katsumata K. Low-dimensional magnetic materials. *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.* **1997**, 2, 2, 226-230.
193. Kawada T., Hinokuma S., Machida M. Structure and SO_3 decomposition activity of $n\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ($n = 0, 1, 2, 3$ and 5) catalysts for solar thermochemical water splitting cycles. *Catal Today.* **2015**, 242, 268-273.
194. Kenngott A. Bemerkungen über die Zusammensetzung des vanadinit (comments on the composition of vanadinite). *Annalen der Phys.* **1856**, 175(9), 95-101.
195. Kingsbury A.W.G., Hartley J. New occurrences of vanadium minerals (mottramite, descloizite, and vanadinite) in the Caldbeck area of Cumberland. *Miner. Mag.* **1956**, 31, 235, 289-295.
196. Koepernik K., Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B.* **1999**, 59(3), 1743-1757.
197. Kohno M., Starykh O. A., Balents L. Spinons and triplons in spatially anisotropic frustrated antiferromagnets. *Nat. Phys.* **2007**, 3, 790-795.
198. Korniyakov I.V., Vladimirova V.A., Siidra O.I., Krivovichev S.V. Expanding the averievite family, $(MX)\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2(\text{T}^{5+} = \text{P}, \text{V}; M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}; X = \text{Cl}, \text{Br})$: Synthesis and single-crystal X-ray diffraction study. *Molecules*, **2021**, 26, 1833.
199. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C.* **1973**, 6, 1181-1203.
200. Kovrugin V. M., Colmont M., Siidra O. I., Gurzhiy V. V., Krivovichev S. V., Mentré O. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxocompounds: chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method. *J. Cryst. Growth.* **2017**, 457, 307-313.
201. 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 $\text{Na}_2M(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 0-6$) compounds. *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1233-1244.

202. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I., Mentré O., Al-Shuray A., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Oxocentered Cu(II) lead selenite honeycomb lattices hosting Cu(I)Cl₂ groups obtained by chemical vapor transport reactions. *Chem. Comm.* **2015**, 51, 9563-9566.
203. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp. Mater. Sci.* **1996a**, 6(1), 15–50.
204. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* **1996b**, 54(16), 11169–11186.
205. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S. K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 8, 6459–6535.
206. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedral. *Am. Miner.* **1999**, 84, 1099–1106.
207. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F. On the systematics of polyions of linked polyhedra. *Z. Kristallogr.* **1997**, 411-417.
208. Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Britvin S.N., Filatov S.K., Kahlenberg V., Ananiev V.V. Pauflerite, β-VO(SO₄), a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Can. Miner.* **2007**, 45, 921-927.
209. Lacroix C., Mendels P., Mila F. Introduction to frustrated magnetism. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.* **2011**.
210. Lacroix C., Mendels P., Mila F. Introduction to frustrated magnetism. *Springer Berlin, Heidelberg.* **2011**, 164, 1, 682.
211. Lafontaine M.A., Le Bail A., Ferey G. Cu₃V₂O₇(OH)₂·2(H₂O): the synthetic homolog of volborthite; crystal structure determination from X-ray and neutron data; structural correlations. *J. Sol. St. Chem.* **1990**, 85, 220-227.
212. Leclaire A., Chardon J., Grandin A., Borel M.M., Raveau B. A novel form of Cd(VO)₂(PO₄)₂ isotypic with Ca(VO)₂(PO₄)₂. *Eur. J. Sol. St. Inorg. Chem.* **1993**, 30, 461-469.
213. Leonardsen E. S., Petersen O. V. The unit cell of volborthite. *Am. Miner.* **1974**, 59, 372-373.
214. Liebau F. Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and classification. *Berlin: Springer Verlag.* **1985**.
215. Lii K. H., Chueh B. R., Kang H. Y., Wang L. Synthesis and crystal structure of Ca(VO)₂(PO₄)₂. *J. Sol. St. Chem.* **1992**, 99, 72-77.
216. Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthé E. Nomenclature of inorganic structure types. *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 1-11.
217. Lin J., Tong P., Cui D., Yang C., Yang J., Lin S., Wang B., Tong W., Zhang L., Zou Y., Sun Y. Unusual ferromagnetic critical behavior owing to short-range antiferromagnetic correlations in antiperovskite Cu_{1-x}NMn_{3+x} (0.1 ≤ x ≤ 0.4). *Sci. Rep.* **2015**, 5(1), 7933.

218. Magdas D. A., Vedeanu N. S., Toloman D. Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV–vis spectroscopy. *J. Non Cryst. Sol.* **2015**, 428, 151–155.
219. Marden J.W., Rich M. N. United States Patent Office, Patent № US1814720A, Westinghouse Lamp Company, Pennsylvania, USA. **1931**.
220. Marshall J. L., Marshall V. R. Rediscovery of the elements. The second discovery of vanadium. *The Hexagon of Alpha Chi Sigma.* **2004**, 46-50.
221. Matsubara S., Kato A., Yui S. Suzukiite, $\text{Ba}_2\text{V}^{4+}_2[\text{O}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})]$, a new mineral from the Mogurazawa mine, Gumma Prefecture, Japan. *Miner. J. Jpn.* **1982**, 11, 15-20.
222. Matsubara S., Miyawaki R., Kurosawa M., Suzuki Y. Watatsumiite, $\text{KNa}_2\text{LiMn}_2\text{V}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$, a new mineral from the Tanohata mine, Iwate Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2003**, 98, 142-150.
223. Medrano M.D., Evans H.T. Jr., Wenk H.-R., Piper D.Z. Phosphovanadylite: A new vanadium phosphate mineral with zeolite-type structure. *Am. Miner.* **1998**, 83, 889-895.
224. Mekata M. Kagome: The story of the basketweave lattice. *Phys. Today.* **2003**, 56, 12-13.
225. Mercurio Lavaud D., Frit B. Crystal structure of the high temperature variety of copper pyrovanadate: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ beta. *Sci. Chem.* **1973**, 277C, 1101-1104.
226. Mermin N. D., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133–1136.
227. Merrifield B. Solid phase synthesis. *Science.* **1986**, 232(4748), 341–347.
228. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 5441–5451.
229. Miyahara S., Ueda K. Exact dimer ground state of the two dimensional Heisenberg spin system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3701–3704.
230. Mukharjee P. K., Ranjith K. M., Baenitz M., Skourski Y., Tsirlin A. A., Nath R. Two types of alternating spin- $\frac{1}{2}$ chains and their field-induced transitions in $\epsilon\text{-LiVOPO}_4$. *Phys. Rev. B.* **2020**, 101(22).
231. Mukharjee P. K., Somesh K., Ranjith K. M., Baenitz M., Skourski Y., Adroja D. T., Khalyavin D., Tsirlin A. A., Nath R. Quantum magnetism of ferromagnetic spin dimers in $\alpha\text{-KVOPO}_4$. *Phys. Rev. B.* **2021**, 104, 224409.
232. Nath R., Padmanabhan M., Baby S., Thirumurugan A., Ehlers D., Hemmida M., Nidda H.-A. V., Tsirlin A. A. Quasi-two-dimensional $S = \frac{1}{2}$ magnetism of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2$. *Phys. Rev. B.* **2015**, 91(5), 54409.

233. Nath R., Tsirlin A. A., Khuntia P., Janson O., Förster T., Padmanabhan M., Li J., Skourski Y., Baenitz M., Rosner H., Rousochatzakis I. Magnetization and spin dynamics of the spin $S = \frac{1}{2}$ hourglass nanomagnet $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{NIPA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev. B*. **2013**, 87(21), 214417. 44.
234. Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Pankratova O.Yu., Filatov S.K. Thermal expansion of francisite, $[\text{Cu}_3\text{BiO}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, and its interpretation based on oxocentered copper-bismuth tetrahedral. *Phys. Chem. Miner.* **2000**, 27, 440-444.
235. Nekrasova D.O., Siidra O.I., Zaitsev A. N., Ugolkov V. L., Colmont M., Charkin D. O., Mentré O., Zhuici C., 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.* **2021a**, 48(1), 6, 14.
236. Nekrasova D. O., Tsirlin A. A., Colmont M., Siidra O., 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. B*. **2020**, 102(18), 184405.
237. Nekrasova D. O., Tsirlin A.A., Colmont M., Siidra O. I., Lopez A., Mentré O. From ($S = 1$) spin hexamer to spin tetradecamer by CuO interstitials in $A_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{CuO})_x(\text{SO}_4)_3$ ($A = \text{alkali}$). *Inorg. Chem.* **2021b**, 60, 23.
238. Nekrasova D. O., Zhuici C., Kovrugin V. M., Mentré O., Colmont M., Siidra O. I. Synthesis and properties of puninite-type $A_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) sulfate materials. *Acta Crystallogr.* **2018**, 74A, e266.
239. Newhouse P., Boyd D.A., Shinde A., Guevarra D., Zhou L., Soedarmadji E., Li G., Neaton J., Gregoire J. Solar fuel photoanodes prepared by inkjet printing of copper vanadates. *J Mater. Chem.* **2016**.
240. Nikuni T., Oshikawa M., Oosawa A., Tanaka H. Bose–Einstein condensation of dilute magnons in TlCuCl_3 . *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5868–5871.
241. Nkurikiyimfura I., Wang Y., Safari B., Nshingabigwi E. Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized *via* coprecipitation method. *J. All. Comp.* **2020**, 846, 156344.
242. Nlebedim I. C., Melikhov Y., Jiles D. C. Temperature dependence of magnetic properties of heat treated cobalt ferrite. *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, 043903.
243. Nomura K. Vanadium. *Ref. Module in Chem., Mol. Sci. Chem. Engineer.* **2020**.
244. Onsager L. Crystal statistics I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.* **1944**, 65, 117–149.
245. Opahle I., Koepernik K., Eschrig H. Full potential band structure calculation of iron pyrite. *Comp. Mater. Sci.* 2000, 17(2-4), 206-210.
246. Panella J.R., Trump B.A., Marcus G.G., McQueen T.M. Seeded chemical vapor transport growth of Cu_2OSeO_3 . *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 4944-4948.

247. Pekov I. V, Zubkova N. V, Pushcharovsky D.Y. Copper minerals from volcanic exhalations - a unique family of natural compounds: crystal-chemical review. *Acta Crystallogr.* **2018a**, B74, 502-518.
248. Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Polekhovskiy Y. S., Britvin S. N. , Turchkova A. G., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y. Kainotropite, $\text{Cu}_4\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$, a new mineral with a complex vanadate anion from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Can. Miner.* **2020a**, 58, 155-165.
249. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018b**, 30(2), 305–322.
250. Pekov I.V., Siidra O.I., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Kartashov P.M. Ziminaite, IMA 2014-062. CNMNC Newsletter No. 23, February 2015, page 52; *Miner. Mag.* **2015a**, 79, 51-58.
251. Pekov I.V., Siidra O.I., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Yu.S., Kartashov P.M. Ziminaite, $\text{Fe}^{3+}\text{VO}_4$, a new howardevansite-group mineral from the Bezmyannyi volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Petrol.* **2018c**, 112, 371–379.
252. Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N. Starovaite, $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$, a new mineral from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2013a**, 25, 91-96.
253. Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Pushcharovsky D.Y. Yaroshevskite, IMA 2012-003. CNMNC Newsletter No. 13, June 2012, page 813; *Miner. Mag.* **2012a**, 76, 807-817.
254. Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N. Starovaite, IMA 2011- 085. CNMNC Newsletter No. 12, February 2012, page 153; *Miner. Mag.* **2012b**, 76, 151-155.
255. Pekov I.V., Zubkova N.V., Kartashov P. M . , Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Pushcharovsky D.Y. Koksharovite, IMA 2012-092. CNMNC Newsletter No. 16, August 2013, page 2698; *Miner. Mag.* **2013b**, 77, 2695-2709.
256. Pekov I.V., Zubkova N.V., Murashko M.N., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Kartashov P.M., Pushcharovsky D.Y. Grigorievite, IMA 2012-047. CNMNC Newsletter No. 15, February 2013, page 15. *Miner. Mag.* **2013c**, 77, 1-12.
257. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review. *Acta Crystallogr.* **2018d**, B74, 502–518.
258. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N., Pushcharovsky D.Y. Koksharovite, $\text{CaMg}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$, and grigorievite,

- $\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$, two new howardevansite-group minerals from volcanic exhalations. *Eur. J. Miner.* **2014a**, 26, 667–677.
259. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Kainotropite, IMA 2015-053. CNMNC Newsletter No. 27, October 2015, page 1226; *Miner. Mag.* **2015b**, 79, 1229–1236.
260. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Borisenkoite, IMA 2015-113. CNMNC Newsletter No. 30, April 2016, page 411. *Miner. Mag.* **2016**, 80, 407–413.
261. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A new mineral borisenkoite, $\text{Cu}_3[(\text{V,As})\text{O}_4]_2$, and the isomorphous series borisenkoite–lammerite- β in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Phys. Chem. Miner.* **2020b**, 47, 17.
262. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Yu.S., Fadeeva O.A., Pushcharovsky D. Y., Yaroshevskite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2013d**, 77, 1, 107-116.
263. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(18), 3865.
264. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* **2014**, 229(5), 345-352.
265. Pierobon L., Schäublin R. E., Kovács A., Gerstl S. A, Firlus A., Wyss U. V., Dunin-Borkowski R. E., Charilaou M., Löffler J. F. Temperature dependence of magnetization processes in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ magnets with different nanoscale microstructures. *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 183903.
266. Pregelj M., Zaharko O., Günther A., Loidl A., Tsurkan V., Guerrero S. Magnetic ground state and two-dimensional behavior in pseudo-kagome layered system $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$. *Phys. Rev.* **2012**, B86, 144409.
267. Prewitt C.T., Downs R.T. High-pressure crystal chemistry. *Rev. Miner.* **1998**, 37, 283-317.
268. Pring A., Kolitsch U., Birch W.D., Beyer B.D., Elliott P., Ayyappan P., Ramanan A. Barriosincosite, a new hydrated barium vanadium phosphate, from Spring Creek Mine, South Australia. *Miner. Mag.* **1999**, 63, 735-741.
269. Rankama K., Sahama T. Geochemistry. Chicago. **1950**.
270. Rea J.R., Kostiner E. The crystal structure of alpha-copper vanadate. *J. Sol. St. Chem.* **1973**, 7, 17-24.
271. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151-152.

272. Rio M. The brown lead ore of Zimapan. *Am. J. Geol. Nat. Sci.* **1832**, 1, 10, 438-444.
273. Robinson P.D., Hughes J.M., Malinconico M.L. Blossite, α - $\text{Cu}^{2+}_2\text{V}^{5+}_2\text{O}_7$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador. *Am. Miner.* 1987, 72, 397-400.
274. Roca M., Dolores M.M., Amoros P., Alamo J., Beltran-Porter A., Beltran-Porter D. Synthesis and crystal structure of a novel lamellar barium derivative: $\text{Ba}(\text{VOPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Synthetic pathways for layered oxovanadium phosphate hydrates $M(\text{VOPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3414-3421.
275. Roscoe H. E. Researches on vanadium. *J. Chem. Soc.* **1868**, 21, 322–350.
276. Rose W. I., Stoiber R. E. The 1966 eruption of Izalco Volcano, El Salvador. *J. Geophys. Res.* **1969**, 74(12), 3119–3130.
277. Rousochatzakis I., Richter J., Zinke R., Tsirlin A.A. Frustration and Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in the kagome francisites $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$). *Phys. Rev.* **2015**, B 91, 024416.
278. Rozier P., Satto C., Galy J. The vanadium oxide bronze $\text{Cu}_{2.33-x}\text{V}_4\text{O}_{11}$. *Sol. St. Sci.* **2000**, 2, 595-605.
279. Sakuntala T., Arora A.K., Rao R. Thermal expansion and anharmonicity in ZrV_2O_7 . *J. Chin. Ceram. Soc.* **2009**, 37, 696–702.
280. Samulon E. C., Jo Y.-J., Sengupta P., Batista C.D., Jaime M., Balicas L., Fisher I.R. Ordered magnetic phases of the frustrated spin-dimer compound $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. B.* **2008**, 77, 214441.
281. Scacchi A. Dell'erioalco e del melanotallo, nuove specie di minerali. Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (sezione della Societa reale di Napoli). **1870**, 9, 86-89.
282. Schindler M., Hawthorne F. C., Baur W. H. Crystal chemical aspects of vanadium: polyhedral geometries, characteristic bond valences, and polymerization of (VO_n) polyhedra. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1248-1259.
283. Schleid Th. $[\text{NM}_4]$ tetrahedra in nitride sulfides and chlorides of the trivalent lanthanides. *Eur. J. Sol. St. Inorg. Chem.* **1996**, 33, 227-240.
284. Schleid Th. On the influence of light anions (O^{2-} , N^{3-} and F^-) on the crystal chemistry of rare-earth metal trichlorides and sesquisulfides. *Mater. Sci. Forum.* **1999**, 315-317, 163-168.
285. Schmidt P., Binnewies M., Glaum R., Schmidt M. Chemical vapor transport reactions—methods, materials, modeling. *Advan. Topics Cryst. Growth.* 2013. 80 p.
286. Schroeder R.H., Schmitz-Pranghe N., Kohlhaas R. Experimental determination of the lattice parameters of platinum metals at minus 190 to 1709 °C. *Z. Metallk.* **1972**, 63, 12-16.

287. Scordari F., Stasi F., De Marko A. Euchlorin: new crystallographic and chemical data. *Neues. Jahrb. Miner. Monatsh.* **1989**, 541-550.
288. Sefström N. G. Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht. *Ann. Phys. Chem. J.* **1831**, 97, 1, 43-49.
289. Semmola M.S. Du cuivre oxidé natif (ténorite). *Bull. Soc. Géol. France.* **1842**, 13, 206-211.
290. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751-767.
291. Shannon R. D., Calvo C. Refinement of the crystal structure of low temperature Li_3VO_4 and analysis of mean bond lengths in phosphates, arsenates, and vanadates. *J. Sol. St. Chem.* **1973**, 6, 538.
292. Shannon R.D., Calvo C. Crystal structure of a new form of $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Can. J. Chem.* **1973a**, 50, 3944-3949.
293. Shannon R.D., Calvo C. Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. *Acta Crystallogr.* **1973b**, 29B, 1338-1345.
294. Shawe D.R. Uranium-vanadium deposits of the Slick Rock district, Colorado. *United St. Geol. Survey Profess. Pap.* **2011**, 576 p.
295. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2015**, 71C, 3–8.
296. Shores M. P., Nytko E. A., Bartlett B. M., Nocera D. G. A structurally perfect $S=1/2$ kagome antiferromagnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13462.
297. Shvanskaya L., Yakubovich O., Bychkov A., Shcherbakov V., Golovanov A., Zvereva E., Volkova O., Vasiliev A. A cesium copper vanadyl-diphosphate: Synthesis, crystal structure and physical properties. *J. Sol. St. Chem.* **2015**, 222, 44-52.
298. Signorelli S. Arsenic in volcanic gases. *Environ. Geol.* **1997**, 32, 239–244.
299. Signorelli S., Buccianti A., Martini M., Piccardi G. Arsenic in fumarolic gases of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) from 1978 to 1993: Geochemical evidence from multivariate analysis. *Geochem. J.* **1998**, 32, 367–382.
300. 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. Miner.* **2019a**, 46, 403–416.
301. 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, $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$. *Miner. Mag.* **2014a**, 78(7), 1711-1724.

302. Siidra O.I., Kozin M.S., Depmeier W., Kayukov R.A., Kovrugin V.M. Copper-lead selenite bromides: A new large family of compounds partly having Cu^{2+} substructures derivable from Kagome-nets. *Acta Crystallogr.* **2018a**, B74, 712-724.
303. Siidra O.I., Krivovichev, S.V., Armbruster, T., Filatov, S.K., Pekov, I.V. The crystal structure of leningradite, $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$. *Can. Miner.* **2007**, 45, 3, 445-449.
304. Siidra O.I., Nazarchuk E. V., Agakhanov A.A., Polekhovskiy Y. 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 Cu^{2+} substructure derived from kagome-net. *Miner. Mag.* **2019b**, 83, 6, 847-853.
305. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Polekhovskiy Y.S. Aleutite, IMA 2018-014. CNMNC Newsletter No 43, June 2018, page 784. *Miner. Mag.* **2018b**, 82, 779-785.
306. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Polekhovskiy Y.S., Wenzel T., Spratt J. Dokuchaevite, IMA 2018-012. CNMNC Newsletter No 43, June 2018, page 783. *Miner. Mag.* **2018c**, 82, 779-785.
307. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Polekhovskiy Y.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 Cu^{2+} mixed-ligand coordination environments. *Miner. Mag.* **2019c**, 83, 5, 749-755.
308. 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, $\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. *Miner. Mag.* **2014b**, 78, 1699-1709.
309. Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L., Polekhovskiy Y.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K. Evdokimovite, IMA 2013-041. CNMNC Newsletter No. 17, October 2013, page 2999. *Miner. Mag.* **2013**, 77, 2997-3005.
310. Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, the first copper oxychloride vanadate: Mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2136-2143.
311. Slater J. C. Atomic radii in crystals. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41(10), 3199–3204.
312. Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu., Agakhanov A.A., Pautov L.A. Turanite, $\text{Cu}^{2+}_5(\text{V}^{5+}\text{O}_4)_2(\text{OH})_4$, from the Tyuya-Muyun radium-uranium deposit, Osh District, Kyrgyzstan: a new structure for an old mineral. *Can. Miner.* **2004**, 42, 731-739.
313. Staples L.W., Evans H.T. Jr., Lindsay J.R. Cavansite and pentagonite, new dimorphous calcium vanadium silicate minerals from Oregon. *Am. Miner.* **1973**, 58, 405-411.
314. Starova G.L., Krivovichev S.V., Filatov S.K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 650-653.

315. Starova G.L., Krivovichev S.V., Fundamenskii V.S., Filatov S.K. The crystal structure of averievite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n(\text{MX})$: comparison with related compounds. *Miner. Mag.* **1997**, 61, 441-446.
316. Starykh O. A., Balents L. Dimerized phase and transitions in a spatially anisotropic square lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 127202.
317. Starykh O. A., Katsura H., Balents, L. Extreme sensitivity of a frustrated quantum magnet: Cs_2CuCl_4 . *Phys. Rev. B.* **2010**, 82, 014421.
318. Suzuki H., Miyahara S. Lattice distortion of vanadium by “Jahn-Teller”-like energy-splitting. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, 23, 1, 135-136.
319. Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Am. J. Sci.* **1993**, 293, 758–864.
320. Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H., Lichte F.E., Finnegan D.L. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases of Merapi Volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1987**, 51, 2083–2101.
321. Tachez M., Théobald F., Watson K.J., Mercier R. Redetermination of the structure of vanadyl sulfate pentahydrate $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **1980**, 35B, 1545-1550.
322. Takahashi Y. On the origin of the Curie-Weiss law of the magnetic susceptibility in itinerant electron ferromagnetism. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1986**, 55, 3553-3573.
323. Thompson M.E., Roach C.H., Meyrowitz R. Simplotite, a new quadrivalent vanadium mineral from the Colorado Plateau. *Am. Miner.* **1958**, 43, 16-24.
324. Todo S., Kato K. Cluster algorithms for general- S quantum spin systems. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87(4), 047203.
325. Tsirlin A. A., Nath R., Abakumov A. M., Shpanchenko R. V., Geibel C., Rosner, H.. Frustrated square lattice with spatial anisotropy: Crystal structure and magnetic properties of $\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$. *Phys. Rev. B.* **2010**, 81(17).
326. Vasiliev A.N., Volkova O.S., Zvereva E.A., Markina M.M. Low-dimensional magnetism. *Imprint CRC Press.* **2019**, 314 p.
327. Vergasova L.P., Siidra O.I., Kretser Y.L., Polekhovskiy Y.S., Filatov S.K., Krivovichev, S.V. Karpovite, IMA 2013-040. CNMNC Newsletter No. 17, October 2013, page 2999; *Miner. Mag.* **2013**, 77, 2997-3005.
328. Vergasova L.P., Starova G.L., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Ananiev V.V. Coparsite, $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Can. Miner.* **1999**, 37, 4, 911-914.

329. Vicandy S.M., Minoru Y. Behavior of arsenic in volcanic gases. *Geochem. J.* **1993**, 27, 351–359.
330. Volkova L. M., Marinin D. V. Antiferromagnetic spin-frustrated layers of corner-sharing Cu₄ tetrahedra on the kagome lattice in volcanic minerals Cu₅O₂(VO₄)₂(CuCl), NaCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃, and K₂Cu₅Cl₈(OH)₄·2H₂O. *J. Phys. Condens. Matt.* **2018**, 30, 425801.
331. Waki T. Morimoto Y., Michioka C., Kato M., Kageyama H., Yoshimura K., Nakatsuji S., Sakai O., Maeno Y., Mitamura H., Goto T. Observation of Bose–Einstein condensation of triplons in quasi 1D spin-gap system Pb₂V₃O₉. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, 73, 3435–3438.
332. Waltersson K., Forslund B., Wilhelmi K.A., Andersson S., Galy J., The crystal structure of V₃O₇. *Acta Crystallogr.* **1974**, 30B, 2644-2652.
333. Wang H., Yang M., Chao M., Guo J., Gao Q., Jiao Y., Tang X., Liang E. Negative thermal expansion property of β-Cu₂V₂O₇. *Sol. St. Ion.* **2019**, 343, 115086.
334. Wang P., Yang H., Wang D., Chen A., Dai W., Zhao X., Yang J., Wang X. Activation of kagome lattice-structured Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O volborthite via hydrothermal crystallization for boosting visible light-driven water oxidation. *Phys. Chem.* **2018**, 20, 24561-24569.
335. Wang S. L., Lee W. C. Structure of vanadyl (IV) dihydrogenarsenate. *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 1709–1711.
336. Wang S. L., Cheng C.-Y. A(VO)₂(AsO₄)₂ (A = Ba or Sr): Two vanadyl(IV) arsenates containing dimers of edge-sharing VO₆ octahedra. *J. Sol. St. Chem.* **1994**, 109(2), 277–280.
337. Wang S. L., Tsai W.-J. β-Sr(VOAsO₄)₂: A strontium vanadyl(IV) arsenate with a tunnel structure. *J. Sol. St. Chem.* **1996**, 122(1), 36–40.
338. Wang X.-Z., Zhang Z. Temperature dependence of magnetisation and paramagnetism of ferromagnetic-antiferromagnetic superlattices. *J. Phys. Condens. Matt.* **1990**, 2, 26, 5765.
339. Weeks M. Discovery of the elements. 7th ed. *J. Chem. Ed. Easton PA.* **1968**, 311 p.
340. Weil M., Lengauer C., Fueglein E., Baran E.J. The reversible alpha → beta phase transition of Cu₂As₂O₇. *Crys. Growth Design.* **2004**, 4(6), 1229-1235.
341. Wildner M. On the geometry of Co(II)O₆ polyhedra in inorganic compounds. *Z. Kristallogr.* **1992**, 202, 51-70.
342. Wilhelmi K.A., Waltersson K., Kihlberg L., A refinement of the crystal structure of V₆O₁₃. *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 2675-2687.
343. Willett R.D. Multiple stereochemistry in copper(II) halides. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 109, 181-205.
344. Winiarski M. J., Tran T. T., Chamorro J. R., McQueen T. M. (CsX)Cu₅O₂(PO₄)₂ (X = Cl, Br, I): A Family of Cu²⁺ S = ½ compounds with capped-kagomé networks composed of OCu₄ units. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7, 4328–4336.

345. Woodcock D.A., Lightfoot P., Ritter C. Negative thermal expansion in $Y_2(WO_4)_3$. *J. Sol. St. Chem.* **2000**, 149, 92–98.
346. Xiang H. J., Kan E. J., Wei S. H., Whangbo M. H., Gong X. G. Predicting the spin-lattice order of frustrated systems from first principles. *Phys. Rev. B.* **2011**, 84(22), 224429.
347. Yamamura Y., Horikoshi A., Yasuzuka S., Saitoh H., Saito K. Negative thermal expansion emerging upon structural phase transition in ZrV_2O_7 and HfV_2O_7 . *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 10, 2242.
348. Yaws C.L. Handbook on vapor pressure, Vol. 4: Inorganic compounds and elements. *Gulf Publishing Co.* **1995**.
349. Yoshida H., Okamoto Y., Tayama T., Sakakibara T., Tokunaga M., Matsuo A., Narumi Y., Kindo K., Yoshida M., Takigawa M., Hiroi Z. Magnetization "steps" on a kagome lattice in volborthite. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009a**, 78, 2-5.
350. Yoshida H., Yamaura J., Isobe M., Okamoto Y., Nilsen G., Hiroi Z. Orbital switching in a frustrated magnet. *Nat. Comm.* **2012a**, 3, 1-5.
351. Yoshida M., Nawa K., Ishikawa H., Takigawa M., Jeong M., Krämer S., Horvatić M., Berthier C., Matsui K., Goto T., Kimura S., Sasaki T., Yamaura J., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z. Spin dynamics in the high-field phases of volborthite. *Phys. Rev.* **2017**, 96B, 1-5.
352. Yoshida M., Takigawa M., Krämer S., Mukhopadhyay S., Horvatić M., Berthier C., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z. High-field phase diagram and spin structure of volborthite $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2012b**, 81, 1-9.
353. Yoshida M., Takigawa M., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z. Phase diagram and spin dynamics in volborthite with a distorted kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.* **2009b**, 103, 1-4.
354. Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $Cu_3(VO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**, 23, 475-481.
355. Zhang D., Berger H., Kremer R.K., Wulferding D., Lemmens P., Johansson M. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the copper selenite chloride $Cu_5(SeO_3)_4Cl_2$. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9683-9688.
356. Zhang N., Li L., Wu M., Li Y., Feng D., Liu C., Mao Y., Guo J., Chao M., Liang E. Negative thermal expansion and electrical properties of α - $Cu_2V_2O_7$. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36, 11, 2761–2766.
357. Zhang S. Curie temperature of low-dimensional ferromagnetic material. *Int. J. Heat Technol.* **2019**, 37(1), 95-99.
358. Zhang S., Zhang C., Ma L., Ma T., Wang T., Gao M., Li F. Temperature dependence of magnetic properties and ferromagnetic resonance in oriented hcp CoIr soft magnetic films

with/without easy-plane magnetocrystalline anisotropy. *Phys. Condens. Matt.* **2022**, 638B, 413846.

Приложения

Приложение 3.1. Сравнение кристаллографических параметров полиморфных модификаций фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Приложение 3.1. Сравнение кристаллографических параметров полиморфных модификаций фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пр. гр.	$C2/m$	$C2$ Cm $C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	Ia	$C2/c$	$I2/a$	$P2_1/a$
a (Å)	10.617(3)	10.604	10.610(2)	10.606(4)	10.607(5)	10.646(2)	10.612(4)	10.624(3)	10.649(1)	
b (Å)	5.884(1)	5.879	5.866(1)	5.874(1)	5.864(4)	5.867(1)	5.871(2)	5.847(1)	5.841(1)	
c (Å)	7.204(2)	7.202	7.208(1)	7.213(3)	7.214(6)	14.432(2)	14.418(6)	14.418(7)	14.410(1)	
β (°)	94.559(5)	94.81	95.04(2)	94.90(3)	94.88(4)	95.19(1)	95.03(1)	95.357(1)	95.586(1)	
V (Å ³)	448.6(2)	447.4	446.88	447.5(2)	447.2(2)	897.7(5)	894.79(6)	889.88(5)	892.125(2)	
Z	2	2	2	2	2	4	4	4	4	
R_1	0.054	-	0.033	0.063	0.093	0.038	0.025	0.047	0.041	
Метод	Монокристаллическая дифракция (рентгеновское излучение)	Порошковая дифракция (рентгеновское излучение)	Монокристаллическая дифракция (рентгеновское излучение)	Порошковая дифракция (нейтронное излучение)	Порошковая дифракция (рентгеновское излучение)	Монокристаллическая дифракция (рентгеновское излучение)	Монокристаллическая дифракция (рентгеновское излучение)	Монокристаллическая дифракция (рентгеновское излучение)	Монокристаллическая дифракция (синхротронное излучение)	Монокристаллическая дифракция (синхротронное излучение)
T (К)	293	293	293	293	293	293	293	293	200	50
Природа образца	Тюя-Мун, Ферганская долина, Киргизия	Долина монументов, Аризона, США	Шахта Скрава, Восточная Лигурия, Италия	Синт. соединения	Синт. соединения	Данные отсутствуют	Синт. соединения	Синт. соединения	Синт. соединения	Синт. соединения
Ссылка	Наши данные	[1]	[2]	[3]	[3]	[4]	[5]	[6]	[6]	[6]

Примечание: [1] Leonardsen, Petersen, 1974; [2] Basso R. et al., 1988; [3] Lafontaine et al. 1990; [4] Кашаев и др., 2008; [5] Ishikawa et al., 2012; [6] Ishikawa et al., 2015.

Приложение 3.2. Фотографии образца фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн (Киргизия).



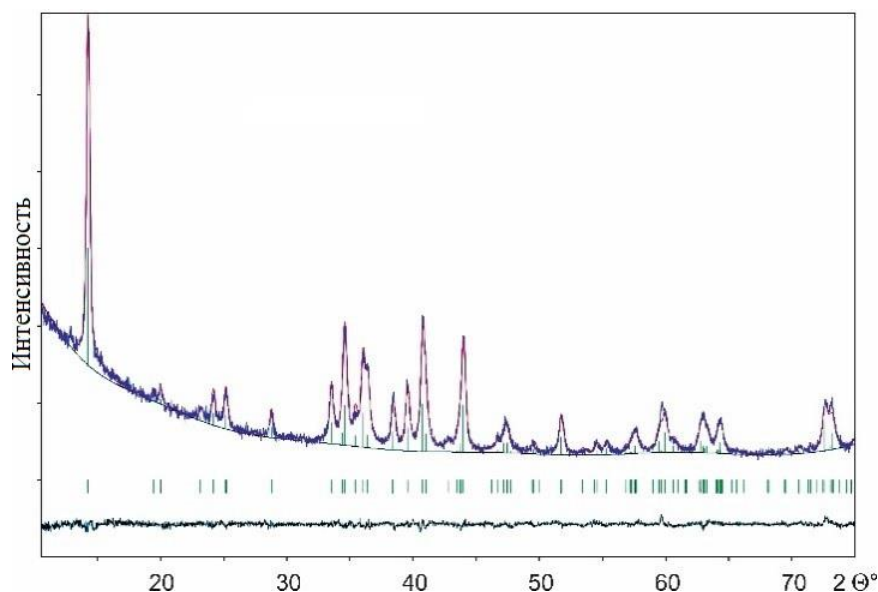
Приложение 3.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения для $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн.

Размер кристалла (мм)	0.07×0.07×0.02
Пространственная группа	$C2/m$
a (Å)	10.617(3)
b (Å)	5.884(1)
c (Å)	7.204(2)
β (°)	94.559(5)
V (Å ³)	448.6(2)
μ (мм ⁻¹)	9.050
D_{calc} (г/см ³)	3.513
Длина волны излучения (Å)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2θ (deg.)	2.84 - 26.92
Независимые рефлексы	536
Рефлексы с $ F_o \geq 4\sigma F$	473
R_{all}	0.0614
R_1	0.054
S	1.105

Приложение 3.4. Суммы валентных усилий, координаты и изотропные параметры атомных смещений (Å²) в фольбортите $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн.

Позиция	<i>C.V.C.</i>	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2.00	0	1/2	0	0.0132(5)
Cu2	2.05	1/4	1/4	0	0.0128(5)
V	4.95	0.4966(13)	1/2	0.2537(2)	0.0169(5)
O1	1.89	0.3413(6)	1/2	0.1541(9)	0.0184(14)
O2	2.01	0.0729(5)	0.2314(10)	0.1855(8)	0.0303(14)
O3	2.14	1/2	1/2	1/2	0.052(5)
O _H	1.78	0.3418(6)	0	0.1167(8)	0.0119(12)
O _w	2.05	0.3228(10)	0	0.4807(12)	0.051(3)
H1	0.77	0.3489(6)	0	0.2532(1)	0.014(2)
H2	1.03	0.368(12)	0	0.592(10)	0.050*
H3	1.02	0.239(3)	0	0.45(2)	0.050*

Приложение 3.5. Результаты профильного анализа фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн по порошковым XRD данным.



Приложение 3.6. Полосы в ИК-спектре фольбортита, сопоставленные с литературными данными (s – strong band, w – weak band, sh – shoulder).

Наши данные	Положение полосы, cm^{-1}		Отнесение полос
	Chukanov, 2014	Frost et al., 2011	
413	460		O–V–O деформационные колебания
508	509		Cu–O валентные колебания
528sh	533		Cu–O валентные колебания
561	564		Cu–O валентные колебания
744s	749s	758	ν_3 (VO_4) антисимметричные валентные колебания
794sh	788s	801	ν_3 (VO_4) антисимметричные валентные колебания
845s	849s	844	ν_3 (VO_4) антисимметричные валентные колебания
897s	897s	903	ν_1 (VO_4) симметричные валентные колебания
1025	1022	1023	δ Cu–OH деформационные колебания
1081w		1061	δ Cu–OH деформационные колебания
1112w	1095w	1097	δ Cu–OH деформационные колебания
1372w		1337	обертоны и/или комбинационные полосы
1467w		1446	обертоны и/или комбинационные полосы
1613s	1612	1615	δ H_2O деформационные колебания
1641sh		1643	δ H_2O деформационные колебания
1983		1990	обертоны и/или комбинационные полосы
2853w	2880	2854	ν (OH) валентные колебания
2922w		2924	ν (OH) валентные колебания
2960sh		2961	ν (OH) валентные колебания
	3315		ν (OH) валентные колебания
3435	3490	3467	ν (OH) валентные колебания
3551sh	3532	3549	ν (OH) валентные колебания

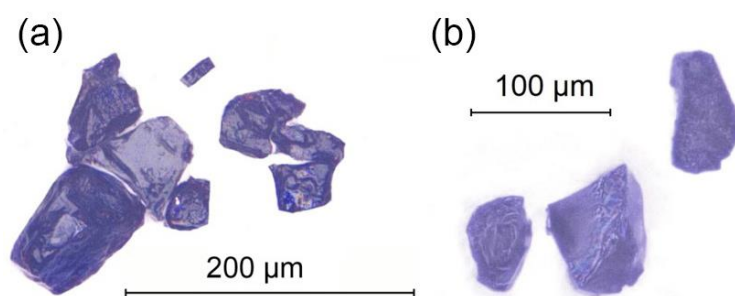
Приложение 3.7. Значения коэффициентов тензора термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) элементарной ячейки фольборрита при разных температурах (Т $^\circ\text{C}$).

T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	$\alpha_{11}^{\wedge a}$	$\alpha_{33}^{\wedge c}$	α_β	α_ν
30	-21.9(1)	28.8(1)	22.7(1)	-4.2(5)	28.8(5)	1.2(8)	39.0	44.0	-26.6(1)	29.7(1)
100	-21.9(1)	28.8(1)	22.6(1)	-4.2(5)	28.7(5)	1.2(8)	39.1	43.9	-26.7(1)	29.5(1)
180	-22.0(1)	28.7(1)	22.6(1)	-4.2(5)	28.7(5)	1.2(8)	39.2	43.8	-26.7(1)	29.2(1)
200	38.4(2)	28.7(1)	-48.4(2)	-4.2(5)	28.6(5)	1.2(8)	40.9	45.5	52.1(1)	18.7(1)
220	38.3(2)	28.7(1)	-48.4(2)	-4.2(5)	28.6(5)	1.2(8)	40.8	45.6	52.1(1)	18.5(1)

Приложение 4.2.1. Синтез $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Кристаллы $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций из смесей реактивов CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%) и CuCl_2 . Хлорид меди (II) CuCl_2 был получен в процессе обезвоживания кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) при температуре 100 $^\circ\text{C}$ (Брауэр, 1985). Для воспроизводимого $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ массы навесок CuO, V_2O_5 , CuCl_2 составляли: 0.036 г, 0.007 г, 0.007 г для одной точки системы и 0.061 г, 0.011 г, 0.008 г для другой, соответственно. Для $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ смесь содержала 0.054 г, 0.008 г, 0.007 г. Все реагенты предварительно 5 часов высушивались при температуре 100 $^\circ\text{C}$, затем быстро перемешивались и измельчались в агатовой ступке на воздухе. После чего, реакционная смесь была помещена в кварцевую ампулу (15 \times 0.9 см), которая впоследствии была вакуумирована (10^{-2} мбар) и запаяна. Далее ампула была помещена в трубчатую печь Nabertherm. Здесь синтезы были разделены на 2 группы по максимально достигнутой температуре: группа синтезов А нагревалась до 600 $^\circ\text{C}$, в ней были получены и $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. Группа В достигала $T_{\text{макс}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, при этой температуре получен только $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. До $T_{\text{макс}}$ ампулы с реакционными смесями нагревались со скоростью 60 $^\circ\text{C}/\text{час}$ и далее выдерживались при этой температуре 6 часов. Затем запаянные кварцевые ампулы с реакционными смесями медленно охлаждались со скоростью 5 $^\circ\text{C}/\text{час}$ до 550 $^\circ\text{C}$, данная температура выдерживалась 24 часа. Наконец, печь медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5.8 $^\circ\text{C}/\text{час}$. Для $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ наблюдалась тесная ассоциация с кристаллами $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$, а для $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ отмечалось совместное нахождение в ампуле с цизитом $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973) и $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Приложение 4.2.2. Фотографии кристаллов α -Cu₄O₂(VO₄)Cl (a) и β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (b).



Приложение 4.2.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения для α -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Размер кристалла (мм)	0.05×0.03×0.03
Пространственная группа	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> (Å)	5.458(6)
<i>b</i> (Å)	11.183(1)
<i>c</i> (Å)	10.375(1)
<i>V</i> (Å ³)	633.32(1)
μ (мм ⁻¹)	15.027
D_{calc} (г/см ³)	4.578
Длина волны излучения (Å)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2θ (deg.)	3.644 - 26.772
Независимые рефлексы	712
Рефлексы с $ F_o \geq 4\sigma F$	608
R_{all}	0.032
R_1	0.025
S	1.033

Приложение 4.2.4. Суммы валентных связей (С.В.С), координаты и изотропные параметры атомных смещений (Å²) в α -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Позиция	С.В.С.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cu1	1.93	0.47416(14)	0.34940(7)	3/4	0.0097(2)
Cu2	2.16	0.36595(15)	0.41203(6)	1/4	0.0092(2)
Cu3	1.95	0.27051(10)	0.54785(5)	0.54076(5)	0.01050(18)
V	5.02	0.18451(19)	1/4	1/2	0.0068(2)
Cl	0.67	0.1095(3)	0.59263(16)	3/4	0.0199(4)
O1	1.94	0.4524(5)	0.5311(3)	0.3788(3)	0.0094(6)
O2	2.12	0.3809(5)	0.2768(2)	0.3714(3)	0.0108(7)
O3	1.95	0.9853(6)	0.6274(3)	0.4689(3)	0.0136(7)

Приложение 4.2.5. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0142(4)	0.0080(4)	0.0071(4)	0	0	-0.0011(3)
Cu2	0.0132(4)	0.0077(4)	0.0066(4)	0	0	-0.0010(3)
Cu3	0.0107(3)	0.0127(3)	0.0081(3)	0.0004(2)	0.0008(2)	0.0025(2)
V1	0.0086(5)	0.0064(5)	0.0055(5)	0.0009(4)	0	0
Cl1	0.0123(8)	0.0367(10)	0.0105(8)	0	0	0.0072(8)
O1	0.0093(16)	0.0097(16)	0.0093(15)	0.0001(12)	-0.0020(13)	0.0013(12)
O2	0.0157(16)	0.0076(15)	0.0091(16)	-0.0011(12)	0.0013(14)	0.0011(12)
O3	0.0122(16)	0.0143(17)	0.0144(17)	-0.0009(13)	-0.0028(14)	0.0043(14)

Приложение 4.2.6. Кристаллографические данные и параметры уточнения для $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Размер кристалла (мм)	0.06×0.03×0.02
Пространственная группа	$P2/n$
a (\AA)	6.274(2)
b (\AA)	5.504(2)
c (\AA)	9.181(3)
β ($^\circ$)	90.389(3)
V (\AA^3)	317.07(1)
μ (мм^{-1})	15.008
D_{calc} (г/см^3)	4.572
Длина волны излучения (\AA)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2θ (deg.)	3.702 - 33.653
Независимые рефлекссы	1051
Рефлекссы с $ F_o \geq 4\sigma F$	1003
R_{all}	0.014
R_1	0.013
S	1.056

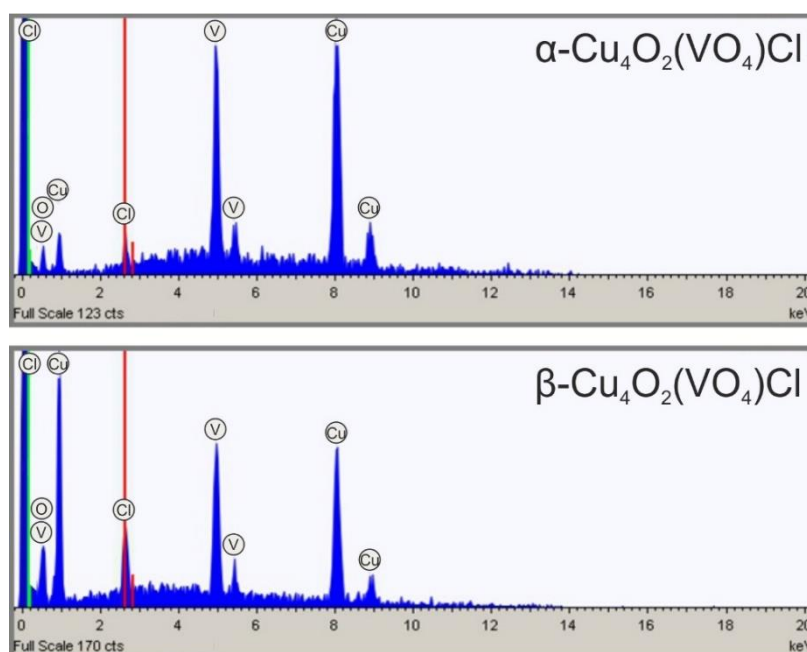
Приложение 4.2.7. Суммы валентных связей (С.В.С), координаты и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Позиция	С.В.С.	x	y	z	U_{eq}
Cu1	1.94	1/2	0	1/2	0.00732(6)
Cu2	2.16	1/4	0.13463(5)	3/4	0.00726(6)
Cu3	1.98	0.49072(3)	0.77303(4)	0.92723(2)	0.00817(6)
V	4.95	0.32082(7)	3/4	3/4	0.00575(7)
Cl	0.63	1/4	0.61230(11)	3/4	0.02017(14)
O1	1.88	0.30294(18)	1.0475(2)	0.95647(13)	0.0076(2)
O2	2.19	0.54534(19)	0.1261(2)	0.69338(13)	0.0106(2)
O3	1.95	0.6684(2)	0.4906(2)	0.89193(13)	0.0122(2)

Приложение 4.2.8. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.00495(12)	0.01044(13)	0.00658(12)	-0.00216(9)	0.00056(9)	-0.00060(9)
Cu2	0.00475(12)	0.01110(14)	0.00594(12)	0	0.00061(9)	0
Cu3	0.00699(9)	0.00755(10)	0.00995(10)	-0.00232(6)	-0.00145(7)	0.00135(6)
V1	0.00463(15)	0.00642(16)	0.00621(16)	0	-0.00012(12)	0
Cl1	0.0242(3)	0.0081(2)	0.0280(3)	0	-0.0180(3)	0
O1	0.0055(5)	0.0092(5)	0.0081(5)	-0.0004(4)	-0.0001(4)	0.0003(4)
O2	0.0069(5)	0.0154(6)	0.0096(5)	-0.0039(4)	0.0012(4)	-0.0029(4)
O3	0.0115(5)	0.0115(5)	0.0134(6)	-0.0043(4)	-0.0002(4)	0.0043(4)

Приложение 4.2.9. Результаты качественного химического элементного анализа $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.



Приложение 4.2.10. Сравнения рамановских спектров $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ и $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ с полосами фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ и стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (s – strong band, w – weak band, sh – shoulder).

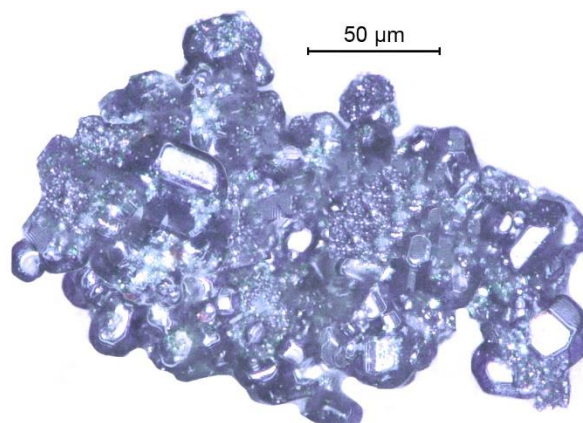
	$\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	$\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	Фингерит $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$	Стойберит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Соотнесение полос
Волновое число	104s	107w			Колебания решетки
	122w	119w			
	161w	152			Деформационные O-Cu-O + Деформационные V-O-Cu
	194w	180w	195w		
	252	197w			
	288w	261w			
		320	358w	342w	330w

356w			410	Деформационные ν_2 $(VO_4)^{3-}$
417w	510w	506s	505w	Деформационные ν_4 $(VO_4)^{3-}$
596w 641w	587w		560w	Симметричные валентные ν_3 $(VO_4)^{3-}$
	803s	788s	800s	Асимметричные валентные ν_3 $(VO_4)^{3-}$
827 873s	875s	892s 932w	900s 950	Симметричные валентные ν_1 $(VO_4)^{3-}$
Ссылки				
Данная работа	Данная работа	RRUFF ID:R070614	Chukanov, Vigasina 2020	

Приложение 4.3.1. Синтез $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$.

Кристаллы $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций из смесей реактивов CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%) и $CuCl_2$. Хлорид меди (II) $CuCl_2$ был получен в процессе обезвоживания кристаллогидрата $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99%) при температуре 100 °C (Брауэр, 1985). Для $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$ массы навесок CuO, V_2O_5 , $CuCl_2$ составляли: 0.061 г, 0.006 г, 0.012 г, соответственно. Все реагенты предварительно 5 часов высушивались при температуре 100 °C, затем быстро перемешивались и измельчались в агатовой ступке на воздухе. После чего, реакционная смесь была помещена в кварцевую ампулу (15 × 0.9 см), которая впоследствии была вакуумирована (10^{-2} мбар) и запаяна. Далее ампула была помещена в трубчатую печь Nabertherm. $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$ был образован в группе синтезов А при $T_{\max} = 600$ °C. До T_{\max} ампула с реакционной смесью нагревалась со скоростью 60 °C/час и далее выдерживалась при этой температуре 6 часов. Затем запаянная кварцевая ампула медленно охлаждалась со скоростью 5 °C/час до 550 °C, данная температура выдерживалась 24 часа. Наконец, печь медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5.8 °C/час. Для $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot (KCl)_{0.5}$ наблюдалась тесная ассоциация с кристаллами стойберита $Cu_5O_2(VO_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c). K^+ , наблюдаемый в кристаллической структуре **3**, вошёл в исходную реакционную смесь без дополнительных катионов щелочных металлов из материала кварцевой ампулы.

Приложение 4.3.2. Фотография сросшихся мелких кристаллов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.



Приложение 4.3.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения для $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

Размер кристалла (мм)	0.04×0.03×0.03
Пространственная группа	<i>C2/m</i>
<i>a</i> (Å)	18.180(3)
<i>b</i> (Å)	6.1424(10)
<i>c</i> (Å)	8.2421(14)
β (°)	91.246(3)
<i>V</i> (Å ³)	920.2(3)
μ (мм ⁻¹)	14.615
D_{calc} (г/см ³)	5.133
Длина волны излучения (Å)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2θ (deg.)	2.241 - 27.995
Независимые рефлексy	1211
Рефлексy с $ F_o \geq 4\sigma F$	1014
R_{all}	0.035
R_1	0.024
<i>S</i>	1.002

Приложение 4.3.4. Координаты и изотропные параметры атомных смещений (Å²) в $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

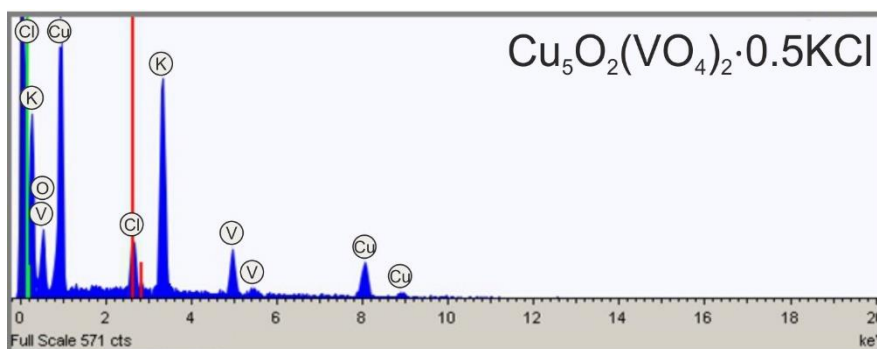
Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cu1	0.62077(3)	0.74304(8)	0.64163(6)	0.00947(13)
Cu2	0.68717(4)	1.000000	0.90893(8)	0.01231(17)
Cu3	0.78421(4)	1.000000	0.63840(8)	0.01478(18)
Cu4A	0.54848(17)	1/2	0.3679(3)	0.016(5)
Cu4B	0.5445(4)	0.5668(11)	0.3693(4)	0.0055(12)
V1	0.68001(5)	1.000000	1.33612(11)	0.0065(2)
V2	0.62229(5)	1/2	0.00776(11)	0.0063(2)
Cl1A	0.5046(5)	1.000000	0.572(3)	0.015(3)
Cl1B	0.5056(3)	1.000000	0.6219(17)	0.010(2)
O1	0.6798(2)	1.000000	0.6770(5)	0.0069(7)
O2	0.5578(2)	1/2	0.6002(5)	0.0085(8)
O3	0.63838(14)	0.7553(5)	1.3991(3)	0.0087(5)

O4	0.7035(2)	1/2	0.1224(5)	0.0125(9)
O5	0.61697(15)	0.2717(5)	-0.1151(3)	0.0124(6)
O6	0.7700(2)	1.000000	1.4022(5)	0.0122(8)
O7	0.6809(3)	1.000000	1.1366(5)	0.0169(9)
O8	0.5531(2)	1/2	0.1388(5)	0.0187(10)

Приложение 4.3.5. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0135(2)	0.0076(2)	0.0073(2)	-0.00063(18)	0.00145(17)	-0.0043(2)
Cu2	0.0102(3)	0.0220(4)	0.0048(3)	0	0.0001(2)	0
Cu3	0.0065(3)	0.0317(5)	0.0062(3)	0	0.0007(3)	0
Cu4A	0.0052(13)	0.041(14)	0.0026(11)	0	0.0002(5)	0
V1	0.0090(4)	0.0063(4)	0.0041(4)	0	0.0005(3)	0
V2	0.0065(4)	0.0083(5)	0.0042(4)	0	0.0007(3)	0
M1	0.0266(14)	0.0436(18)	0.071(2)	0	0.0294(13)	0
Cl1A	0.0115(5)	0.0115(5)	0.0134(6)	-0.0043(4)	-0.0002(4)	0.0043(4)
O1	0.0047(17)	0.0077(19)	0.0084(18)	0	-0.0004(14)	0
O2	0.0064(17)	0.0108(19)	0.0082(18)	0	-0.0019(14)	0
O3	0.0101(12)	0.0094(13)	0.0066(12)	-0.0017(11)	0.0027(10)	-0.0013(11)
O4	0.0064(18)	0.025(2)	0.0058(18)	0	0.0003(15)	0
O5	0.0170(14)	0.0121(15)	0.0080(13)	-0.0006(11)	0.0004(11)	0.0038(12)
O6	0.0106(19)	0.018(2)	0.0080(19)	0	0.0012(15)	0
O7	0.027(2)	0.014(2)	0.010(2)	0	0.0003(17)	0
O8	0.0076(19)	0.041(3)	0.007(2)	0	0.0018(15)	0

Приложение 4.3.6. Результаты качественного химического элементного анализа $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.



Приложение 4.3.7. Сравнение рамановских спектров $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ и стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (s – strong band, w – weak band, sh – shoulder).

	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	Фингерит $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$	Стойберит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Соотнесение полос
Волновое	110w			Колебания решетки
	127w			
	160w			Деформационные O-Cu-O
	188w	195w		
	235s			

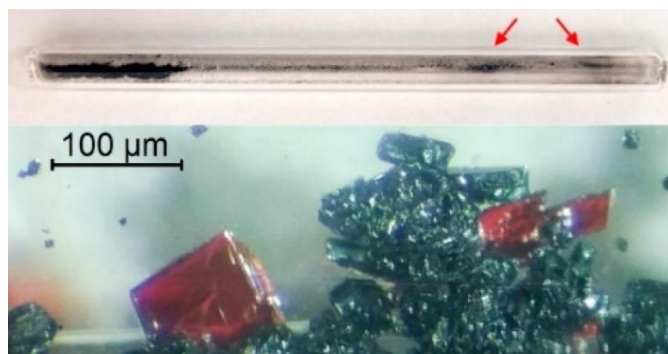
295w				+	
				Деформационные	
				V-O-Cu	
350w	342w	330w		Деформационные	ν_2
		410		$(\text{VO}_4)^{3-}$	
503w	506s	505w		Деформационные	ν_4
				$(\text{VO}_4)^{3-}$	
540s		560w		Симметричные	
				валентные ν_3	$(\text{VO}_4)^{3-}$
795sh	788s	800s		Асимметричные	
811s				валентные ν_3	$(\text{VO}_4)^{3-}$
879s	892s	900s		Симметричные	
968s	932w	950		валентные ν_1	$(\text{VO}_4)^{3-}$
Данная работа	RRUFF ID:R070614	Chukanov, Vigasina 2020			

Приложение 4.4.1. Синтез $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Кристаллы $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций из смесей реактивов CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%) и CuCl_2 . Хлорид меди (II) CuCl_2 был получен в процессе обезвоживания кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) при температуре 100 °C (Брауэр, 1985). $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ является хорошо воспроизводимым соединением, массы навесок CuO, V_2O_5 , CuCl_2 в пяти различных точках тройной системы составляли: 0.036 г, 0.007 г, 0.007 г; 0.033 г, 0.007 г, 0.009 г; 0.12 г, 0.022 г, 0.007 г; 0.054 г, 0.008 г, 0.007 г; 0.061 г, 0.011 г, 0.008 г соответственно. Все реагенты предварительно 5 часов высушивались при температуре 100 °C, затем быстро перемешивались и измельчались в агатовой ступке на воздухе. После чего, реакционная смесь была помещена в кварцевую ампулу (15 × 0.9 см), которая впоследствии была вакуумирована (10^{-2} мбар) и запаяна. Далее ампула была помещена в трубчатую печь Nabertherm. $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ наблюдался в обеих группах синтезов А ($T_{\text{макс}} = 600$ °C) и В ($T_{\text{макс}} = 650$ °C). До $T_{\text{макс}}$ ампулы с реакционными смесями нагревались со скоростью 60 °C/час и далее выдерживались при этой температуре 6 часов. Затем запаянные кварцевые ампулы с реакционными смесями медленно охлаждались со скоростью 5 °C/час до 550 °C, данная температура выдерживалась 24 часа. Наконец, печь медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5.8 °C/час. Для $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ наблюдалась тесная ассоциация с кристаллами цизита $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. Также были отмечены образования беллоита $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (Itaka et al., 1961) на некоторых поверхностях кристаллов, что скорее всего связано с преобразованием синтезированных соединений на воздухе. Также не исключается предположение, что

образование $(\text{OH})^-$ может быть результатом частичной гидратации исходной смеси реагентов в течение короткого времени на воздухе перед наполнением кварцевых ампул.

Приложение 4.4.2. Фотография ампулы и кристаллов $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (темно-синие) и сопутствующего цизита $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (темно-красный).



Приложение 4.4.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения для $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Размер кристалла (мм)	0.06×0.04×0.02
Пространственная группа	$P-3m1$
a (Å)	6.406(4)
c (Å)	8.403(5)
V (Å ³)	298.6(4)
μ (мм ⁻¹)	14.178
D_{calc} (г/см ³)	4.324
Длина волны излучения (Å)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2θ (deg.)	2.424 - 27.775
Независимые рефлексы	310
Рефлексы с $ F_o \geq 4\sigma F$	299
R_{all}	0.048
R_1	0.036
S	1.099

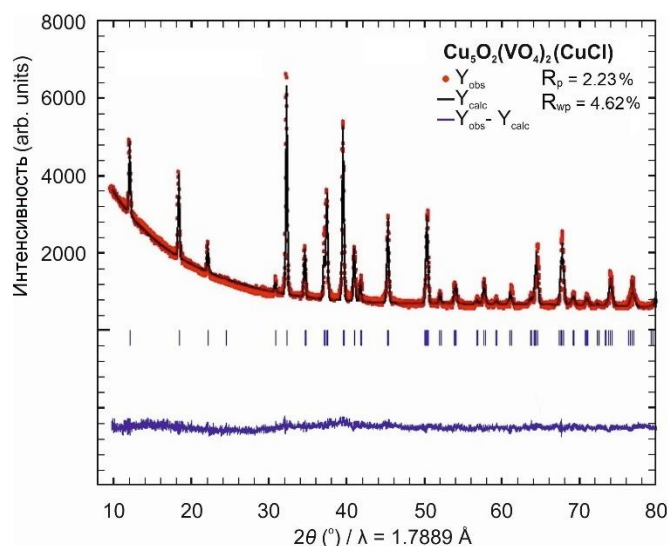
Приложение 4.4.4. Суммы валентных связей (С.В.С), координаты и изотропные параметры атомных смещений (Å²) в $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Позиция	С.В.С	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2.01	1/2	1/2	0	0.0169(4)
Cu2	2.06	0.6667	1/3	-0.2739(2)	0.0328(6)
Cu3A	0.62	0	0	0.2582(8)	0.103(5)
Cu3B	0.43	0.167(3)	0.203(3)	0.3293(19)	0.072(5)
V1	4.94	2/3	1/3	0.3072(3)	0.0134(5)
Cl1	0.43	0	0	1/2	0.122(6)
Cl2	0.62	0	0	0	0.0363(15)
O1	2.22	2/3	1/3	-0.0449(10)	0.0125(19)
O2	2.06	2/3	1/3	-0.4962(12)	0.025(2)
O3	1.91	0.5198(6)	0.4802(6)	0.2343(6)	0.0359(18)

Приложение 4.4.5. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0263(7)	0.0263(7)	0.0070(6)	-0.0001(2)	0.0001(2)	0.0198(7)
Cu2	0.0461(9)	0.0461(9)	0.0060(8)	0	0	0.0231(5)
Cu3A	0.143(8)	0.143(8)	0.023(3)	0	0	0.072(4)
V1	0.0174(8)	0.0174(8)	0.0053(10)	0	0	0.0087(4)
Cl1	0.168(10)	0.168(10)	0.030(4)	0	0	0.084(5)
Cl2	0.041(2)	0.041(2)	0.027(3)	0	0	0.0205(11)
O1	0.016(3)	0.016(3)	0.005(4)	0	0	0.0081(15)
O2	0.031(4)	0.031(4)	0.011(4)	0	0	0.0157(19)
O3	0.064(4)	0.064(4)	0.009(2)	0.0001(13)	-0.0001(13)	0.053(5)

Приложение 4.4.6. Результаты профильного анализа $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ по порошковым XRD данным.



Приложение 4.4.7. Результаты Рамановской спектроскопии соединений **4** и **5** в сравнении с спектральными данными фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ и стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (s – strong band, w – weak band, sh – shoulder).

	4 $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CuCl})$	5 $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	Фингерит $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$	Стойберит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Соотнесение полос
Волновые числа полос	123w	109			Колебания решетки
		123s			
	202	176			Деформационные O-Cu-O +
		202w	195w		
	390w	246w			Деформационные ν_2 $(\text{VO}_4)^{3-}$
		316	342w	330w	
		506s	505w	410	

542				560w	Симметричные валентные v_3 (VO ₄) ³⁻
800s	722s	788s	800s		Асимметричные валентные v_3 (VO ₄) ³⁻
	794s				
	855s				
	917s	892s	900s		Симметричные валентные v_1 (VO ₄) ³⁻
954s	944s	932w	950		
Ссылки					
Данная работа	Данная работа	RRUFF ID:R070614	Chukanov, Vigasina 2020		

Приложение 4.4.8. Значения коэффициентов тензора термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) элементарной ячейки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ при разных температурах (Т $^\circ\text{C}$).

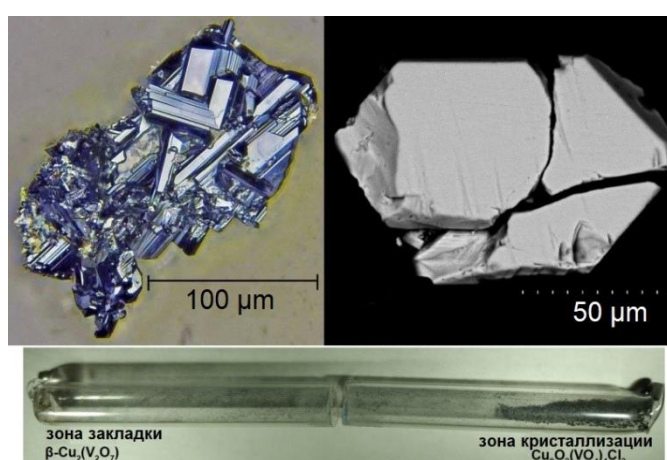
T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	$\alpha_{11}^{\wedge a}$	α_v
100	0.96(2)	0.96(2)	8.30(2)	0.96(2)	0.96(2)	8.30(2)	30.0	10.22(3)
200	3.00(1)	3.00(1)	8.29(2)	3.00(1)	3.00(1)	8.29(2)	30.0	14.29(3)
300	5.03(1)	5.03(1)	8.28(2)	5.03(1)	5.03(1)	8.28(2)	30.0	18.35(3)
400	7.07(2)	7.07(2)	8.28(2)	7.07(2)	7.07(2)	8.28(2)	30.0	22.41(3)
500	8.69(4)	8.69(4)	8.27(2)	8.69(4)	8.69(4)	8.27(2)	30.0	25.65(3)

Приложение 4.5.1. Синтез $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Кристаллические образцы $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом химических газотранспортных реакций из смеси реактивов CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V₂O₅ (Sigma-Aldrich, 99.6%) и CuCl₂. Хлорид меди (II) CuCl₂ был получен в процессе обезвоживания кристаллогидрата CuCl₂·2H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) при температуре 100 $^\circ\text{C}$ (Брауэр, 1985). Массы навесок реагентов CuO, V₂O₅ и CuCl₂ для 6 отличных друг от друга стехиометрий составили: 0.0583 г, 0.005 г, 0.0962 г; 0.105 г, 0.03 г, 0.015 г; 0.0975 г, 0.037 г, 0.015 г; 0.112 г, 0.03 г, 0.007 г; 0.12 г, 0.03 г, 0.015 г; 0.105 г, 0.037 г, 0.007 г, соответственно. Все реагенты предварительно 5 часов высушивались при температуре 100 $^\circ\text{C}$, затем быстро перемешивались и измельчались в агатовой ступке на воздухе. После чего, каждая реакционная смесь была помещена в кварцевую ампулу (15 \times 0.9 см), которая впоследствии была вакуумирована (10⁻² мбар) и запаяна. Далее ампула была помещена в трубчатую печь Nabertherm, где нагревалась до 600 $^\circ\text{C}$ (группа А) / до 650 $^\circ\text{C}$ (группа В) со скоростью 60 $^\circ\text{C}/\text{час}$ и далее выдерживалась при этой температуре 6 часов. Стоит отметить, что образование $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ характерно для обеих групп А и В синтезов. Затем запаянная кварцевая ампула с реакционной смесью медленно охлаждалась со скоростью 5 $^\circ\text{C}/\text{час}$ до 550 $^\circ\text{C}$, данная температура выдерживалась 24 часа. Наконец, печь медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5.8 $^\circ\text{C}/\text{час}$. В зоне кристаллизации трубки наблюдались темно-синие кристаллы $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. В зоне закладки обычно

наблюдались темно-красные кристаллы цизита $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), темно-синие кристаллы стойберита $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), фингерита $\text{Cu}_{11}\text{O}_4(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), меланоталлит $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (Scacchi, 1870), а также наблюдался беллоит $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (Iitaka et al., 1961) на поверхностях кристаллов, сростки которого становились обширнее со временем открытого нахождения пробы на воздухе.

Приложение 4.5.2. Фотография кристаллов, изображение в обратно-отраженных электронах, а также кварцевая ампула с $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.



Приложение 4.5.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения для $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Размер кристалла (мм)	0.05×0.03×0.01
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	6.472(4)
<i>b</i> (Å)	8.343(6)
<i>c</i> (Å)	9.206(7)
α (°)	105.177(1)
β (°)	96.215(1)
γ (°)	107.642(1)
<i>V</i> (Å ³)	447.6(5)
μ (мм ⁻¹)	12.816
<i>D</i> _{calc} (г/см ³)	4.209
Длина волны излучения (Å)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2 θ (deg.)	2.341 - 27.994
Независимые рефлексy	2165
Рефлексy с $ F_o \geq 4\sigma F$	1705
<i>R</i> _{all}	0.044
<i>R</i> ₁	0.028
<i>S</i>	0.993

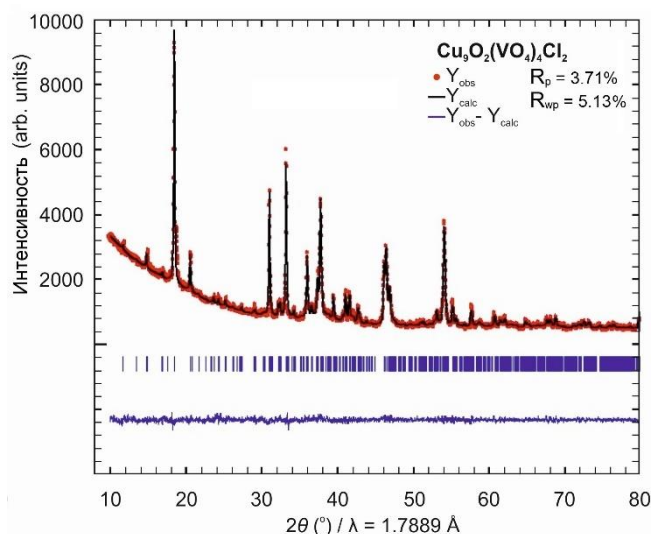
Приложение 4.5.4. Суммы валентных связей (С.В.С), координаты и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Позиция	С.В.С	x	y	z	U_{eq}
Cu1	1.99	0.14064(9)	0.71798(8)	0.02245(6)	0.00964(14)
Cu2	2.07	0.41418(9)	0.54191(8)	-0.35857(7)	0.01186(15)
Cu3	1.94	0.17069(10)	0.83188(7)	-0.31267(6)	0.01125(14)
Cu4	1.89	1/2	0	0	0.01050(18)
Cu5	1.86	0	0	0	0.01127(18)
Cu6A	1.90	0	0	1/2	0.0155(2)
Cu6B	1.55	0.241(2)	0.0438(18)	0.4558(15)	0.009(3)
V1	4.80	-0.11056(13)	0.41633(10)	-0.34958(8)	0.00762(17)
V2	4.99	0.32438(12)	0.25122(10)	-0.14950(8)	0.00714(17)
Cl1	1.10	0.6533(2)	0.87070(17)	-0.27901(15)	0.0251(3)
O1	1.94	0.3915(5)	0.4387(4)	-0.1924(4)	0.0122(7)
O2	2.05	0.1353(5)	0.5872(4)	-0.3415(3)	0.0104(7)
O3	2.05	0.3414(5)	0.5372(4)	-0.5820(4)	0.0119(7)
O4	1.94	0.0890(5)	0.7792(4)	-0.5394(4)	0.0137(7)
O5	1.87	0.1092(5)	0.5829(4)	0.1680(4)	0.0133(7)
O6	2.14	-0.1279(5)	0.7667(4)	0.0357(4)	0.0121(7)
O7	2.01	0.1922(5)	0.8881(4)	-0.0949(3)	0.0077(6)
O8	2.19	0.4536(5)	0.7756(4)	0.0514(4)	0.0104(7)
O9	2.15	0.2119(5)	0.0706(4)	-0.3187(4)	0.0145(7)

Приложение 4.5.5. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0080(3)	0.0122(3)	0.0131(3)	0.0083(2)	0.0042(2)	0.0052(2)
Cu2	0.0120(3)	0.0179(3)	0.0133(3)	0.0100(2)	0.0070(2)	0.0099(3)
Cu3	0.0189(3)	0.0071(3)	0.0081(3)	0.0027(2)	0.0010(2)	0.0053(2)
Cu4	0.0071(4)	0.0097(4)	0.0152(4)	0.0072(3)	-0.0002(3)	0.0016(3)
Cu5	0.0121(4)	0.0096(4)	0.0182(4)	0.0082(3)	0.0096(3)	0.0069(3)
Cu6A	0.0262(6)	0.0080(5)	0.0099(4)	-0.0014(3)	-0.0083(4)	0.0100(4)
V1	0.0078(4)	0.0080(4)	0.0081(4)	0.0037(3)	0.0019(3)	0.0032(3)
V2	0.0070(4)	0.0069(4)	0.0094(4)	0.0040(3)	0.0023(3)	0.0033(3)
Cl1	0.0279(8)	0.0173(7)	0.0230(7)	0.0032(5)	-0.0002(6)	0.0023(6)
O1	0.0143(18)	0.0111(17)	0.0124(16)	0.0058(13)	0.0020(14)	0.0046(14)
O2	0.0122(17)	0.0078(16)	0.0127(16)	0.0034(13)	0.0036(13)	0.0049(14)
O3	0.0112(17)	0.0182(18)	0.0120(16)	0.0074(14)	0.0050(13)	0.0097(14)
O4	0.023(2)	0.0078(17)	0.0090(16)	0.0030(13)	-0.0009(14)	0.0041(14)
O5	0.0139(18)	0.0184(19)	0.0102(16)	0.0080(14)	0.0050(14)	0.0051(15)
O6	0.0107(17)	0.0114(17)	0.0193(18)	0.0096(14)	0.0089(14)	0.0049(14)
O7	0.0103(16)	0.0075(16)	0.0068(15)	0.0029(12)	0.0032(12)	0.0042(13)
O8	0.0068(16)	0.0137(17)	0.0138(16)	0.0088(13)	0.0023(13)	0.0039(14)
O9	0.0199(19)	0.0102(17)	0.0106(16)	0.0020(13)	-0.0032(14)	0.0045(15)

Приложение 4.5.6. Результаты профильного анализа $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ по порошковым XRD данным.



Приложение 4.5.7. Значения коэффициентов тензора термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) элементарной ячейки $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ при разных температурах (Т $^\circ\text{C}$).

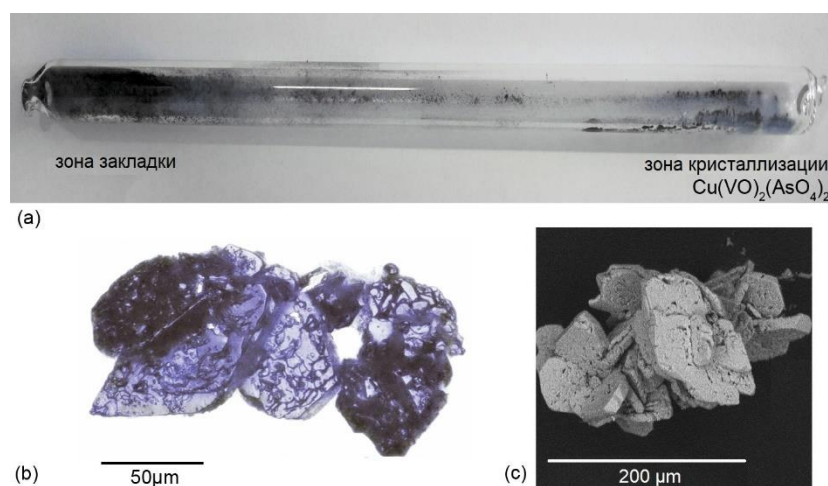
T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	$\alpha_{11}^{\wedge a}$	$\alpha_{22}^{\wedge b}$	$\alpha_{33}^{\wedge c}$	α_V
100	49.2(6)	9.0(1)	-16.2(2)	43.6(3)	20.16(1)	-15.2(1)	20.3	47.7	11.6	42.0(3)
200	49.0(6)	8.8(1)	-16.3(2)	43.4(3)	20.12(1)	-15.2(1)	20.3	47.9	11.9	41.5(3)
300	48.8(6)	8.6(1)	-16.3(2)	43.2(3)	20.08(1)	-15.2(1)	20.3	48.1	12.1	41.1(2)
400	48.6(6)	8.5(1)	-16.4(2)	43.0(3)	20.04(1)	-15.3(1)	20.3	48.4	12.3	40.7(3)
480	48.4(6)	8.4(1)	-16.4(2)	42.9(3)	20.01(1)	-15.3(1)	20.2	48.5	12.5	40.4(3)

Приложение 4.6.1. Синтез $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$.

Кристаллические образцы $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций из смеси реактивов CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), VO_2 (Thermo Scientific, 99%) и As_2O_5 , взятых в соотношении 1:1:2 (0.015 г, 0.015 г, 0.03 г и 0.025 г, 0.025 г, 0.05 г). Оксид мышьяка (V) As_2O_5 был получен выпариванием мышьяковой кислоты H_3AsO_4 (Sigma-Aldrich, 99%) при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Брауэр, 1985). Все реагенты предварительно высушивались в сушильном шкафу при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, затем быстро перемешивались друг с другом и измельчались в агатовой ступке на воздухе в течение менее чем 5 минут. Затем реакционная смесь была помещена в кварцевую ампулу (около $15 \times 0.9 \text{ см}$), которая впоследствии была вакуумирована (10^{-2} мбар) и запаяна. После чего, ампула была помещена горизонтально в трубчатую печь Nabertherm, и нагревалась до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $57 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ и далее выдерживалась при этой температуре в течение 6 часов. Градиент температуры между зоной закладки (горячей) и зоной кристаллизации (холодной) ампулы оценивается $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем

запаянная кварцевая ампула с реакционной смесью медленно охлаждалась со скоростью 5 °С/час до 550 °С, данная температура выдерживалась в течение 20 часов. Наконец, печь медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5.8 °С/час (в течение 90 часов). В зоне кристаллизации трубки наблюдались хорошо раскристаллизованные однофазные агрегаты (подтверждено рентгенофазовым анализом), состоящие из темно-синих кристаллов $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, тогда как темно-красные кристаллы $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973) и голубые кристаллы $(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2(\text{VO})$ (Wang, Lee, 1991) были отмечены в горячей зоне закладки. Примечателен тот факт, что образовался $(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2(\text{VO})$. Это наблюдение является результатом частичной гидратации исходной смеси реагентов в течение короткого времени на воздухе перед наполнением кварцевых ампул. Предполагается, что по этой же причине ванадий частично окислялся с образованием $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$.

Приложение 4.6.2. Кварцевая ампула с $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (а). Кристаллы $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (b) и BSE изображение кристаллических агрегатов (с).



Приложение 4.6.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения для $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$.

Размер кристалла (мм)	0.05×0.05×0.02
Пространственная группа	$P2_1/c$
a (Å)	8.3815(5)
b (Å)	4.9216(3)
c (Å)	9.0759(5)
β (°)	107.992(10)
V (Å ³)	356.08(4)
μ (мм ⁻¹)	14.797
D_{calc} (г/см ³)	4.433
Длина волны излучения (Å)	0.71073 (MoK α)
Интервал углов 2θ (deg.)	2.555 - 35.678
Независимые рефлекссы	1387

Рефлексы с $ F_o \geq 4\sigma F$	1242
R_{all}	0.029
R_1	0.024
S	1.082

Приложение 4.6.4. Суммы валентных связей (С.В.С), координаты и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$.

Позиция	С.В.С.	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2.01	1/2	0	0	0.00880(11)
V1	4.10	0.90380(5)	-0.12361(8)	0.11454(5)	0.00462(10)
As1	4.87	0.72271(3)	0.10059(5)	0.36189(3)	0.00618(8)
O1	2.01	0.7210(2)	0.0690(4)	0.1717(2)	0.0063(3)
O2	1.95	0.8975(2)	0.2885(4)	0.4613(2)	0.0066(3)
O3	1.98	0.7356(2)	-0.2104(4)	0.4430(3)	0.0082(4)
O4	1.99	0.5477(3)	0.2520(4)	0.3609(3)	0.0102(4)
O5	2.06	0.9392(2)	-0.3757(4)	0.2366(3)	0.0079(3)

Приложение 4.6.5. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) в $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$.

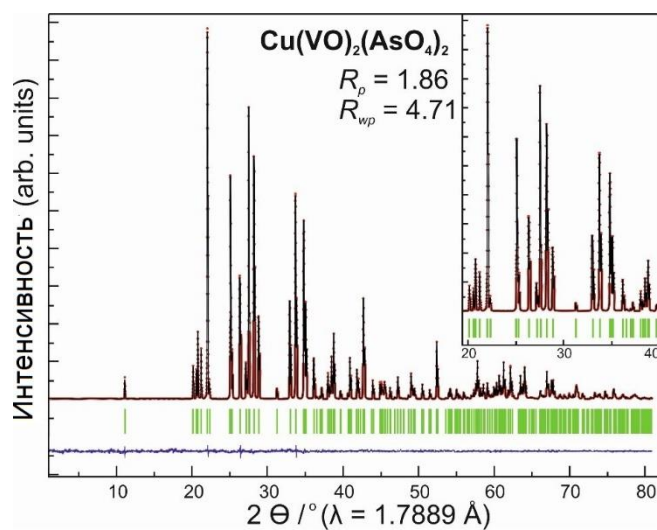
Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.00608(19)	0.0110(2)	0.0077(3)	0.00386(16)	-0.00019(17)	-0.00312(15)
V1	0.00487(17)	0.00395(16)	0.0048(2)	0.00019(13)	0.00108(15)	0.00026(13)
As1	0.00631(12)	0.00544(12)	0.00660(17)	-0.00011(9)	0.00169(10)	0.00027(8)
O1	0.0067(8)	0.0083(7)	0.0041(10)	0.0000(6)	0.0019(7)	0.0003(6)
O2	0.0067(7)	0.0073(7)	0.0060(10)	-0.0017(6)	0.0024(7)	-0.0014(6)
O3	0.0092(8)	0.0054(7)	0.0070(11)	0.0028(6)	-0.0019(7)	-0.0008(6)
O4	0.0061(8)	0.0136(9)	0.0104(12)	-0.0043(7)	0.0015(7)	0.0036(7)
O5	0.0070(8)	0.0089(8)	0.0071(10)	0.0018(7)	0.0013(7)	0.0002(6)

Приложение 4.6.6. Кристаллографические данные соединений семейства $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{TO}_4)_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}; T = \text{P}, \text{As}$) при комнатной температуре.

Соединение	Пр.гр.	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)	V (\AA^3)	Z	R_1	V-O-V	Ref.
$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	$P2_1/c$	8.3815(5)	4.9216(3)	9.0759(5)	107.992(1)	356.08(4)	2	0.024	Рис. 62a	
$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$Pbca$	7.352(1)	12.652(1)	14.504(2)		1349.13	8	0.048	Рис. 62b	[1]
$\alpha\text{-Ni}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	6.297(2)	7.230(2)	7.421(2)	90.36(2)	337.8(2)	2	0.030	Рис. 62c	[2]
$\beta\text{-Ni}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	7.2691(2)	7.2366(2)	7.4453(2)	120.231(2)	338.39(2)	2	0.019	Рис. 62d	[2]
$\alpha\text{-Co}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	6.310(1)	7.273(2)	7.432(2)	90.43(2)	341.1(1)	2	0.031	Рис. 62c	[2]
$\beta\text{-Co}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	7.2742(2)	7.2802(2)	7.4550(2)	120.171(2)	341.32(2)	2	0.023	Рис. 62d	[2]
$\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$Fdd2$	11.795(4)	15.784(6)	7.190(4)		1338.5(9)	8	0.035	Рис. 62e	[3]
$\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$Fdd2$	11.992(3)	15.932(2)	7.222(2)		1379.81	8	0.042	Рис. 62e	[4]
$\text{Cd}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$Fdd2$	11.571(1)	15.880(2)	7.138(1)		1311.5(1)	8	0.026	Рис. 62e	[5]
$\alpha\text{-Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	$I4_1/a$	18.131(5)	18.131(5)	4.669(1)		1534.9(7)	8	0.032	Рис. 62g	[6]
$\text{Ba}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	$I4_1/a$	18.384(2)	18.384(2)	4.651(1)		1571.9(3)	8	0.031	Рис. 62g	[6]
$\beta\text{-Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	$P2_12_12_1$	4.9269(5)	12.565(1)	12.739(1)		788.7(1)	4	0.038	Рис. 62f	[7]
$\text{Ba}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5.2204(3)	9.1702(7)	16.3247(9)	92.757(5)	780.6(3)	4	0.031	Рис. 62h	[8]
$\text{Pb}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5.2306(4)	8.5805(9)	16.790(1)	91.01(1)	753.4(1)	4	0.032	Рис. 62h	[9]

Примечание: [1] Benser et al., 2008; [2] Kaoua et al., 2009; [3] Lii et al., 1992; [4] Berrah et al., 1999; [5] Leclaire et al., 1993; [6] Wang, Cheng, 1994; [7] Wang, Tsai, 1996; [8] Grandin et al., 1992a; [9] Grandin et al., 1992b

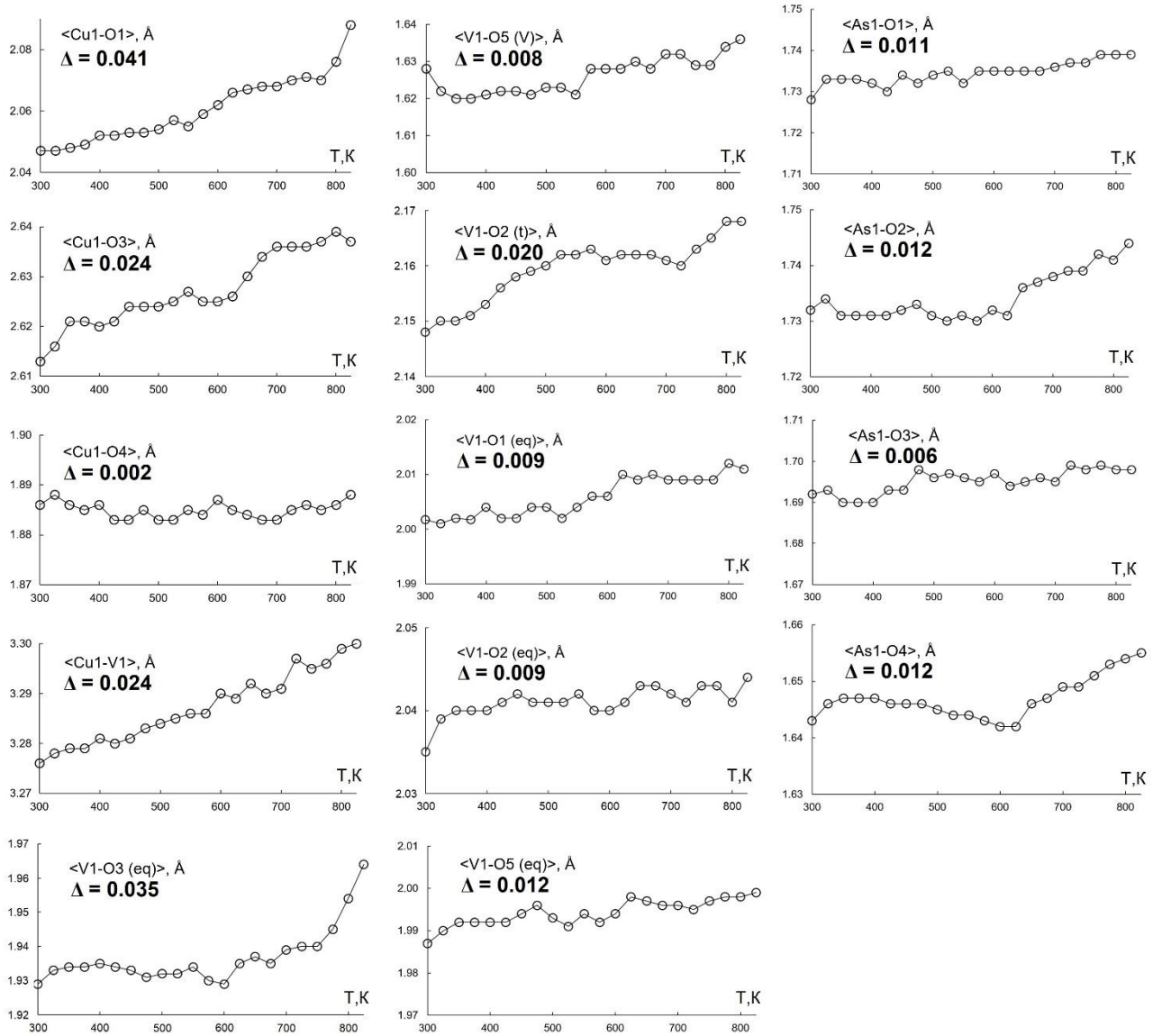
Приложение 4.6.7. Результаты профильного анализа $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ по порошковым XRD данным.



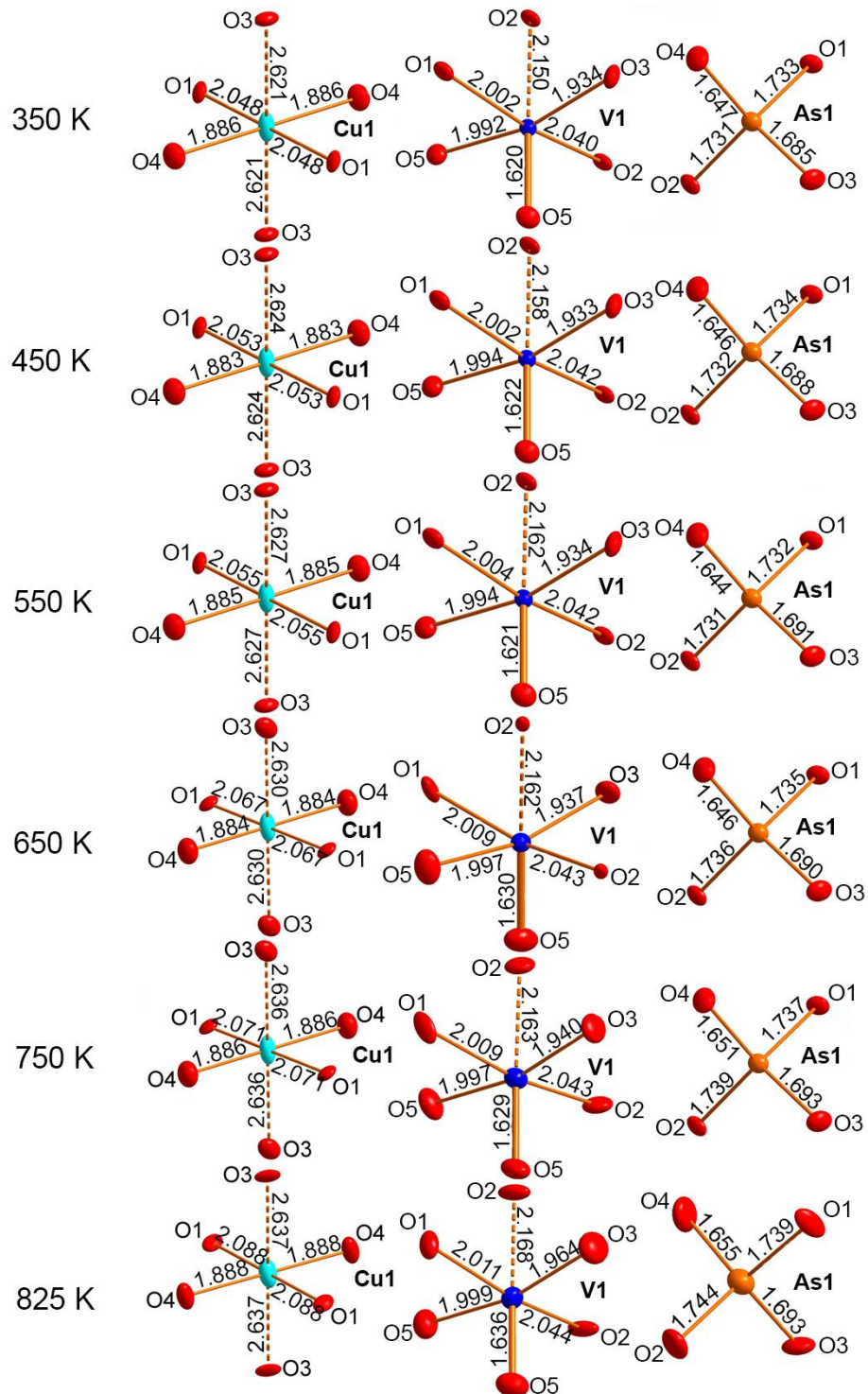
Приложение 4.6.8. Значения ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) коэффициентов тензора термического расширения $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ при различных температурах (Т, К).

Т, К	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_{11}^a	α_{33}^c	α_β	α_v
300	11.66(3)	6.47(1)	5.30(1)	8.49(1)	6.47(2)	6.61(2)	44.9	26.9	-3.05(18)	23.43(5)
500	11.64(3)	6.46(1)	5.29(1)	8.47(1)	6.46(2)	6.60(2)	44.9	27.0	-3.05(18)	23.39(6)
700	11.62(3)	6.45(1)	5.28(1)	8.46(1)	6.45(2)	6.59(2)	44.9	27.0	-3.05(18)	23.35(6)
800	11.61(2)	6.45(1)	5.27(1)	8.45(1)	6.45(2)	6.58(2)	44.9	27.1	-3.05(18)	23.33(6)
825	11.61(2)	6.45(1)	5.27(1)	8.45(1)	6.45(2)	6.58(2)	44.9	27.1	-3.05(18)	23.33(4)

Приложение 4.6.9. Изменение длин связей Cu-O, V-O и As-O с повышением температуры в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$.



Приложение 4.6.10. Изменение длин связей Cu-O, V-O и As-O с повышением температуры в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. Тепловые эллипсоиды нарисованы с вероятностью 50%.



SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Ginga Victoria Alexandrovna

**CRYSTAL CHEMISTRY AND PROPERTIES OF NATURAL AND
SYNTHETIC COPPER VANADATES**

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

Scientific
supervisor: Doctor of Geological and
Mineralogical Sciences,
O.I. Siidra

Saint Petersburg

2022

Table of contents

Introduction.....	178
Chapter 1. Literature data.....	185
1.1. General information and characteristics of vanadium	185
1.2. Features of crystal chemistry of tetravalent and pentavalent vanadium in oxygen-bearing compounds	188
1.2.1 Crystal chemical features of oxysalts of tetravalent vanadium	188
1.2.2 Crystal chemical features of oxysalts of pentavalent vanadium.....	189
1.3. General patterns of formation and distribution of vanadium in nature	191
1.4. General information about the magnetic properties of Cu ²⁺ and V ⁴⁺ cations	196
1.4.1 Low-dimensional magnetic systems.....	196
1.4.2 Frustrated magnets, kagome structure and their features	201
1.5. General principles of crystal chemistry of inorganic compounds and minerals containing oxocentered tetrahedra.....	204
1.6. General information on the crystal chemistry of copper oxyvanadate chlorides	206
Chapter 2. Experimental part and research methodology	220
2.1 Synthesis methods	220
2.1.1 High-temperature method of chemical vapor transport and solid-phase reactions in vacuum....	220
2.2 Research methods	224
2.2.1 Single crystal X-ray diffraction analysis	224
2.2.2 Analysis of the chemical composition of compounds	225
2.2.3 Powder X-ray diffraction.....	226
2.2.4 High-temperature X-ray diffraction.....	227
2.2.5 DTA-TG analysis	227
2.2.6 Infrared and Raman spectroscopy	228
2.2.7 Measurement of magnetic properties	228
2.3 Calculations of parameters and characteristics.....	229
2.3.1 Calculation of Bond Valence Sum	229
2.3.2 Distortion parameter of copper coordination polyhedra.....	229
2.3.3 DFT (Density functional theory) calculations	229
2.3.4 Quantum Monte-Carlo simulation.....	230
Chapter 3. Crystal chemical features of volborthite Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O from the Tyuya-Muyun deposit	231
3.1 Refinement of the crystal structure of volborthite	231
3.2 Quantitative chemical analysis of volborthite composition.....	233
3.3 Infrared spectroscopy of volborthite.....	234
3.4 Thermal expansion of volborthite.....	235
3.5 Complex thermal analysis (TG +DSC) of volborthite.....	239
3.6 Discussion.....	240
Chapter 4. Crystal chemistry and properties of new copper oxyvanadate chlorides and vanadyl arsenate of copper	242
4.1 Results of the exploratory synthesis of new compounds in a system CuO-V ₂ O ₅ -CuCl ₂	242

4.2 Synthetic analog of coparsite α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and monoclinic polymorphic modification β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	243
4.2.1 Crystal structure of synthetic coparsite α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	243
4.2.2 Crystal structure of β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	246
4.2.3 Qualitative chemical analysis of coparsite α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	248
4.2.4 Raman spectroscopy of α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	248
4.3 Synthetic analog of aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	249
4.3.1 Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	249
4.3.2 Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS) of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	253
4.3.3 Raman spectroscopy of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	254
4.4 Synthetic analogue of averievite without alkali metal cations $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	254
4.4.1 Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	255
4.4.2 Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS) of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	257
4.4.3 Raman spectroscopy of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	258
4.4.4 High-temperature behavior and tensor of thermal expansion coefficients of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$	259
4.5 Synthetic analogue of yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	262
4.5.1 Crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	262
4.5.2 Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS) of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	267
4.5.3 Infrared and Raman spectroscopy of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	267
4.5.4 Magnetic properties of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	269
4.5.5 High-temperature behavior and tensor of thermal expansion coefficients of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$...	272
4.6 New copper vanadyl-arsenate $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	276
4.6.1 Crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	277
4.6.2 Qualitative chemical analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	279
4.6.3 Crystal chemical analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ and comparison with other members of family $M^{2+}(\text{VO})_2(T^{5+}\text{O}_4)_2$	280
4.6.4 Magnetic properties of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	282
4.6.5 Thermal expansion of the new copper vanadyl arsenate $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$	284
4.7 Discussion.....	286
Conclusion	289
References	291
Appendices	316

Introduction

Relevance of the topic

To date, the priority tasks in science and industry are the search for and production of cost-effective, resource-efficient functional materials characterized by various useful physical and chemical properties. Important defining parameters of such functional materials, first of all, are the chemical composition and crystal structure. Features of the crystal structure affect the nature of the manifestation of unique properties, as well as the direction of further practical application.

In the context of the creation and study of functional materials, in recent years, the most popular and relevant area of scientific research is the study of the behavior of magnetic materials at various temperatures (Wang, Zhang, 1990; Nlebedim et al., 2014; Nkurikiyimfura et al., 2020; Pierobon et al., 2021; Zhang et al., 2022). Particular attention is paid to low-dimensional magnetic systems, as well as the area of frustrated magnetism (Katsumata, 1997; Ishii et al., 2010; Vasiliev et al., 2018; 2019). Wide interest is associated with the feature of the behavior of a magnetic material, due to the change in the order of the magnetic moments of atoms or ions depending on temperature. At low temperatures, the result of such a change in the material at the quantum level is a state with partial or complete destruction of the magnetic ordering due to the strong influence of fluctuations (Wang, Zhang, 1990; Greedan, 2001; Balents, 2010; Lacroix et al., 2011). This type includes frustrated magnets - substances in which at low temperatures the magnetic spins cannot line up in an orderly manner for geometric reasons, thereby creating the effect of a spin liquid (Shores et al., 2005; Zheng et al., 2005; Colman et al., 2011; Yoshida et al., 2013). The study and search for potential materials with the realization of a quantum spin liquid is a very important task in materials science, chemistry and solid state physics.

In low-dimensional magnetism, quantum effects are most pronounced in systems formed by ions with a low spin. Of particular interest to researchers are compounds with cations Cu^{2+} and V^{4+} . This is due to the observed magnetic phenomena arising from the complex spin- $\frac{1}{2}$ networks of these ions. Some minerals Cu^{2+} and V^{4+} have such structures. However, the study of magnetic properties on natural samples is not possible due to the presence of impurities. Despite this, minerals are actively used as prototypes for obtaining new synthetic compounds and studying their unique functional properties (Depmeier, 2009; Chapman et al., 1990).

A large number of copper and vanadium oxysalt minerals with interesting structural architectures are found in natural conditions on fumaroles with a highly oxidizing environment. A significant variety of such minerals characterizes the fumaroles of cinder cones of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975-1976 (GTFE) (Fedotov et al., 1984). Many of these minerals are formed as a result of exhalation processes involving the transport of

natural gases (Vergasova, Filatov, 1993; Pekov et al., 2018d; Pekov et al., 2020c). A characteristic feature of the exhalative minerals of Cu^{2+} oxysalts is the presence of additional oxygen atoms forming oxocentered tetrahedra $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (Krivovichev et al., 1998; Krivovichev, Filatov, 1999; Krivovichev et al., 2013). $[\text{OCu}_4]^{6+}$ complexes can polymerize through common edges and corners into structural complexes of different dimensions in the crystal structures of exhalative minerals. The presence of such structural fragments formed by Cu^{2+} magnetic ions makes it possible to consider fumarole minerals as a source of objects for the search for promising magnetic materials for various applications. The $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedron is the simplest frustrated block, since it contains four spin triangles with potentially competing magnetic interactions. To date, many of the analogues of exhalation copper minerals with additional oxygens have been characterized as frustrated antiferromagnets (Pregelj et al., 2012; Rousochatzakis et al., 2015; Constable et al., 2017; Inosov, 2018).

One of these new exhalative minerals of Cu^{2+} oxysalts, promising from the point of view of magnetism, are representatives of the group of copper oxyvanadate chlorides: leningradite $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ (Vergasova et al., 1990; Siidra, 2007), averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M=\text{Cu}$, Cs , Rb , K) (Starova et al., 1997; Krivovichev et al., 2015), coparsite $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{As,V})\text{O}_4\text{Cl}$ (Vergasova et al., 1999; Starova et al., 1998), yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2013d), aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu,K,Pb,Rb,Cs})\text{Cl}$ (Siidra et al., 2019b) and dokuchaevite $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ (Siidra et al., 2019c). All the presented minerals of this group were first identified in the fumarole products of the Second scoria cone of GTFE. The most impressive example of a mineral acting as a prototype for materials with unique functional magnetic properties is averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M=\text{Cu}$, Cs , Rb , K), discovered more than 20 years ago in the «Poisonous» fumarole of the Tolbachik volcano. As a result of many active scientific studies, synthetic analogs of this mineral with various metal cations have been characterized as spin-liquid systems that have found application in quantum computers under development (Fujihala et al., 2017; Volkova et al., 2017; Badrtdinov et al., 2018; Botana et al., 2018; Dey, Botana 2020; Siidra et al., 2020; Biesner et al., 2022). This work is devoted to the creation of new mineral-like compounds based on exhalative minerals of copper and vanadium, as well as to the study of their magnetic properties.

Objective:

- Crystal chemical research and study of the properties of natural and synthetic copper vanadates

Research goals:

- 1) Synthesis by the method of chemical vapor transport and solid-phase reactions in systems

CuO-V₂O₅-CuCl₂ and CuO-VO₂-As₂O₅;

- 2) Determination of the crystal structures of new synthetic compounds;
- 3) Chemical analysis (EDS) and X-ray powder diffraction analysis for synthesis products;
- 4) Thermal analysis and vibrational spectroscopy of new compounds;
- 5) Study of thermal expansion of new compounds;
- 6) Measurements of magnetic properties;
- 7) Crystal chemical analysis and high-temperature X-ray diffraction analysis of volborthite.

Scientific novelty

As a result of this work, 5 new copper oxyvanadate chlorides were obtained α -Cu₄O₂(VO₄)Cl (*Pbcm*), β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (*P2/n*), Cu₅O₂(VO₄)₂·(KCl)_{0.5}, Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) and Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂, where the second compound is the first established monoclinic polymorphic modification of coparsite. For the last two compounds, the characters of thermal expansion have been studied. Together with the results of the study of high-temperature behavior of volborthite Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O from the Tyuya-Muyun deposit, the succession of the known vanadate phases as decomposition products of the initial samples Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl), Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ and Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O was established. In addition, a new copper vanadyl arsenate Cu(VO)₂(AsO₄)₂ was obtained, which is a unique structural type with different types of V-O-V bonds ^[1+4+1]V⁴⁺-_vO_{eq}-^[1+4+1]V⁴⁺ and ^[1+4+1]V⁴⁺-_tO_{eq}-^[1+4+1]V⁴⁺. Based on the results of magnetic measurements for Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ and Cu(VO)₂(AsO₄)₂, spin models are established, estimates of the parameters of a specific model are given, and the main structural features that determine the energy of magnetic interactions are considered in detail.

Theoretical and practical significance

A detailed study of the crystallization conditions for copper oxyvanadate chlorides, which are prototypes for functional materials with promising magnetic properties, makes it possible to determine the most effective and optimal methods for obtaining materials based on them. Comprehensive crystal chemical analysis and characterization of 6 new synthetic compounds made it possible to expand the understanding of poorly studied groups of copper and vanadium compounds, which were previously known only as rare mineral species. At the same time, obtaining in the laboratory a new monoclinic polymorphic modification of coparsite β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (*P2/n*) indicates a potential prospect for the discovery and study of new mineral species of this group in the fumaroles of scoria cones of GTFE. The study of the thermal behavior of synthetic Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) and Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂, as well as a natural sample of volborthite Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O from the Tyuya-Muyun deposit, suggests possible ways of their

crystallogenes from a set of known copper vanadates under certain conditions mineral formation. The performed studies of the magnetic properties of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ are of great value in determining the nature of low-dimensional frustrated magnetism and various competitive magnetic interactions that determine the boundaries and «tuning» parameters of properties for further use as functional materials.

Methods of research

The synthesis of the compounds presented in the work was carried out by high-temperature methods of solid-phase and chemical vapor transport reactions in the laboratory of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University. The solution of crystal structures was carried out on the basis of Single crystal X-ray structural analysis (XRD) data, performed on the equipment of the Resource Center of St. Petersburg State University «X-ray diffraction research methods» (single-crystal diffractometers Bruker «Kappa APEX DUO» Mo $K\alpha$, Bruker «SMART APEX II» Mo $K\alpha$, Rigaku «XtaLAB Synergy» Mo $K\alpha$). The chemical composition of the samples was determined by the method of energy dispersive (EDS) and wave X-ray spectroscopy at the RC of St. Petersburg State University «Geomodel» (scanning electron microscope Hitachi S-3400N), also at the RC of St. Petersburg State University "Microscopy and Microanalysis" a qualitative chemical analysis of samples was performed (scanning electron microscope Hitachi TM 3000). Powder X-ray analysis (PXRD) of powder samples to determine the degree of phase purity and the absence of impurities was performed by the Rietveld method using diffractometers of the RC of SPbSU «X-ray diffraction research methods» (Rigaku «MiniFlex II» Cu $K\alpha$ and Co $K\alpha$, Bruker «D2 Phaser» Cu $K\alpha$ and Co $K\alpha$, Rigaku «Ultima IV» Co $K\alpha$). Characterization of the functional groups of the obtained compounds by IR and Raman spectroscopy was carried out using the equipment of the RC of SPbSU «X-ray diffraction research methods» and «Geomodel» (IR-Fourier spectrometer Bruker Vertex 70 FTIR, Raman spectrometer Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800). High-temperature X-ray diffraction experiments were carried out at the RC of St. Petersburg State University «X-ray diffraction research methods» (Rigaku «Ultima IV» with a thermal attachment «SHT-1500»). Complex thermal analysis (TG, DSC) was carried out in the laboratory of the Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences (STA 429 CD NETZSCH). Magnetic measurements of the samples were performed at the RC of St. Petersburg State University «Diagnostics of functional materials for medicine, pharmacology and nanoelectronics» (superconducting quantum magnetometer SQUID), as well as in the Laboratory of the Institute of Experimental Physics of the University of Augsburg (magnetometer MPMS 3).

Thesis statements to be defended:

1. The sharply anisotropic thermal expansion of volborthite ($C2/m$) is due to shear deformations of the octahedral layers relative to each other and a decrease in the angle β . Above a temperature of 180 °C, when water molecules leave the crystal structure, in the monoclinic plane ac compression (α_{33}) is observed along the bisector of the angle β , and expansion (α_{11}) is observed in the perpendicular direction.
2. New synthetic copper oxyvanadate chlorides, $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{KCl})_{0.5}$ and $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{CuCl})$, have been obtained. As a result of the refinement of the crystal structure of $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ the existence of a monoclinic coparsite polymorph has been proved. Structural variations in $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ are determined by the type of polymerization of the $[\text{OCu}_4]^{6+}$ oxocentered tetrahedra. The pattern of the thermal expansion of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{CuCl})$ changes from sharply anisotropic in the range of 100-400 °C to almost isotropic at a temperature of 500 °C.
3. The crystal structure of the synthetic analog of yaroshevskite is characterized by disordering of the Cu_6 copper site. With increasing temperature, the direction of negative thermal expansion α_{33} is close to the c axis, along which the $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains tend to the $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ kagome layer configuration in averievite. The temperature of magnetic ordering in $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ is 24 K, and the magnetic moments are ordered antiferromagnetically with spin canting.
4. New copper vanadyl arsenate $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ crystallizes in a new structural type characterized by layers of VO_6 octahedra united by $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_{\text{O}_{\text{eq}}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ and $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_{\text{O}_{\text{eq}}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$. In $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, a weak uncompensated magnetic moment develops along the b axis, while inside the cationic sublattice the spins remain almost collinear.

Reliability of the results

The reliability of the results of this work is based on complementary experimental data obtained using modern physical and chemical independent research methods, reproducibility of experiments and comparison of results with data published by other researchers. In total, in the course of this work, 6 new mineral-like compounds were synthesized, structurally characterized, and their physical properties were studied. 175 powder thermal X-ray diffraction patterns for volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{CuCl})$, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Approbation of the study

The main results of the work within the framework of this dissertation were presented in the form of reports at 20 International and All-Russian conferences. Most of the experimental data was

presented during an oral presentation at the International Conference "Modern Trends in the Development of Functional Materials", Sochi, Sirius-2021. On the topic of the dissertation, three articles were published in scientific journals indexed in the systems Web of Science and Scopus. This work was supported by grants from the Russian Science Foundation (№ 16-17-10085) and the Russian Foundation for Basic Research (№ 19-05-00413 A).

Scope and the structure of the thesis

The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion and a list of references. The total volume of the work is 162 pages, including 66 figures, 22 tables, 49 appendices and a bibliography of 358 titles. Chapter 1 presents general information about the crystal chemistry of Cu^{2+} and V^{4+} , which are characterized by magnetic properties of these cations. In addition, the general principles of crystal chemistry of compounds containing oxocentered tetrahedra are considered, as well as data on the crystal chemistry of known copper oxyvanadate chlorides. Chapter 2 presents in detail the methods of studying the compounds and the calculations used in this work. Chapter 3 discusses the results of the refinement of the crystal structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit, as well as the study of the high-temperature behavior of the mineral. In Chapter 4, the results of the study of new copper oxyvanadate chlorides and copper vanadyl arsenate are presented, their crystal chemical features and physical properties are discussed. An explanation of the synthesis procedures for each compound, as well as the results of X-ray powder diffraction analysis, are given in the appendices.

Acknowledgments

The author expresses deep gratitude to the scientific supervisor Doctor of Geology and Mineralogical Sciences, Professor of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University Oleg Iohannesovich Siidra (Department of Crystallography, St. Petersburg State University) for the proposed topic of the work, comprehensive assistance and support at all stages of the work. The author also expresses deep gratitude to Alexander Aleksandrovich Tsirlin (University of Leipzig) for consultations, training in the basics of interpreting magnetic measurements in comparison with structural data. The author also expresses gratitude to Doctor of Geology and Mineralogical Sciences Evgeny Vasilyevich Nazarchuk (Department of Crystallography, St. Petersburg State University) for training in the technique of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions in vacuum, PhD Maria Georgievna Krzhizhanovskaya (Department of Crystallography, St. Petersburg State University) for training in the refinement of structures by the Rietveld method, as well as conducting HTXRD experiments at the RC of SPbSU «X-ray diffraction research methods», Doctor of Chemical Sciences Rimma Sergeevna Bubnova and

researcher Vera Aleksandrovna Firsova (ISC RAS) for consultations on the processing of experimental HTXRD data in the RietToTensor software package. The author expresses gratitude to Natalia Vladimirovna Platonova (RC of SPbSU «X-ray diffraction research methods») and the employees of the RCs of SPbSU «X-ray diffraction research methods», «Geomodel», «Microscopy and microanalysis», «Diagnostics of functional materials for medicine, pharmacology and nanoelectronics» for technical support during the implementation this work. The author also thanks all the teachers of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University for their high professionalism, competence, kindness and patience, which the author admired throughout studies at the University. Thanks to my husband, Ginga Mikhail Sergeevich, my parents, Vladimirova Svetlana Anatolievna and Vladimirov Alexander Yurievich, grandmother, Garmaeva Maria Pavlovna, sister Valeria and brother Dmitry and all my relatives who contribute to my success and achievements.

Chapter 1. Literature data

In the first chapter, the main attention is paid to the consideration of the crystal-chemical features of Cu^{2+} and V^{4+} in oxygen-bearing compounds, as well as the magnetic phenomena and properties characteristic of these ions. This chapter also briefly considers the basic principles of the anion-centered representation of Cu^{2+} oxysalts and the features of the polymerization of oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra. The chapter presents in detail the exhalative minerals of the copper oxyvanadate chloride group, considers mineral associations and conditions of mineral formation.

1.1 General information and characteristics of vanadium

The first mention of vanadium as a new chemical element dates back to the beginning of the 19th century. In 1801, the Mexican chemist A. M. del Rio, while studying a sample of lead ore from Zimapan (Mexico) (del Rio, 1832), obtained salts of a new element, which, when exposed to acids, gave red compounds. The element was named erythronium (from the Greek erythros - red). However, soon as a result of the work of other researchers and his own re-examination, del Rio questioned the conclusions and abandoned his discovery, believing that he was observing compounds of the newly discovered chromium. The second discovery of vanadium occurred in 1830 by the Swedish chemist N. G. Sefström, who discovered this element in unusually malleable iron ore from the Taberg mine (Sweden). The researcher named it vanadium after the German-Scandinavian goddess of beauty Vanads (Sefström, 1831). Later, the German chemist F. Wöhler, who was close to independently discovering the same element, showed the identity of erythronium, observed by Rio, and vanadium, which was discovered by Sefström (1831; Weeks, 1968; van G. Hoppe et al., 1990; J. Marshall, V. Marshall, 2004).

The first description of the chemical properties of vanadium was made in 1831 by Jöns Jacob Berzelius (Berzelius, 1831), however, its chemistry was truly elucidated only in 1867 in the research papers of the Henry Roscoe. He managed to isolate metallic vanadium (purity 96.0%) by reducing VCl_2 with hydrogen, to determine the atomic weight of this element and its belonging to the phosphorus group (Roscoe, 1867). In the future, many chemists tried to get a purer vanadium, these attempts did not lead to a successful result. Vanadium, due to the difficulty of its purification from oxygen, nitrogen, carbon and hydrogen, turned out to be brittle. It was not until 1927 that the chemists D. Marden and M. Rich managed to obtain the first samples of malleable vanadium (99.8% purity) by reducing it from V_2O_5 with calcium (Marden, Malcolm, 1931).

In the periodic system of chemical elements of Dmitry Ivanovich Mendeleev, vanadium is located in a secondary subgroup of the fifth group, which also includes niobium and tantalum. Vanadium has an atomic number of 23 and its atomic mass value on the carbon scale is 50.9415 (Emsley, 1995). According to its position in the fourth period of this system of chemical elements, it

belongs to the transition metals of the first row, which also includes such elements of side groups as scandium, titanium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc. These transition *d*-elements have common physical and chemical properties due to the similarity of the structure of the outer electron shells: the atoms of *d*-elements contain from 1 to 10 electrons at the *d*-sublevel of the pre-outer electron layer and 2 at the *s*-sublevel of the outer electron layer. This similarity, among other things, promotes the joint participation of these elements in the crystal structures of many natural and synthetic compounds (Cotton et al., 1999).

By its nature, vanadium is a typically lithophilic element with relatively pronounced biophilic properties (Kholodov, 1968). Under certain conditions, vanadium can also exhibit a siderophilic character (Rankama, Sahama, 1950). In the Earth's crust, vanadium has a low abundance, its average content in the upper continental crust is estimated at 113 ppm, the highest concentration of 245-254 ppm is characteristic of mafic and metabasic rocks (Grigoriev, 2010). In this regard, vanadium should be attributed to rare elements. In the rocks of the lithosphere, vanadium is contained in approximately the same amounts as chromium, strontium, and zirconium, and significantly exceeds the abundance of copper, lead, zinc, and other minor elements (Kholodov, 1968).

The empirical atomic radius of vanadium is 1.35 Å (Slater, 1964). The electronic configuration of vanadium is $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$. From the *d*-sublevel of the third energy level, vanadium can donate from 1 to 3 electrons, and therefore this element has a wide variety of possible oxidation states. In natural and synthetic compounds, vanadium exhibits oxidation states +2, +3, +4 and +5.

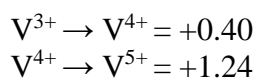
The ionic radii of vanadium in different oxidation states and in different coordination environments are determined as follows: $V^{2+} = 0.79$ Å for CN = 6; $V^{3+} = 0.64$ Å for CN = 6; the ionic radii of V^{4+} are 0.53 Å for CN = 5, 0.58 Å for CN = 6 and 0.72 Å for CN = 8; for V^{5+} at CN = 4 the radius is 0.355 Å, at CN = 5 it is 0.46 Å, and at CN = 6 it is 0.54 Å (Ahrens, 1952; Shannon, 1976).

Due to the Jahn-Teller effect (Bersuker, 1987; Halcrow, 2013; Tsirelson, 2014), which is manifested by vanadium as a transition metal (Haas, Sheline, 1966; Suzuki, Miyahara, 1967; Johannesen et al., 1968), in different valence states this element exhibits a wide variety of different types of coordination geometries when surrounded by ligands, mainly oxygen.

In oxygen-bearing compounds with vanadium in the +2 oxidation state, the characteristic coordination number (CN) is 6, rarely 4 (Serezhkin, Urusov, 2009). For V^{2+} , the coordination geometries are presented as [4] tetrahedron or [6] octahedron with average bond lengths $\langle V-O \rangle = 2.02(1)$ Å and $\langle V-O \rangle = 2.13(4)$ Å (Serezhkin, Urusov, 2009), respectively. While for V^{3+} the coordination geometries are organized into the following polyhedra: [4] tetrahedron with $\langle V-O \rangle = 1.89(7)$ Å, [2+3] trigonal bipyramid with $\langle V-O \rangle = 1.97(16)$ Å and [6] octahedron with $\langle V-O \rangle = 2.01(5)$ Å (Serezhkin, Urusov, 2009). The crystal chemical features of vanadium in the +4 and +5 oxidation states will be considered in detail below.

The behavior of vanadium in nature largely depends on its crystal chemical properties. A variety of valence states, a high degree of chemical activity of vanadium, the ability to form complex compounds and other factors are the reasons for its abundance in nature, including vanadium is present in more than 270 mineral species (according to mindat.org). Vanadium compounds are relatively complex in composition, and they mainly form crystals of the middle and lowest categories of crystal systems (Filatov et al., 2018; Filatov, 2019). Most of the minerals, where vanadium is the main or one of the main components, contain groups $(V^{5+}O_4)^{3-}$ and are classified as natural vanadates.

In the variety of mineral parageneses characteristic of vanadium, the key role is played by the active participation of this element in Oxidation-Reduction reactions. The direction and intensity of such reactions depends on the Oxidation-Reduction (redox) potentials of the ions that make up the system. According to V.V. Shcherbina (1939), the redox potentials of vanadium ions, measured in volts and related to 1/n solution at 18 °C, take the following values:



The upper pair acts as an oxidizing agent in relation to complexes with lower values of redox potentials in comparison with trivalent vanadium, for example, $Fe(OH)_2^+$, Ti^{3+} , Cu^+ , etc. The same redox pair is a reducing agent for elements with potential values, exceeding +0.40, these include: U^{4+} , $Ni(OH)_2$, Fe^{2+} , Mo^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , etc. The second pair acts as an oxidizing agent with respect to $Fe(OH)_2$, Ti^{3+} , Cu^+ , $(SO_3)^{2-}$, Cu , V^{3+} , U^{4+} , $Ni(OH)_2$, Fe^{2+} , Mo^{4+} , I^- , and at the same time a reducing agent for Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , MnO_2 , Co^{2+} (Shcherbina, 1939). In addition, the direction of the processes of oxidation and reduction in natural conditions is determined not only by the resulting potential of the system, but also by the acidity-alkalinity of the mineral-forming medium. Thus, it has been established that in an acidic medium V^{4+} can be accompanied by U^{4+} , Fe^{2+} and cannot occur with higher oxides of these elements (Shcherbina, 1939). In a neutral and slightly acidic medium, V^{4+} and V^{5+} can coexist with U^{4+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mo^{6+} and cannot be combined with lower valences with V^{3+} , Ti^{3+} , Sn^{3+} , etc. In a slightly alkaline medium, V^{3+} can occur with Fe^{3+} , V^{5+} , Mo^{4+} , U^{4+} , but oxidized in the presence of Co^{3+} and others (Shcherbina, 1949). In connection with all of the above, the variety of valence states of vanadium and various physical and chemical natural conditions determine the diversity of minerals with the participation of this element.

The configuration of vanadium ions depends on the degree of acidity of the medium and the pH value. Thus, in the works of Jander and Jaare (1933) and Garrels (1960) it was established that the orthovanadate ion $(VO_4)^{3-}$ can exist at pH values of 12.5 and higher. With a decrease in this value in the range from 9.5 to 12.5, the predominant form of organization of vanadium polyhedra is divanadate $(V_2O_7)^{4-}$ (also known as the pyrovanadate complex), which is characteristic of high oxidation potentials. As E_h values decrease, pyrovanadate can transform into vanadite $(V_4O_9)^{2-}$, and then into black V_2O_3 . In an even more acidic environment and at a high value of E_h , the formation of

polyvanadate ($\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$)⁵⁻ is characteristic; with a decrease in the potential of the medium, vanadyl (VO)²⁺ and vanadine V^{3+} ions are formed.

1.2 Features of crystal chemistry of tetravalent and pentavalent vanadium in oxygen-bearing compounds

Vanadium is an important industrial metal, the compounds of which find various applications in ferrous metallurgy as an alloying impurity in the smelting of various steel grades (Mayer et al., 2020), aircraft construction as coatings, medicine as potential drugs and dietary supplements (Vorob'eva et al., 2013), optics in the form of functional glasses (Magdas et al., 2015), and in the chemical industry as catalysts (Andrushkevich et al., 1979; Baraket, Ghorbel, 2000; Chary et al., 2003). The most interesting and variable, in terms of the variety of possible phases, are the V^{4+} and V^{5+} compounds, which is due to the crystal chemical features of these valence states of vanadium. Therefore, it is very important to consider and understand the crystal chemistry of vanadium in these oxidation states, which is the subject of the following pages.

1.2.1 Crystal chemical features of oxysalts of tetravalent vanadium

For tetravalent vanadium V^{4+} , the distribution of electrons over energy levels can be written as the electronic configuration $[\text{Ar}]3s^23p^63d^1$. In the crystal structures of minerals and synthetic compounds, the tetravalent state of vanadium is characterized by pyramidal and octahedral coordination with the formation of vanadyl ion (VO)²⁺. The color of tetravalent vanadium minerals varies from green to blue. For example, the color of crystals of paufferite (V^{4+}O) SO_4 (Krivovichev et al., 2007) and simplotite $\text{CaV}^{4+}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Thompson et al., 1958) is predominantly green, while the color of minasragrite crystals (V^{4+}O)(SO_4) $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tachez et al., 1980) and pentagonite $\text{Ca}(\text{V}^{4+}\text{O})\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Staples et al., 1973) predominantly blue. Synthetic V^{4+} compounds included dark blue crystals of $\beta\text{-Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (Wang, Tsai, 1996), green crystals of $\text{Pb}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ (Grandin et al., 1992a), $\text{Ba}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ (Grandin et al., 1992b) and $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ (Lii et al., 1992), blue-green crystals $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1+x}(\text{VO})_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($x=0.1$) (Shvanskaya et al., 2015), etc.

For the +4 oxidation state, the characteristic coordination numbers are 5 and 6; a four-coordinate V^{4+} is also noted (Serezhkin, Urusov, 2009), and the most rarely encountered eight-coordinate state (Ahrens, 1952). In these cases, the V-O bond lengths are not equivalent. In the complete complex of bonds, one short vanadyl bond $\text{V}^{4+}\text{-O}_v$, four equatorial $\text{V}^{4+}\text{-O}_{eq}$, and one long *trans*-bond $\text{V}^{4+}\text{-O}_t$ are distinguished. Clark defined a vanadyl bond as a shortened strong $\text{V}=\text{O}$ bond ranging from 1.57-1.68Å (Clark, 1968). At the same time, the equatorial bonds differ in larger lengths and are located in the *cis* position with respect to the vanadyl bond. The V-O_t bond occurs in a *trans*

position to the vanadyl bond, hence the name of this bond. This *trans* bond is usually longer than the equatorial ones.

For V^{4+} , the coordination polyhedron in the form of a tetrahedron ([4] coordination geometry) is characterized by the presence of one vanadyl and three equatorial bonds; thus, the average $\langle V^{4+}-O \rangle$ length is 1.83(7) Å (Serezhkin, Urusov, 2009). For the coordination geometry [1+4] (CN = 5) in the form of a square pyramid, the vanadyl $V^{4+}-O_v$ bond with an average value of 1.59(2) Å and equatorial $V^{4+}-O_{eq}$ bonds with an average bond length of 1.98(4) Å are distinguished (Schindler et al., 2000) (Fig. 1). And in the octahedral coordination geometry [1+4+1] for V^{4+} , a vanadyl bond with $\langle V^{4+}-O_v \rangle = 1.60(4)$ Å, equatorial bonds with $\langle V^{4+}-O_{eq} \rangle = 2.00(5)$ Å and a *trans*-bond $V^{4+}-O_t$ are classified with an average length of 2.27(12) Å (Schindler et al., 2000) (Fig.1).

Vanadyl ion $(VO)^{2+}$ also participates in the formation of mixed type anionic structures in association with tetrahedral acid complexes: silicate (Basso et al., 1995; Evans, 1973; Matsubara et al., 1982; Matsubara et al., 2003), phosphate (Shitov et al., 1984; Pring et al., 1999; Roca et al., 1997; Medrano et al., 1998), sulfate (Cooper et al., 2003; Hawthorne, Schindler, 2001; Vergasova et al., 2013; Krivovichev et al., 2007; Siidra et al., 2014a; 2014b) and arsenate (Wang, Cheng, 1994; Wang, Tsai, 1996). It is noteworthy that under exhalation oxidizing conditions in the fumaroles of the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975-1976 vanadyl ion $(VO)^{2+}$ is known in the minerals pauflerite β - $VO(SO_4)$ (Krivovichev et al., 2007), karpovite $Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$ (Vergasova et al., 2013; Siidra et al., 2014b) and evdokimovite $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$ (Vergasova et al., 2013; Siidra et al., 2014a), where S^{6+} acts as the *T* cation in the TO_4 anion group.

1.2.2 Crystal chemical features of oxysalts of pentavalent vanadium

The filling of energy levels with electrons for the V^{5+} ion can be considered in the reduced configuration form of the $[Ar]3s^23p^63d^0$. Known minerals of pentavalent vanadium often show bright colors, in particular, yellow-red, yellow-green, and brown (maroon) colors (Muzgin et al., 1981; Fotiev et al., 1988). The inclusion of other transition metals or a small amount of V^{4+} leads to a wide color range of V^{5+} (from red-brown and yellow to dark green and black) (Rostoker, 1959; Efimov et al., 1969). As noted earlier, the origin of the vast majority of known vanadates is associated with exogenous processes of mineral formation, namely, the exhalation activity of scoria cone fumaroles of the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975-1976 is numerically superior.

For vanadium in the +5 oxidation state, a wider variety of coordination geometries is noted compared to other states. Thus, the coordination geometry [4] (CN = 4) corresponds to the formation of a tetrahedron around vanadium with an average $\langle V^{5+}-O \rangle$ bond length of 1.72(1) Å (Shannon, Calvo, 1973a). Also, V^{5+} is characterized by the geometry [1+4] (CN = 5), in which a coordination environment is formed in the form of a square pyramid. The average bond lengths are $\langle V^{5+}-O_v \rangle =$

1.59(3) Å and $\langle V^{5+}-O_{eq} \rangle = 1.89(6)$ Å (Schindler et al., 2000). In addition, [1+4+1] (CN = 6) the geometry in the form of a distorted octahedron with $\langle V^{5+}-O_V \rangle = 1.61(3)$ Å, $\langle V^{5+}-O_{eq} \rangle = 1.92(9)$ Å and $\langle V^{5+}-O_t \rangle = 2.31(8)$ Å (Schindler et al., 2000). V^{5+} also has a [2+3] coordination geometry (CN = 5) with two $\langle V^{5+}-O_V \rangle = 1.66(4)$ Å and three $\langle V^{5+}-O_{eq} \rangle = 1.95(8)$ Å, forming a distorted tetragonal pyramid (Schindler et al., 2000). The last coordination geometry [2+2+2] (CN = 6) is distinguished by two vanadyl $\langle V^{5+}-O_V \rangle = 1.67(4)$ Å, two equatorial $\langle V^{5+}-O_{eq} \rangle = 1.93(6)$ Å and two *trans*-bonds $\langle V^{5+}-O_t \rangle = 2.20(14)$ Å (Schindler et al., 2000). All described coordination geometries are illustrated in Figure 1.

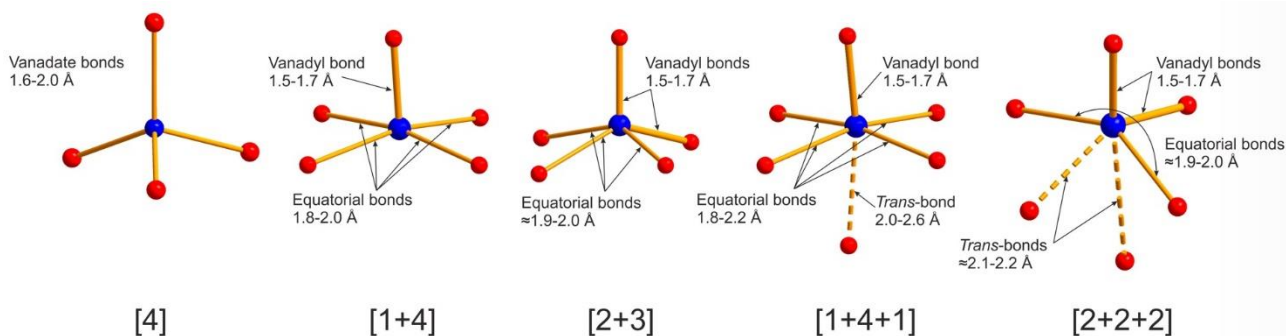


Figure 1. Coordination geometries in (VO_n) polyhedra: [4] – tetrahedral coordination with bond lengths characteristic of vanadates (Shannon, Calvo, 1973a); [1+4] – square-pyramidal coordination with one vanadyl and four equatorial bonds; [2+3] – coordination with three equatorial bonds and two vanadyl bonds in the *cis* position; [1+4+1] – octahedral coordination with four equatorial, one vanadyl and one *trans* bonds in the *trans* position; [2+2+2] – is an octahedral coordination geometry with two equatorial, two vanadyl, and two *trans* bonds (Schindler et al., 2000).

Among tetrahedrally coordinated vanadates, two families can be distinguished: ortho- and diorthovanadates (pyrovanadates). The most numerous is the family of orthovanadates. In the crystal structures of the minerals of this group, $(VO_4)^{3-}$ tetrahedra, similarly to phosphate $(PO_4)^{3-}$ and arsenate $(AsO_4)^{3-}$ anions, are not connected to each other either through common corners, or through edges or faces. The crystal structures of orthovanadates often include monovalent (Na, K), divalent (Ca, Ba, Cu, Pb, Zn, Mn) and trivalent (Bi, Al) metal cations. Such minerals with isolated tetrahedral anionic complexes $(VO_4)^{3-}$ include fingerite $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), lyonsite $Cu_3Fe_4(VO_4)_6$ (Hughes et al, 1987b), mcbirneyite $Cu_3(VO_4)_2$ (Hughes et al., 1987a) et al. Divanadate anionic radicals are formed by two vanadium tetrahedra dividing "bridging" oxygen atoms to form groups (V_2O_7) (for example, blossomite $\alpha-Cu_2V_2O_7$ (Robinson et al., 1987), chervetite $Pb_2(V_2O_7)$ (Bariand et al., 1963), volborthite $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Basso et al., 1988)). Tetrahedral vanadium groups can participate in the formation of mixed-type anionic structures along with other acidic anionic complexes (silicate, phosphate, arsenate) (Yakubovich, 2009).

Vanadium has undoubtedly a high reactivity, it is easily oxidized or reduced under certain physical-chemical conditions. And the possibility of finding vanadium in four different valence states causes a large number of its various compounds. Thus, vanadium is typical for a wide range of

geochemical settings, the nature of its genesis is diverse and is determined by the behavior of other components under certain environmental conditions discussed above. It is interesting to consider the factors of formation of vanadium mineralization in various geological settings. This graph of the geochemical characteristics of vanadium as a chemical element is discussed below.

1.3 General patterns of formation and distribution of vanadium in nature

Under the conditions of magmatic processes, the vanadium content increases from ultrabasic to basic rocks, and then decreases from intermediate to acidic rocks (Fersman, 1955; Vinogradov, 1956; Kholodov, 1968). The main carriers of vanadium are the basic rocks (gabbro, hornblendites, and pyroxenites), in whose dark-colored, especially in ore iron-titanium minerals, the vanadium is concentrated. Speaking about the distribution of vanadium in minerals, it should be noted that micaceous formations (biotite and muscovite) are characterized by its maximum amounts in acid rocks, then its content decreases in the series from titanite, augite and hornblende. When moving to basic rocks, the distribution of minerals changes, and titanium minerals (titanomagnetite, ilmenite, rutile) begin to play a key role, in terms of vanadium content. In general, it is believed that in the magmatic process, vanadium, together with titanium and iron, accumulates during the primary crystallization of magma. Vanadium is not included in the main crystallization, as well as in the residual melt (Fersman, 1960). In extrusive rocks, the distribution of vanadium has the same trend as in intrusive rocks. It is believed that vanadium in eruptive rocks is associated with iron, and therefore is mainly confined to the basic extrusive rocks (Markhinin, Sapozhnikova, 1962; Kholodov, 1968).

From this point of view, it is interesting to consider the diversity of vanadium minerals under the *exhalation conditions* of mineral formation of modern volcanoes Izalko (El Salvador) and Tolbachik (Kamchatka Peninsula, Russia), the chemical composition of rocks of which is confined to the basic type (Rose, Stoiber, 1969; Fedotov et al., 1980). The fumaroles of the Izalco volcano are characterized by significant finds of known copper vanadates: stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Birnie, Hughes, 1979), ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Hughes, Birnie, 1980), fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), lyonsite $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (Hughes et al, 1987b), mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), blossomite $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Robinson et al., 1987), howardevansite $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (Hughes et al., 1988). But nevertheless, it is the volcanic exhalations of scoria cones of the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975-1976 differ in the most diverse fumarolic vanadium mineralization. To date, the following minerals V^{5+} (vanadate ion $(\text{VO}_4)^{3-}$) and V^{4+} (vanadyl ion $(\text{VO})^{2+}$) have been discovered and studied at this type locality for the first time: leningradite $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ (Vergasova et al., 1990; Siidra et al., 2007), coparsite $\text{Cu}_4\text{O}_2((\text{As},\text{V})\text{O}_4)\text{Cl}$ (Vergasova et al., 1999; Starova et al., 1998), averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) (Vergasova et al., 1998; Krivovichev et al., 2015), pseudolyonsite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Zelenski et al., 2011), starovaite $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$ (Pekov et al.,

2012b; Pekov et al., 2013a), yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2012a; Pekov et al., 2013d), grigorievite $\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$ (Pekov et al., 2013c; Pekov et al., 2014a), kainotropite $\text{Cu}_4\text{FeO}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$ (Pekov et al., 2015b; Pekov et al., 2020a), borisenkoite $\text{Cu}_3((\text{V,As})\text{O}_4)_2$ (Pekov et al., 2016; Pekov et al., 2020b), dokuchaevite $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ (Siidra et al., 2018c; Siidra et al., 2019c), aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu, K, Pb, Rb, Cs})\text{Cl}$ (Siidra et al., 2018b; Siidra et al., 2019b), as well as pauflerite $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)$ (Krivovichev et al., 2007), karpovite $\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (Vergasova et al., 2013; Siidra et al., 2014b) and evdokimovite $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$ (Siidra et al., 2013; Siidra et al., 2014a). In addition, it should be added that vanadium mineralization was also found among the products of fumarolic activity of the Bezmyannyi volcano, which belongs to the Klyuchevskaya group of volcanoes in Kamchatka; koksharovite $\text{CaMg}_2\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ (Pekov et al., 2013b; Pekov et al., 2014a) and ziminaite FeVO_4 (Pekov et al., 2015a; Pekov et al., 2018c) were discovered and studied here.

Exhalation mineralization in the fumaroles of the Tolbachik volcano is characterized by a sharp temperature drop, atmospheric pressure, and oxygen partial pressure, with hot gases escaping to the surface (the temperature can reach up to 1000°C). As a result of these physical-chemical factors, volcanic rocks are transformed and mineral aggregates are formed (Vergasova, Filatov, 1993). Volcanic gas plays the role of a transport agent of a large number of various compounds, which greatly contributes to the deep fractionation of components. In the formation of the chemical composition of the mineral associations of volcanic exhalations of Tolbachik, in general, 24 species-forming elements at temperatures of $600\text{-}900^\circ\text{C}$ take part: Cu^{2+} , K, Al, Zn, Ca, Pb, Mg, Fe^{3+} , Cu^+ , Na, Cd, Te, Bi, Si, Mo, O, Cl, H, S, Se, As, V, F, C (Vergasova, Filatov, 2012). According to the frequency of occurrence in the cationic part of the established minerals of the Tolbachik eruption of 1975-1976 the most common, in addition to copper, is potassium (Vergasova, Filatov, 2012; 2016). The phase composition of fumarole mineralization changes with regard to redox conditions and gas composition, which determine the form of metal transfer and their volatility. The transport of components with different degrees of volatility in the gas phase, as well as the temperature gradient, determine the formation of chemical zoning of fumarole deposits (Meniaylov et al., 1980; Symonds et al., 1987; Symonds, Reed, 1993; Vicandy, Minoru, 1993; Signorelli, 1997; Signorelli et al., 1998; Cheynet et al., 2000; Africano et al., 2002). It should be noted that most of the first discovered and studied minerals from Tolbachik were found in the fumarole deposits of the Second scoria cone of the GTFE Northern Breakthrough, which is a powerful source of fluid mass discharge corresponding to the main volume of erupted lavas (Fedotov et al., 1984; Vergasova, Filatov, 2012; 2016).

The behavior of vanadium in the *hydrothermal process* is ambiguous. Often (but not always) vanadium is concentrated in low-temperature Pb-Zn and Cu-Pb-Zn ores associated with carbonate strata. The main ore minerals are galena and sphalerite, while chalcocite, bornite, pyrite are

characterized by a lower content. In the oxidation zones of such polymetallic ores, a wide variety of vanadium minerals are observed, formed as a result of the oxidation of primary ores. These minerals include vanadium compounds: vanadinite $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (Kenngott, 1856; Kingsbury, Hartley, 1956), mottramite $PbCu(VO_4)(OH)$ (Bannister, 1933; Kingsbury, Hartley, 1956), descloizite $PbZn(VO_4)(OH)$ (Bannister, 1933; Kingsbury, Hartley, 1956), as well as minerals Pb, Zn and Cu - mimetesite, wulfenite, anglesite, cerussite, azurite, malachite, etc. Since primary ores do not contain vanadium, or contain it in very small quantities, S.S. Smirnov (1955) suggested that vanadium could be borrowed by oxidizing minerals from surface waters. There is another assumption, which is that the oxidation of primary ores and the subsequent redistribution of vanadium borrowed from them leads to the concentration of this element in the oxidation zone (Foshag, 1934).

Vanadium minerals of supergene origin are widely distributed. Among sedimentary vanadium accumulations, syngenetic and epigenetic concentrations are distinguished (Kholodov, 1968). *Syngenetic concentrations* include vanadium-bearing placers, iron ores, bauxites, coals, phosphorites, and partly vanadium-bearing siliceous-carbonaceous and combustible shale. All these formations are predominantly formed at the first stages of the sedimentation process, at the stage of sedimentation or diagenesis. They occur in accordance with the host rocks and change according to their facies transitions. A large role among the concentrations of vanadium as a result of hypergenesis is played by vanadium-bearing placers of titanomagnetites, which are widespread in the areas of development of modern and ancient volcanic rocks of the basic composition. In addition, an important factor in the formation of placers of V-titanomagnetites is the distribution of weathering crusts related to ultrabasic or basic rocks. In this connection, it is believed that the humid climate is characteristic and accompanying for vanadium-bearing placers (Strakhov, 1960).

Unlike syngenetic, *epigenetic accumulations* of vanadium belong to the later stages of the sedimentary process (catagenesis, weathering, metamorphism) in already formed sedimentary rocks. These include roscoelite accumulations in sandstones, uranium-vanadium, oil and asphalt vanadium deposits, etc. In the formation of vanadium accumulations in these deposits, the paragenesis of vanadium with silicon plays a leading role, the nature of which may be the proximity of the radii of V^{5+} and Si^{4+} , ions, as well as their participation in colloidal processes (Kholodov, 1968). For these geological settings, it is assumed that during the infiltration of sulfate waters into the mass of carbonate strata and as a result of anaerobic oxidation of organic matter in the marginal part of the oil deposit, an excess of CO_2 is formed, which participates in the dissolution of carbonates and the deposition of silicic acid (Kholodov, 1968, p. 221). Silica and vanadates take part in the replacement of individual parts of the formation, being deposited in the form of concretion bodies, as a result of which, increased concentrations of vanadium are established in the silicified parts of the formation (Kholodov, 1968). Siliceous-carbonaceous shales often contain veinlets formed by quartz, volborthite

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hess, Volborth, 1838), turanite $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Sokolova et al., 2004), roscoelite $^{\text{XII}}\text{K}^{\text{VI}}(\text{V}^{3+}_2 \square)^{\text{IV}}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Brigatti et al., 2013) and vanadium-bearing anthraxolite (Dunn, Fisher, 1954).

Special attention should be paid to vanadium-bearing deposits such as siliceous-carbonaceous shales of the Paleozoic or Lower Paleozoic sequences, in which the facies of shallow water reservoir such as straits are of particular interest. These reservoirs could act as a basin for sedimentation of transformed mafic material, the primary material for which was the basic rocks of the previous era of intense volcanism. Such manifestations include volborthite mineralization of Central Asia, confined to vanadium-bearing siliceous-carbonaceous shales, which appear along the foothills of the Alay Range (Southern Fergana), the Central Kyzylkum (Uzbekistan), the Karatau Range, the Dzhebagly Mountains, Ulytau (Kazakhstan), including carbonaceous-siliceous shales of the southeast Tien Shan (Kyrgyzstan) (Ankinovich et al., 1963; Ankinovich, 1964; Antipov, 1908; Karpenko et al., 2016). These deposits are part of a large vanadium-bearing province (Kholodov, 1968). In terms of the amount of vanadium minerals, this province is surpassed only by a group of uranium-vanadium deposits of the Colorado Plateau (USA) (Shawe, 2011).

Of great interest, from the point of view of mineral diversity, as well as geological and physico-chemical conditions of formation, are *uranium-vanadium accumulations*. A good example is the Tyuya-Muyun deposit, located on the modern territory of Kyrgyzstan in the southern part of the Fergana Valley of the Osh region. The Tyuya-Muyun radium mine is located on the northern bank of the Aravan river on the southern slope of the ridge of the same name, belonging to the northern Alay Range of the southern Tien Shan mountains. The ore-bearing structures of the Tyuya-Muyun mine include the Main ore vein (the southern slope of the Radium mountain), the heads of numerous numbered veins of the ore field (the northern and southern slopes of the ridge), as well as numerous karst cavities of the ridge. Uranium in Tyuya-Muyun was discovered in 1902, and by 1913 about 1000 tons of ore had been extracted. The history of the study of this object includes decades of active study of mineral associations and the extraction of the first Soviet radium found in the ores of Tyuya-Muyun. Most researchers of the Tyuya-Muyunskoye deposit attribute it to the type of filling of karst cavities (Alexandrov, 1923; Fersman, 1928; Suloev, Ponomarev, 1934; Smol'yaninova, 1970; Kazansky, 1970). The Tyuya-Muyun deposit is confined to the Paleozoic deposits, represented by the Lower Carboniferous massive, strongly karstized, locally recrystallized limestones. The structure is outlined in the northern and southern parts by tectonic contacts with a thick Upper Silurian sequence of clayey-carbonaceous and siliceous shales, sandstones and tuffs. Faults are accompanied by numerous cracks, in which veins subsequently formed. The so-called «Fergana» ore, from which uranium, vanadium and radium were mined, is concentrated in calcite and barite bodies belonging to ancient karst cavities in Early Carboniferous limestones (Kazansky, 1970). Numerous accumulations

of tyuyamunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5-8\text{H}_2\text{O}$ (Chirvinsky, 1925), tangeite $\text{CaCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ (Nenadkevich, Volchkov, 1926), turanite $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Sokolova et al., 2004), descloizite $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ (Bannister, 1933; Kingsbury, Hartley, 1956; Smol'yaninova, 1970), vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (Smol'yaninova, 1970), and also volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ginga et al., 2021) are noted in ore-bearing marbles with accompanying quartz-barite mineralization.

The association of vanadium with *organic* matter may seem more ambiguous; many studies by domestic scientists are devoted to this topic (Orlov, Uspensky, 1933; Strakhov, 1937; Krashennnikov, 1957; Teodorovich, 1958; Kholodov, 1960). Due to the study of the vanadium content of oils and solid bitumens, it was found that vanadium exists in them in a trivalent state, and its concentrations are related to the content of resin-asphaltene components in them (Shatsky, 1943). Researchers of these objects assume that vanadium, from the point of view of chemistry, is probably involved in the formation of complexes with porphyrins, phenols, amino compounds and other complex organic substances (Uspenskaya, 1952). It is believed that there are two possible development options in the origin of vanadium accumulations: vanadium is accumulated *in vivo* by marine organisms and then enters the oil along with the original organic matter (Stadnikov, 1937; Uklonsky, 1940), or it is accumulated by already formed oil from groundwater and oil-bearing rocks (Radchenko, Sheshina, 1956). From the geochemical side of the issue, the paragenesis of vanadium with organic matter is determined by its tendency to form complex organometallic compounds, as well as its catalytic properties.

Thus, the entire variety of types of natural vanadium accumulations in sedimentary rocks and ores can be described in several geochemical parageneses that characterize the behavior of this element in supergene processes (Kholodov, 1967a):

- paragenesis of V^{3+} with titanium and iron, which is especially characteristic of magmatic processes and, due to the stability of vanadium-bearing minerals Ti and Fe (placers), is inherited in surface conditions as a result of hypergenesis;

- paragenesis of V^{5+} with iron hydroxides, explained by the processes of sorption, chemisorption and the ability to form compounds like ferverite $\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (Hess, Henderson, 1931);

- paragenesis of V^{3+} with organic substance, which is determined by the ability to form complex organometallic compounds;

- paragenesis of V^{3+} and V^{5+} with silicon explained by similar chemical deposition conditions;

- paragenesis of V^{3+} with aluminum (bauxite), observed due to the crystal chemical proximity of these elements, as well as the ability of clay minerals to absorb vanadium from water;

- paragenesis of V^{3+} with chromium, due to the similarity of chemical, crystal-chemical and physical properties of these transition metals.

Having considered all possible geological settings corresponding to significant vanadium contents, it is worth noting that the greatest commercial value in terms of vanadium reserves is typical for syngenetic concentrations (iron ores, placers and carbonaceous-siliceous shales), while epigenetic accumulations play a leading role in mining (roscoelite, uranium - vanadium ores, asphaltenes).

1.4 General information about the magnetic properties of Cu^{2+} and V^{4+} cations

Compounds of both bivalent copper and tetravalent vanadium are distinguished by exceptional magnetic properties due to the low dimension of such systems, as well as competition between various kinds of magnetic interactions. The origin of such observed phenomena lies in the electronic structure of the ions under consideration, as well as the quantum effects characteristic of spin- $\frac{1}{2}$ unpaired electrons. For compounds containing both Cu^{2+} and V^{4+} ions, unique magnetic properties related to the low-dimensional frustrated nature of magnetism are expected. To understand these phenomena, it is necessary to consider in detail the fundamental definitions of magnetism, which is done in the following paragraphs of this chapter.

1.4.1 Low-dimensional magnetic systems

To date, the most relevant area of research in modern condensed matter physics is the physics of quantum cooperative phenomena. These include such phenomena as magnetism, superconductivity, spin density waves, charge density waves, Bose-Einstein condensation, superfluidity (Vasiliev et al., 2018). Among the non-trivial little-studied phenomena in this area, the physics of low-dimensional magnetic systems is of great interest to many researchers. Low-dimensional magnetism is established in systems of organic or inorganic components, where ions, which are carriers of the magnetic moment, line up in groups or complexes of groups with a pronounced reduced dimension. And, if in a three-dimensional object the distance and ranges of interactions between magnetic ions are equivalent in all three directions, then in the cases of low-dimensional systems, a sharp anisotropy of phenomena along certain directions is manifested (Bonner, Fisher, 1964; Katsumata, 1997; Starykh, Balents, 2004).

In low-dimensional magnetism, quantum effects manifest themselves most clearly in systems formed by ions with a low spin. Compounds of divalent copper (Inosov, 2018; Shores et al., 2005; Hiroi et al., 2019) and tetravalent vanadium (Tsirlin et al., 2010; Wang, Tsai, 1996) are of particular interest in inorganic chemistry, which are associated with magnetic phenomena arising from the complex networks of spin- $\frac{1}{2}$ of these ions. An important feature of these elements is the fact that Cu and V are transition *d*-metals, and the Jahn-Teller effect is most pronounced in them (Bersuker, 1987; Halcrow, 2013; Tsirelson, 2014). The Cu^{2+} and V^{4+} ions, which have the $[\text{Ar}]3d^9$ and $[\text{Ar}]3d^1$ electronic configurations, respectively, are characterized by the presence of one unpaired electron

with spin- $1/2$, whose effective magnetic moment μ_{eff} is $1.73 \mu_{\text{B}}$. In such systems, exchange magnetic interactions J occur between two magnetic centers of atoms, thereby the spins of unpaired d -electrons of metal centers overlap with the orbitals of a neighboring electron.

For a complete representation of the realized nontrivial magnetic phenomena in various structures, it is necessary to understand the general aspects of typical magnetic orderings. So, the magnetic order, when in the absence of an external magnetic field, the magnetic moments of individual atoms or molecules are oriented with equal probability in all directions, without any resulting direction of ordering, is classified as a paramagnetic state of the system. Under the influence of temperature, the equilibrium of the system can shift, and as a result of the thermal motion of particles, the directions of magnetic moments can also change continuously, but in this case the resulting average magnetic moment of the paramagnetic substance will always be equal to zero in the absence of an external magnetic field.

Another magnetic scenario is realized in the ferromagnetic state (FM), for which an equally directed parallel ordering of magnetic moments is established within the entire system (Ising, 1925; Heisenberg, 1928). The reverse situation of the direction of magnetic moments is observed in the case of antiferromagnetic ordering (AFM), here the spins of atoms or molecules take an antiparallel direction relative to each other, which causes the presence of magnetization in the absence of an external field (Mermin, Wagner, 1966). The ferrimagnetic state of the system is also different, in which the magnetic moments of atoms of different sublattices are organized in a similar antiparallel manner, as in the case of antiferromagnets, but the moments of different sublattices are not equivalent, which leads to a nonzero resulting moment. Ferrimagnetic materials are characterized by a domain structure, which can consist of two or more sublattices arranged antiparallel relative to each other. Such sublattices can be composed of atoms or ions of various chemical elements, characterized by different ratios of components, and, as a result, different magnetic moments. This causes the appearance of a difference in the magnetic moments of the sublattices, which causes spontaneous magnetization of such a material. It follows from this that ferrimagnetic systems can be considered as special cases of antiferromagnetism with uncompensated moments (Ising, 1925; Heisenberg, 1928; Mermin, Wagner, 1966). Figure 2 shows examples of the described magnetic orderings.

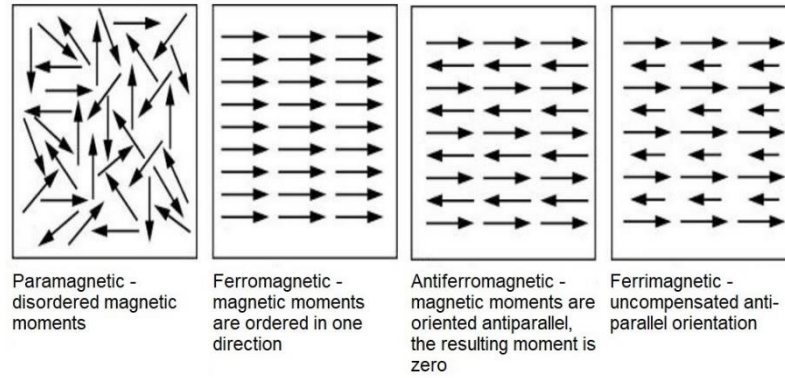


Figure 2. Schematic representation of spin configurations in the paramagnetic state (PM), ferromagnetic state (FM), antiferromagnetic state (AFM), and ferrimagnetic state, respectively.

There is a connection between the different presented variants of magnetic ordering, which is realized in the temperature dependence of transitions from one state to another. This dependence is described by the Curie-Weiss law, according to which (Takahashi, 1986):

$$\chi = C/(T - T_C) \quad (1)$$

where χ is the magnetic susceptibility, C is the Curie constant depending on the nature of the material, T is the absolute temperature in kelvins, T_C is the Curie temperature in kelvins.

At $T = T_C$, the magnetic susceptibility tends to infinity, which means that as the temperature tends to the Curie point and lower, spontaneous magnetization occurs in the material. This is due to the fact that at the Curie point, the intensity of the thermal motion of the atoms of a ferromagnetic material is sufficient to ensure the destruction of its spontaneous magnetization (magnetic order) and a change in symmetry, as a result of which the ferromagnet becomes a paramagnet. The Curie-Weiss law also applies to antiferromagnets at temperatures above the Neel point T_N (T_C symbol for AFM). In this case, the constant T_C in the formula has a negative value, and its absolute value is close in order to the Neel temperature T_N . Above T_N , the antiferromagnetic characteristic order of the material is destroyed, and a rearrangement into a paramagnetic system occurs (2nd phase transition) (Haldane, 1983; Ayuela et al., 2013).

It is worth noting that for many compounds the Curie-Weiss law is not applicable in the vicinity of the Curie point, since it is based on the mean field approximation. For such compounds, the critical behavior is described by the following expression:

$$\chi \sim 1/(T - T_C)^\gamma \quad (2)$$

where γ is the critical index. In the case of such a compound, it should be taken into account that at temperatures $T \gg T_C$ the Curie-Weiss law still holds, but in this case T_C represents a temperature slightly higher than the actual Curie point (Lin et al., 2015).

In low-dimensional magnetism, the lowest dimension link (zero dimension) is the system of two weakly bound ions. Such systems are dimers that can form singlet nonmagnetic states. In addition to dimers, components consisting of four ions will also have zero dimension. In the case when the

ions are organized into the structure of an isolated chain, and the second similar chain is located far from the first in the crystal, then we are talking about a one-dimensional (quasi-one-dimensional) magnetic system (Belik et al., 2004). In a situation where the ions-carriers of the magnetic moment will line up in an isolated plane, one should speak of a two-dimensional magnetic system (Vasiliev et al., 2018). Thus, when we are dealing with magnetic interactions in low-dimensional units (for example, in FM layers, Fig. 3), but these units are not interconnected in the total volume of the structure, then in this case this state should be called a low-dimensional ferromagnetic state (Zhang, 2019).

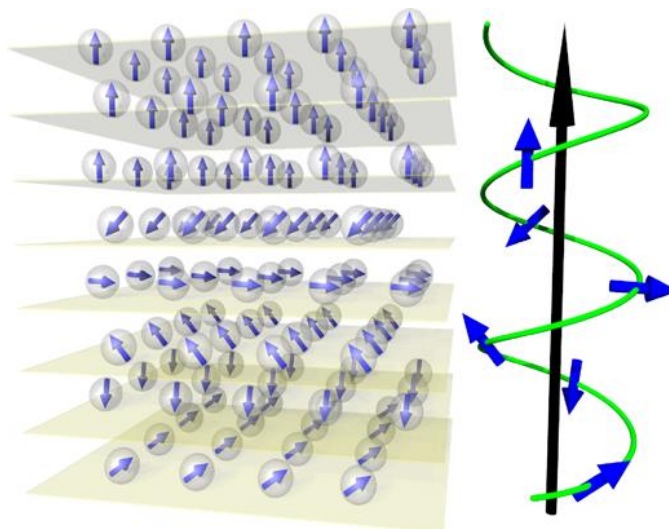


Figure 3. Schematic representation of a three-dimensional structure with low-dimensional layers with FM orderings.

The magnetic exchange interaction is considered direct when the overlap occurs between two metallic spins (Siidra et al., 2020). However, more complex variants of the exchange can also occur, when the d -orbital of one cation overlaps with the p -orbital of the intermediate anion. In a situation where oxygen acts as an intermediate atom, that is, $M-O-M$, we are talking about an indirect exchange - superexchange. When there are two oxygens between the $M-O-O-M$, cations, a super-superexchange SSE is realized. (Nekrasova et al., 2020). Depending on the configuration of the electrons, the angle, and also the type of bond, such superposition methods are reflected in local FM or AFM interactions. The type of interaction can be identified based on the proximity to 90° of the angle between two magnetic ions with an intermediate non-magnetic O, that is, $M-O-M$, in this case a weak ferromagnetic exchange occurs. If the $M-O-M$ angle is close to or equal to 180° , then we are talking about a strong antiferromagnetic exchange. Therefore, having information about the crystal structure, one can not only predict the magnetic properties, but also influence their manifestations by controlling the magnetic moments of cations and their site in the structure, and at the stage of exploratory synthesis with the choice of reagents, it is completely intentional to create a new system taking into account the spins of possible cations, as well as their interactions with each other.

Low-dimensional magnetism fundamentally differs from the classical scenarios of magnetic ordering, which were considered above. The difference lies in the fact that low-dimensional magnetic systems do not imply the achievement of an ordered state at low temperatures. The state realized in low-dimensional magnetic systems is defined as spin liquids. As with many physical phenomena, an analogy can be drawn, so the physics of spin liquids is very similar to the specifics of the superconducting state (Bednorz, Muller, 1986; Vasiliev et al., 2018).

For the theory of low-dimensional magnetism, a series of key theoretical provisions have been established that explain the specific behavior of these systems in a wide temperature range (Onsager, 1944; Berezinskii, 1972; Kosterlitz, Thouless, 1973; Haldane, 1983; Dagotto, Rice, 1996). Nevertheless, the physics of magnetic phenomena in low-dimensional systems is currently still not intuitive in comparison with other sections of classical physics, therefore, in order to expand the understanding of this phenomenon, practical observations are accumulated in the form of confirmations of theoretical models on any specific objects that are studied by experimenters. (Miyahara, Ueda, 1999; Johannes et al., 2006; He et al., 2004).

One of the most significant approximations of low-dimensional magnetism with other physical phenomena is the comparison of the properties of a magnet with the properties of a superconductor. This model touches upon an additional degree of freedom - the orbital motion of electrons. Orbital ordering (also known as the Jahn-Teller effect) can contribute to the fact that electrons can be redistributed in the crystal lattice, and then again split into pairs, and so on, as a result of which the behavior of a low-dimensional magnet will be comparable to the behavior of a superconductor (Bednorz, Muller, 1986; Anderson, 1987; Gozar, Blumberg, 2006). In other words, if there is a connection with a low dimensionality of the magnetic system, which in the insulating state resembles a superconductor, it will be enough to add charge carriers to it or apply pressure, as a result of which such a magnet will pass into the state of a superconductor. To date, a successful example of such a transition is already known for the compound $\text{Sr}_{12}\text{Ca}_2\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Gozar, Blumberg, 2006), which also has the informal name «telephone number» due to the order of indices for chemical elements 12 2 24 41. This compound is an example of how it is possible to turn a low-dimensional magnet into a true superconductor by simultaneously doping (La) and applying pressure.

The study of low-dimensional magnetism and the expansion of ideas about the boundaries of its action are undoubtedly important for constructing a unified physical picture of cooperative phenomena, within which a single formalism is applied with the unification of such completely different phenomena as magnetism, superconductivity, Bose-Einstein condensation and others. (Nikuni et al., 2000; Waki et al., 2005).

1.4.2 Frustrated magnets, kagome structure and their features

The physics of frustrated magnetism is closely related to the physics of low-dimensional magnetism (Vasiliev et al., 2018). In this case, exchange interactions are established, which sharply and strongly compete with each other, due to a certain order of arrangement of magnetic ions in the crystal structure. Such a strong competition leads to a state of frustration of the entire magnetic system, which essentially causes similar effects that develop in low-dimensional systems (Coldea et al., 2003; Gnezdilov et al., 2012). Low-dimensional frustrated magnetic systems do not lend themselves to the classical state of the Neel order or to the ferromagnetic state with a particular Curie temperature.

One of the most impressive examples of frustrated magnetism with the formation of the spin liquid effect is the kagome structure. The concept of «kagome» comes from the name of the traditional Japanese method of weaving baskets. The basis of the design are rings formed by the connection of regular geometric shapes. In general, kagome is a hexagonal mosaic of alternating regular triangles and hexagons. The kagome structure underlies the structure of a few natural and synthetic compounds. The main characteristic of kagome is the relative position and direction of the magnetic spins of the atoms that form this structure (Kohno et al., 2007).

The appearance of frustrated lattices in a material is due to the impossibility of the crystal structure to optimally minimize the energy of all magnetic spins. They must be antiparallel to compensate for each other, but due to geometric features, the corners of a triangle can be given as an example of a two-dimensional case, this condition is not achieved (Lacroix et al., 2011).

In other words, the spin liquid quantum effect can be described as a disordered liquid-like state in the structure of a material, with magnetic frustration. Such a phenomenon occurs in materials with a tendency to geometric frustration, when there are no charge carriers, but, despite this, the existing degrees of freedom of rotation lead to a disordered excited state (Lacroix et al., 2011). The spin liquid usually corresponds to the state of the material at a low temperature, that is, when the temperature is much lower than the interaction energy. But, unlike most materials, the spins in a liquid are not ordered even at ultralow temperatures. Instead, they form collective entangled states (Shores et al., 2005; Balents, 2010; Starykh et al., 2010; Lacroix et al., 2011; Gnezdilov et al., 2012).

The state of the spin liquid can be most simply described by further successive representations. So, given two spins, let them interact antiferromagnetically. They tend to orient themselves in the opposite direction relative to each other, but this direction is not defined. For example, the first can look up and the second down, and this state is in superposition with the other, when the first looks down and the second up. If there are not two spins, but a whole spin chain with antiferromagnetic interaction, then the spins will try to repeat the situation above in each pair - both with the neighbor

on the left and with the neighbor on the right. The result is an unusual, rather complex state. We can say that the state in the spin chain is on the border between order and disorder (Shores et al., 2005; Balents, 2010) (Fig. 4). In most structures, the spins are ordered as a result of all processes, but in the kagome lattice, without reaching ordering, the spins thus form a spin liquid.

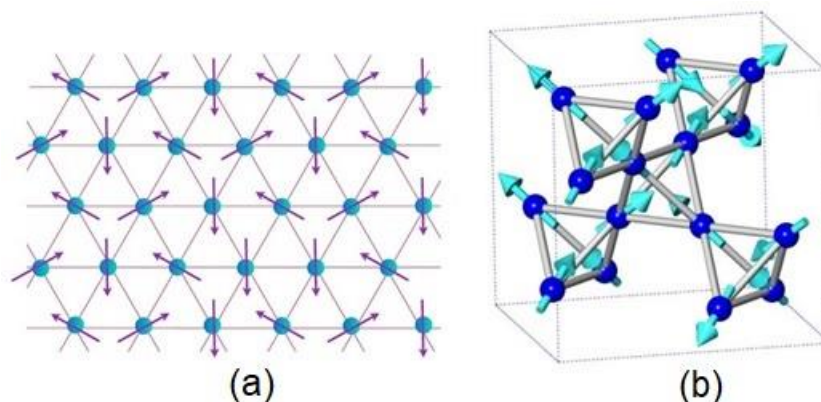


Figure 4. Schematic illustration of the location of magnetic spins during frustration in a planar grid (a) and in a three-dimensional structure using the example of a tetrahedron (b).

One of the most illustrative examples of the implementation of the kagome order in the crystal structure, which affects the unique magnetic properties, is *volborthite* $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its synthetic analogs (Hiroi et al., 2001; Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; 2012b; 2017; Ishikawa et al., 2012; 2015; Janson et al., 2016; Inosov, 2018; Ikeda et al., 2019; Hiroi et al., 2019). From the point of view of solid state physics, special interest and attention to *volborthite* and its synthetic analogs arose in the early 2000s, when it was found that *volborthite* exhibits unique antiferromagnetic properties (Hiroi et al., 2001), and copper atoms form a sublattice in the form of a kagome grid (Ishikawa et al., 2012). A whole series of works is devoted to the study of the magnetic properties of synthetic analogues of *volborthite* obtained for a mixture of $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ and V_2O_5 by hydrothermal synthesis with the participation of HNO_3 (Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; Hiroi et al., 2019). The results of studies of the magnetic properties of synthetic analogs of *volborthite*, the dependence of magnetic susceptibility on temperature and the dependence of magnetization on magnetic field strength, reveal anomalous magnetic transitions (Bert et al., 2005; Yoshida et al., 2009a; 2009b; 2012a; 2012b). Such non-trivial magnetic properties are associated with the features of the crystal structure of *volborthite*. Thus, in the crystal structure of *volborthite* $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, there are two nonequivalent sites Cu1 and Cu2, which form isosceles triangles Cu2Cu1Cu2, which fit into distorted kagome layers. According to the latest DFT calculations based on the density functional theory, it was found that four leading competing magnetic interactions are present in *volborthite*: antiferromagnetic (J and J_2) and ferromagnetic (J' and J_1). This model leads to a system of coupled trimers, where each trimer is coupled ferromagnetically to the four nearest neighboring trimers and antiferromagnetically to two adjacent collinear trimers (Fig. 5). Due to this unusual arrangement of magnetic moments and the competition of different interactions, *volborthite*

became one of the first candidates for studying the spin liquid effect. Successful studies of magnetic properties on synthetic analogs of volborthite have expanded our understanding of the physics of this phenomenon (Hiroi et al., 2001; 2019).

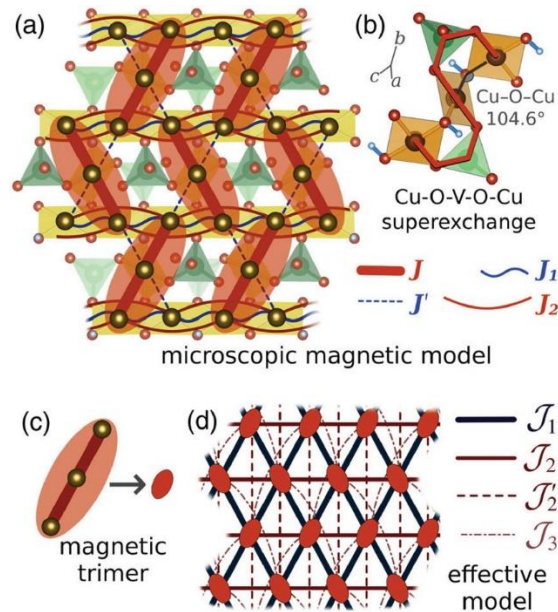


Figure 5. Magnetic model of volborthite with magnetic trimers (filled ovals) formed by the dominant antiferromagnetic interaction J (a). Pathways of indirect exchange (superexchange) of Cu–O–V–O–Cu within the trimer (b). An effective model for the interaction of trimers with ferromagnetic J_1 and antiferromagnetic J_2 , J_2' , J_3 (c, d) (Janson et al., 2016; Inosov, 2018).

Another impressive example is the *averievite* $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) and its synthetic varieties with alkali metal cations, whose crystal structures contain the kagome motif (Volkova, Marinin, 2018; Botana et al., 2018; Winiarski et al., 2019; Dey, Botana, 2020; Korniyakov et al., 2021; Biesner et al., 2022). Despite the fact that averievite was discovered more than 20 years ago in the «Poisonous» fumarole of the Second scoria cone of GTFE 1975-1976 (Starova et al., 1997; Vergasova et al., 1998; Krivovichev et al., 2015), its crystal structure served as a prototype for many synthetic analogs with different alkali metal cations and different halide complexes in the channels (Botana et al., 2018; Winiarski et al., 2019; Korniyakov et al., 2021; Biesner et al., 2022). Synthetic analogues of this mineral with various metal cations have recently attracted the attention of researchers and have been characterized as spin-liquid systems (Volkova, Marinin, 2018; Botana et al., 2018; Winiarski et al., 2019; Dey, Botana, 2020; Biesner et al., 2022). The spin liquid effect is determined by the ideal ordering of kagome in the layers, which is created by copper ions Cu^{2+} coordinating the oxygen centers of the $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra. Antiferromagnetic exchange interactions Cu–Cu J_1 and J_2 are recorded in kagome layers (Fig. 6).

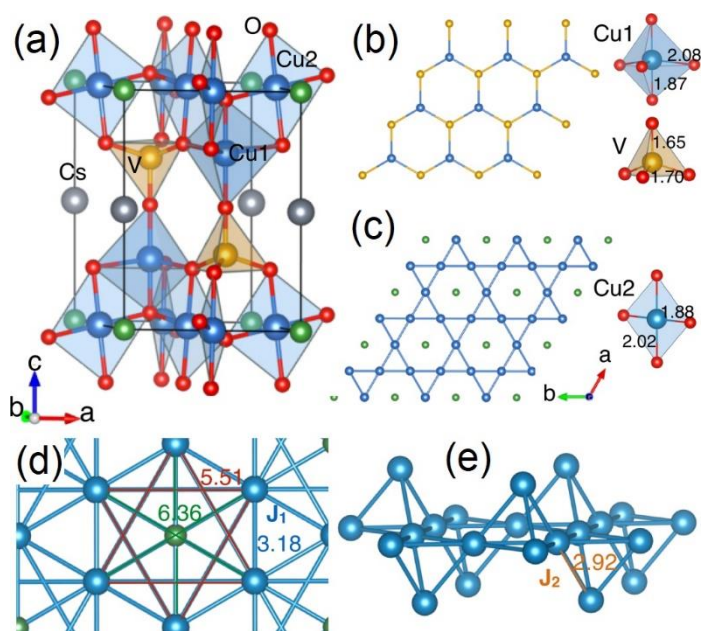


Figure 6. Crystal structure of the synthetic analogue of averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CsCl})$ (a). Arrangement of polyhedra Cu^{2+} and V^{5+} in the form of hexagonal honeycomb rings (b). Kagome layers of copper atoms and intrachannel cesium (c). Magnetic model of the synthetic analogue of averievite $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{CsCl})$ with AFM by exchange interactions J_1 and J_2 : Cu-Cu distances in the kagome layer (\AA) (d), a lattice of copper atoms including sites Cu1 and Cu2, the Cu-Cu interlayer distance is indicated in \AA (e) (Botana et al., 2018).

Scientists believe that the spin liquid effect will help create new superconducting materials. Many laboratories around the world are trying to create structures based on the kagome lattice. Such materials can be used in electronic devices with zero energy losses, as components of modern data storage devices and supercomputers (Broholm et al., 2020; Jülich Supercomputing Centre, 2018, 2019).

1.5 General principles of crystal chemistry of inorganic compounds and minerals containing oxocentered tetrahedra

In addition to the classical cation-centered representation of the crystal structures of minerals and inorganic compounds, there is an approach to consider the structure of some compounds with the isolation of anion-centered complexes XA_4 , where X is an anion, A is a cation (Bergerhoff, Paeslack, 1968; Effenberger, 1985; Krivovichev, Filatov, 1999; Krivovichev, Filatov, 2001; Krivovichev et al., 2013). In the crystal structures of such compounds, in addition to anionic acidic residues, there are anions that are not part of these complexes and occupy a separate position, including not only the compensation of the total charge of the compound. As such an additional anion involved in the formation of anion-centered complexes (XA_4) is oxygen O^{2-} , which is characterized by the formation of four oxygen-metal bonds directed to the vertices of a regular tetrahedron. The strength of such oxygen-metal bonds in certain cases exceeds the strength of other bonds that an atom of this metal forms. In other words, additional oxygen atoms bind to cations, forming oxocentered tetrahedra with

a relatively high chemical bond strength (Hill et al., 1994; Prewitt, Downs, 1998), which manifests itself not only in the geometric aspect of the structure, but also in various physical properties (Krivovichev et al., 1998; Nazarchuk et al., 2000; Siidra et al., 2019a; Nekrasova et al., 2018; 2020; 2021a; 2021b).

The main anions capable of forming tetrahedra (XA_4) are O^{2-} , N^{3-} , F^- , in this descending order they are found in compounds (Filatov et al., 1992; Schleid, 1996; 1999; Krivovichev, 1999). The determining factors explaining the wide occurrence of tetrahedra (XA_4) for $X = O^{2-}$, N^{3-} , F^- are their high electronegativity, rigidity, and low polarizability. The general principle for the formation of a tetrahedron (XA_4) states that «the existence of a tetrahedron (XA_4) is possible when the cation A can form an A-X bond with a $V_X/4$ valency» (Krivovichev, Filatov, 2001). As a cation A in the tetrahedron (XA_4) among compounds with an additional oxygen atom, one of the most common is Cu^{2+} .

As mentioned earlier, the Cu^{2+} cation has the $[Ar]3d^9$ electronic configuration, which is characterized by the formation of octahedral complexes distorted by the Jahn-Teller effect, in the formation of which four short equatorial bonds and two long apical bonds take part. Despite this, compared with other divalent metal cations, Cu^{2+} is distinguished by a wide variety of flexible, distortion-prone coordination geometries, the main of which are the [4+2]-distorted octahedron, [4+1]-tetragonal pyramid, [3+2]-trigonal bipyramid and [4]-distorted square plane (Hathaway, 1984; Willett, 1991; Burns, Hawthorne, 1995). The O- Cu^{2+} bonds in the anion-centered $[OCu_4]^{6+}$ complexes are characterized by an average valence of 0.50 *vu*, which causes a rich variety of compounds based on oxocentered $[OCu_4]^{6+}$ tetrahedra.

For the general classification of anion-centered complexes, the determinants described below are used (Krivovichev et al., 1997; Krivovichev, Filatov, 2001). Dimension of the complex D , for isles complexes $D = 0$, for chain complexes $D = 1$, for layered complexes $D = 2$, for framework complexes $D = 3$. The type of union of tetrahedra in the complex is ML , and the type of union of the tetrahedron is L , where the parameter L is determined by the number of vertex atoms common to two adjacent polyhedra in the complex. For an isolated tetrahedron, $L = 0$, for a tetrahedron united with a neighboring one through a corner, the edge and face L are 1, 2 and 3, respectively. The number of linkages of a tetrahedron s is determined by the number of tetrahedra with which it has common vertices, regardless of the pathway of linkage (Lima-de-Faria et al., 1990). The multiplicity of the tetrahedral complex M is equal to the number of isolated tetrahedra, rings, chains, or layers, which form a complex of the same dimension as the original complexes. The periodicity P of a simple chain is determined by the number of tetrahedra in its identity period. Chains with $P = 1, 2, 3, 4$ etc will be called single-linked, double-linked, etc. The periodicity P of a multiple chain corresponds to the periodicity of those simple chains, with the help of which the given multiple chain is formed by

gradual growth. In addition to the general characteristics presented, more specific parameters are also resorted to, such as the connectivity formula, connectivity diagram, topological and configurational equivalence of tetrahedra in the complex, as well as the X:A ratio for the $[X_nA_m]$ complex of anion-centered complexes (XA_4) (Krivovichev, Filatov, 2001).

The crystal chemistry of minerals and inorganic compounds containing anion-centered complexes remains one of the not quite traditional areas of modern crystallography and structural mineralogy. On the scale of the known studied minerals and inorganic compounds, this approach is applicable only to a small number of them. At the same time, to highlight such anion-centered complexes, crystal chemical bases are required, among which they can act as the highest degree of bond strength, anisotropy in the manifestation of physical properties, the need to highlight these complexes to consider various models associated with the functional properties of compounds, etc.

1.6 General information on the crystal chemistry of copper oxyvanadate chlorides

A rich variety of minerals with crystal structures built on complexes of $[OCu_4]^{6+}$ oxocentered tetrahedra characterizes the exhalation activity of fumaroles of scoria cones of the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975-1976. From the point of view of magnetism, minerals of the group of copper oxyvanadate chlorides, which are mineralogical endemic of the «Poisonous» fumarole of the Second scoria cone of Northern Breakthrough of Tolbachik volcano, are of particular interest, namely: leningradite $PbCu_3(VO_4)_2Cl_2$ (Vergasova et al., 1990; Siidra et al., 2007), coparsite $Cu_4O_2((As,V)O_4)Cl$ (Starova et al., 1998; Vergasova et al., 1999), averievite $Cu_5O_2(VO_4)_2 \cdot nMCl_x$ ($M = Cu, Cs, Rb, K$) (Vergasova et al., 1998; Krivovichev et al., 2015), yaroshevskite $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$ (Pekov et al., 2012a; 2013d), dokuchaevite $Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$ (Siidra et al., 2018c; 2019c) and aleutite $Cu_5O_2(AsO_4)(VO_4) \cdot (Cu,K,Pb,Rb,Cs)Cl$ (Siidra et al., 2018b; 2019b). The crystallographic data of these minerals are presented in Table 1. It can be seen from the formulas of the minerals that, in addition to impurities of various alkaline cations in the copper sites, in coparsite and aleutite, a pronounced isomorphism of V^{5+} and As^{5+} in the T^{5+} site of the $(T^{5+}O_4)^{3-}$ complexes is also observed. In addition, according to the data of chemical analyzes of the presented minerals, the $(T^{5+}O_4)^{3-}$ complexes can also include Si, P, S, Fe, Mo.

Table 1. Crystallographic parameters of all known exhalation copper vanadate minerals with an additional chloride anion discovered at Tolbachik volcano.

Mineral	Space Group	a (Å) / °	b (Å) / °	c (Å) / °	V (Å ³)	R_1
Leningradite PbCu ₃ (VO ₄) ₂ Cl ₂	<i>Ibam</i>	9.005(7)	11.046(9)	9.349(7)	929.9(13)	0.024
Coparsite Cu ₄ O ₂ [(As,V)O ₄]Cl	<i>Pbcm</i>	5.440(1)	11.154(2)	10.333(2)	626.98(1)	0.048
Averievite Cu ₅ O ₂ (VO ₄) ₂ · nMCl _x (M = Cu,Cs,Rb,K)	<i>P-3m1</i>	6.3778(2)	6.3778(2)	8.3966(3)	295.79(2)	0.042
Yaroshevskite Cu ₉ O ₂ (VO ₄) ₄ Cl ₂	<i>P-1</i>	6.4344(11) 105.338(14)	8.3232(13) 96.113(14)	9.1726(16) 107.642(1)	442.05(13)	0.073
Aleutite [Cu ₅ O ₂](AsO ₄)(VO ₄)· (Cu _{0.5} □ _{0.5})Cl	<i>C2/m</i>	18.090(2)	6.2284(6) 90.597(2)	8.2465(9)	929.1(2)	0.066
Dokuchaevite Cu ₈ O ₂ (VO ₄) ₃ Cl ₃	<i>P-1</i>	6.332(3) 90.498(8)	8.204(4) 97.173(7)	15.562(8) 90.896(13)	801.9(7)	0.057

To fully understand the crystallochemical aspects of the mineral-like compounds of the CuO-V₂O₅-CuCl₂ system under study, it is necessary to consider in detail the crystal structures of known minerals. Next, the crystal chemical features of exhalative minerals of the group of copper oxyvanadate chlorides, will be analyzed in detail.

Leningradite. Leningradite PbCu₃(VO₄)₂Cl₂ is the first studied lead-copper vanadate with an additional chloride anion found in the products of fumarolic activity of the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption (1975-1976). Leningradite was found in close association with anglesite, hematite, lammerite, and tolbachite (Vergasova et al., 1990). According to quantitative chemical analysis of leningradite, its formula is Pb_{1.01}(Cu_{2.89}Zn_{0.05})_{Σ=2.94}((V_{1.01}As_{0.01})_{Σ=1.02}O₄)₂(Cl_{1.90}O_{0.10})_{Σ=2.00} (Vergasova et al., 1990).

The crystal structure of leningradite PbCu₃(VO₄)₂Cl₂ contains one symmetrically independent Pb site coordinated by four O atoms and four Cl atoms. The crystal structure also contains two symmetrically independent Cu centers, Cu1 and Cu2, which are located in a distorted octahedral [4O + 2Cl] coordination. One symmetrically independent site V, occupied by V⁵⁺, is tetrahedrally coordinated by four O atoms, the bond lengths lie in the range characteristic of vanadates (Fig. 7).

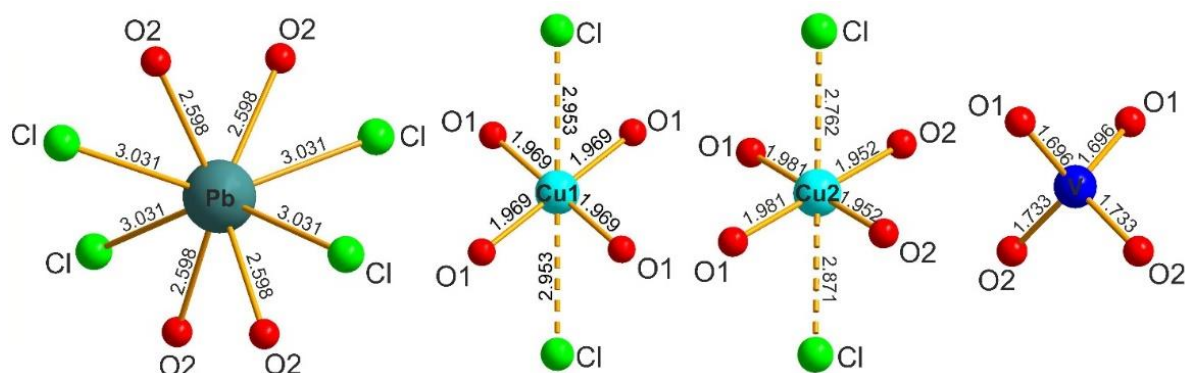


Figure 7. Coordination environment of sites of Pb^{2+} , Cu^{2+} , V^{5+} cations in the leningradite crystal structure (according to Siidra et al., 2007).

Table 2. Bond lengths (Å) in the crystal structure of leningradite (according to Siidra et al., 2007).

Pb-O2	2.599(4)×4	Cu2-O1	1.948(4)×2
Pb-Cl	3.032(2)×4	Cu2-O2	1.976(4)×2
Cu1-O1	1.970(4)×4	Cu2-Cl	2.760(3)
Cu1-Cl	2.953(3)×2	Cu2-Cl	2.873(3)
		V-O2	1.696(4)×2
		V-O1	1.733(4)×2

The crystal structure of leningradite is described in terms of cation-centered polyhedra. There are 2 types of chains C' and C'' , which are formed by square plans of CuO_4 and tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$, united by common oxygen vertices. The chains C' and C'' are extended along the c and a axes, respectively. Together, the chains form a three-dimensional framework with elliptical channels filled with Pb^{2+} cations and Cl^- anions (Siidra et al., 2007) (Fig. 8).

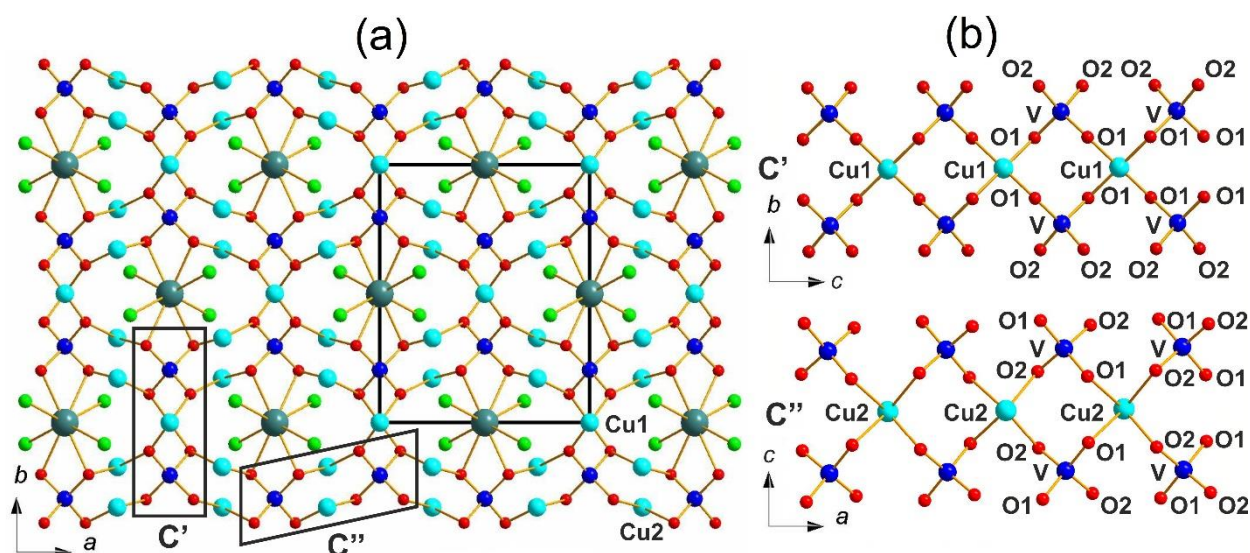


Figure 8. Crystal structure of leningradite in the projection on the c axis (a). C' and C'' chains consisting of CuO_4 squares and $(\text{VO}_4)^{3-}$ tetrahedral (b) (according to Siidra et al., 2007) (gray – atoms Pb, blue – atoms Cu, dark blue – atoms V, green – Cl, red – O).

Coparsite. Coparsite $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ is the next member of copper oxyvanadate chloride minerals found in the products of exhalation activity of the «Poisonous» fumarole of the Second scoria cone of the GTFE (Vergasova et al., 1999). For coparsite, the characteristic mineral associations are euchlorine $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (Scordari et al. 1989), tolbachite CuCl_2 (Vergasova, Filatov, 1983),

ponomarevite $K_4Cu_4OCl_{10}$ (Vergasova et al., 1988b), kamchatkite $KCu_3OCl(SO_4)_2$ (Vergasova et al., 1988a), as well as the $K_3Cu_3Fe^{3+}O_2(SO_4)_4$ - $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ minerals of the klyuchevskite-alumoklyuchevskite series (Vergasova et al., 1989; Gorskaya et al., 1995). Figure 9 shows the coordination environment for all cations, and Table 3 shows the cation-anion bond lengths in the coparsite crystal structure.

Table 3. Bond lengths (Å) in the coparsite crystal structure (according to Starova et al., 1998).

Cu1-O1	1.941(1)×2	Cu3-O3	1.933(1)
Cu1-O2	1.977(1)×2	Cu3-O1	1.942(1)
Cu2-O1	1.938(1)×2	Cu3-O1	1.951(4)
Cu2-O2	1.982(1)×2	Cu3-O3	2.427(1)
Cu2-Cl	2.585(2)	Cu3-Cl	2.388(2)
Cu2-Cl	2.865(3)	As/V-O2	1.721(1)×2
		As/V-O3	1.679(1)×2
		O1-Cu2	1.938(2)
		O1-Cu1	1.940(1)
		O1-Cu3	1.942(1)
		O1-Cu3	1.951(2)

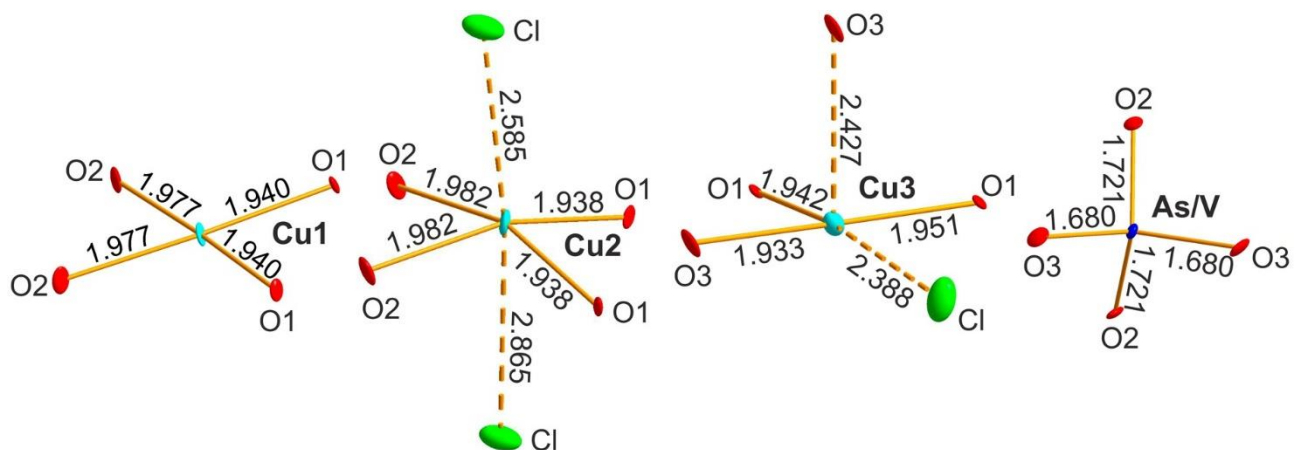


Figure 9. Coordination environment of Cu^{2+} , As^{5+}/V^{5+} cations in the coparsite crystal structure (according to Starova et al., 1998).

The crystal structure of coparsite is a three-dimensional framework containing $[O_2Cu_4]^{4+}$ chains formed by the union of oxocentered $[OCu_4]^{6+}$ tetrahedra through common edges. These chains of oxocentered tetrahedra are elongated along the c axis. The crystal structure of coparsite also contains additional chlorine atoms and tetrahedral complexes $(TO_4)^{3-}$, where As^{5+} and V^{5+} isomorphically enter the T^{5+} . According to the quantitative chemical analysis of the mineral coparsite (Vergasova et al., 1999) its empirical formula calculated on the basis of 7 (6O+1Cl) anions can be written as follows: $Cu_{3.89}Fe_{0.01}O_{1.93}[(As_{0.6}V_{0.38}S_{0.03})O_4]Cl_{1.07}$. From which it follows that the T^{5+} site in the $(TO_4)^{3-}$ tetrahedral complexes is predominantly occupied by arsenic.

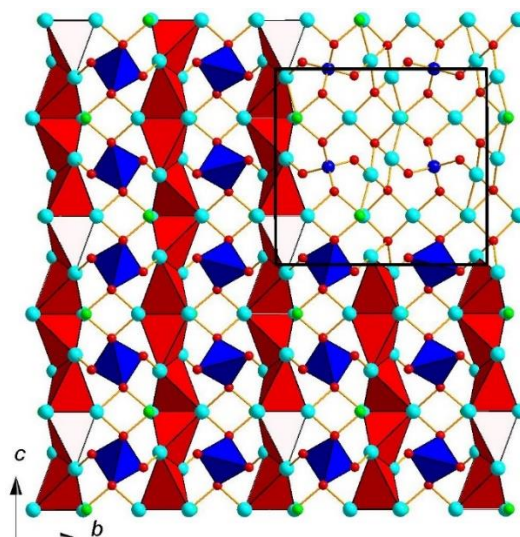


Figure 10. Crystal structure of coparsite along the a axis (according to Starova et al., 1998) (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra are predominantly arsenate tetrahedra $(\text{AsO}_4)^{3-}$).

Averievite. Averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M = \text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) is another copper oxyvanadate with an additional chloride anion. The formation of the mineral is directly related to the fumarolic activity of the Second scoria cone of the Great Tolbachik Fissure Eruption (Vergasova et al., 1998). The crystal structure of natural averievite was redefined with the increase the $P3$ space group to the $P-3m1$ group (Krivovichev et al., 2015). According to the quantitative chemical analysis, the following chemical formula was determined for the mineral: $\text{Cu}_{5.00}\text{O}_{2.19}[(\text{V}_{0.94}\text{M}_{0.04}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma=1.00}\text{O}_{3.89}]_2 \cdot \text{Cu}_{0.56}\text{Cl}_{1.12} \cdot (\text{Cs}_{0.17}\text{K}_{0.15}\text{Rb}_{0.06})_{\Sigma=0.38}\text{Cl}_{0.40}$. The coordination environment of cations in the averievite crystal structure is shown in Figure 11. Table 4 shows the bond lengths in the averievite structure.

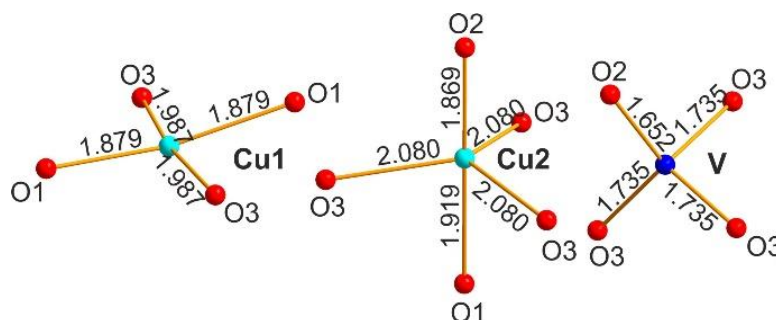


Figure 11. Coordination environment of Cu^{2+} , V^{5+} cations in the averievite crystal structure (according to Krivovichev et al., 2015).

Table 4. Bond lengths (Å) in the crystal structure of averievite (according to Krivovichev et al., 2015).

Cu2-O2	1.869(5)	V-O2	1.652(5)
Cu1-O1	1.8798(9)×2	V-O3	1.735(4)×3
Cu2-O1	1.919(5)	M1-Cl	2.178(6)×2
Cu1-O3	1.987(3)×2	M2-Cl	2.020(6)×2
Cu2-O3	2.080(4)×3		
		O1-Cu1	1.888(1)×3
		O1-Cu2	1.924(2)

The crystal structure of averievite is a porous framework of layers of oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra surrounded by $(\text{VO}_4)^{3-}$ vanadate tetrahedra according to the «face-to-face» principle (Krivovichev, Filatov, 2001). This framework has wide channels extended along the c axis and having a free diameter of about 3.7 Å. In these channels, the inclusion of electrically neutral complexes is possible. The tunnels can contain two cationic ($M1$, $M2$) sites and one anionic (Cl) (Fig. 12). The Cu^{2+} ions, which coordinate the oxygen centers of the $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, form a regular ordered kagome network in the $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layers. Such structures are characterized by unique magnetic properties associated with the spin liquid effect (Shores et al., 2005; Zheng et al., 2005; Colman et al., 2011; Yoshida et al., 2013).

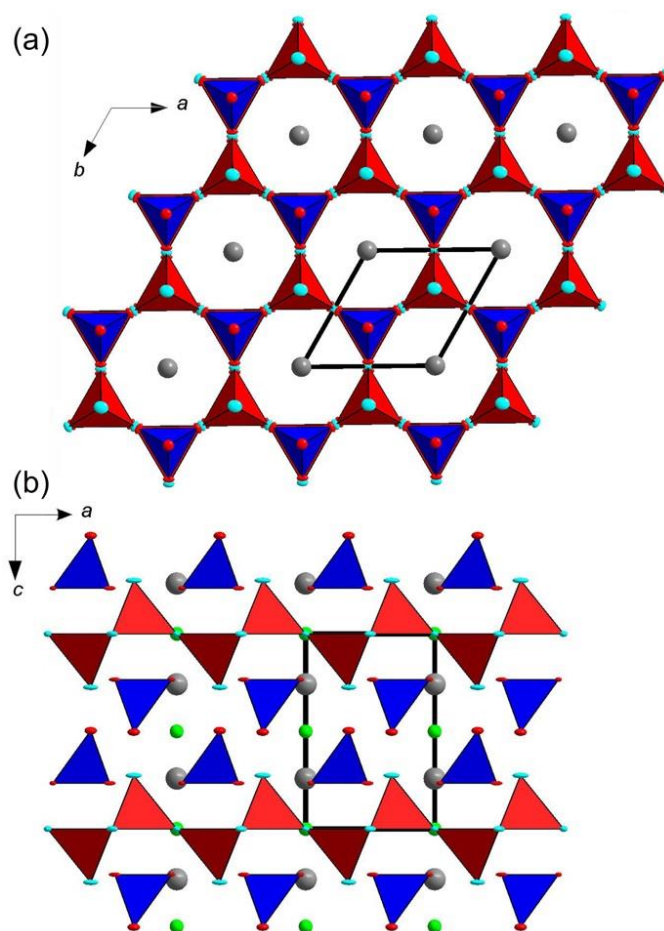


Figure 12. Crystal structure is averievite along the c axis (a) and along the b axis (b) (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra are vanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$, gray balls are $M1$ and $M2$ sites, green are Cl).

Yaroshevskite. Yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ is another member of copper oxyvanadate chloride minerals found in the products of the activity of the «Poisonous» fumarole of the Second scoria cone of the GTFE (Pekov et al., 2013d). According to the results of quantitative chemical analysis, the formula of yaroshevskite, calculated on the basis of 20 ($18\text{O} + 2\text{Cl}$) anions, has the following form: $(\text{Cu}_{8.80}\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma=8.88}(\text{V}_{3.87}\text{Mo}_{0.12}\text{As}_{0.03})_{\Sigma=4.02}\text{O}_{18.01}\text{Cl}_{1.99}$ (Pekov et al., 2013d).

The crystal structure of yaroshevskite contains 6 symmetrically independent copper sites, Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, and 2 symmetrically independent vanadium sites, V1 and V2. All copper

sites are coordinated by four oxygen atoms to form a planar-square coordination geometry. The Cu2 site is additionally coordinated by the chlorine atom to form a distorted tetragonal CuO₄Cl pyramid. The crystal structure of yaroshevskite can be described in terms of both cation-centered and anion-centered polyhedra. The coordination environment of the cationic sites in yaroshevskite is shown in Figure 13. The cation-anion bond lengths are shown in Table 5.

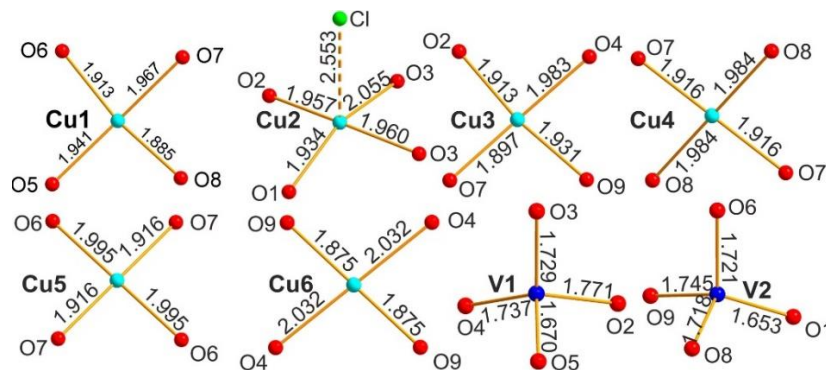


Figure 13. Coordination environment of the Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, V1, and V2 sites in the yaroshevskite crystal structure (according to Pekov et al., 2013d).

Table 5. Bond lengths (Å) in the crystal structure of yaroshevskite (according to Pekov et al., 2013d).

Cu1-O8	1.885(6)	V1-O5	1.670(7)
Cu1-O6	1.913(6)	V1-O3	1.729(6)
Cu1-O5	1.941(7)	V1-O4	1.737(7)
Cu1-O7	1.967(6)	V1-O2	1.771(6)
Cu2-O1	1.934(7)	V2-O1	1.653(7)
Cu2-O2	1.957(6)	V2-O8	1.718(6)
Cu2-O3	1.960(6)	V2-O6	1.721(6)
Cu2-O3	2.055(7)	V2-O9	1.745(7)
Cu2-Cl	2.553(3)		
Cu3-O7	1.897(6)	O7-Cu3	1.896(1)
Cu3-O2	1.913(6)	O7-Cu4	1.916(2)
Cu3-O9	1.931(7)	O7-Cu5	1.916(1)
Cu3-O4	1.983(6)	O7-Cu1	1.967(1)
Cu4-O7	1.916(6)×2		
Cu4-O8	1.984(7)×2		
Cu5-O7	1.916(6)×2		
Cu5-O6	1.995(6)×2		
Cu6-O9	1.875(7)×2		
Cu6-O4	2.032(7)×2		

In the terms of cation-centered polyhedra, the yaroshevskite crystal structure can be represented as a framework consisting of corrugated chains developed in the *ac* plane, which are interconnected by cation-centered vanadate and copper polyhedra. Chain structures are planar squares connected through common edges, in the center of which copper atoms Cu1, Cu4, Cu5 are located (Fig. 14a). Along the *c* axis, chains parallel to each other are connected by vanadate tetrahedral complexes and planar squares, in the center of which there are copper atoms Cu3 and Cu6 (Fig. 14b). The site of Cu2

is in the center of a five-vertex formed by surrounding the copper atom with four oxygen atoms and one chlorine atom (Fig. 13).

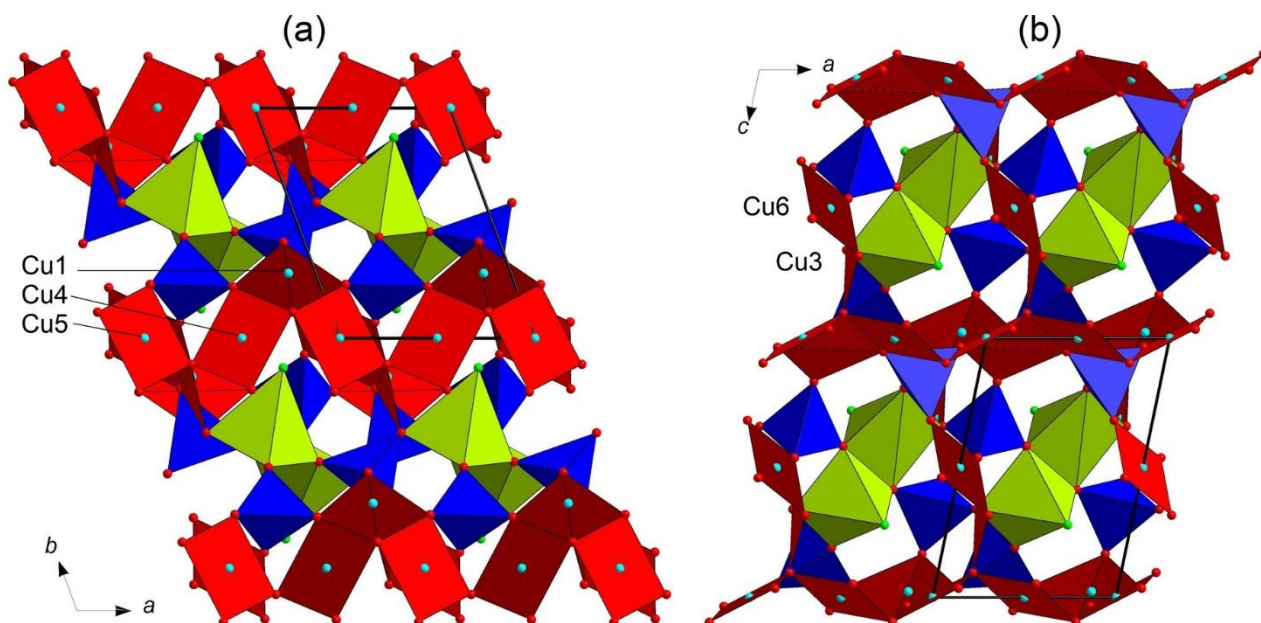


Figure 14. Crystal structure of yaroshevskite in the cation-centered representation (according to Pekov et al., 2013d) (red – square sections of Cu1, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, green polyhedra – CuO_4Cl pyramids of the Cu2 site, blue polyhedra – vanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$).

The example of yaroshevskite clearly demonstrates the cumbersomeness of the structure representation in the cation-centered consideration of copper polyhedra. Whereas, in terms of anion-centered polyhedra, the crystal structure of yaroshevskite is based on oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra. $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra are linked through common Cu vertices to form $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ pyroxene-like chains (Liebau, 1985). In the space between the oxocentered tetrahedral chains, there are isolated orthovanadate complexes $(\text{VO}_4)^{3-}$, copper sites not included in the oxocomplexes, and chlorine atoms (Fig. 15).

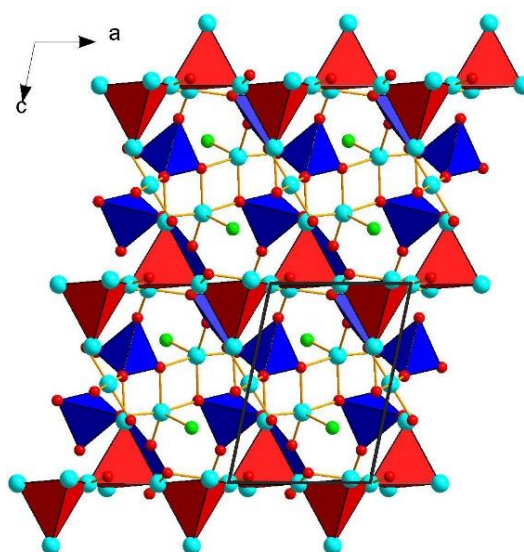


Figure 15. Crystal structure of yaroshevskite, represented by oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra (red - $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains of oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra – $(\text{VO}_4)^{3-}$ tetrahedra).

Aleutite. Aleutite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)\cdot(\text{Cu}_{0.5}\square_{0.5})\text{Cl}$ was found in the «Poisonous» fumarole of the Second scoria cone of the GTFE of 1975-1976, Kamchatka Peninsula, Russia. Aleutite is very rare and closely related to anhydrite. Other associated minerals are euchlorine, kamchatkite, langbeinite, lyonsite, pseudolyonsite, tenorite, hematite (Siidra et al., 2019b). Empirical formula of aleutite calculated on the basis of $(\text{As}+\text{V}+\text{Mo}+\text{Fe}^{3+})$: $(\text{Cu}_{4.94}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 5.00}\text{O}_{2.11}[(\text{As}_{0.54}\text{V}_{0.42}\text{Mo}_{0.02}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 1.00}\text{O}_{\Sigma 3.93}]_2\cdot(\text{Cu}_{0.46}\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.02}\text{Rb}_{0.01}\text{Cs}_{0.01})_{\Sigma 0.55}\text{Cl}_1$.07.

The crystal structure of aleutite contains four symmetrically independent Cu sites occupied by Cu^{2+} cations with different coordination environments. The Cu1 site is coordinated by four O atoms, forming an almost square-planar CuO_4 , square, which is complemented by an apical Cl^- anion and one O2 anion. As a result, an elongated CuO_4OCl octahedron is formed. The Cu2, Cu3, and Cu4 sites are coordinated by five oxygen atoms each, and as a result, regular trigonal bipyramids Cu_2O_5 and strongly distorted tetragonal pyramids Cu_3O_5 and Cu_4O_5 are formed. In addition, the aleutite crystal structure contains the *M* site occupied by additional monovalent (K, Rb, Cs) and divalent cations (Pb) (Fig. 16). Interatomic distances in the crystal structure of aleutite are presented in Table 6.

Table 6. Bond lengths (Å) in the crystal structure of aleutite (according to Siidra et al., 2019b).

Cu1-O1	1.911(8)	As1-O8	1.69(1)×2
Cu1-O2	1.930(7)	As1-O6	1.69(1)
Cu1-O3	2.02(1)	As1-O4	1.70(2)
Cu1-O8	2.02(1)		
Cu1-O5	2.55(1)	V1-O7	1.64(2)
Cu1-Cl1	2.76(1)	V1-O5	1.71(1)
		V1-O3	1.76(1)×2
Cu2-O7	1.86(1)		
Cu2-O2	1.94(1)	M1-O4	2.32(1)×2
Cu2-O8	2.03(1)×2	M1-O8	2.50(1)×2
Cu2-O6	2.10(2)	M1-Cl1	2.56(2)×2
Cu3-O4	1.92(2)	O1-Cu1	1.911(8)×2
Cu3-O1	1.93(1)	O1-Cu3	1.93(1)
Cu3-O1	1.93(1)	O1-Cu3	1.93(1)
Cu3-O3	2.31(1)×2		
		O2-Cu1	1.930(7)×2
Cu4-O5	1.94(1)	O2-Cu2	1.94(1)
Cu4-O2	1.94(1)	O2-Cu4	1.94(1)
Cu4-O6	1.95(1)		
Cu4-O3	2.18(1)×2		

Also in the crystal structure of aleutite there are two *T* tetrahedral sites coordinated by four O anions each. The As1 site is predominantly occupied by As^{5+} cations, while the V1 site is mainly occupied by V^{5+} cations (Fig. 16).

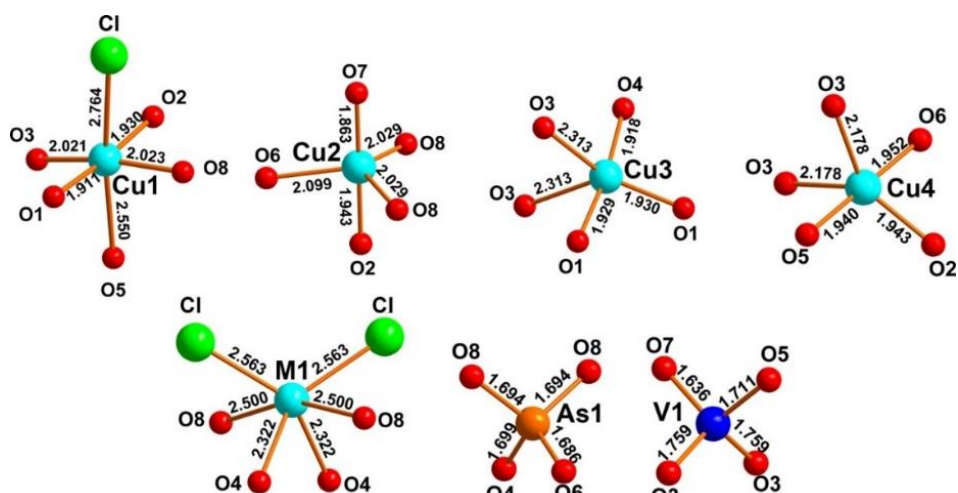


Figure 16. Coordination environment of the Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, M1, As1 and V1 sites in the crystal structure of aleutite (Siidra et al., 2019b).

The crystal structure of aleutite is built on one-dimensional $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ ribbons, similar in formula to averievite layers, but unlike the latter, in aleutite, oxocentered tetrahedra are combined both with common corners and edges. The aleutite complexes $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ represent separated fragments of the kagome net (Mekata, 2003). $(\text{AsO}_4)^{3-}$ and $(\text{VO}_4)^{3-}$ tetrahedra are attached to $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra according to the «face-to-face» principle (Krivovichev et al., 2013), thereby forming a porous electrically neutral frame $\{[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{AsO}_4)(\text{VO}_4)\}^0$. The channels are occupied by chloride complexes of *M* site of metals (Fig. 17). Thus, aleutite can be classified as a new mesoporous material (Siidra et al., 2019b).

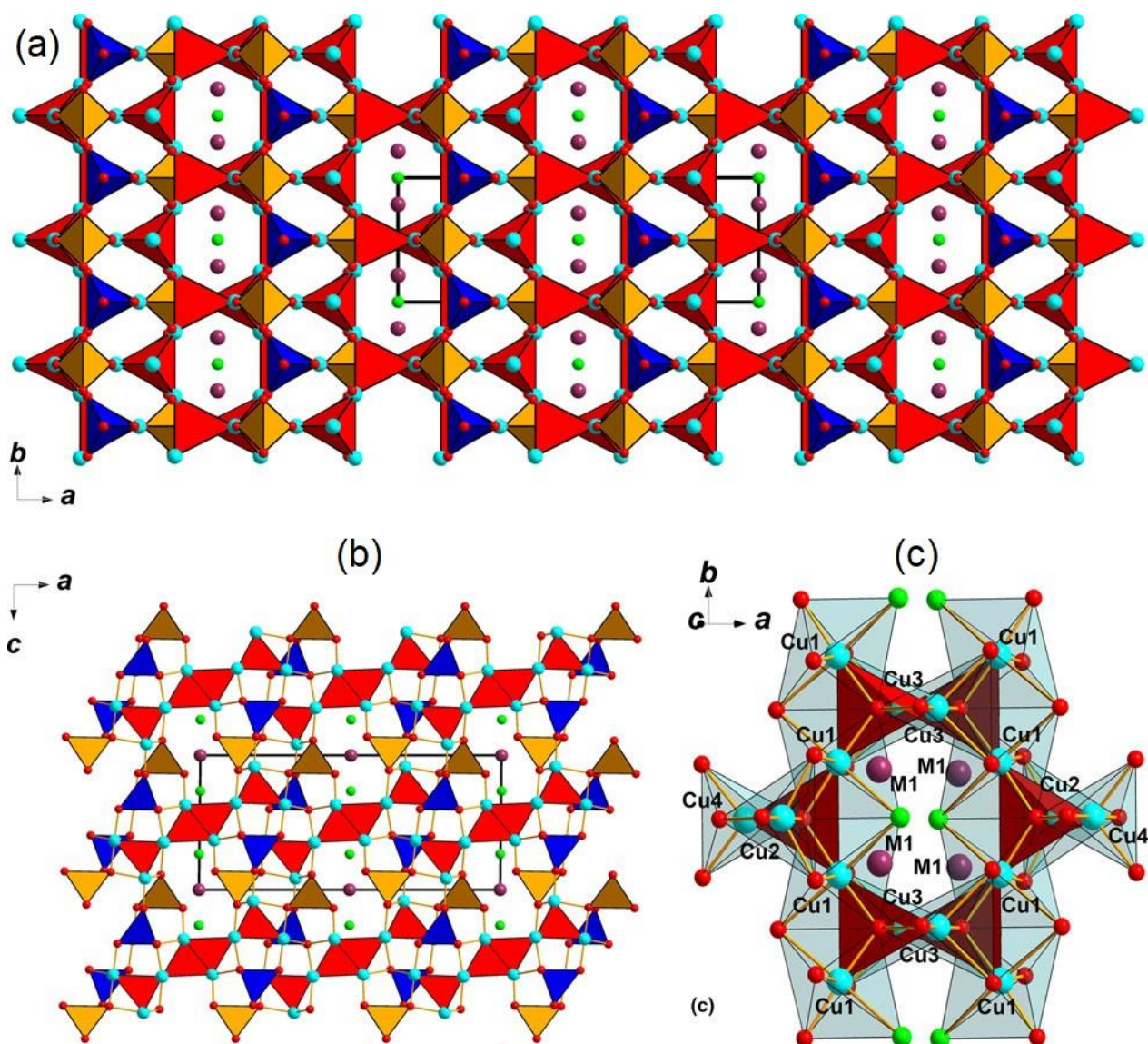


Figure 17. General projection of the crystal structure of aleutite along the c (a) and b (b) axes. The tetrahedral framework is formed by $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (red tetrahedra), $(\text{VO}_4)^{3-}$ (blue tetrahedra) and $(\text{AsO}_4)^{3-}$ (orange tetrahedra). The channels ($\sim 5.81 \times 6.81 \text{ \AA}$) in the framework are filled with various metals occupying a mixed $M1$ (purple sites) and chloride anions (green). A fragment of the crystal structure of aleutite showing a complex arrangement of Cu-centered polyhedra (light blue transparent polyhedra) and six-membered rings formed by corner-to-edge $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra (c) (Siidra et al., 2019b).

Dokuchaevite. Dokuchaevite $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$ was also found in the «Poisonous» fumarole of GTFE, found on crusts of various copper sulfate exhalative minerals kamchatkite $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ (Vergasova et al., 1988a) and euchlorine $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ (Scordari et al. 1989) as individual prismatic crystals. According to quantitative chemical analysis, the empirical formula of dokuchaevite, calculated on the basis of 17 anions ($14\text{O} + 3\text{Cl}$), has the following form: $(\text{Cu}_{7.72}\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{0.05})_{\Sigma 7.83}(\text{V}_{2.20}\text{As}_{0.61}\text{Mo}_{0.10}\text{S}_{0.06}\text{P}_{0.03}\text{Si}_{0.03})_{\Sigma 3.03}\text{O}_{13.96}\text{Cl}_{3.04}$ (Siidra et al., 2019c).

The crystal structure of dokuchaevite contains eight symmetrically independent Cu sites with different coordination environments. All copper sites, with the exception of Cu5, show mixed ligand coordination. The Cu3, Cu4, and Cu8 sites are characterized by similar distorted square pyramidal

[(4O)+Cl] coordinations. For the Cu2 site, a five-fold, but [(2O)+(2O+Cl)] coordination geometry is observed. Cu1 and Cu6 sites are marked with CuO₃Cl₂ polyhedra with [(3O+Cl)+Cl] and [(2O)+(O+2Cl)] coordination environments, respectively. The Cu7 site has a rare planar square [3O+Cl] mixed-ligand coordination. The Cu5 site has a highly distorted [(3O)+2O] trigonal bipyramidal coordination geometry (Table 7, Fig. 18).

Table 7. The bond lengths (Å) in the crystal structure of dokuchaevite (according to Siidra et al., 2019c).

Cu1-O1	1.928(11)	Cu5-O7	1.906(12)	T1-O11	1.635(12)
Cu1-O6	1.963(12)	Cu5-O10	1.956(12)	T1-O3	1.707(10)
Cu1-O2	2.003(11)	Cu5-O1	1.972(11)	T1-O10	1.721(12)
Cu1-Cl2	2.278(5)	Cu5-O2	2.067(12)	T1-O12	1.757(12)
Cu1-Cl1	2.767(5)	Cu5-O3	2.085(10)		
Cu2-O14	1.862(11)	Cu6-O12	1.907(10)	T2-O7	1.646(11)
Cu2-O8	1.868(12)	Cu6-O9	1.994(11)	T2-O2	1.719(12)
Cu2-O4	2.068(11)	Cu6-O13	2.101(12)	T2-O6	1.745(10)
Cu2-O9	2.247(12)	Cu6-Cl2	2.399(5)	T2-O5	1.765(11)
Cu2-Cl3	2.401(5)	Cu6-Cl1	2.466(5)		
Cu3-O1	1.906(10)	Cu7-O14	1.904(10)	T3-O8	1.619(12)
Cu3-O3	1.940(11)	Cu7-O13	1.922(11)	T3-O4	1.692(11)
Cu3-O4	1.962(11)	Cu7-O12	1.937(12)	T3-O13	1.722(12)
Cu3-O14	1.977(10)	Cu7-Cl3	2.364(5)	T3-O9	1.779(11)
Cu3-Cl1	2.789(4)				
Cu4-O1	1.899(11)	Cu8-O11	1.875(11)	O1-Cu4	1.898(10)
Cu4-O14	1.946(11)	Cu8-O5	1.926(11)	O1-Cu3	1.906(12)
Cu4-O10	1.947(12)	Cu8-O6	1.934(11)	O1-Cu1	1.929(11)
Cu4-O9	2.036(11)	Cu8-O5	1.960(11)	O1-Cu5	1.972(11)
Cu4-Cl1	2.672(4)	Cu8-Cl1	2.837(4)		
				O14-Cu2	1.861(10)
				O14-Cu7	1.903(10)
				O14-Cu4	1.947(9)
				O14-Cu3	1.978(11)

Dokuchaevite also contains three symmetrically independent tetrahedral *T* sites, predominantly occupied by V⁵⁺. In addition, all *T* sites contain a significant amount of As⁵⁺. However, *T*-O bond lengths and angles are in the range commonly seen in vanadate structures (Table 7, Fig. 18).

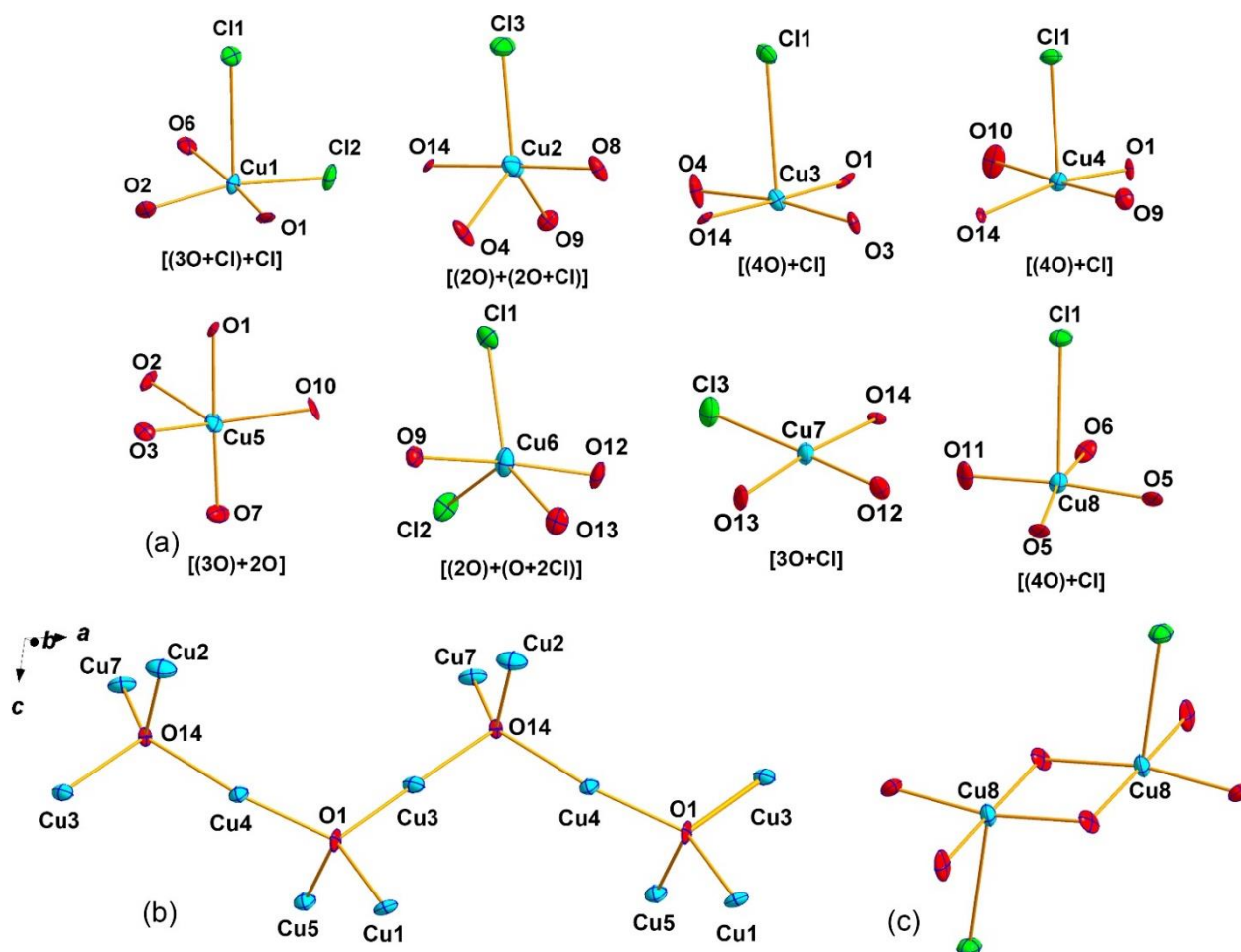


Figure 18. Coordination environment of the Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, Cu7 and Cu8 sites in the dokuchaevite crystal structure (a). $[O_2Cu_6]^{8+}$ chains from oxocentered tetrahedra joined by common corners (b). Cu8-centered dimer units (c) (Siidra et al., 2019c).

In the crystal structure of dokuchaevite, $[OCu_4]^{6+}$ tetrahedra are linked along common copper vertices, forming $[O_2Cu_6]^{8+}$ isolated chains. The topology of the $[O_2Cu_6]^{8+}$ chain in dokuchaevite is very similar to the $[Si_2O_6]^{4-}$ silicate chain in pyroxene group minerals (Liebau, 1985), where each $(SiO_4)^{4-}$ tetrahedron is replaced by an oxocentered $[OCu_4]^{6+}$ tetrahedron. $[O_2Cu_6]^{8+}$ chains in dokuchaevite are well known in Cu^{2+} oxysalts and can be described as fragments of kagome networks (Kovrugin et al., 2015; Siidra et al., 2018a). The Cu6 and Cu8 sites, which are not part of the oxocentered tetrahedra, form dimers that participate together with the $[O_2Cu_6]^{8+}$ chains in the formation of a three-dimensional framework. Inside the cavities of this framework are $(TO_4)^{3-}$ mixed tetrahedral groups (Fig. 19). Thus, the structural formula of dokuchaevite can be written as $Cu_2[Cu_6O_2](VO_4)_3Cl_3$ (Siidra et al., 2019c).

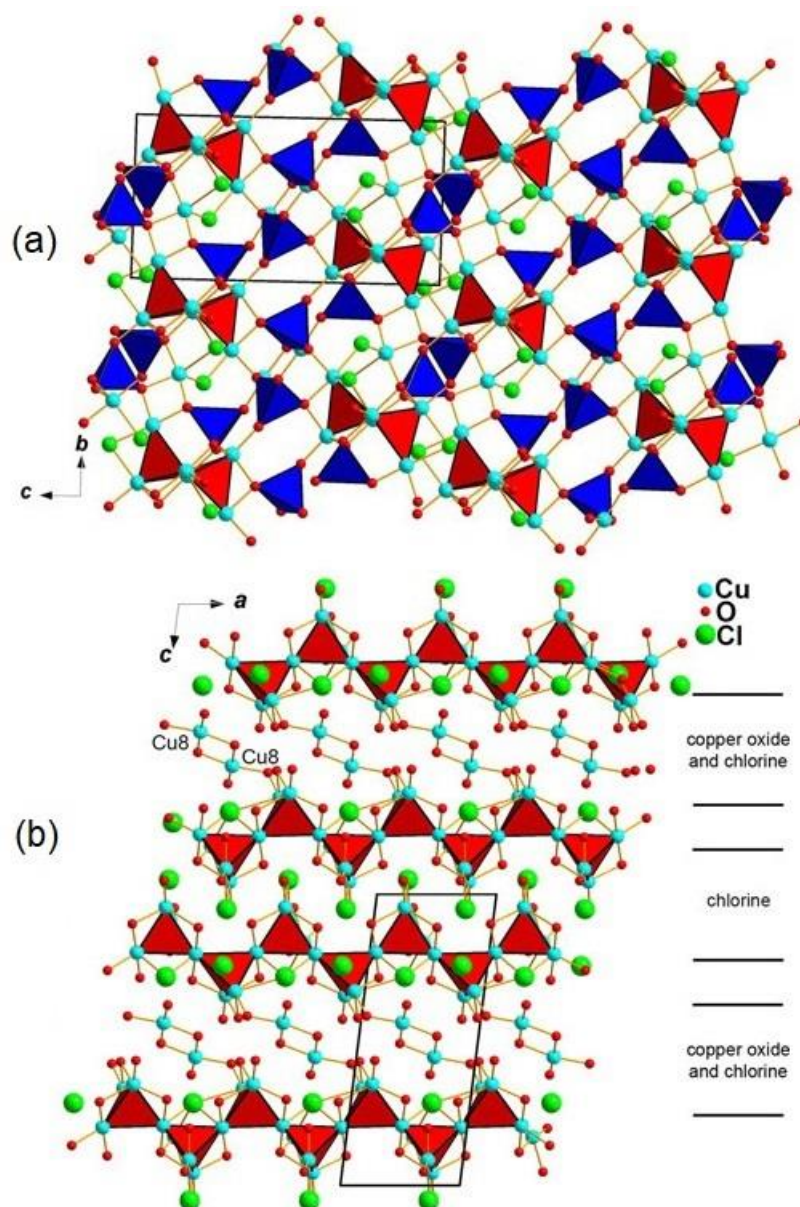


Figure 19. General projection of the crystal structure of dokuchaevite along the *a* (a) axis and along the *b* (b) axis (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$, tetrahedra, blue polyhedra are vanadate tetrahedral groups $(\text{VO}_4)^{3-}$) (Siidra et al., 2019c).

Chapter 2. Experimental part and research methodology

2.1 Synthesis methods

This chapter describes the methods used in this work for the synthesis of samples of new mineral-like compounds (high-temperature methods of solid-phase and chemical vapor transport reactions), as well as research methods used to achieve the aim and objectives (X-ray diffraction analysis, qualitative and quantitative chemical analyzes, powder X-ray diffraction, IR-spectroscopy, Raman spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction, thermal analysis (TG and DSC), as well as magnetic measurements). In addition, this chapter provides the basic principles for calculating the independent values used in interpreting the results of various analyses.

2.1.1 High-temperature method of chemical vapor transport and solid-phase reactions in vacuum

The methods of chemical vapor transport reactions (CVT-method) in evacuated quartz ampoules were chosen as the closest to the natural conditions of mineral formation of exhalative minerals of the copper oxyvanadate chloride group, as well as optimal in terms of laboratory equipment (Panella et al., 2017; Heinemann, Schmidt, 2020; Kovrugin et al., 2017; 2019) and solid phase synthesis (Tretyakov, 1978; Merrifield, 1986; Ben Smida et al., 2020; Aykol et al., 2021).

As a result of this work, a total of 150 syntheses were performed, of which 130 were carried out in the CuO-V₂O₅-CuCl₂ system and 20 with the participation of V⁴⁺ in the CuO-VO₂-As₂O₅ system. The CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V₂O₅ (Sigma-Aldrich, 99.6%) and VO₂ (Thermo Scientific, 99%) reagents were preliminarily dried in an oven at 100 °C for 5 hours. The use of pure reagents CuCl₂, As₂O₅ required preliminary preparation from other reagents available in the laboratory of the Department of Crystallography of St. Petersburg State University. Copper(II) chloride CuCl₂, used in all syntheses, was obtained by dehydrating CuCl₂·2H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) crystalline hydrate in a high vacuum (10⁻³ mbar) at a temperature of 100 °C (Brauer, 1985). As a result, blue very hygroscopic crystals of CuCl₂·2H₂O transform into dark brown CuCl₂ crystals, which are rapidly watered in air. Arsenic (V) oxide As₂O₅ was obtained by evaporating arsenic acid H₃AsO₄ (Sigma-Aldrich, 99%) at 300°C (Brauer, 1985). Thus, the mass of white transparent watery crystals of H₃AsO₄ after dehydration turns into a white friable hygroscopic As₂O₅ powder.

For each mixture, all final reagents were quickly mixed with each other and ground in an agate mortar in air for less than 5 minutes. Each individual reaction mixture was loaded into a quartz ampoule (15 × 0.9 cm), which was then evacuated (10⁻² mbar) and then sealed. Then the sealed ampoule with the reaction mixture was placed horizontally in a Nabertherm tubular muffle furnace, where it was heated to 600 °C (synthesis group A) / 650 °C (synthesis group B) for 10 hours, then the

set temperature was maintained for 6 hours. The temperature gradient between the hot zone and the crystallization zone (cold) of the quartz ampoule in the furnace is estimated at 50 ° C. Then the quartz ampoule was slowly cooled to 550 ° C for 10 hours, after which it was aged at this temperature. Finally, the oven was slowly cooled to room temperature for a duration of 90 hours.

Figure 20 shows a triangular diagram of synthetic phases obtained in the CuO-V₂O₅-CuCl₂ system. Two groups of syntheses were performed, differing in the maximum temperature reached by heating the muffle furnace. Group A corresponds to a set of syntheses performed with a maximum temperature of 600 °C, while the syntheses of group B reached a maximum temperature estimated at 650 °C. For each group of syntheses, the final phases obtained were recorded, determined as a result of checking the ready-made ampoules by single crystal X-ray diffraction and powder X-ray analysis. The diagram shows the difference in the phase composition of synthesis groups A and B, at least at five points of the system. It is worth noting that the monoclinic polymorphic modification of coparsite β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (*P2/n*) obtained in the synthesis group A ($T_{\max} = 600$ °C) in the synthesis group B ($T_{\max} = 650$ °C) has not been determined. Whereas crystals of the synthetic analog of coparsite α -Cu₄O₂(VO₄)Cl (*Pbcm*) were identified in both groups of syntheses A and B. A detailed description of the synthesis and temperature regime for each new compound obtained is presented in the Appendices 4.2.1, 4.3.1, 4.4.1, 4.5.1, 4.6.1. Photos of crystals of the obtained phases are given in Appendices 4.2.2-4.6.2.

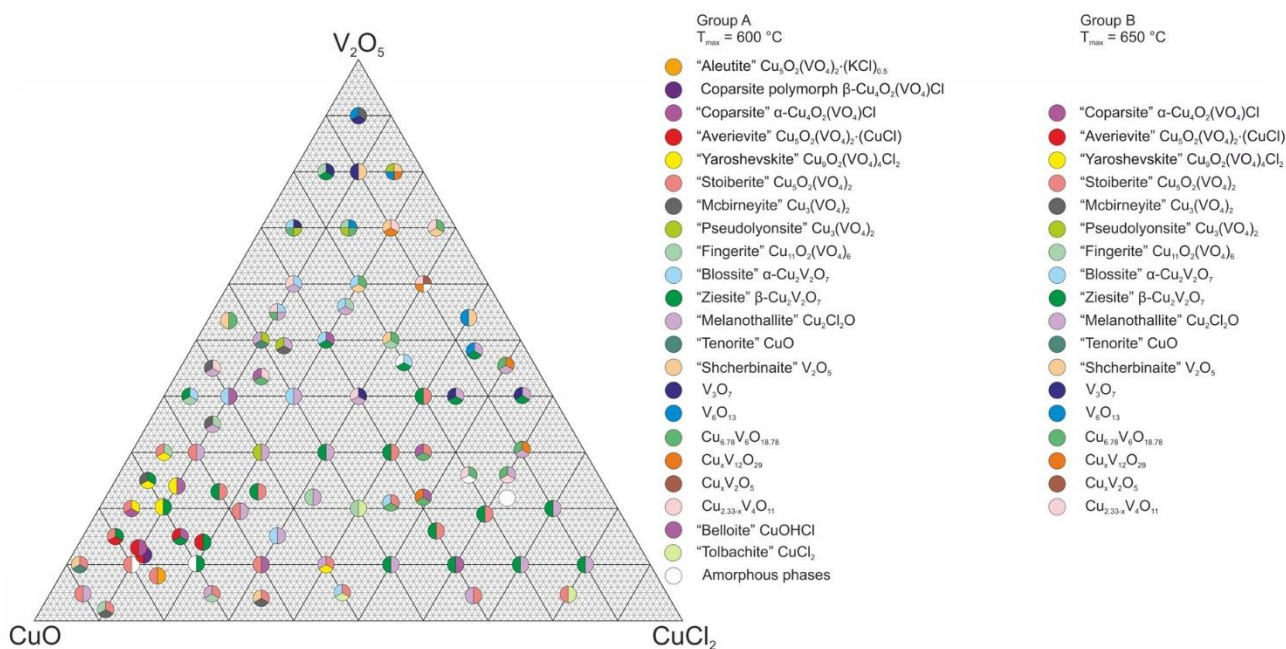


Figure 20. The triple system CuO-V₂O₅-CuCl₂ with the ratio points of the syntheses performed and the phases obtained, respectively.

The second CuO-VO₂-As₂O₅ system was considered as a potential field for the production of compounds with the joint participation of Cu²⁺ and V⁴⁺ ions, the interaction of which leads to unique magnetic properties. The following ratios of the initial reagents were used: 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 2:1:1,

3:1:1, 1:1:3, 1:3:1, 2:1:3, 3:2:2, 1:3:2, 1:2:3, 2:3:5, 1:5:3. The 20 syntheses performed in this system resulted in the production of one new compound – a new copper vanadyl arsenate $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, and many known repeating phases, the number of which did not form a statically complete base, compared with the above-mentioned $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ system. The studied points of the $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ system will not be presented in the form of a triangle, since for some points there is no reproducibility factor due to the small number of syntheses delivered in comparison with the $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ system. Therefore, for the $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ system, instead of a detailed triple diagram with basic definitions, a Table of all the phases obtained is given (Table 8).

Table 8. Compounds obtained during high-temperature syntheses in the $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ system.

Compound	References
$\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$	Our data
$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Calvo, Faggiani, 1975
$\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Mercurio-Lavaud, Frit, 1973
$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Shannon, Calvo, 1973c
$\alpha\text{-Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Weil et al., 2004
$\beta\text{-Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Weil et al., 2004
V_3O_7	Waltersson K. et al., 1974
$(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2(\text{VO})$	Wang, Lee, 1991

High-temperature method of chemical vapor transport reactions

Chemical vapor transport is the process of mass transfer under the influence of a temperature gradient involving a volatile substance called a transporting agent (Schefer, 1964; Kaldis, 1977; Kozlova, 1980; Panella et al., 2017; Heinemann, Schmidt, 2020; Kovrugin et al., 2017; Kovrugin et al., 2019). Chemical transport is carried out due to the chemical interaction of the transporting agent with the transported substance, which leads to the formation of gaseous products of a reaction called a chemical vapor transport reaction (Schmidt et al., 2013). The gaseous reaction products are transferred from the bookmark zone with temperature T_1 to the opposite end of the ampoule with temperature T_2 . At temperature T_2 a reverse reaction occurs, accompanied by crystallization of the transported substance and the release of a transporting agent, hence the name of the crystallization zone (Fig. 21). The transporting agent returns back to the T_1 zone, and the cycle is repeated many times until the transported substance is completely transferred (Panella et al., 2017; Heinemann, Schmidt, 2020).

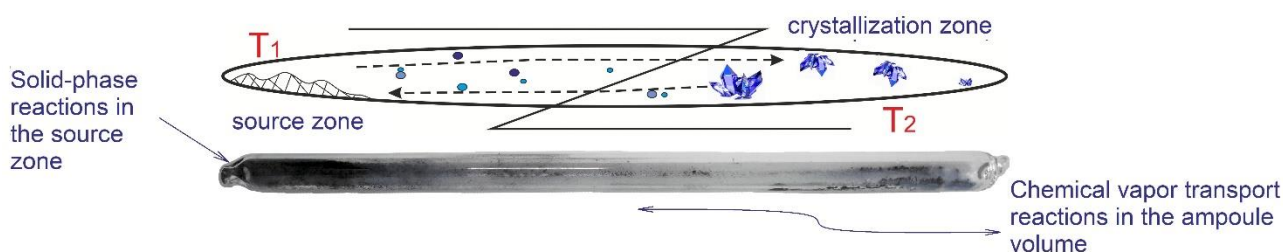


Figure 21. Schematic representation of chemical transport in a sealed ampoule.

The transfer of a substance during chemical transport can be directed both from a higher temperature to a lower one, and vice versa (Ivanov-Shits, Murin, 2000). The movement of chemical transport is determined by the sign of the enthalpy of the reaction. If the reaction proceeds with heat absorption ($\Delta_r H > 0$), then chemical transport proceeds in the direction from a higher temperature to a lower one. If heat is released during the reaction ($\Delta_r H < 0$), then mass transfer occurs in the opposite direction (Schefer, 1964; Kaldis, 1977; Kozlova, 1980).

Most of the crystal structures of exhalation copper(II) minerals are characterized by the presence of complexes $[\text{OCu}_4]^{6+}$ (Krivovichev, Filatov, 1999; Pekov et al., 2018a; 2018b). This feature suggested that under natural conditions the mechanism of transport is carried out by volcanic gases with the participation of oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra (Vergasova, Filatov, 2012; Krivovichev et al., 2013). Whereas under laboratory conditions, the transporting agent in the syntheses performed in this work is copper chloride CuCl_2 , which, when heated to several hundred degrees, contains volatile complexes CuCl , Cu_3Cl_3 , Cu_4Cl_4 and Cl_2 (Schmidt et al., 2013; Siidra et al., 2020). Today, the method of chemical gas transport reactions has become an important and universal preparative method of solid state chemistry.

High-temperature method of solid-phase reactions

The need to consider the method of solid-phase reactions in addition to the method of chemical vapor transport reactions is indicated by the excess amount of the reacted substance in the source zone, which corresponds to a phase composition different from the crystallization zone. Based on a number of observations noted in the course of experimental syntheses, it is assumed that the compounds formed in the crystallization zone most accurately reflect the result of chemical vapor transport reactions, while the final phases in the source zone are the result of solid-phase reactions.

The processes of solid-phase synthesis are based on chemical reactions in which one of the participating reagents is in the state of a solid. Such reactions are usually classified as heterogeneous or solid-phase. Solid-state reactions of crystalline substances are characterized by a limited mobility of atoms or ions and a complex dependence on the reactivity of the reacting solids, the nature and concentration of defects, the state of the surface and morphology of the reaction zone, the contact area of the interacting reagents, and a number of other factors. All of the above determines the complexity of the mechanisms of heterogeneous reactions (Tretyakov, 1978; Merrifield, 1986; Ben Smida et al., 2020; Aykol et al., 2021).

Solid-phase synthesis is characterized by a lower diffusion rate in solids; this prevents a uniform distribution of the concentration of components in the system and, as a result, causes the spatial localization of the ongoing processes. This leads to the fact that the specific rate of the process (or the diffusion coefficient), as well as the geometric characteristics of the reaction zone, contribute to the observed kinetics of the processes. Along with this, the formation of a new phase nucleus in a

solid matrix causes the appearance of elastic stresses in the latter, the energy of which in some cases must be taken into account when considering the thermodynamics of these transformations (Tretyakov, 1978).

In a solid-state transformation, as in any other chemical transformation, the condition for thermodynamic equilibrium is the equality of the chemical potentials of the components in the initial substances and reaction products. The equality of chemical potentials in solid-phase reactions is carried out in several ways: 1) redistribution of components in the initial phases with the formation of solid solutions; 2) the formation of new phases with a different crystal structure (solid-phase reaction itself). In this case, due to the fact that the amount of each phase does not affect the chemical potential of the component in the phases of a multiphase system, equilibrium is established only when the initial phases are completely converted (West, 1988).

Since the mass transfer of a substance is carried out by diffusion, and the degree of defectiveness of the structure of a solid affects the diffusion mobility of its components, a significant contribution of defects to the mechanism and kinetics of solid-state reactions is assumed. All of the above leads to the fact that the reaction rate limits will be determined by both chemical and diffusion kinetics (Tretyakov, 1978; West, 1988; Merrifield, 1986).

Despite the fact that the method of solid-phase reactions is characterized by specific features, such as the significant role of methods for obtaining and preparing reagents, the influence of structural defects, the spatial characteristics of the reaction zone, and various mass transfer mechanisms, this synthesis method has certain advantages over other methods. These advantages include the ease of implementation of the method, the implementation of reactions without solvents, the scale of the yield of the final product, etc.

2.2 Research methods

In this chapter, descriptions of the methods used in the study of materials are presented, the conditions for performing measurements on the studied samples are given, and the features of sample preparation for a particular study are noted. For each of the studied new mineral-like compounds, crystallographic data on the refinement of their crystal structures, as well as calculations of the bond valence sum are presented in Appendices 3.4, 4.2.3-4.2.8, 4.3.3-4.3.5, 4.4.3-4.4.5, 4.5.3-4.5.5, 4.6.3-4.6.5.

2.2.1 Single crystal X-ray diffraction analysis

As one of the main research methods aimed at determining and clarifying the crystal structures of the compounds under study, single-crystal X-ray diffraction analysis was used in this work. To implement the presented research method, it is necessary to prepare a sample in the form of a single

crystal of the studied phase, which is selected under the binocular. The size of the single crystals of the compounds studied in this work is in the range of 10-100 μm . To obtain arrays of experimental data, single-crystal diffractometers of the RC of St. Petersburg State University «X-ray diffraction research methods» were used: «Kappa APEX DUO» (Mo $K\alpha$ radiation at 50 kV and 0.6 mA), «SMART APEX II» (Mo $K\alpha$ radiation at 50 kV and 40 mA) manufactured by Bruker, equipped with reflected X-ray detectors APEX II type CCD (Charge-Coupled Device), as well as XtaLAB Synergy (Mo $K\alpha$ radiation at 50 kV and 1.0 mA) from Rigaku Corporation, equipped with a direct-acting HyPix-6000HE detector. The XtaLAB Synergy single crystal diffractometer is equipped with a system for stabilizing the sample temperature with a gas flow «Hot Air Gas Blowers». Both air and nitrogen, as well as inert gases, can be used as a gas medium. Temperature range from 100 to 1000 $^{\circ}\text{C}$, accuracy of temperature maintenance $\pm 1^{\circ}\text{C}$. The maximum rate of temperature change is 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 400 $^{\circ}\text{C}$, and 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in the range from 400 $^{\circ}\text{C}$ to 1000 $^{\circ}\text{C}$. This makes it possible to study the thermal behavior of phases on a particular crystal using single-crystal X-ray diffraction analysis with increasing temperature. With the help of this high-tech device, the thermal expansion of the new $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ copper vanadyl arsenate was studied on a single crystal with parameters 0.1 \times 0.08 \times 0.03 mm. The temperature range of the study ranged from 300 to 825 K in step of 25 K. The temperature control of the crystal at each experimental point was carried out for 15 minutes in the temperature range of 300-500 K and for 10 minutes in the range of 500-825 K.

For each data array, more than a hemisphere of three-dimensional diffraction data was collected with a frame width of 0.50 $^{\circ}$ by ω and an exposure of 10-80 seconds for each frame, depending on the size of the crystal. Then the experimental data arrays were integrated and adjusted with corrections for absorption using a model with multiple scans using APEX3 and CrysAlisPro programs. The crystal structures of the compounds studied in the work were deciphered by direct methods and refined using the SHELXL program embedded in the WinGX (Sheldrick, 2015) software package.

2.2.2 Analysis of the chemical composition of compounds

To determine the chemical composition of the studied compounds, 2 methods of sample preparation were used, depending on the tasks assigned to the analysis (qualitative and quantitative analyses). For qualitative chemical analysis, the crystals of the studied phases were placed on a double-sided conductive adhesive tape (carbon). Qualitative analysis of the composition of the studied compounds was performed using a Hitachi TM3000 desktop scanning electron microscope (accelerating voltage 5 kV, 15 kV) equipped with an OXFORD energy dispersive microanalysis prefix (RC St. Petersburg State University "Microscopy and Microanalysis"). The microscope is equipped with a four-segment solid-state detector of backscattered electrons. The operation of this microscope in low vacuum mode allows you to examine non-conductive samples without preliminary

spraying (operating modes: normal 1 ~ 15 Pa, low vacuum 30 ~ 50 Pa). Graphical spectra and analytical data were processed and obtained using the Hitachi embedded software.

For quantitative chemical analysis, crystals of the studied phases were mounted in epoxy resin in a certain documented order and polished with oil suspension. Quantitative chemical analysis was performed for samples of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and synthetic analogues of aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ and yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. To obtain the data, a Hitachi S-3400N scanning electron microscope with analytical prefixes EDX, WDX and EBSD was used, equipped with secondary (SE) and backscattered (BSE) electron detectors (RC St. Petersburg State University "Geomodel"). Carbon deposition was carried out on the Leica EM SCD050 installation. Energy dispersion analysis (EDS) was carried out using an Oxford Instruments X-Max 20 spectrometer (20 kV shooting operating parameters at 2.0 nA, 30 seconds per spectrum). For wave analysis (WDS), an Inca Wave 500 System spectrometer with wavelength dispersion was used (operating shooting parameters of 20 kV at 4 nA, 60 seconds for each element). EDS was used for each analysis, whereas WDS was used only in the case of volborthite with the simultaneous presence of Cu, Zn and Ni in one sample. Both focused and unfocused beams were used (beam size from 1 to 10 μm). To obtain chemical analysis data, the following standards were used: Cu ($\text{CuK}\alpha$), V ($\text{VK}\alpha$), NaCl ($\text{ClK}\alpha$), KCl ($\text{KK}\alpha$) for the analysis of synthetic oxyvanadate chlorides of copper, as well as Zn ($\text{ZnK}\alpha$), Ni ($\text{NiK}\alpha$) to determine the quantitative chemical analysis of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit. The spectra were processed automatically using the AzTec Energy (Oxford Instruments) software.

2.2.3 Powder X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction patterns of compounds were obtained at room temperature in the range of 2θ from 8 to 80° with a scanning step width of 0.02° and a scanning speed of 0.5 seconds/ $^\circ$ using Rigaku «MiniFlex II» diffractometers (Cu $\text{K}\alpha$ and Co $\text{K}\alpha$) (RC St. Petersburg State University «X-ray diffraction research methods»). To refine the structural data by the Rietveld method (Rietveld et al., 1969), Bruker diffractometers «D2 Phaser» (Cu $\text{K}\alpha$ and Co $\text{K}\alpha$), Rigaku «Ultima IV» (Co $\text{K}\alpha$) (RC SPbSU «X-ray diffraction research methods») were used. For samples with a low content of material in the form of individual crystals (20-30 single crystals), powder X-ray diffraction was carried out using a Rigaku R-Axis Rapid II (Co $\text{K}\alpha$) diffractometer with a cylindrical image plate detector. The mass of crystals was formed into an epoxy ball with $R \sim 0.5$ mm, and placed on the tip of a glass thread. The experimental data obtained were processed using osc2xrd software (Britvin et al., 2017).

Powder data refinement by the Rietveld method was performed using structural models based on single-crystal data in the JANA2006 (Petříček et al., 2014) and Rietveld-to-Tensor (RTT)

programs (Bubnova et al., 2018). The background was selected using the Chebyshev polynomial function, and the peak shapes were described by the Pseudo-Voigt function. The results of the analysis of the correspondence of structural data with the data of powder X-ray diffraction patterns of the studied samples obtained by powder X-ray diffraction analysis are presented in Appendices 3.5, 4.4.6, 4.5.6, 4.6.7.

2.2.4 High-temperature X-ray diffraction

High temperature X-ray diffraction studies of the compounds were carried out using a Rigaku Ultima IV diffractometer (radiation $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) equipped with a high-temperature prefix "SHT-1500" (RC SPbSU «X-ray diffraction research methods»). To prepare samples, it is necessary that the samples of the studied phases are pre-ground in a mortar, and then deposited from a hexane suspension onto the holder. For the high-temperature prefix "SHT-1500", the material of the holder is a platinum plate, the peaks of which can be identified in different degrees of intensity in the obtained high-temperature X-ray diffraction patterns of the studied compounds (Schroeder et al., 1972). High-temperature X-ray diffraction studies were carried out in the air. For volborthite, in the range of 30 – 400 °C the temperature step was 10 °C, the heating rate was 2 °C/min, and in the range of 400 – 780 °C, the temperature step was 20 °C, and the heating rate between temperature points was 5 °C/min. Reflexes were recorded in the range of angles 2θ 10 – 75°. For synthetic averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ and yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ in the range of 25 – 400 °C, the temperature step was 20 °C, the heating rate was 2 °C/min, and in the range of 400 – 800 °C, the temperature step was 10 °C, and the heating rate between the temperature points was 4 °C/min. The parameters of the unit cells were refined for powder diffraction patterns at each temperature by the Rietveld method (Rietveld et al., 1969) using the Rietveld-to-Tensor (RTT) software (Bubnova et al., 2018). Also, using RTT, the coefficients of the thermal expansion tensor were calculated, the orientations of the tensor axes relative to the crystallographic axes were calculated, and the main sections of the tensor surfaces were constructed.

2.2.5 DTA-TG analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) were performed using a NETZSCH STA 429 CD synchronous thermal analysis device (ISC RAS) when heated in an open alund crucible in the temperature range from 40 to 815 °C and cooled from 815 to 320 °C with heating and cooling rates of 10 °C/min, in the air flow 50 ml/min. To perform a complex thermal analysis, a powder sample of the test sample was pre-prepared in the form of a tablet using a press unit (pressure 1 kg/mm²). The mass of the phase required to perform this analysis and obtain reliable results of converting the entire sample volume at high temperatures is ~ 20-30 mg. The parameters

of the tablet preparations correspond to the following values: diameter ~ 5 mm and height 0.7-0.8 mm. Further, after the final weighing (accuracy ± 10 micrograms), the finished tablet was loaded into the crucible, after which it was installed on the device holder. Gaseous decomposition products were identified on the quadrupole mass spectrometer QMS 403 C NETZSCH.

2.2.6 Infrared and Raman spectroscopy

Infrared (IR) spectra of polycrystalline samples were recorded using the Bruker ALPHA FTIR spectrometer (Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka), Bruker Vertex 70 FTIR infrared Fourier spectrometer (RC SPbSU «X-ray diffraction research methods») in the range of wave numbers $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 or 16 scans. The IR spectrum of a similar sample of pure KBr was used as a reference. To obtain the IR absorption spectrum, samples of the studied phases, weighing 10-20 mg, were pre-mixed with pure dried granular KBr, then pressed into a tablet. According to the same principle, a reference tablet containing only a pure face was made. The obtained vibrational spectra were processed using the built-in Opus software.

The Raman spectra of the studied phases were obtained using a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer (RC SPbSU «Geomodel») equipped with an Ar^+ laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) with an output power of 50 mW and a power of ~6 mW on a sample surface area of $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Raman spectra were recorded at room temperature from randomly oriented crystal aggregates placed on a slide, and then processed using LabSpec (Horiba) and Origin (Originlabcorp) software.

The obtained IR and Raman spectra and the corresponding bands were compared with known literature data, as well as compound cards from the open RRUFF database on Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemical data of minerals (rruff.info).

2.2.7 Measurement of magnetic properties

The magnetic susceptibility, magnetization, and specific heat capacity of the studied objects were measured on a small amount of polycrystalline sample (weighing from 10 to 30 mg) in the temperature range from 1.8 to 400 K using a superconducting quantum magnetometer SQUID (RC SPbSU «Diagnostics of functional materials for medicine, pharmacology and nanoelectronics») manufactured by Quantum Design, as well as MPMS 3 magnetometer from Quantum Design (Laboratory of the Institute of Experimental Physics of the University of Augsburg). For temperature-dependent magnetization measurements both zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) signal recording modes were used. To perform complex analyses, the polycrystalline sample was placed in an elongated capsule (length ~ 15 mm, width ~ 3 mm) in a dry state without the use of additional solutions and suspensions. The capsule was then immersed in the device, secured with a holder. The array of experimental data obtained as a result of the analysis was pre-processed in the Origin software

(Originlabcorp) to compile primary graphs of the dependences of magnetic susceptibility on temperature and magnetization from the field, and then in specialized software experimental models were compared with structural data.

2.3 Calculations of parameters and characteristics

2.3.1 Calculation of Bond Valence Sum

The local bond valence sum s_{ij} was calculated from the bond lengths d_{ij} using the equation:

$$s_{ij} = \exp[(r_0 - d_{ij})/b] \quad (3)$$

where s is the bond valence measured in valence units (ve), d is the bond length chosen for calculation, r_0 and b are selected constants, which are called bond valence parameters.

To calculate the valence balances of the studied compounds, the parameters r_0 and b were selected from the work of Gagné, Hawthorne (2015). In the case of a small population of atomic sites, the s_{ij} values were taken into account by the S.O.F. coefficient.

2.3.2 Distortion parameter of copper coordination polyhedra

The octahedron distortion parameter Δ_{oct} was calculated according to the following formula (Wildner, 1992):

$$\Delta_{\text{oct}} = 1/6 \sum_{k=1}^6 \left[\frac{d_i - d_m}{d_m} \right]^2 \quad (4)$$

where d_i = (Cu-O) bond length, d_m = <Cu-O> average bond length. All Cu-O ≤ 3 Å bonds were taken into account in the parameter calculations.

2.3.3 DFT (Density functional theory) calculations

The exchange magnetic interactions between Cu^{2+} ions in the crystal structures of the compounds under study were obtained using band structure calculations in the framework of density functional theory (DFT) performed in FPLO software (Opahle et al., 2000) with a kind of Perdew-Burke-Ernzerhof approximation of the exchange-correlation potential (Perdew et al., 1996). The mapping procedure from the total energies of collinear spin configurations (Xiang et al., 2011) was used to calculate the parameters J_{ij} of the spin Hamiltonian:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (5)$$

where summation is carried out by lattice bonds $\langle ij \rangle$, and $S = 1/2$ for individual Cu^{2+} ions.

Correlation effects in the Cu 3d shell were processed at the mean field level using the DFT+U procedure with typical Coulomb repulsion values at $U_{\text{Cu}} = 9.5$ eV and $U_{\text{V}} = 5$ eV, Hund's coupling $J_{\text{Cu}} = J_{\text{V}} = 1$ eV and double-counting correction in the atomic limit (Nath et al., 2013; 2015; Badrtdinov et al., 2019; Mukharjee et al., 2020; Nekrasova et al., 2020). In addition, the possible spin

canting was analyzed using non-collinear calculations performed in the VASP software (Kresse, Furthmüller, 1996a, 1996b). The configurations of collinear spins have been relaxed to account for the spin slope.

2.3.4 Quantum Monte-Carlo simulation

The magnetic susceptibility and magnetization for aforementioned spin Hamiltonians were calculated using the loop and dirloop_sse algorithms of the ALPS modeling package (Albuquerque et al., 2007; Todo, Kato, 2001) on finite lattices with periodic boundary conditions and up to $L = 48$ or $L = 12 \times 12$ sites for 1D and 2D magnetic interaction exchange geometries, respectively.

Chapter 3. Crystal chemical features of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit

3.1 Refinement of the crystal structure of volborthite

The crystal structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been studied over the past 50 years in a number of studies, both on natural (Leonardsen, Petersen, 1974; Basso et al., 1988) and synthetic samples (Lafontaine et al. 1990; Ishikawa et al., 2012; 2015; Hiroi et al., 2019). The first information about the symmetry and parameters of the volborthite unit cell was obtained from powder data (Leonardsen, Petersen, 1974).

The volborthite unit cell was described in monoclinic crystal system (space group $C2$, Cm or $C2/m$) with parameters: $a = 10.604(2)$, $b = 5.879(1)$, $c = 7.202(2)$ Å, $\beta = 94.81(2)^\circ$, $V = 447.42$ Å³, $Z = 2$. In 1974, Kashaev and Vasiliev reported on space groups $C2/c$ or Cc (Kashaev, Vasiliev, 1974). Only 14 years later, an Italian group of researchers (Basso et al., 1988) reported the solution of the volborthite crystal structure on a natural sample in the $C2/m$ space group. Later, according to X-ray and neutron diffraction data on polycrystalline synthetic analogues of volborthite, a similar structural model was presented in the $C2/m$ space group (Lafontaine et al. 1990). In a later paper, Kashaev and co-authors (2008) presented another structural model in space group Ia with unit cell parameters: $a = 10.646(2)$, $b = 5.867(1)$, $c = 14.432(2)$ Å, $\beta = 95.19(1)^\circ$, $V = 897.7(5)$ Å³, $Z = 4$. Note that the origin of the sample (mineral or synthetic compound) is not indicated in the last work.

Over the past decade, a number of structural studies of volborthite have been performed on synthetic samples (Ishikawa et al., 2012; Bayat et al., 2018). Synchrotron radiation was used to study low-temperature structural modifications of volborthite in space groups $I2/a$ ($T = 200$ K) and $P2_1/a$ ($T = 50$ K), with unit cell parameters: $a = 10.6237(3)$ Å, $b = 5.8468(1)$ Å, $c = 14.3892(7)$ Å, $\beta = 95.3569(1)^\circ$, $V = 889.88(6)$ Å³, $Z = 4$ and $a = 10.6489(1)$, $b = 5.8415(1)$, $c = 14.4100(1)$, $\beta = 95.586(1)^\circ$, $V = 892.13(6)$ Å³, $Z = 4$, respectively (Ishikawa et al., 2015; Hiroi et al., 2019). The structure of synthetic volborthite, which crystallizes in the $P2_1/a$ space group, contains two types of layers per unit cell, in contrast to the $I2/a$ structure, where researchers singled out one type of layer in the description (Hiroi et al., 2019). A number of works have considered the relationship between structural modifications of volborthite (Yoshida et al., 2012a; Ishikawa et al., 2015; Hiroi et al., 2019). It is assumed that the transition from $C2/m$ to $I2/a$ modifications is associated with an order-disorder transition with the participation of water molecules between the layers. The authors of the work noted that the ordering and packing of water molecules can be different, which may be the reason for crystallization in two space groups: $C2/m$ and $C2/c$. Appendix 3.1 provides a summary of crystallographic data obtained from natural and synthetic samples.

The author of this work refined the crystal structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit (Fergana Valley, Osh region, Kyrgyzstan). A volborthite single crystal of lamellar appearance ($70 \times 70 \times 20 \mu\text{m}$) selected for X-ray diffraction analysis was fixed with epoxy resin on a thin glass fiber and studied on a Bruker «Kappa APEX DUO» X-ray diffractometer with a Mo-I μ S ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) microfocus X-ray tube operating at 50 kV and 0.6 mA. More than a hemisphere of 3D X-ray data was collected with frame widths of 0.50° in ω and 80 s exposure. The collected data were integrated and corrected for absorption using a multi-scan model in the Bruker APEX software package.

The crystal structure was refined in space group $C2/m$, $a = 10.617(3)$, $b = 5.8842(15)$, $c = 7.2042(18) \text{ \AA}$, $\beta = 94.559(5)^\circ$, $V = 448.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.054$ for 473 unique reflections with $|F_o| \geq 4\sigma F$ using the SHELXL program (Sheldrick, 2015). The hydrogen atom H1 in the OH^- group was placed in an idealized site. Hydrogen atoms H2 and H3 in a water molecule were found from electron density difference syntheses. The $\text{O}_w\text{-H2}$ and $\text{O}_w\text{-H3}$ distances at the final stages of the structure refinement were fixed using the DFIX instruction at values $0.9(1) \text{ \AA}$. With the exception of the hydrogens, all atoms have been refined anisotropically. The coordinates of the atoms, the parameters of their displacements and the amounts of bond valence sum are given in Appendix 3.4. The amounts of valence forces are calculated using parameters from the work of Gagné, Hawthorne (2015).

The crystal structure of volborthite contains two symmetrically independent copper sites Cu1 and Cu2 (Fig. 22). These copper atoms are located in the centers of octahedra distorted due to the Jahn-Teller effect (Bersuker, 1987; Halcrow, 2013; Tsirelson, 2014). The coordination polyhedron Cu1 is a [2+4]-distorted octahedron (Burns, Hawthorne, 1996). The Cu1 site is coordinated in the equatorial plane by four O2 oxygen atoms with a bond length of $2.172(6) \text{ \AA}$, and in the apical plane by two OH^- hydroxyl groups with a bond length of $1.938(6) \text{ \AA}$. The Cu2 site is also located in the center of the [2+4]-distorted octahedron. The copper atoms in this site are surrounded by two hydroxyl groups OH^- with a bond length of $1.921(4) \text{ \AA}$, two oxygen atoms O1 with a bond length of $2.040(5) \text{ \AA}$ and two O2 atoms at a distance of $2.394(6) \text{ \AA}$ (Ginga et al., 2021).

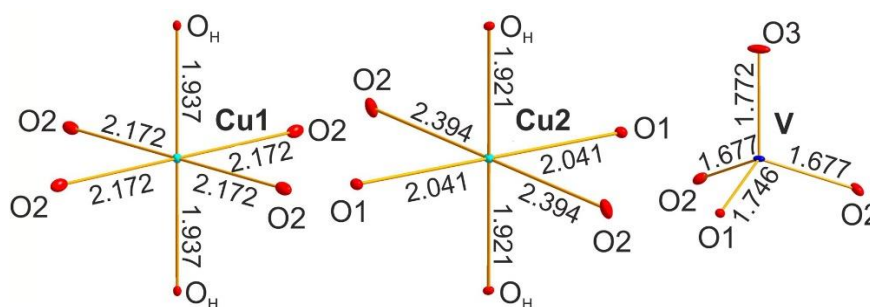


Figure 22. Coordination environment of cations in the crystal structure of volborthite from the Tyuya-Muyun deposit (Ginga et al., 2021).

The V1 site is also present in the structure, which is coordinated by four oxygen atoms to form

tetrahedra $(VO_4)^{3-}$. The lengths and angles of the V-O bonds are in the characteristic range usually observed in vanadate structures (Shannon, Calvo, 1973a). The $(VO_4)^{3-}$ groups share a common corner O3 to form a diorthovanadate complex $(V_2O_7)^{4-}$, elongated along the c axis and connecting layers of Cu-octahedra. The lengths of Cu-O, V-O, O-H bonds, as well as the characteristics of hydrogen bonds in the crystal structure of volborthite, are presented in Table 9. The system of hydrogen bonds is similar to that described earlier in Basso R. et al. (1988).

Table 9. Interatomic distances and characterization of hydrogen bonds (Å) in the crystal structure of volborthite from the Tyuya-Muyun deposit (Ginga et al., 2021).

Cu1-O _H	1.938(6)×2	V1-O2	1.678(6)×2			
Cu1-O2	2.172(6)×4	V1-O1	1.746(7)			
		V1-O3	1.7717(15)			
Cu2-O _H	1.921(4)×2					
Cu2-O1	2.040(5)×2					
Cu2-O2	2.394(6)×2					
Hydrogen bonds (D = donor, A = acceptor)						
$D-H$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$\angle DHA$	$d(D\cdots A)$	A	$\angle HDH$
O _H – H1	0.9800(2)	1.6839(4)	103.076(6)	2.6459(1)	O _w	
O _w – H2	0.8995(2)	2.3037(4)	135.731(11)	3.0139(5)	O2	131.157(17)
O _w – H3	0.8995(2)	2.5881(7)	158.607(14)	3.4413(10)	O3	131.157(17)

Volborthite from the Tyuya-Muyun deposit crystallizes in the $C2/m$ space group (Ginga et al., 2021). The features of the crystal structure are in good agreement with the previously published data in Basso et al. (1988). The structure consists of spinel-like layers with diorthovanadate groups $(V_2O_7)^{4-}$ embedded between them. Water molecules are located in the cavities of the framework (Fig. 23).

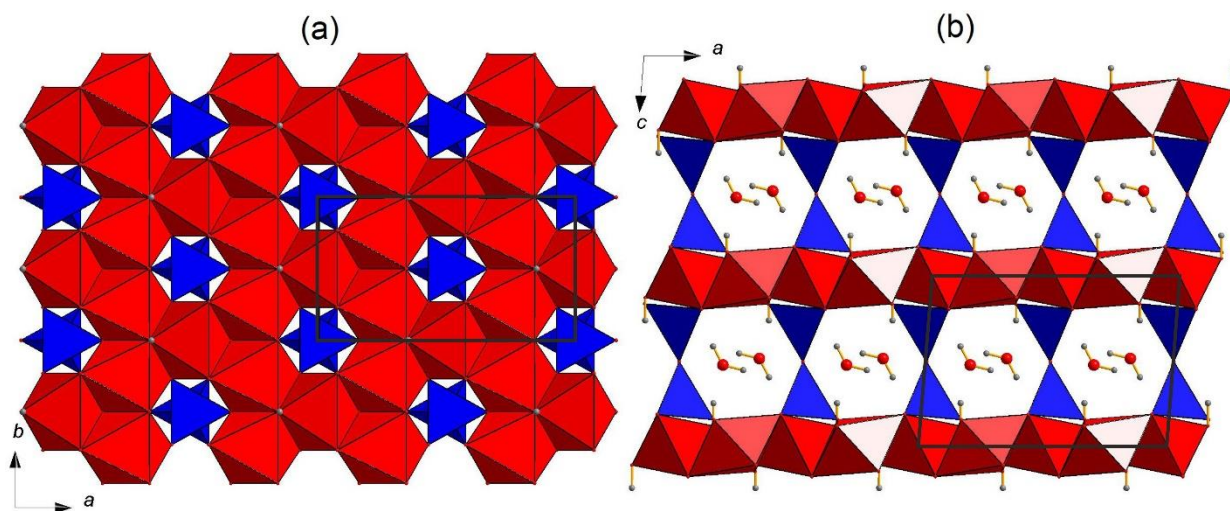


Figure 23. Crystal structure of volborthite from Tyuya-Muyun along the c (a) axis and along the b (b) axis (Ginga et al., 2021) (red – octahedra CuO_6 , blue – tetrahedra $(VO_4)^{3-}$). Water molecules are located in the interlayer space.

3.2 Quantitative chemical analysis of volborthite composition

Three volborthite crystals from the Tyuya-Muyun deposit, with planar aggregate sizes of 75×20 , 56×12 , and 60×13 μm , were embedded in epoxy resin and polished using an oil suspension.

The mineral was studied and analyzed using energy dispersive and wave spectrometry. Determination of the chemical composition was performed for individual grains of volborthite using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope. Both focused and unfocused beams were used (beam size from 1 to 3 μm). The following standards were used for EDS analysis: Cu (Cu), V (V), Zn (Zn), Ni (Ni).

According to the results of scanning electron microscopy, 10 spectra were obtained in total for different parts of volborthite grains. Volborthite crystals are characterized by high contents of Cu, V and O; Ni and Zn were identified as elements with a low content, which was observed in all obtained spectra. According to the results of quantitative chemical analysis (Table 10), the formula of the studied volborthite, calculated from 5 cations per formula unit, can be written as follows: $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{\Sigma 3.0} \text{V}_{1.99} \text{O}_7 (\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ginga et al., 2021).

Table 10. Chemical composition of volborthite from the Tyuya-Muyun deposit (wt.%).

Component	Wt. %	Range
CuO	46.15	43.14-48.15
ZnO	3.23	1.54-3.38
NiO	0.92	0.65-1.05
V ₂ O ₅	38.22	36.01-38.53
H ₂ O _{calc}	11.46	
Total	99.98	

The number of OH⁻ groups was calculated from the charge balance, and the content of H₂O in volborthite was taken to be two molecules per formula, in accordance with the structural data. A distinctive feature of volborthite from the Tyuya-Muyun deposit is the isomorphic occurrence of Zn and Ni in the copper site (Ginga et al., 2021).

3.3 Infrared spectroscopy of volborthite

To obtain an Infrared absorption spectrum, a volborthite sample was preliminarily mixed with dried granular KBr, compressed into a tablet, and analyzed using a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer in the wavenumber range 4000 – 400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans. The IR spectrum of a similar sample of pure KBr was used as a reference.

The obtained IR spectrum of volborthite (Fig. 24) was analyzed in comparison with the literature data from the work of R. Frost et al. (Frost et al., 2011) (Fig. 24b; Middle Ural, Perm region, Russia), and with data from N.V. Chukanov (Chukanov, 2014) (Fig. 24c; Uchkuduk deposit, Kyzylkum, Uzbekistan). Absorption bands in the IR spectrum of volborthite (cm^{-1} ; s - strong band, w - weak band, sh - shoulder) and their corresponding values are given in Appendix 3.6.

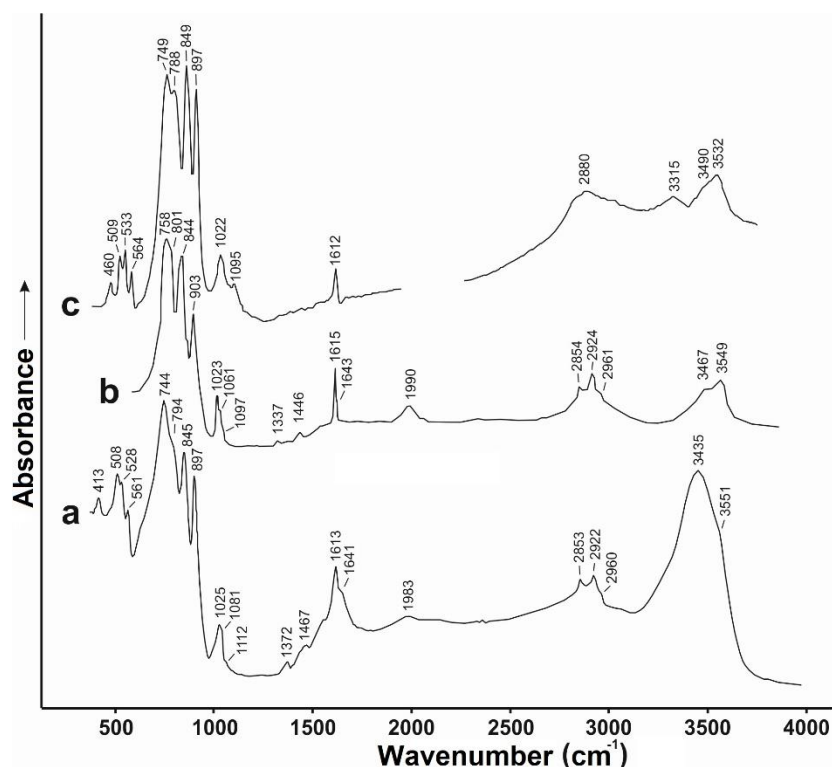


Figure 24. Infrared spectra of volborthite from the Tyuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan (a), volborthite from Middle Ural, Permskaya Oblast, Russia (b) (Frost et al., 2011), and volborthite from Uchkuduk area, Kyzylkum desert, Uzbekistan (c) (Chukanov et al., 2014).

3.4 Thermal expansion of volborthite

The thermal behavior of volborthite has been studied in a number of papers (Kalal et al., 2014; Wang et al., 2018), however, the nature of the thermal expansion of the structure remained unknown. Whereas for such a unique functional material with magnetic properties (Hiroi et al., 2001; Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; 2012b; 2017; Ishikawa et al., 2012; 2015; Janson et al., 2016; Inosov, 2018; Ikeda et al., 2019; Hiroi et al., 2019), it is important to understand the nature of thermal expansion under temperature exposure.

Thermal analysis and HTXRD studies were performed for volborthite from the Tyuya-Muyun deposit. For the temperature range from 30 °C to 780 °C the main values of the thermal expansion tensor and its orientation relative to the crystallographic axes of volborthite are determined. The volborthite sample was previously ground in a mortar and deposited from a hexane suspension onto a Pt plate. The HTXRD study was carried out in the air in the temperature range from 30 °C to 780 °C. In the range of 30 – 400 °C, the temperature step was 10 °C, the heating rate was 2 °C/min. In the range of 400 – 780 °C, a temperature step of 20 °C was selected, and the heating rate between temperature points was 5 °C/min. Reflexes were recorded in the range of angles 2θ 10 – 75°. The unit cell parameters were refined for powder patterns at each temperature by the Rietveld method (Rietveld et al., 1967) using Rietveld-to-Tensor (RTT) software (Bubnova et al., 2018). Also, using RTT, the coefficients of the thermal expansion tensor were calculated, the orientation of the tensor

axes relative to the crystallographic axes was calculated, and the main sections of the tensor surface were constructed.

When studying volborthite by high-temperature powder X-ray analysis in the temperature range from 30 °C to 780 °C the diffraction pattern changes dynamically (Fig. 25). Several temperature stages (I-VI) were identified, corresponding to various kinds of phase transformations. Peaks of Pt (holder material) are invariably traced throughout the temperature range (Schroeder et al., 1972). Volborthite is stable up to 220 °C, then begins the transformation associated with the processes of dehydration and dehydroxylation, followed by the formation of various copper vanadates.

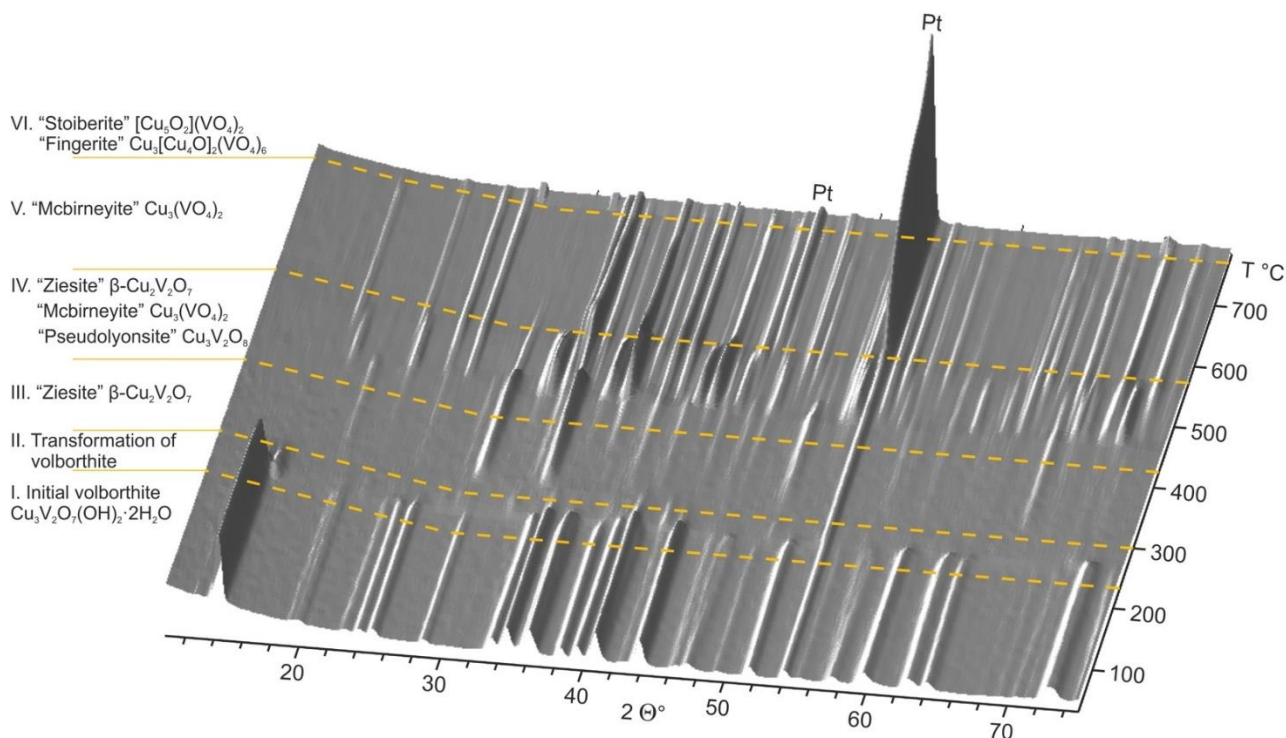


Figure 25. Three-dimensional perspective plot showing all diffractograms over 10-75° 2θ with increasing temperature. The high-temperature behavior of volborthite can be divided into 6 stages: I – initial volborthite; II – transformation of volborthite associated with dehydration and dehydroxylation; III – synthetic analogue of ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973); IV – synthetic analogs ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987) and pseudolyonsite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a; Zelenski et al., 2011); V – synthetic analogue of mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987); VI – synthetic analogs of stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973b) and fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985).

Thus, in the first temperature range (I) of 30 – 220 °C, only volborthite peaks are observed in the diffraction pattern. Further, in the interval (II) 230 – 300 °C, the process of transformation of volborthite is observed, caused by dehydration and dehydroxylation. This interval is characterized by a decrease in the intensity of the volborthite peaks and the further appearance of several peaks of an unidentifiable phase. In the temperature range (III) of 310 – 420 °C the diffraction pattern shows peaks of ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), while there are no peaks of other phases in this temperature range. From a temperature of 440 °C to 560 °C (stage IV), peaks of the

pseudolyonsite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ synthetic phase (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011) and mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a) peaks appear in the diffraction pattern, increasing in intensity, while the ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ peaks degenerate with decreasing intensity. From 570 °C to 760 °C (stage V), the diffraction pattern shows only mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ peaks, their intensity decreases with increasing temperature. Approaching the melting temperature, the diffraction pattern changes: at a temperature of 760 °C, weaker peaks of mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ are observed and intense peaks of stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c) and fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) appear. At the end of the HTXRD experiment at 780 °C (stage VI), only peaks of stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ and fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ are observed in the diffraction pattern (Ginga et al., 2021).

For temperatures of 30 – 220 °C, the unit cell parameters of volborthite were refined. Unit cell parameters a , b , c and volume V change monotonically with increasing temperature (Fig. 26). Thus, the parameter a slightly decreases, the parameter b sharply increases with increasing temperature, the parameter c changes the least weakly, increasing slightly. The unit cell volume of volborthite increases linearly with temperature. The monoclinic angle β gradually decreases with increasing temperature to 180°C, tending to a value of 90°. With further heating to 220 °C, which is close to the decomposition of volborthite, the monoclinic angle β increases (Fig. 27). A temperature of around 180 °C is consistent with the onset of weight loss on the thermogravimetry curve (Fig. 28), where the dehydration process apparently begins. The angular lattice parameters are more sensitive to temperature than the linear parameters (Bubnova, Filatov, 2008). The change in the nature of the temperature dependence of the angular parameter β in the volborthite structure is similar to that described earlier during the dehydration of larderellite $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Anderson et al., 2005). Accordingly, the thermal dependence of the angular parameter β was approximated by two linear dependences for the temperature ranges of 30–180°C and 190–220°C using a singular break point, the temperature of which was determined as 182°C in the RTT program (Bubnova et al., 2018). The unit cell parameters of volborthite were approximated with increasing temperature (T) according to the equations:

$$\begin{aligned}
 a(T) &= 10.6070(8) - 0.0445(5) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 b(T) &= 5.8701(4) + 0.1694(3) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 c(T) &= 7.2194(9) + 0.0087(6) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \beta(T)_{30-180\text{ }^\circ\text{C}} &= 95.01(1) - 2.53(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \beta(T)_{180-220\text{ }^\circ\text{C}} &= 93.65(2) + 4.9(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 V(T) &= 447.8320(1) + 12.858(1) \cdot 10^{-3} \cdot T
 \end{aligned} \tag{6}$$

On Figure 26 shows the temperature dependences of the unit cell parameters of volborthite in the range of 30–220°C.

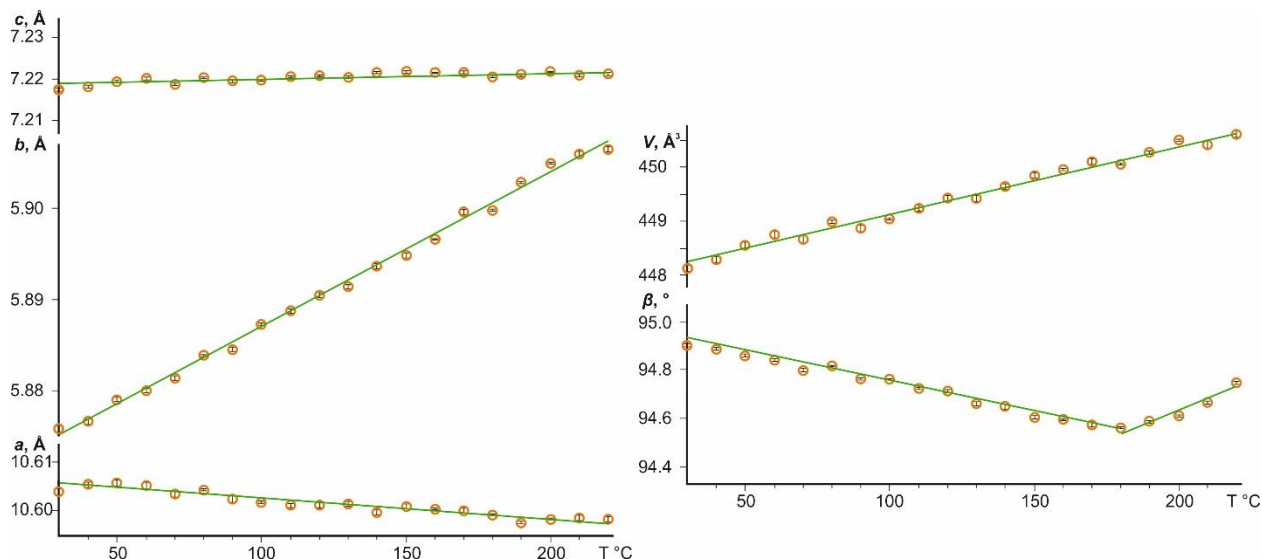


Figure 26. Temperature dependences of the unit-cell parameters of volborthite in the range of 30 – 220 °C (Ginga et al., 2021).

Using the coefficients of the equations for the temperature dependence of the lattice parameters, the principal values of the thermal expansion tensor, the expansion coefficients along the crystallographic axes, and the orientation of the tensor axes relative to the crystallographic axes (Appendix 3.7) are calculated in the temperature range 30–220 °C. The main sections and the figure of thermal expansion coefficients in comparison with the projection of the crystal structure of volborthite are presented in Figure 27.

In the temperature range of 30–180 °C, volborthite expands to the maximum along the b axis; in monoclinic crystals, this direction coincides with the axis of the α_{22} tensor. In the monoclinic plane ac , due to the non-fixed symmetry angle β , the structure expands most sharply anisotropically up to negative thermal expansion. In this temperature range, in the monoclinic plane ac , expansion is observed in the direction of the bisector of the obtuse angle β (axis α_{33}), and maximum compression in the perpendicular direction (axis α_{11}). In this case, the expansion and contraction reach almost equal values: the minimum negative expansion α_{11} is $-22 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, the maximum α_{33} is equal to $22.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. The region of negative expansion is significant (Fig. 27), the compression along the a axis is much less than α_{11} ($\alpha_a = -4.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 1.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), while the monoclinic angle changes sharply β $\alpha_\beta = -27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A sharp anisotropy of thermal expansion is a consequence of a change in angular parameters that are not fixed by symmetry - shifts according to S.K. Filatov (Filatov, 1990; Filatov, 2008). This is clearly seen in Figure 27: a decrease in the obtuse angle β causes expansion in the direction of the short diagonal of the parallelogram ac and contraction along the long diagonal - a negative expansion. The angle β tends to 90° , which is due, according to the concept of S.K. Filatov (Filatov, 2011) an increase in symmetry with increasing temperature; in this case, the structure tends to become orthorhombic. As a result of shifts, apparently, the CuO_6 octahedral layers are displaced, changing the shape of the channels filled with water molecules.

Near the decomposition temperature of volborthite in the range from 180 °C to 220 °C, the nature of the thermal expansion of volborthite changes dramatically - a break point appears on the temperature dependence of the monoclinic angle β . For the range 180 – 220 °C, the minimum and maximum principal values of the thermal expansion tensor (α_{33} and α_{11}) are noted along the bisector of the obtuse monoclinic angle β and the direction perpendicular to it, respectively. In this temperature range, in the monoclinic plane ac , compression is observed along the bisector of the obtuse angle β (axis α_{33}) and expansion in the perpendicular direction (axis α_{11}). The angle β , which decreased to 180 °C, begins to increase ($\alpha_{\beta} = 52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). As a result, a «reverse» shift is observed: as β increases, in the monoclinic plane the structure expands along the long diagonal and contracts along the short one (Appendix 3.7). Due to the release of the first portions of water molecules, the channels collapse - dehydration begins, accompanied by weight loss.

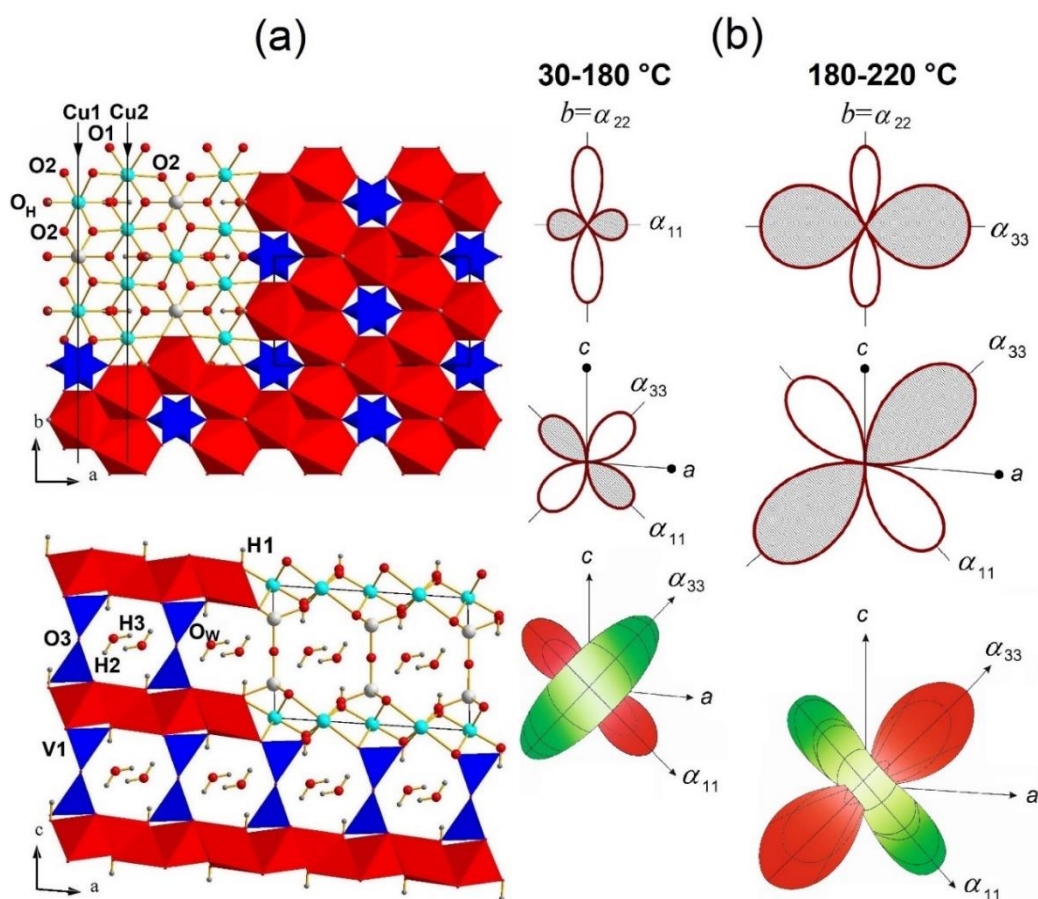


Figure 27. General projections of the crystal structure of volborthite along the c axis and the b axis (a), and the pole figure of thermal expansion coefficients in temperature ranges 30-180 °C and 180-220 °C (b) (Ginga et al., 2021).

3.5 Complex thermal analysis (TG +DSC) of volborthite

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) for volborthite were performed using a DSC/TG NETZSCH STA 429 CD synchronous thermal analysis device, heated in an open alundum crucible in the temperature range from 40 to 815 °C and cooled from 815 to 320 °C with heating and cooling rates of 10 °C/min, in an air flow of 50 ml/min.

Figure 28 shows the results of TG and DSC studies of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In the TG study, the TG curve showed sample weight loss of 4.26% and 6.33%, which correspond to three endothermic peaks on the DSC curve (Ginga et al., 2021). For the first stage (I), which starts at 152 °C to 245 °C, the mass loss corresponds to the loss of one H_2O . The second (II) and third (III) stages at 282.5°C and 303°C, respectively, were combined on the TG curve by one mass loss corresponding to the gradual release of two H_2O water molecules from the structure. Simplified reactions corresponding to endothermic effects with the loss of water molecules are shown in Figure 28.

The DSC curve shows an exothermic effect at a temperature of 460 °C, which is in good agreement with the data of the HTXRD study of volborthite. At this temperature, in addition to the peaks of the ziesite analog $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, peaks of copper vanadates appear on the X-ray diffraction pattern: pseudolyonsite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$. The DSC curve also shows an endothermic effect at 787°C, at which incongruent melting of the vanadate mixture occurs. The sample after cooling has signs of partial melting and contains small amounts of a crystalline component in the form of blossite $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Calvo, Faggiani, 1975). The endothermic effects observed in our study at 245°C and 303°C are in good agreement with the literature data of TG and DSC studies of the synthetic analog of volborthite (Wang et al., 2018). The paper reports endothermic peaks at 259 and 304°C, accompanied by a weight loss of about 12%, and an exothermic effect at 396°C (Wang et al., 2018). Another study, also devoted to the synthetic analogue of volborthite (Kalal et al., 2014), provides information on the endothermic peak at 238.19°C, for which the weight loss was 12.02%.

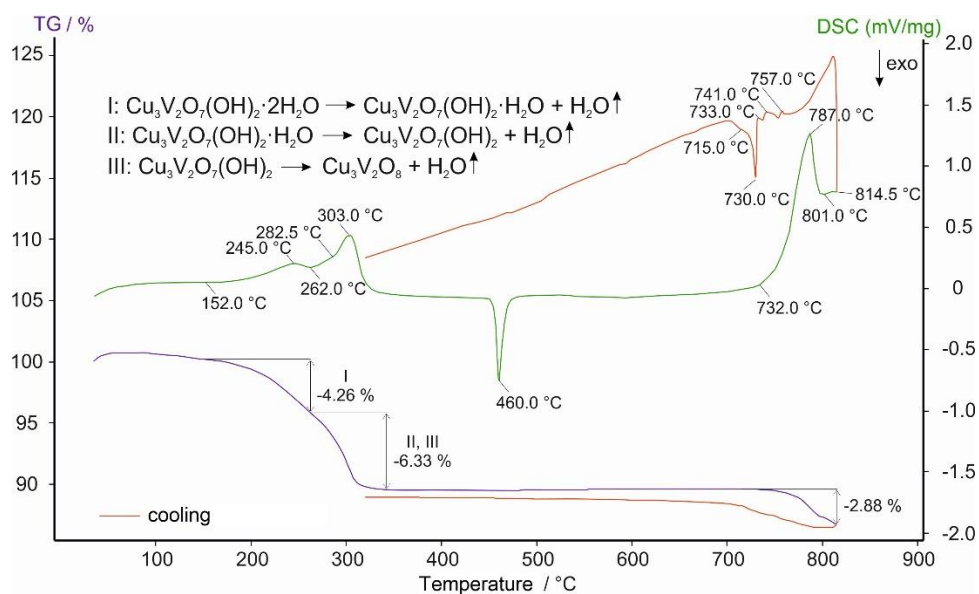


Figure 28. Results of DSC and TG studies of volborthite (green - DSC curve, blue - TG curve, red TG and DSC curves upon reverse cooling) (Ginga et al., 2021).

3.6 Discussion

The space group for volborthite c from the Tyuya-Muyun deposit is the $C2/m$ group, this does not exclude the existence of various polymorphic modifications characteristic of different mineral

formation settings. A distinctive feature of volborthite found in the Tyuya-Muyun mine is the isomorphic occurrence of Zn and Ni in the copper site (Ginga et al., 2021).

Based on the results of a HTXRD study of volborthite and its decomposition products in the temperature range from 30 °C to 780 °C, it was found that volborthite is stable in the temperature range of 30–180 °C and expands sharply anisotropically in this temperature range. For a temperature range of 30–180 °C, in the monoclinic plane ac along the obtuse angle bisector β , expansion is observed (axis α_{33}), and compression is observed in the perpendicular direction located along the acute angle bisector (axis α_{11}). Negative thermal expansion can be due to shear deformations of the layers relative to each other and a decrease in the angle β tending to 90°. Above a temperature of 182 °C, another process is superimposed on the thermal expansion of volborthite - the process of dehydration, and when the first portions of water leave the crystal structure, the nature of the thermal expansion of volborthite changes in such a way that in the monoclinic plane ac along the bisector of an obtuse angle β , compression (α_{33}), is observed, and in the perpendicular direction, along the bisector of an acute angle, an expansion (α_{11}) is observed. These deformations can be caused by a change in the interlayer space through the reverse shift of layers associated with the release of water of crystallization from the structure, and as a result, the «collapse» of the octahedral and tetrahedral framework (Ginga et al., 2021). The loss of the initial portions of water is accompanied by a decrease in the expansion of the unit cell volume volborthite. This behavior of low-symmetry monoclinic cells with increasing temperature is quite common. A description of examples of such thermal expansion can be found in the review papers by R.S. Bubnova and S.K. Filatov (Filatov, 1990; Bubnova, Filatov, 2008; Bubnova, Filatov, 2013).

It is interesting that, according to the results of high-temperature X-ray diffraction studies and differential scanning calorimetry, after dehydration, the volborthite sample gradually transforms into a number of phases of known copper vanadate minerals: stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), pseudolyonsite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011), mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), blossomite $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Calvo, Faggiani, 1975).

According to our field observations on fumaroles of GTFE scoria cones (Kamchatka Peninsula), volborthite is a fairly common mineral in hypogene and low-temperature zones of fumaroles. It can be assumed that the formation of volborthite occurs through the hydration of the copper vanadates listed above, which are common exhalative minerals in high-temperature scoria cone fumaroles (Vergasova, Filatov, 1993; Pekov et al., 2020).

Chapter 4. Crystal chemistry and properties of new copper oxyvanadate chlorides and vanadyl arsenate of copper

4.1 Results of the exploratory synthesis of new compounds in a system CuO-V₂O₅-CuCl₂

One of the key objectives of this work was to obtain synthetic analogues of exhalative minerals and new compounds in the CuO-V₂O₅-CuCl₂ and CuO-VO₂-As₂O₅. Chemical vapor transport reactions in a closed system at high temperatures was chosen as the main mechanism for creating synthetic compounds. The reason for choosing high-temperature synthesis by vapor transport reactions was the desire to create thermodynamic conditions as close as possible to fumarole mineralogy (Vergasova, Filatov, 1993; 2012).

The formula of the exhalative mineral averievite Cu₅O₂(VO₄)₂·*n*(Cu,Cs,Rb,K)Cl_{*x*} (Vergasova et al., 1998; Krivovichev et al., 2015) was initially used as the basis for calculating the ratios of reagents represented by CuO copper oxide, V₂O₅ pentavalent vanadium oxide and CuCl₂ copper chloride, then a series of syntheses were delivered on the stoichiometry yaroshevskite Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ (Pekov et al., 2012a; 2013d), coparsite Cu₄O₂((As,V)O₄)Cl (Starova et al., 1998; Vergasova et al., 1999), aleutite Cu₅O₂(AsO₄)(VO₄)·(Cu,K,Pb,Rb,Cs)Cl (Siidra et al., 2018b; 2019b) and dokuchaevite Cu₈O₂(VO₄)₃Cl₃ (Siidra et al., 2018c; 2019c).

As a result of the practical part of this work, a total of 130 syntheses were performed in quartz tubes for the CuO-V₂O₅-CuCl₂ system. The main achievement of the work done in this system is the production of synthetic analogues of averievite without additional alkali metal cations Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) (Korniyakov et al., 2021), yaroshevskite Cu₉O₂(VO₄)₄Cl₂ (Siidra et al., 2020), synthetic analog of aleutite Cu₅O₂(VO₄)₂·(KCl)_{0.5}, a synthetic vanadium analog of coparsite α-Cu₄O₂(VO₄)Cl, a new monoclinic polymorphic modification of coparsite β-Cu₄O₂(VO₄)Cl. The crystallographic parameters of the new compounds are presented in Table 11. Detailed descriptions of the syntheses and photographs of crystals are given in Appendices 4.2.1-4.6.1 and 4.2.2-4.6.2.

Along the way, exploratory synthesis produced (with a high degree of repeatability) 17 known synthetic phases, in most cases being the various known copper vanadates and vanadium oxides (Fig. 20): stoiberite Cu₅O₂(VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973c), mcbirneyite Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987a), pseudolyonsite Cu₃V₂O₈ (Shannon, Calvo, 1973b; Zelenski et al., 2011), fingerite Cu₁₁O₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985), blossomite α-Cu₂V₂O₇ (Calvo, Faggiani, 1975), ziesite β-Cu₂V₂O₇ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), melanothallite Cu₂Cl₂O (Scacchi, 1870), tenorite CuO (Semola, 1842), shcherbinaite V₂O₅ (Borisenko et al., 1970), V₃O₇ (Waltersson K. et al., 1974), V₆O₁₃ (Wilhelmi et al., 1971), Cu_{6.78}V₆O_{18.78} (Rea, Kostiner, 1973), Cu_{*x*}V₁₂O₂₉ (Kato et al., 1989), Cu_{*x*}V₂O₅ (Galy et al., 1970), Cu_{2.33-*x*}V₄O₁₁ (Rozier et al., 2003), belloite Cu(OH)Cl (Iitaka et al., 1961), tolbachite CuCl₂ (Vergasova, Filatov, 1983).

Table 11. Unit cell parameters of new compounds obtained in the CuO-V₂O₅-CuCl₂ system in the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport and solid-phase reactions.

Phase	1	2	3	4	5
Formula	α - Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	β - Cu ₄ O ₂ (VO ₄)Cl	Cu ₅ O ₂ (VO ₄) ₂ ·(KCl) 0.5	Cu ₅ O ₂ (VO ₄) ₂ ·(Cu Cl)	Cu ₉ O ₂ (VO ₄) ₄ C l ₂
Space group	<i>Pbcm</i>	<i>P2/n</i>	<i>C2/m</i>	<i>P-3m1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å / α , °	5.458(6)	6.274(2)	18.180(3)	6.406(4)	6.472(4) 105.177(1)
<i>b</i> , Å / β , °	11.183(1)	5.504(2) 90.389(3)	6.1424(10) 91.246(3)	6.406(4)	8.343(6) 96.215(1)
<i>c</i> , Å / γ , °	10.375(1)	9.181(3)	8.2421(14)	8.403(5)	9.206(7) 107.642(1)
<i>V</i> , Å ³	633.32(1)	317.07(1)	920.2(3)	298.6(4)	447.6(5)
<i>R</i> ₁	0.025	0.014	0.024	0.036	0.028

In the process of systematic passage of the points of the CuO-V₂O₅-CuCl₂ triple diagram, it was revealed that the resulting synthetic analogs of exhalative minerals of the copper oxyvanadate chloride group are mainly located in the region of the triangle where copper oxide CuO is the predominant component.

Further, the crystallochemical features of the obtained new compounds **1-5** will be considered in detail, comparison data of these compounds will be presented, and the results of studies of their chemical composition and properties will be analyzed.

4.2 Synthetic analog of coparsite α -Cu₄O₂(VO₄)Cl and monoclinic polymorphic modification β -Cu₄O₂(VO₄)Cl

In the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions at maximum temperatures of 600 °C and 650 °C (synthesis groups A and B, respectively) in quartz ampoules in the crystallization zone, α -Cu₄O₂(VO₄)Cl crystals (synthesis groups A and B) were obtained, which is pure vanadium synthetic analogue of the mineral coparsite Cu₄O₂(As_{0.54}V_{0.46}O₄)Cl (Starova et al., 1998; Vergasova et al., 1999), as well as crystals of β -Cu₄O₂(VO₄)Cl, a monoclinic (*P2/n*) polymorph of coparsite (group of syntheses A). A detailed description of the experimental syntheses for obtaining α -Cu₄O₂(VO₄)Cl and β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (*P2/n*) is presented in Appendix 4.2.1. In the following paragraphs, the crystal chemical features of these new compounds will be considered in detail.

4.2.1 Crystal structure of synthetic coparsite α -Cu₄O₂(VO₄)Cl

A single crystal of synthetic vanadium analogue of coparsite $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (compound **1**) was studied on a Bruker «Kappa APEX DUO» diffractometer. Over a hemisphere of diffraction data was collected using MoK α radiation and with frame widths of 0.50° in ω and 50 s exposure. The crystal structure of the synthetic phase sample under study was refined using the SHELXL program in the space group *Pbcm*. Crystallographic data, refinement parameters, coordinates and anisotropic parameters of atomic displacements are given in Appendices 4.2.3-4.2.5.

The crystal structure of compound **1** contains three symmetrically nonequivalent sites Cu1, Cu2, Cu3 (Fig. 29). The coordination environment of copper sites in the crystal structure of synthetic coparsite is characterized by a wide variety. Thus, the site Cu1 is located in the center of a quadrangular section with vertices O1 and O2. The coordination environment of the Cu2 site is created by two O1 oxygen sites, two O2 sites, and two Cl sites with different Cu–Cl bond lengths, 2.596(2) Å and 2.864(2) Å, respectively. The Cu3 site is located in the center of the tetragonal pyramid; the coordination environment is formed by two O1 sites, two O3 sites, and a Cl site. In the crystal structure of the pure vanadium synthetic analog of coparsite, the V site is also present, which is surrounded by two O2 atoms and two O3 atoms to form the tetrahedral complex $(\text{VO}_4)^{3-}$ (Fig. 29).

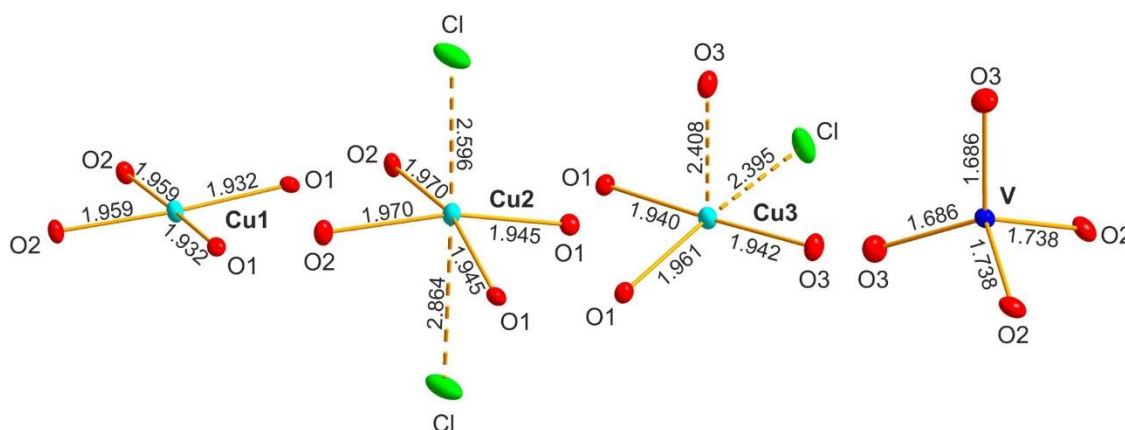


Figure 29. Coordination environment of Cu^{2+} and V^{5+} cations in the crystal structure of the structural vanadium analog coparsite $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

The crystal structure of the vanadium analog of coparsite $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ contains oxocentered tetrahedra $[\text{OCu}_4]^{6+}$, the formation of which involves sites Cu1, Cu2, Cu3, which coordinate the oxygen center O1. The oxocentered tetrahedra $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ share common edges Cu3–Co3 to form dimers $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$. The dimers $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ are interconnected along common edges Cu1–Cu2 to form long one-dimensional chains $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, elongated along the *c* axis (Fig. 30).

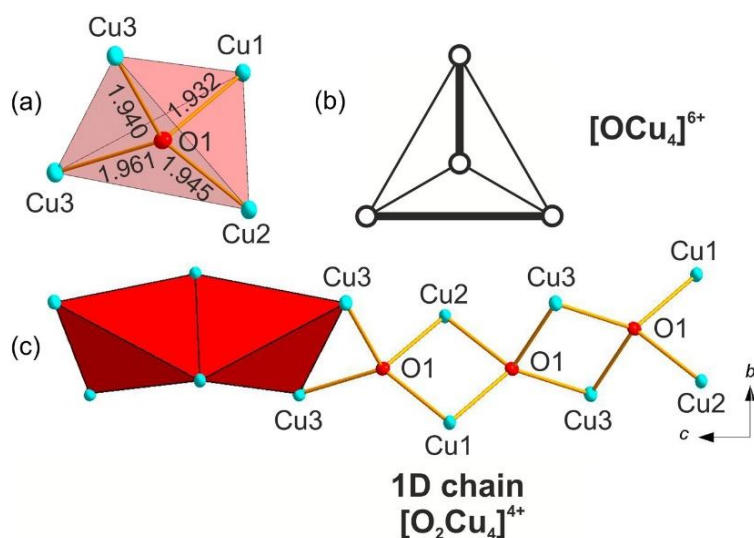


Figure 30. Oxocentered $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron with the indicated O-Cu distances in Å in the crystal structure of the synthetic vanadium analogue of coparsite $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (a). Schematic diagram of the connectivity of $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra through common edges (b). A one-dimensional (1D) $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ chain formed by oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra joined along common edges (c).

Between isolated 1D chains are tetrahedral vanadate complexes $(\text{VO}_4)^{3-}$, as well as chlorine atoms (Fig. 31). The cation-anion interatomic distances in the crystal structure of the pure vanadium synthetic coparsite structural analog are shown in Table 12.

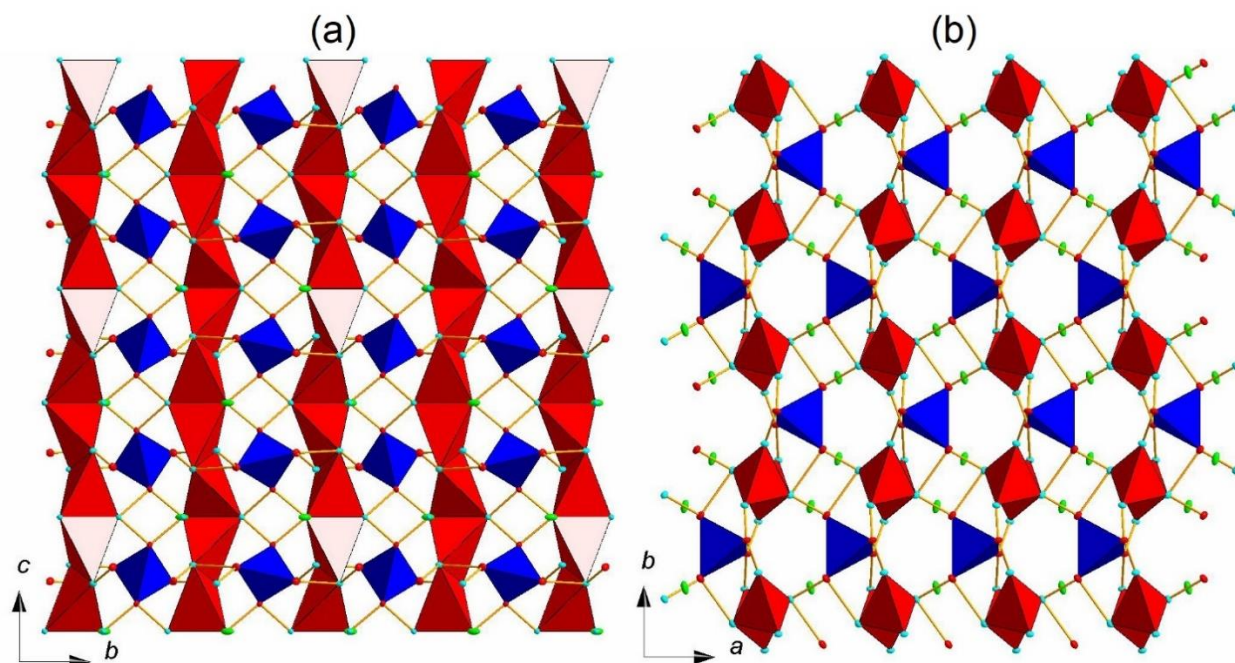


Figure 31. Crystal structure of synthetic compound **1** along the a axis (a) and along the c axis (b) (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra are vanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$).

Table 12. Interatomic distances in the crystal structure of compound **1** (Å).

Cu1-O5	1.932(3)×2	Cu3-O1	1.940(3)
Cu1-O2	1.959(3)×2	Cu3-O3	1.942(3)
		Cu3-O1	1.960(3)
Cu2-O1	1.945(3)×2	Cu3-O3	2.409(3)
Cu2-O2	1.970(3)×2	Cu3-Cl	2.395(9)
Cu2-Cl	2.596(2)		
Cu2-Cl	2.864(2)	V-O3	1.686(3)×2

V-O2	1.737(3)×2
O1-Cu1	1.932(1)
O1-Cu3	1.940(1)
O1-Cu2	1.945(2)
O1-Cu3	1.961(1)

4.2.2 Crystal structure of β -Cu₄O₂(VO₄)Cl

A single crystal of a new vanadium monoclinic polymorph of coparsite β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (compound **2**) was studied on a Bruker «Kappa APEX DUO» diffractometer. Over a hemisphere of diffraction data was collected using MoK α radiation with frame widths of 0.50° in ω and 40 s exposures. The crystal structure of the studied sample of synthetic phase **2** was refined using the SHELXL program in the space group $P2/n$. Crystallographic data, refinement parameters, coordinates and anisotropic parameters of atomic displacements are given in Appendices 4.2.6-4.2.8.

The crystal structure of compound **2** contains three symmetrically unique sites Cu1, Cu2, Cu3 (Fig. 32). The coordination environment of the copper sites in the crystal structure of phase **2** is characterized by a wide variety. Thus, the Cu1 site is located in the center of a quadrangular section with vertices O1 and O2. The coordination environment of the Cu2 site is created by two O1 oxygen sites, two O2 sites, and two Cl sites with different Cu–Cl bond lengths, 2.629(7) and 2.875(1), respectively. The Cu3 site is located at the center of a distorted tetragonal pyramid, so that the coordination environment is formed by two O1 sites, two O3 sites, and a Cl site. The crystal structure of compound **2** also contains the V site, which is surrounded by two O2 and two O3 atoms to form the tetrahedral complex (VO₄)³⁻. The bond lengths and angles of this complex are within the range expected for vanadate structures (Shannon, Calvo, 1973a).

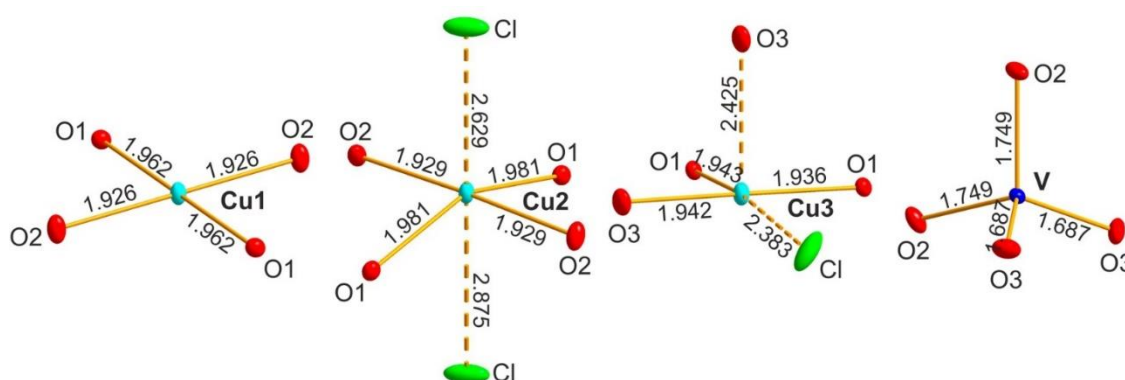


Figure 32. Coordination environment of Cu²⁺, V⁵⁺ cations in the crystal structure of compound **2**.

The crystal structure of the new synthetic polymorph of coparsite β -Cu₄O₂(VO₄)Cl ($P2/n$) contains [O₂Cu₄]⁴⁺ dimers from oxocentered [OCu₄]⁶⁺ tetrahedra, which were already observed above in the crystal structure of the vanadium analogue of coparsite (compound **1**). The [O₂Cu₄]⁴⁺ dimers are formed by combining the oxocentered [OCu₄]⁶⁺ polyhedra through common Cu3-Cu3 edges, but the dimers are connected to each other sharing common Cu1 and Cu2 copper corners. Thus, the

oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in the crystal structure of phase **2** are grouped into ring six-membered complexes in a similar way as in the mineral dolerophanite (Effenberger, 1985) (Fig. 33). In this way, two-dimensional $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$, which lie in the ac plane. Table 13 shows the interatomic distances in the crystal structure of phase **2**.

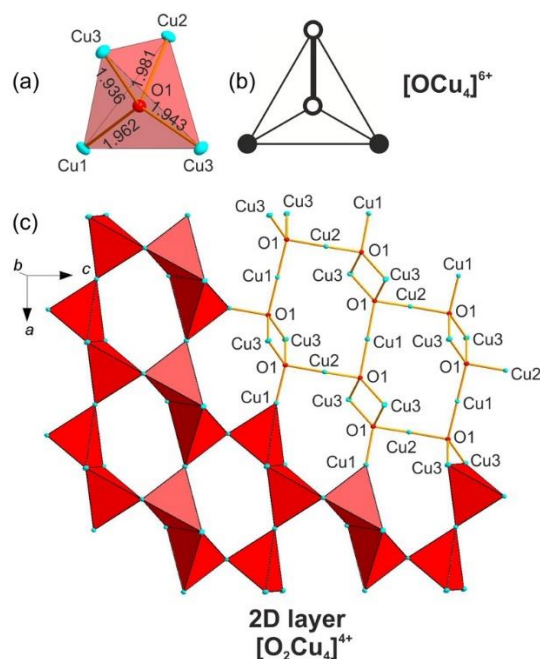


Figure 33. Oxocentered $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron with the indicated O-Cu distances in Å in the crystal structure of phase **2** (a). Schematic diagram of the connectivity of $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra through a common edge and vertices (b). Two-dimensional (2D) $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ layer formed by oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra united with sharing edges and corners (c).

Table 13. Interatomic distances in the crystal structure of compound **2** (Å).

Cu1-O2	1.926(1)×2	Cu3-O1	1.935(1)
Cu1-O1	1.962(1)×2	Cu3-O1	1.942(1)
		Cu3-O3	1.941(1)
Cu2-O2	1.928(1)×2	Cu3-O3	2.425(1)
Cu2-O1	1.981(1)×2	Cu3-Cl	2.383(3)
Cu2-Cl	2.629(7)		
Cu2-Cl	2.875(1)	V-O3	1.686(1)×2
		V-O2	1.749(1)×2
		O1-Cu3	1.936(2)
		O1-Cu3	1.943(1)
		O1-Cu1	1.962(1)
		O1-Cu2	1.981(1)

The 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ layers formed by $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ dimers from oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, together with isolated $(\text{VO}_4)^{3-}$ vanadate groups and chlorine atoms, represent a three-dimensional framework of the new coparsite polymorph (Fig. 34).

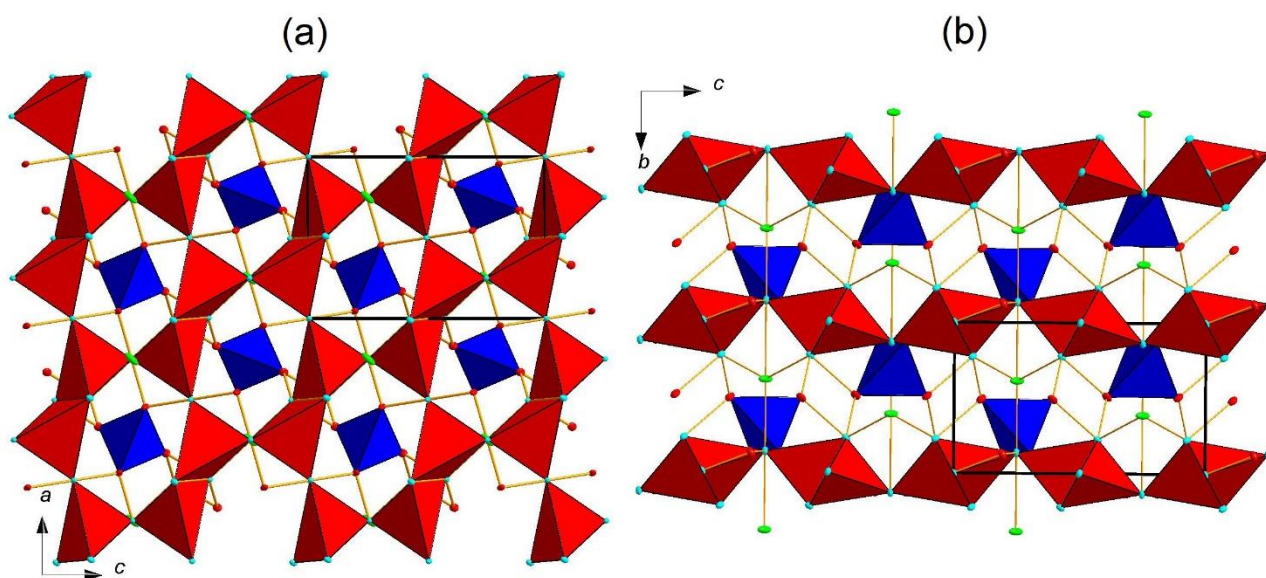


Figure 34. Crystal structure of compound **2** ($P2/n$) along the b axis (a) and along the a axis (b) (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra are vanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$).

4.2.3 Qualitative chemical analysis of coparsite $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$

To determine the qualitative chemical analysis of compounds **1** and **2**, the crystals of the studied phases were fixed on double-sided carbon tape. Qualitative analysis of the composition of the studied compounds was performed at the RC SPbSU «Microscopy and Microanalysis» using a Hitachi TM3000 desktop scanning electron microscope equipped with an OXFORD energy-dispersive microanalysis attachment. Graphical spectra and analytical data were processed and acquired using Hitachi embedded software. Qualitative chemical analysis of **1** and **2** did not reveal other elements with an atomic number greater than 11 (Na), except for Cl, V, Cu. The results of spectral analyzes for **1** and **2** are presented in Appendix 4.2.9.

4.2.4 Raman spectroscopy of $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$

Raman spectra of **1** and **2** (Fig. 35) were obtained at the RC SPbSU «Geomodel» on a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer. Comparison of the obtained Raman spectra, and the distribution of the bands was performed in accordance with the data of the known Raman spectra of vanadates (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Appendix 4.2.10 contains the distribution of bands for **1** and **2**, as well as a comparison with fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) and the synthetic analogue of stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c). The Raman spectra and bands for fingerite were taken from the RRUFF Raman Spectroscopy Database (RRUFF ID: R070614). For stoiberite, the band values presented in the work of Chukanov and Viggasina (2020) were used.

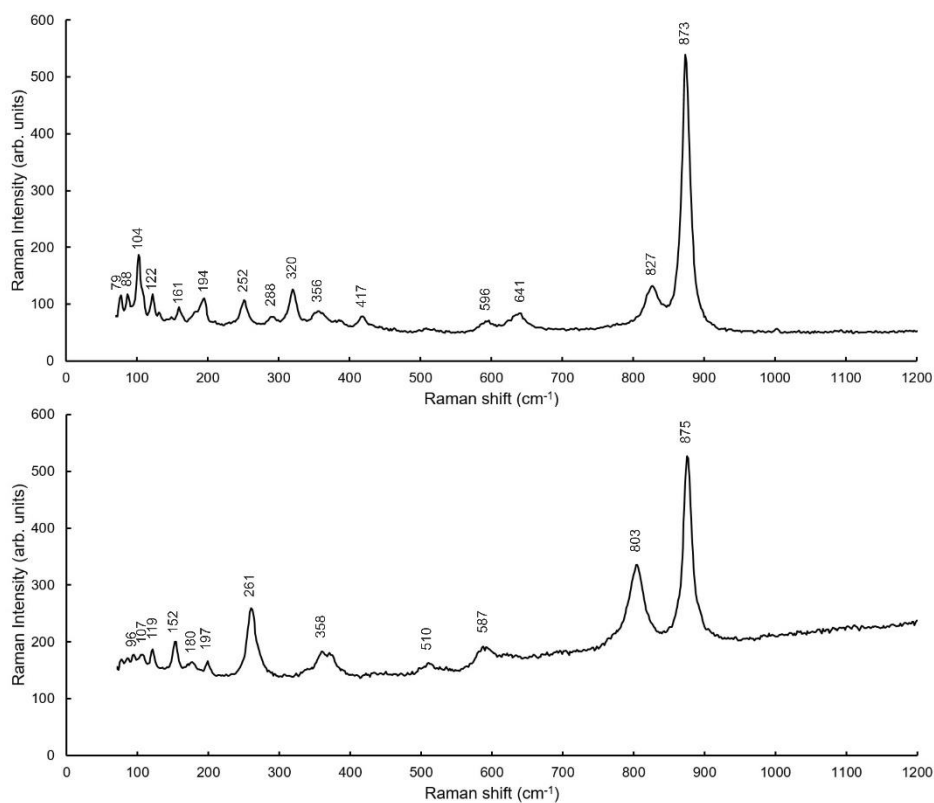


Figure 35. Raman spectra obtained for compounds **1** (a) and **2** (b).

4.3 Synthetic analog of aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

In the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions at a maximum temperature of 600 °C (synthesis group A) in quartz ampoules in the crystallization zone, crystals of a new synthetic phase $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ were obtained, which is an analog of the mineral aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)(\text{VO}_4) \cdot (\text{Cu, K, Pb, Rb, Cs})\text{Cl}$ (Siidra et al., 2018b; 2019b). A detailed description of the experimental syntheses to obtain $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ presented in Appendix 4.3.1. In the following paragraphs, the crystal chemical features of this new compound will be considered in detail.

4.3.1 Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

A single crystal of a new synthetic analogue of aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ (compound **3**) was studied on a Rigaku XtaLAB Synergy diffractometer. Over a hemisphere of diffraction data was collected using $\text{MoK}\alpha$ radiation with frame widths of 0.50° in ω and a 20 second exposure. The crystal structure of the studied sample of synthetic phase **3** was refined using the SHELXL program in the space group $C2/m$. Crystallographic data, refinement parameters, coordinates and anisotropic parameters of atomic displacements are given in Appendices 4.3.3-4.3.5.

The crystal structure of **3** contains symmetrically independent copper sites Cu1, Cu2, Cu3, and a disordered site Cu4 (Cu4A and Cu4B) (Fig. 36). The coordination environment of the copper sites in **3** is marked by a wide variety. The Cu1 site is located at the center of the octahedron, whose vertices are the O1, O2, O3, O5, O6 oxygen sites and the disordered Cl site. The Cl1A chlorine site is characterized by an occupancy (S.O.F.) of 0.19, while the Cl1B site is marked by S.O.F. = 0.49. The coordination environment of the Cu2 site is created by the oxygen sites O1, O4, two O5, and the O7 site, thus Cu2 is located in the center of the trigonal bipyramid. Whereas the Cu3 site is coordinated by the O1 oxygen atom, two O3, one O4 and O6. In addition, in contrast to the crystal structure of the mineral, in the crystal structure of **3**, disorder is observed in the Cu4 site, thus, Cu4A differs from S.O.F. = 0.49 and Cu4B with S.O.F. = 0.25. This disordered Cu4A site is coordinated by two O2 atoms, two O3, and an O8 oxygen site to form a tetragonal pyramid. Interatomic distances in the crystal structure of phase **3** are presented in Table 14.

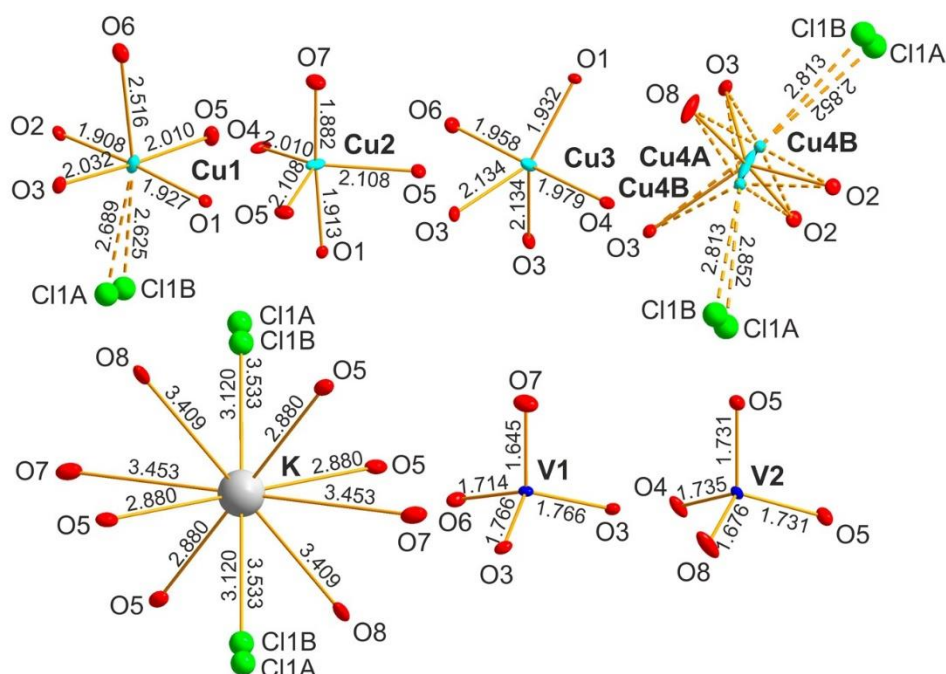


Figure 36. Coordination environment of Cu^{2+} , V^{5+} and K^+ cations in the crystal structure of compound **3**.

The *M* site (Siidra et al., 2019b) in the crystal structure of **3** is occupied by K^+ , whose coordination environment consists of oxygen and chlorine sites with bond lengths ranging from 2.880–3.533 Å. The crystal structure also contains vanadium sites V1 and V2 located in the centers of tetrahedral vanadate groups $(\text{VO}_4)^{3-}$. So, V1 is coordinated by two sites O3, site O6 and O7. The V2 site is surrounded by site O4, two sites O5 and one O8. The bond lengths and angles of these complexes are within the range expected for vanadate structures (Shannon, Calvo, 1973a).

Table 14. Interatomic distances in the crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ (Å).

Cu1-O2	1.908(2)	Cu4A-O8	1.892(5)
Cu1-O1	1.927(2)	Cu4A-O2	1.919(5)
Cu1-O5	2.010(3)	Cu4A-O2	1.955(5)
Cu1-O3	2.032(3)	Cu4A-O3	2.276(3)×2
Cu1-O6	2.517(3)		
Cu1-Cl1B	2.625(4)	Cu4B-O2	1.926(9)
Cu1-Cl1A	2.688(9)	Cu4B-O8	1.954(5)
		Cu4B-O2	1.957(5)
Cu2-O7	1.882(4)	Cu4B-O3	2.073(8)
Cu2-O1	1.913(4)	Cu4B-O3	2.621(7)
Cu2-O4	2.010(4)		
Cu2-O5	2.108(3)×2	V1-O7	1.645(4)
		V1-O6	1.713(4)
Cu3-O1	1.932(4)	V1-O3	1.766(3)×2
Cu3-O6	1.958(4)		
Cu3-O4	1.979(4)	V2-O8	1.675(4)
Cu3-O3	2.134(3)×2	V2-O5	1.731(3)×2
		V2-O4	1.736(4)
		O1-Cu2	1.913(4)
		O1-Cu1	1.927(2)×2
		O1-Cu3	1.932(4)
		O2-Cu1	1.908(2)×2
		O2-Cu4A	1.919(5)
		O2-Cu4A	1.955(5)
		O2-Cu4B	1.926(9)×2
		O2-Cu4B	1.957(5)×2

The crystal structure of **3** contains complexes of $[\text{OCu}_4]^{6+}$ oxocentered tetrahedra. There are two types of tetrahedra $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ and $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$. The $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra have two copper sites Cu1, one Cu2, and one Cu3 at their corners. Oxocentered $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra are formed by two Cu1 sites and two disordered Cu4 sites (Cu4A and Cu4B). Two $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra are combined through a common Cu4-Cu4 edge to form the $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ dimers, which were previously described for **1** and **2**. However, the dimers in compound **3** are linked to each other using the $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron with corner-sharing. Thus, for the $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron, only the corner type of linkage is observed, while for $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$, linkages are made through the edge and opposite corners (Fig. 37b). The oxocentered $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ and $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra combined in this way form amphibole-like (Hawthorne, Oberti, 2007) $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ ribbons located in the *ab* plane.

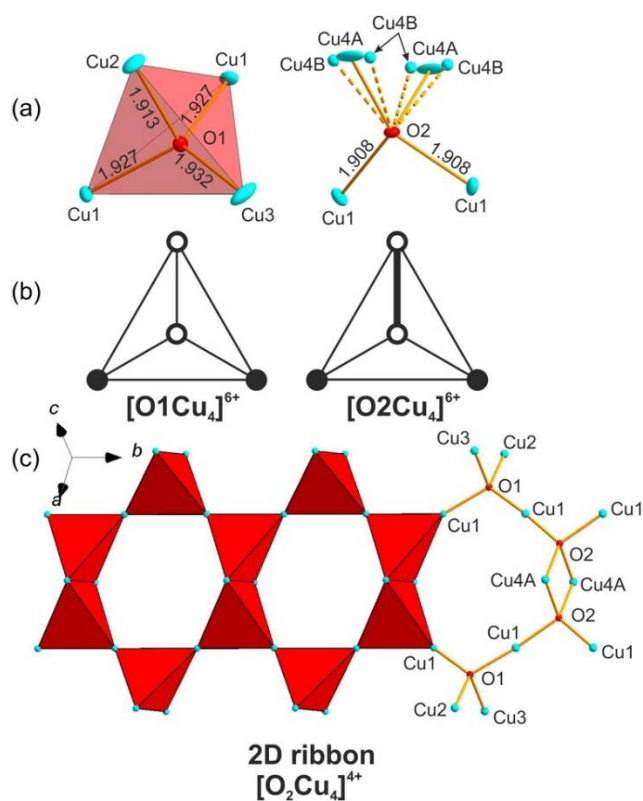


Figure 37. Oxocentered $[O1Cu_4]^{6+}$ and $[O2Cu_4]^{6+}$ tetrahedra with the indicated O-Cu distances in Å in the crystal structure of **3** (a). Schematic diagrams of connectivity of the $[O1Cu_4]^{6+}$ tetrahedron through common corners and of the $[O2Cu_4]^{6+}$ tetrahedron through a common edge and opposite corners (b). Two-dimensional (2D) $[O_2Cu_5]^{6+}$ ribbon formed by oxocentered $[O1Cu_4]^{6+}$ and $[O2Cu_4]^{6+}$ tetrahedra (c).

Between $[O_2Cu_5]^{6+}$ ribbons formed by $[O_2Cu_4]^{4+}$ dimers from oxocentered $[OCu_4]^{6+}$ tetrahedra, there are isolated vanadate groups $(VO_4)^{3-}$ and chlorine atoms, thereby forming a three-dimensional porous framework, in the channels of which potassium atoms are located (Fig. 38).

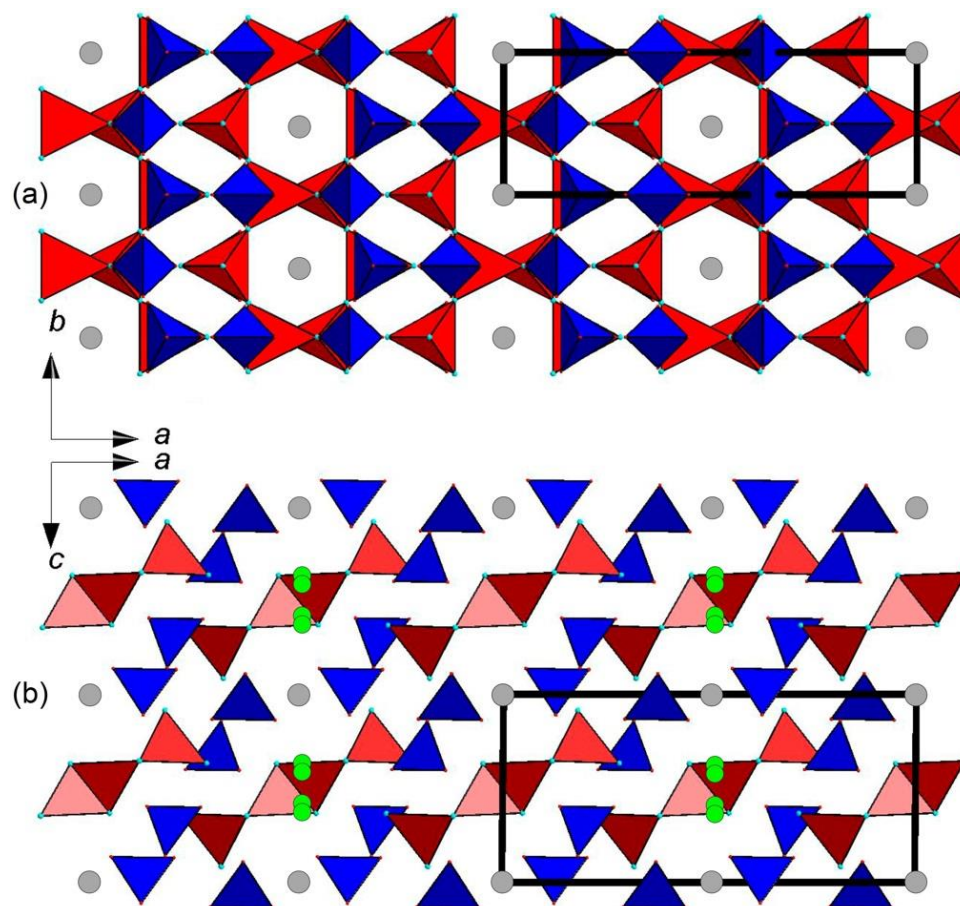


Figure 38. Crystal structure of **3** along the c (a) axis (a) and along the b axis (b) (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra are vanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$, gray balls are K atoms, green ones are Cl atoms).

4.3.2 Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS) of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$

In addition to the qualitative chemical analysis of **3**, carried out at the RC SPbSU «Microscopy and Microanalysis» using a desktop scanning electron microscope Hitachi TM3000 and the results of which are given in Appendix 4.3.6, a quantitative energy dispersive spectral analysis was also performed for the phase under study. For example, five crystals of the synthetic analogue of aleutite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ were analyzed using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope at the RC SPbSU «Geomodel». The following standards were used for EDS analysis: Cu (Cu), V (V), NaCl (Cl), KCl (K).

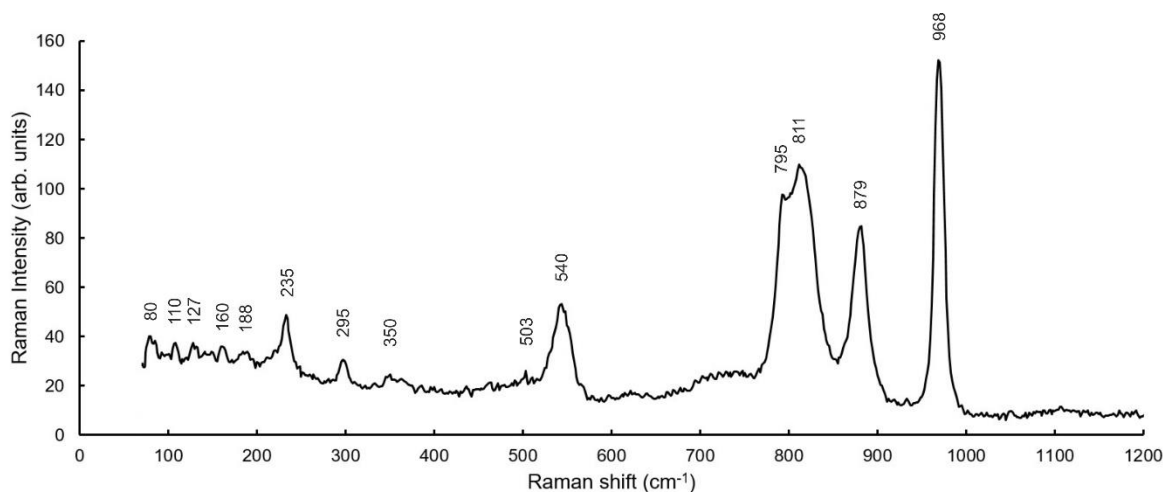
According to the results of scanning electron microscopy and energy dispersive microprobe analysis, 15 spectra were obtained in total for different parts of synthetic aleutite crystals. According to the results of quantitative chemical analysis (Table 15), the formula for **3**, calculated from 11 anions (10O+1Cl) per formula unit, can be written as follows: $\text{Cu}_{4.94}\text{O}_2(\text{V}_{1.02}\text{O}_4)_2 \cdot (\text{K}_{0.61}\text{Cl}_{0.69})$.

Table 15. The chemical composition of the synthetic analog of aleutite (wt.%).

Component	Wt. %	Range
CuO	62.82	61.23-63.98
V ₂ O ₅	29.37	27.64-30.98
K ₂ O	4.62	3.95-5.37
Cl	3.93	2.94-4.67
-O=Cl ₂	0.88	
Total	99.86	

4.3.3 Raman spectroscopy of Cu₅O₂(VO₄)₂·(KCl)_{0.5}

Raman spectra of **3** (Fig. 39) were obtained at the RC SPbSU «Geomodel» on a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer. Comparison of the obtained Raman spectra, and the distribution of the bands was performed in accordance with the data of the known Raman spectra of vanadates (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Appendix 4.3.7 contains the distribution of the Cu₅O₂(VO₄)₂·(KCl)_{0.5} Raman spectrum bands and comparison with fingerite Cu₃[Cu₄O]₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985), a synthetic analog of stoiberite [Cu₅O₂](VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973c). The Raman spectra and bands for fingerite were taken from the RRUFF Raman Spectroscopy Database (RRUFF ID: R070614). For stoiberite, the band values presented in the work of Chukanov and Vigasina (2020) were used.

**Figure 39.** Raman spectrum for synthetic compound **3**.

4.4 Synthetic analogue of averievite without alkali metal cations Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl)

In the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions at maximum temperatures of 600 °C and 650 °C (synthesis groups A and B, respectively), Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) crystals were obtained in quartz ampoules, which is a structural analog of the averievite Cu₅O₂(VO₄)₂·nMCl_x (M = Cu, Cs, Rb, K) (Vergasova et al., 1998; Krivovichev et al., 2015), but without the participation of additional alkali metal cations. A detailed description of the

experimental syntheses for the production of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ is presented in Appendix 4.4.1. In the following paragraphs, the crystal chemical features of this compound will be considered in detail.

4.4.1 Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

A single crystal of the obtained structural analogue of averievite without additional alkali metal cations $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (compound **4**) was studied on a Bruker «Kappa APEX DUO» diffractometer. Over a hemisphere of diffraction data was collected using $\text{MoK}\alpha$ radiation with frame widths of 0.50° in ω and a 40 s exposure. The crystal structure of the studied sample of the synthetic phase was refined using the SHELXL program in the space group $P-3m1$. Crystallographic data, refinement parameters, coordinates and anisotropic parameters of atomic displacements are given in Appendices 4.4.3-4.4.5.

The coordination of copper in the crystal structure of **4** differs in sites, Cu1, Cu2, Cu3. Thus, copper Cu1 is surrounded by two O1 atoms and two O3 atoms in such a way that a square-planar section is formed, in the center of which the copper atom Cu1 is placed. Copper in the Cu2 site is coordinated by five oxygen atoms, namely, one O1, one O2, and three O3, so that a copper-centered trigonal bipyramid is formed. Cu3 sites are located in the wide channels of the porous framework, forming chloride complexes. However, disordering is noted for copper in this site, since Cu3A has an S.O.F. = 0.48, Cu3B is characterized by S.O.F. = 0.08. Vanadium coordination in the crystal structure of **4** is typical of most vanadate compounds (Shannon, Calvo, 1973a). The vanadium site is coordinated by four oxygen atoms, namely three O3 and one O2, forming an isolated orthovanadate tetrahedral complex (Fig. 40). Interatomic distances in the crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ are presented in Table 16.

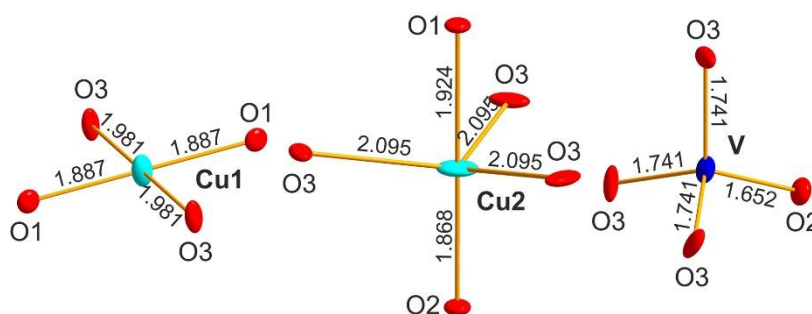


Figure 40. Coordination environment of Cu^{2+} and V^{5+} cations in the crystal structure of a synthetic analog of averievite without additional alkali metal cations $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (Kornyakov et al., 2021).

Table 16. Interatomic distances in the crystal structure of **4** (Å).

Cu1-O1	1.887(2)×2	Cu3A-Cl2	2.169(7)×2
Cu1-O3	1.981(6)×2	Cu3B-Cl1	1.872(16)
		Cu3B-O3	2.210(17)×2
Cu2-O2	1.868(11)		
Cu2-O1	1.924(9)	V-O2	1.652(10)
Cu2-O3	2.095(7)×3	V-O3	1.741(7)×3
		O1-Cu1	1.887(2)×3
		O1-Cu2	1.924(9)

The crystal structure of **4** can be considered in the terms of oxocentered tetrahedra due to the presence of strong short O-Cu bonds, which take the values of 1.887(2) and 1.924(9) Å. Oxocentered tetrahedra in the crystal structure are formed by coordinating O1 oxygen atoms with four copper atoms, as shown in Figure 41a. Oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra are connected via common corners. Thus, two-dimensional (2D) $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layers are formed, which lie in the ab plane. The arrangement of Cu^{2+} ions in this $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layer is based on the regular symmetrical kagome net. For such structures, unique magnetic properties are often noted, caused by the formation of geometric frustration due to exchange magnetic interactions between the copper centers, which leads to the manifestation of the spin liquid effect (Shores et al., 2005; Zheng et al., 2005; Colman et al., 2011; Yoshida et al., 2013).

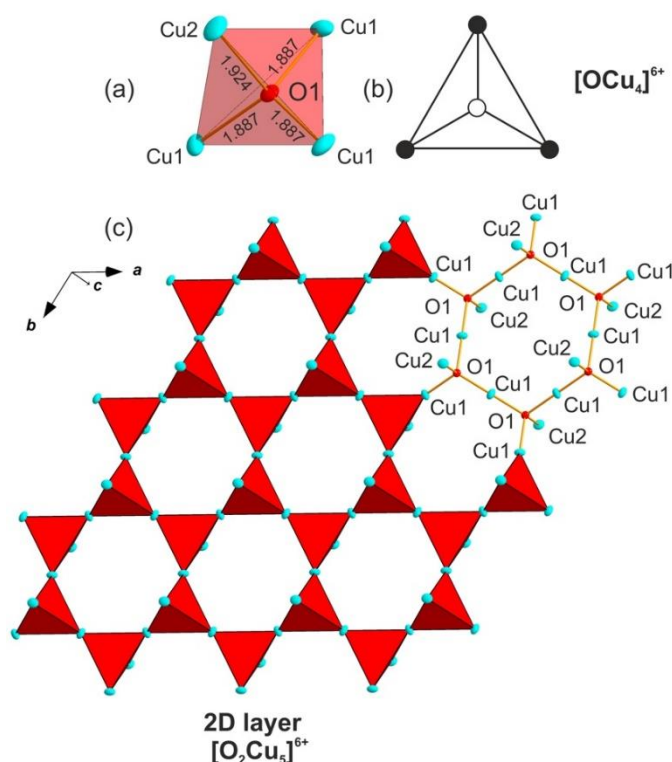


Figure 41. Oxocentered $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron with the indicated O-Cu distances in Å in the crystal structure of the synthetic analog of averievite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (a). Schematic diagram of the connection of the $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ corner-sharing tetrahedron (b). Two-dimensional (2D) $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layer formed by oxocentered $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra (c).

Layers $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ of oxocentered tetrahedra are surrounded by isolated vanadate groups $(\text{VO}_4)^{3-}$ according to the «face-to-face» principle (Krivovichev, Filatov, 2001). Thus, a three-dimensional framework is formed. This framework has wide channels that extend along the c axis. In the crystal structure of the mineral, they contain chloride complexes, namely, two cationic sites of alkali metals and copper (M_1 , M_2) and one anionic (Cl). The key difference between synthetic compound **4** and the mineral is that Cu^+ chloride complexes are located in the wide framework channels in the synthesized compound.

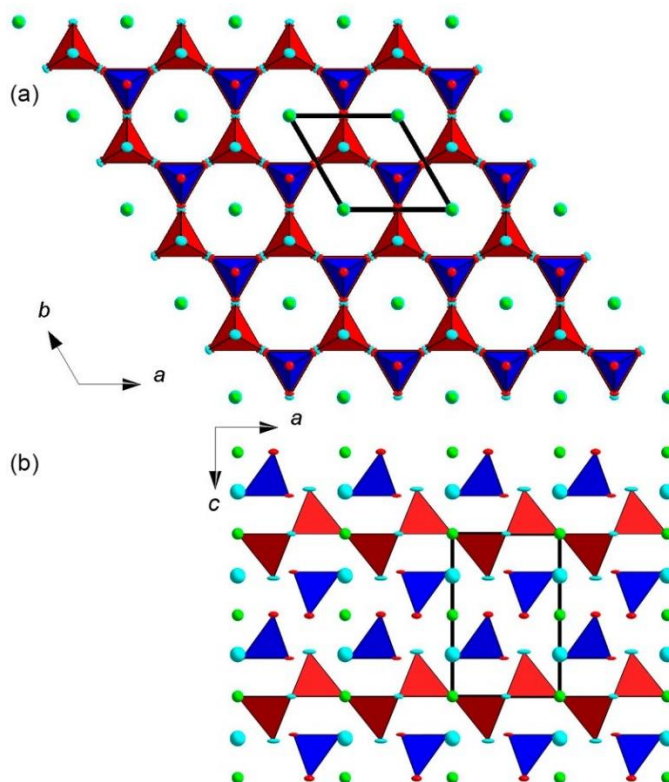


Figure 42. Crystal structure of synthetic compound **4** along the c (a) and along the b axis (b) (red polyhedra are oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, blue polyhedra are vanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$, blue spheres are Cu3 sites, green are atoms Cl; intrachannel sites of Cu3A and Cu3B are shown in order for clarity).

4.4.2 Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS) of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

Four crystals of **4** were analyzed using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope. The following standards were used for EDS analysis: Cu (Cu), V (V), NaCl (Cl). According to the results of scanning electron microscopy and energy dispersive microprobe analysis, 20 spectra were obtained in total for different parts of the crystals. According to the results of quantitative chemical analysis (Table 17), the formula for phase **4**, calculated for 8 cations per formula unit, can be written as follows: $\text{Cu}_{5.01}\text{O}_2(\text{V}_{0.998}\text{O}_4)_2 \cdot (\text{Cu}_{1.05}\text{Cl}_{1.05})$ (Ginga et al., 2022b).

Table 17. The chemical composition of the synthetic analogue of averievite (wt.%).

Component	Wt. %	Range
Cu ₂ O	10.81	66.21-70.99
CuO	57.34	
V ₂ O ₅	26.12	25.13-19.85
Cl	5.36	4.32-6.19
-O=Cl ₂	1.21	
Total	98.42	

4.4.3 Raman spectroscopy of Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl)

The Raman spectrum for **4** (Fig. 43a) was obtained at the RC SPbSU «Geomodel» on a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer. The comparison was made using the known Raman spectra of vanadates (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Appendix 4.4.7 contains the band distribution of compound **4**, comparison with fingerite Cu₃[Cu₄O]₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985) and the synthetic analogue of stoiberite [Cu₅O₂](VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973c), as well as with compound **5** from this work. The Raman spectra and bands for fingerite were taken from the RRUFF Raman Spectroscopy Database (RRUFF ID: R070614). For stoiberite, the band values presented in the work of Chukanov and Vigasina (2020) were used.

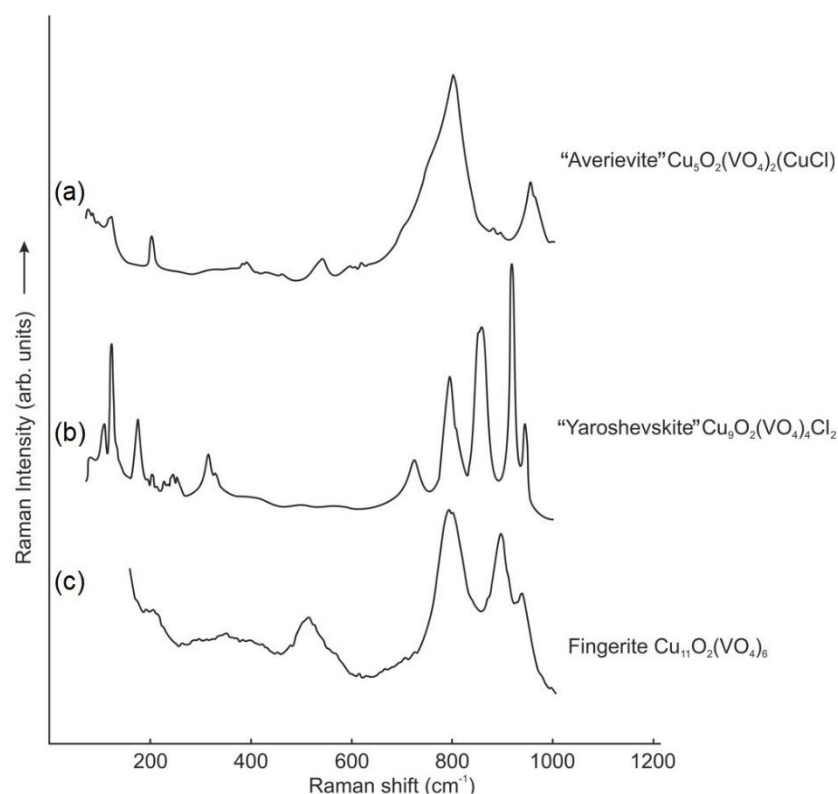


Figure 43. Raman spectrum for **4** and **5** (a, b) compared to the Raman spectrum of fingerite Cu₁₁O₂(VO₄)₆ (RRUFF ID: R070614) (Ginga et al., 2022b).

4.4.4 High-temperature behavior and tensor of thermal expansion coefficients of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$

In the temperature range from 25 °C to 800 °C, the diffraction pattern of **4** indicates a chemical transformation (Fig. 44). Three temperature intervals were observed which differ from each other in the phase composition. Peaks of Pt (holder material) are of course observed over the entire temperature range and can be used as calibration standards (Schroeder et al., 1972). **4** is stable up to 500 °C (I), then the transformation begins, most likely due to evaporation of volatile cuprous chloride. These changes lead to the formation of a synthetic analog of stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c). In the first temperature range (I) of 25 - 500 °C, only reflections of **4** are observed. Between 500 and 530 °C(II), **4** gradually transforms into “stoiberite” $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$. Between 480 °C to 530 °C in the diffraction pattern a peak of an unidentified phase also appears at $2\theta = 44.94^\circ$ which may indicate some side process. Above 540°C (III), only “stoiberite” $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ is observed. This compound melts at 780°C, as indicated by smearing of diffraction peaks and increasing background. Inspection of the Pt holder after cooling revealed a black crystalline “crust” corresponding to $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c).

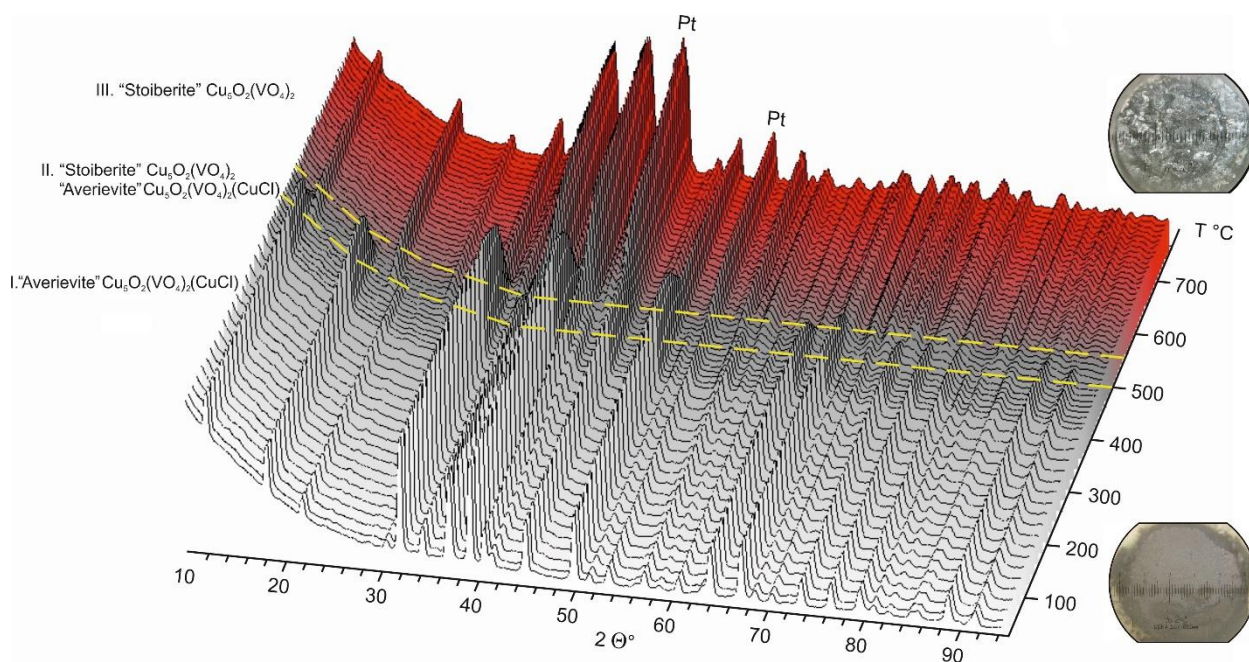


Figure 44. Three-dimensional perspective plot showing all X-ray diffraction patterns of **4** over 8-95° 2θ with increasing temperature. The gray color is associated with the initial “averievite” while red, with its decomposition product, “stoiberite”. The insets contain photographs of the sample of **4** before and after analysis (Ginga et al., 2022b).

Thermal evolution of the unit cell parameters of **4** was monitored in the 25 - 500 °C range. Both cell parameters and volume change relatively smoothly with increasing temperature. The expansion along a is less pronounced compared to that along c . The unit cell volume of **4** increases linearly with

temperature. Figure 45 shows the temperature dependences of the unit cell parameters of “averievite” **4** in the range of 25–500°C. The thermal expansion of **4** can be described by a set of equations:

$$\begin{aligned} a(T) &= 6.39556(3) - 0.0069(2) \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0652(5) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\ c(T) &= 8.35969(4) + 0.0694(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\ V(T) &= 295.8634(1) + 4.8679(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \end{aligned} \quad (7)$$

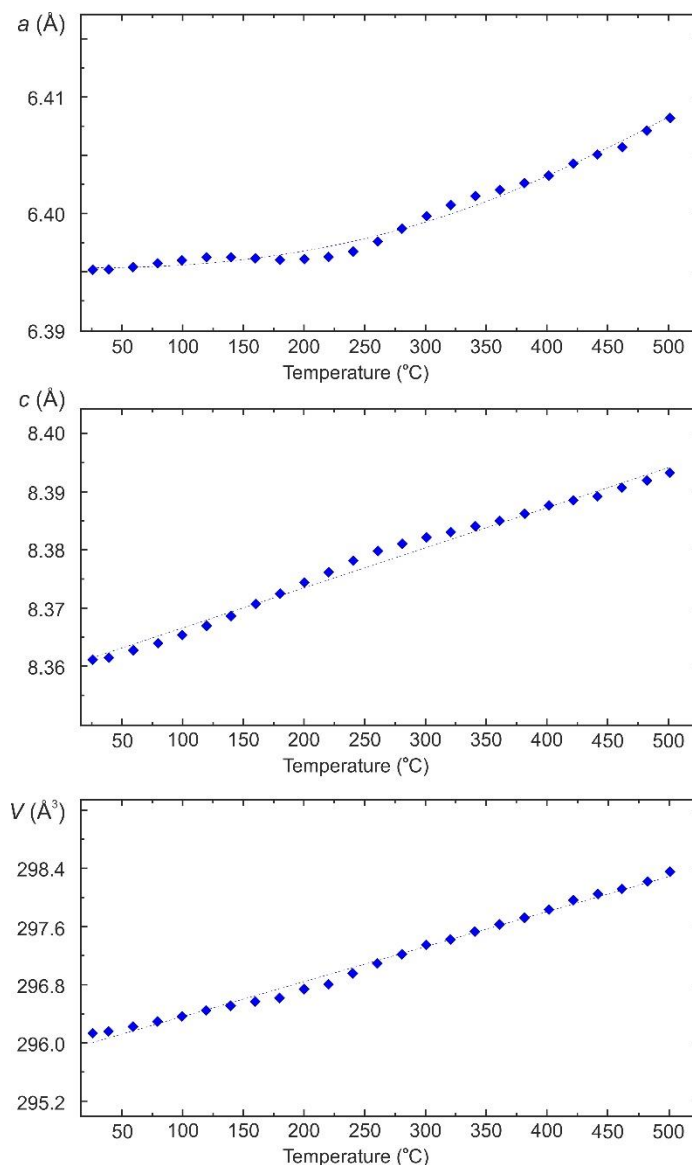


Figure 45. Temperature dependences of the unit cell parameters and volume for **4** in the range of 25 – 500 °C.

The pole figure of thermal expansion coefficients and the orientation of the tensor axes relative to the crystallographic axes were calculated using the coefficients of the equations for the temperature dependence of the lattice parameters of **4** in the temperature range 25–500°C (Appendix 4.4.8). The thermal expansion coefficients of **4** change with an increase in the degree of isotropy of thermal expansion at temperatures of 25 °C – 500 °C. The pole figure of thermal expansion coefficients and the crystal structure of **4** in comparison with each other are shown in Figure 46.

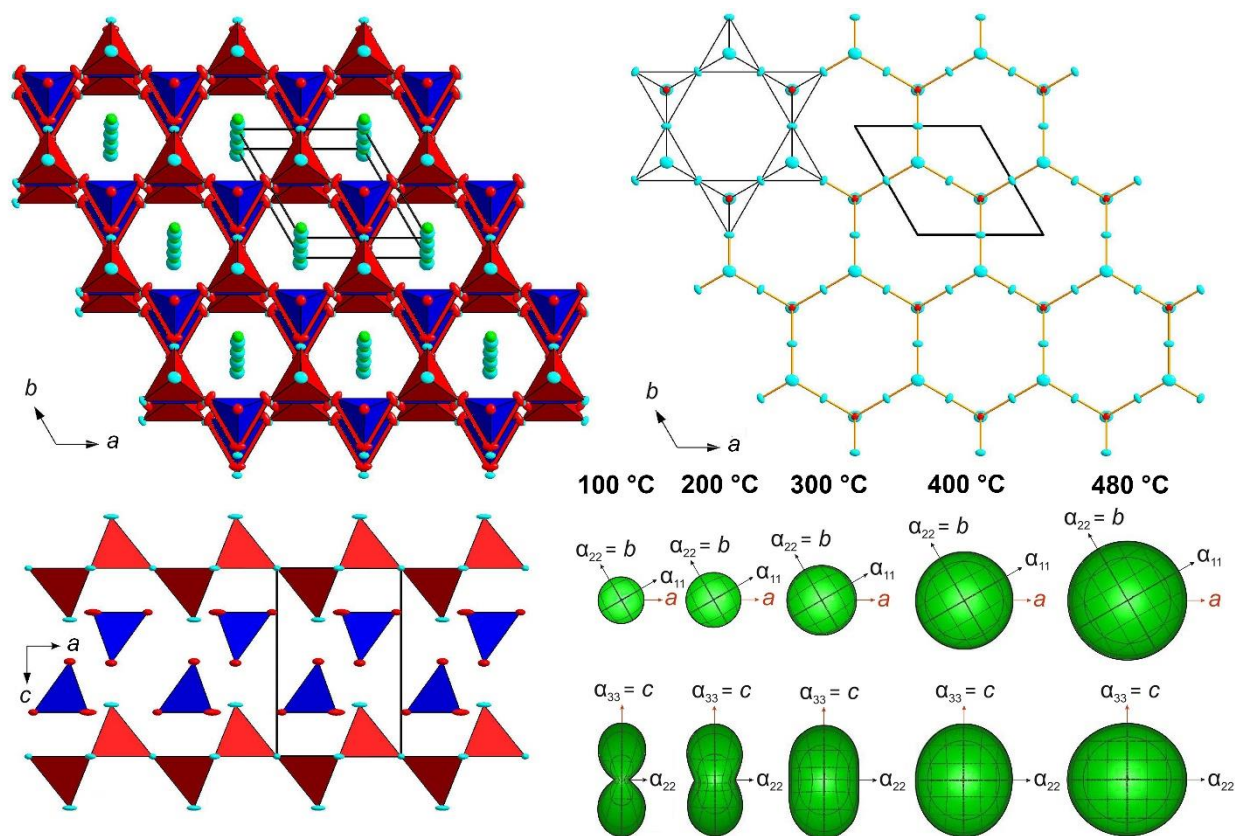


Figure 46. General projections of the crystal structure of **4** along the c and b axes ([OCu_4] $^{6+}$ tetrahedra = red, (VO_4) $^{3-}$ tetrahedra = dark blue, intrachannel Cu and Cl = blue and green balls, respectively). The pole figures of thermal expansion coefficients at 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C and 480 °C are given to the bottom right.

In the temperature range 25–500°C, the maximum expansion **4** appears between the [O_2Cu_5] $^{6+}$ layers along the c axis, which is expected for a layered structure (α_{33} tensor axis, Appendix 4.4.8). The expansion in the ab plane of the hexagonal rings is weaker (α_{11} and α_{22} , the latter coinciding with the b axis). $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ in the initial temperature range expands anisotropically (at 100 °C: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 0.96(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha_{33} = 8.30(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Further, with an increase in temperature, the thermal expansion coefficients become close in value, the expansion becomes almost isotropic (at 500 °C: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 8.69(4) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha_{33} = 8.27(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), in connection with which the figure of thermal expansion coefficients approaches a symmetrical spherical shape (Fig. 46).

The thermal decomposition of **4** can be formally described with a simple equation:



The vapor pressure of CuCl at the decomposition temperature is noticeable yet relatively low (ca. 0.66 mmHg (Yaws, 1995, p. 96)). Another side process is partial hydrolysis and oxidation of CuCl into CuO which, according to the CuO – V_2O_5 phase diagram, does not interact with $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Dąbrowska, Filipek 2008 and references therein). At such low temperatures, the crystallinity of just formed copper oxide might be low; due to as low content, it might have passed unnoticed as there is essential overlap of the strongest reflections of CuO and medium-to-strong reflections of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

4.5 Synthetic analogue of yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

In the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions at maximum temperatures of 600 °C and 650 °C (synthesis groups A and B, respectively), $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, crystals were obtained in quartz ampoules, which is a synthetic analog of the yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Pekov et al., 2012a; 2013d). A detailed description of the experiments to obtain a synthetic analogue of yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ is presented in Appendix 4.5.1. In the following paragraphs, the crystal chemical features of this compound will be considered in detail.

4.5.1 Crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

A single crystal of the obtained synthetic analogue of yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (compound **5**) was studied on a Bruker «Kappa APEX DUO» diffractometer. Over a hemisphere of diffraction data was collected using $\text{MoK}\alpha$ radiation with frame widths of 0.50° in ω and a 20 s count time for each frame. The crystal structure of the studied sample of synthetic phase **5** was refined using the SHELXL program in space group $P-1$. Crystallographic data, refinement parameters, coordinates and anisotropic parameters of atomic displacements are given in Appendices 4.5.3-4.5.5. Interatomic distances (Å) in the crystal structure of compound **5** are presented in Table 18.

Table 18. Bond lengths in the crystal structure of **5** (Å) (Siidra et al., 2020).

Cu1-O8	1.906(3)	Cu5-O7	1.922(3)×2
Cu1-O6	1.910(3)	Cu5-O6	1.999(3)×2
Cu1-O5	1.954(3)	Cu5-Cl1	2.938(1)
Cu1-O7	1.972(3)		
Cu1-O5	2.571(1)	Cu6A-O9	1.875(3)×2
		Cu6A-O4	2.048(3)×2
Cu2-O1	1.940(3)		
Cu2-O3	1.967(3)	Cu6B-Cl1	2.044(13)
Cu2-O2	1.967(3)	Cu6B-O9	2.065(14)
Cu2-O3	2.047(3)	Cu6B-O4	2.142(14)
Cu2-Cl1	2.566(2)	Cu6B-O9	2.824(1)
Cu3-O7	1.915(3)		
Cu3-O2	1.926(3)	V1-O5	1.669(3)
Cu3-O9	1.944(3)	V1-O4	1.738(3)
Cu3-O4	1.992(3)	V1-O3	1.748(3)
		V1-O2	1.765(3)
Cu4-O7	1.916(3)×2		
Cu4-O8	1.993(3)×2	V2-O1	1.656(3)
Cu4-Cl1	2.915(1)×2	V2-O8	1.717(3)
		V2-O6	1.730(3)
		V2-O9	1.757(3)
		O7-Cu3	1.915(3)
		O7-Cu4	1.916(3)
		O7-Cu5	1.922(3)
		O7-Cu1	1.972(3)

The crystal structure of compound **5** contains six unique copper sites Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6A, Cu6B (Siidra et al., 2020). Copper atoms Cu1, Cu3, Cu5 are involved in the coordination of the O7 oxygen atom, thus forming oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra. The remaining copper sites do not participate in the coordination of oxygen atoms, being the centers of copper-centered polyhedra. The Cu1 site is located in the center of the [4+1]-tetragonal pyramid, the corners of which are the oxygen sites O6, O7, O8 and two O5. The Cu2 site is surrounded by four oxygen atoms, namely, one O1, one O2, and two O3 atoms, with Cu-O bond lengths ranging from 1.941 to 2.047 Å. In addition, the Cu2 environment involves the Cl1 atom, which is 2.566 Å away from Cu2 (Fig. 47), so the coordination geometry of Cu2 is a [4+1]-distorted tetragonal pyramid. The Cu3 site is characterized by square-planar coordination by O2, O4, O7, and O9 oxygen atoms. The Cu4 and Cu5 sites are coordinated by four oxygen atoms and two chlorine atoms to form [4+2] extended $\text{Cu}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$ octahedra.

It should be noted that the structural *R* factor of synthetic yaroshevskite is less than that of mineral. **5** differs from the mineral in disordering at the Cu6 site, which most likely affected the large *R* factor of the mineral. It cannot be ruled out that this disordering is a specific feature of synthetic compound **5**. In the crystal structure of **5**, the Cu6A site has an S.O.F. occupancy = 0.92, while the Cu6B site corresponds to the S.O.F. = 0.04. Copper in the Cu6A site is surrounded by two O4 atoms and two O9 atoms with bond lengths of 1.874 Å and 2.048 Å, respectively. Thus, Cu6A is located in the center of a distorted square-planar section. The copper atom in the Cu6B site has a coordination different from that of the Cu6A site. Thus, one O4 atom, two O9 atoms with bond lengths in the range of 2.065-2.823 Å take part in the environment of the Cu6B atom, the Cl1 site, which is located at a distance of 2.044 Å from the copper center (Fig. 47), completes the coordination of Cu6B.

Vanadium coordination in the crystal structure of phase **5** is characteristic and typical of all vanadate compounds (Shannon, Calvo, 1973a). Thus, the sites of vanadium V1 and V2 are coordinated by four oxygen atoms with the formation of isolated orthovanadate tetrahedra $(\text{VO}_4)^{3-}$. Bond lengths in vanadate tetrahedra range from 1.655 Å - 1.765 Å (Fig. 47).

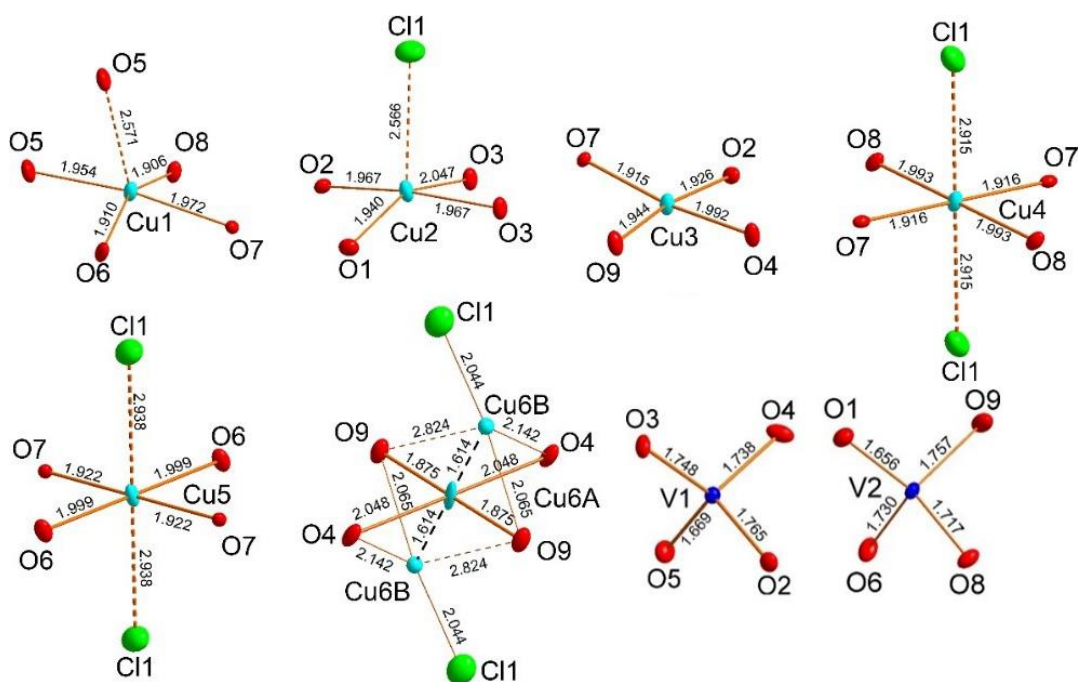


Figure 47. Coordination environments of Cu^{2+} cations in the structure of **5**. Cu-O and Cu-Cl bonds $>2.5 \text{ \AA}$ are shown by orange dotted lines (Siidra et al., 2020).

Oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in the crystal structure of **5** are connected with each other via common Cu4 and Cu5 corners, thus forming one-dimensional (1D) $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains extended along the a axis (Fig. 48). The $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains are separated fragments of a regular symmetrical kagome network implemented in the averievite layers of $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ (Fig.51).

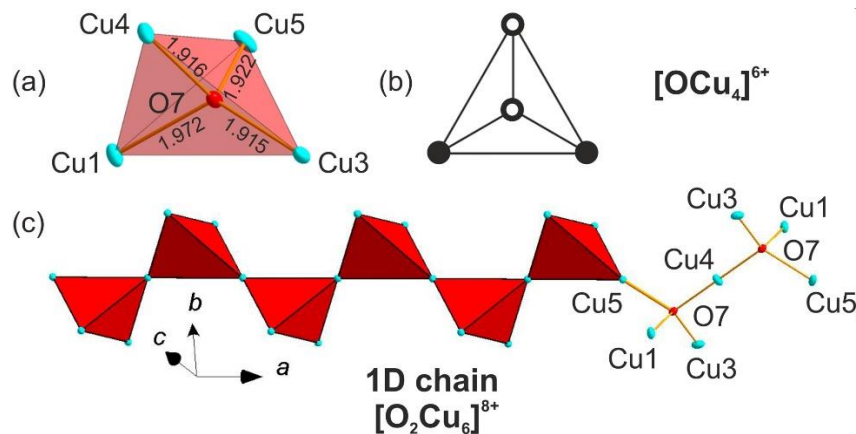


Figure 48. Oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedron with indicated O-Cu distances in \AA in the crystal structure of **5** (a). Schematic diagram of the connectivity of the $[\text{O}_7\text{Cu}_4]^{6+}$ corner-sharing tetrahedron (b). One-dimensional (1D) $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chain formed by oxocentered $[\text{O}_7\text{Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra (c).

$[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains from oxocentered tetrahedra together with orthovanadate complexes $(\text{VO}_4)^{3-}$, additional copper sites not included in oxocomplexes, and chlorine atoms form a three-dimensional framework (Fig. 49). Thus, the structural formula of compound **5** can be written as $\text{Cu}_3[\text{Cu}_6\text{O}_2](\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, which reflects the presence and role of oxocentered complexes in the crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Siidra et al., 2020). In addition, the crystal structure of **5** can be considered in the cation-centered representation, where the framework is formed by chains of square-

planar sections with Cu2, Cu3, and Cu6A centers, as well as complex corrugated layers of Cu1, Cu4, and Cu5 polyhedra (Fig. 50).

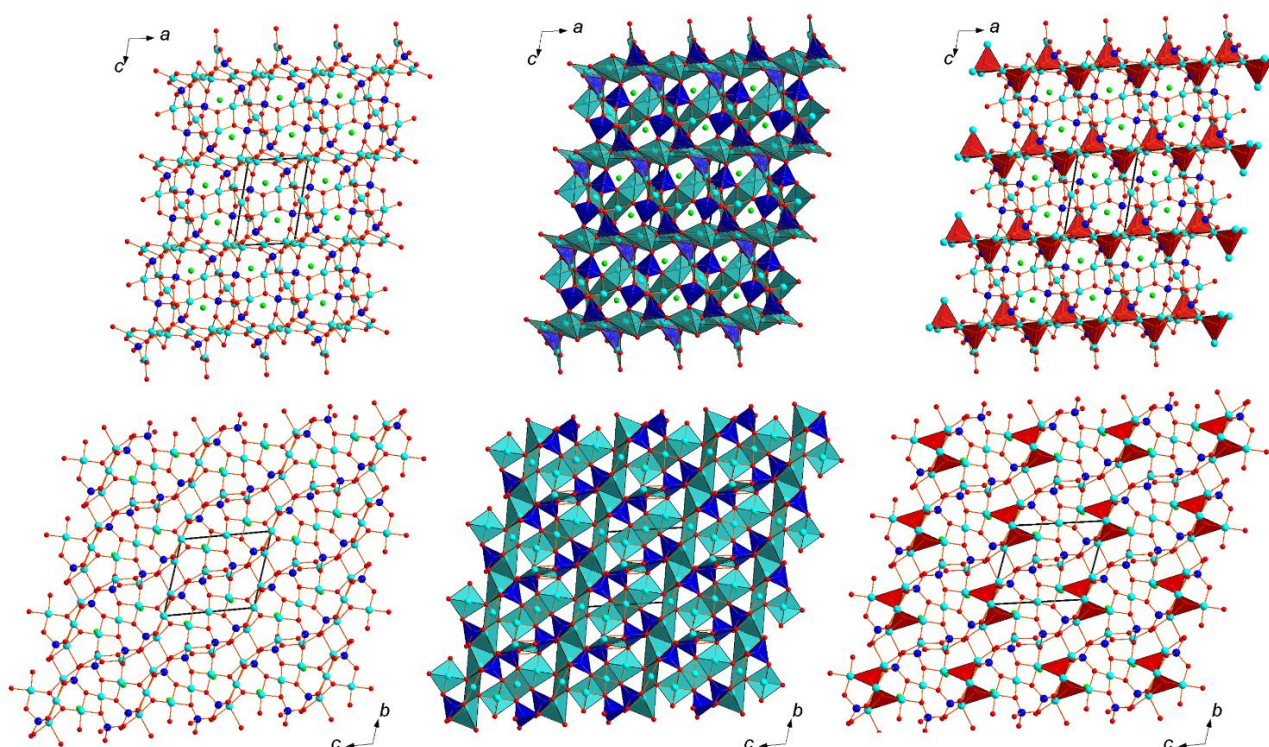


Figure 49. General projections of the crystal structure of **5** along the *b* and *a* axes. The Cu-Cl bonds are not shown for clarity. The Cu6 sites are represented as fully ordered $(VO_4)^{3-}$ tetrahedra = blue; CuO_n polyhedra = sky blue; $[OCu_4]^{6+}$ tetrahedral units = red) (Siidra et al., 2020).

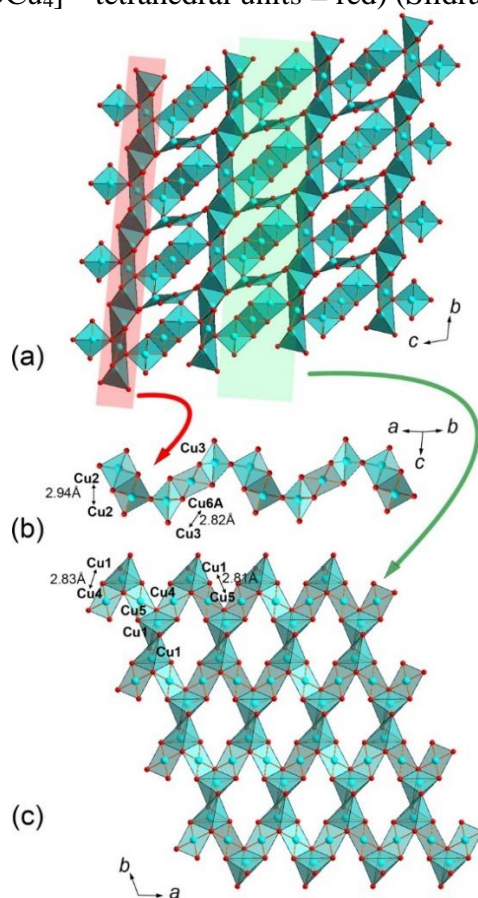


Figure 50. Copper-oxide framework (a) in **5**. The framework can be split into chains (b) formed by Cu2-, Cu3- and Cu6A-centered squares and complex layers formed by Cu-, Cu4- and Cu5-centered

squares and distorted tetragonal pyramids. The low-occupied Cu6B sites are not shown for clarity (Siidra et al., 2020).

Thus, having considered the crystal chemical features of all obtained new compounds **1-5**, it is possible to analyze various pathways of polymerization of oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra (Fig. 51). For example, a single tetrahedron $[\text{OCu}_4]^{6+}$ via a linkage over two copper corners underlies the one-dimensional 1D chain $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ in the crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, and when bonded over three copper corners, it forms highly symmetrical two-dimensional layered 2D chains $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ complexes in $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ corresponding to the kagome order. In the case when two oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra are combined via a common edge to form the $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ dimer complexes of various sizes are observed in the crystal structures of $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$. Thus, $[\text{OCu}_4]^{6+}$ bonded via two common edges form a one-dimensional 1D chain $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ in $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$. A linkage along one edge and two corners opposite to it leads to an increase in the dimension to a 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ layer in the $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ crystal structure. The combination of oxocentered tetrahedra with different linkages mechanisms, namely, a tetrahedron with a linkage along two copper corners, observed in **5**, and a tetrahedron with a linkage along one edge and two corners opposite to it leads to an increase in the dimension to a 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$, which is observed in the crystal structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$. Thus, the variety of crystal structures of mineral-like compounds of copper oxyvanadate chlorides is determined by the mechanisms of polymerization of oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra, which is clearly shown by the example of $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ synthetic compounds.

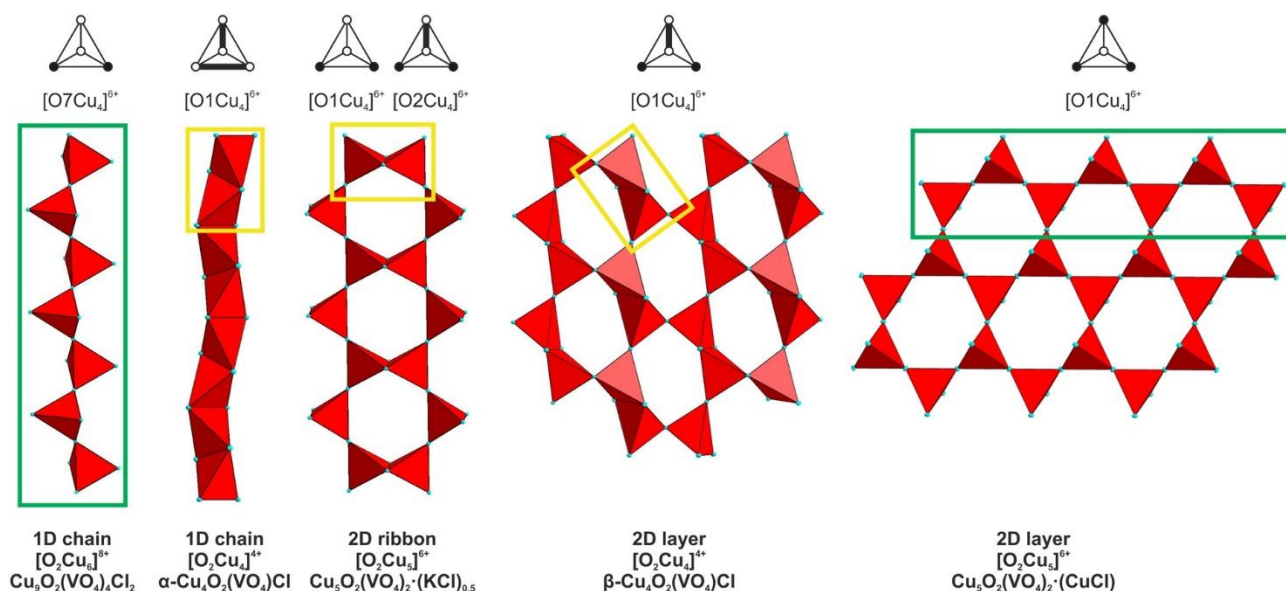


Figure 51. Comparison of complexes of $[\text{OCu}_4]^{6+}$ oxocentered tetrahedra in compounds **1-5** obtained in the framework of this work in the $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ system. The compounds are arranged in order of increasing dimension of the complexes. The oxocentered complexes of compounds **1**, **2** and **3** are based on $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ dimers. In compound **1** they form 1D chains, in compound **2** dimers participate in the formation of 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ layers, and in compound **3** dimers form 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ ribbons. In the lowest symmetry compound **5**, one-dimensional 1D $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains are observed, which are exact fragments of 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layers in compound **4**.

4.5.2 Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS) of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

Three crystals of synthetic compound **5** were analyzed using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope. The following standards were used for EDS analysis: Cu (Cu), V (V), NaCl (Cl). According to the results of scanning electron microscopy and energy dispersive microprobe analysis, 15 spectra were obtained in total for different parts of the crystals. According to the results of quantitative chemical analysis (Table 19), the formula for compound **5**, calculated on the basis of 20 anions ($18\text{O}+2\text{Cl}$) per formula unit, can be written as follows: $\text{Cu}_{9.05}\text{O}_2(\text{V}_{3.98}\text{O}_{16})\text{Cl}_2$ (Siidra et al., 2020).

Table 19. Chemical composition of the synthetic analogue yaroshevskite (wt.%).

Component	Wt. %	Range
CuO	62.07	60.17-64.76
V_2O_5	30.97	28.52-31.99
Cl	6.42	5.16-8.02
$-\text{O}=\text{Cl}_2$	1.38	
Total	98.08	

4.5.3 Infrared and Raman spectroscopy of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

In order to obtain infrared (IR) absorption spectrum (Figure 52), powdered sample of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ was mixed with dried KBr, pelletized, and analyzed using an Bruker ALPHA FTIR spectrometer (Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka) with a resolution of 4 cm^{-1} and 16 scans. The IR spectrum of an analogous pellet of pure KBr was used as a reference.

The IR spectrum of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ contains two groups of strong bands (in the ranges 450 to 620 and 700 to 960 cm^{-1}) that correspond to Cu–O and V–O stretching vibrations, respectively. Weak absorptions below 450 cm^{-1} are due to O–V–O bending vibrations (Chukanov, Chervonnyi, 2016). Only very weak peaks corresponding to overtones and combination modes are observed above 1000 cm^{-1} .

In the $(\text{VO}_4)^{3-}$ tetrahedra, V–O bonds are substantially covalent and have relatively high force constants as compared with force characteristics of ionic bonds. For this reason, stretching vibrations of the $(\text{VO}_4)^{3-}$ groups can be considered nearly independent on other lattice vibrations of the crystal. IR bands of V–O stretching vibrations of weakly distorted $(\text{VO}_4)^{3-}$ groups are usually observed in the range 790 to 900 cm^{-1} (Chukanov, Chervonnyi, 2016). In the case of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, a stronger splitting is observed in this spectral region which reflects a significant distortion of the $(\text{VO}_4)^{3-}$ tetrahedra and the absence of degeneration of V–O stretching modes. This compound has 8 degrees of freedom related to V–O stretching coordinates. Consequently, the number of IR active bands should be 8. This is in a good agreement with the observed spectrum, where 6 absorption maxima, a

well-pronounced shoulder at 770 cm^{-1} and a less indistinct inflection point at $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ are observed in the wavenumber range $700 - 960\text{ cm}^{-1}$.

Bands of Cu–O stretching lattice modes cannot be assigned to isolated Cu–O bonds. However, contribution of different Cu–O bonds to different normal vibrations can be tentatively supposed based on indirect considerations. In the range 450 to 620 cm^{-1} , five absorption maxima are observed. Three of them (at 526 , 578 and 601 cm^{-1}) are close to the absorption bands at 520 , 580 and 612 cm^{-1} in the IR spectrum of a mineral ericlxmanite $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, in which all copper belongs to oxocentered tetrahedra. One can suppose that this triplet is a characteristic feature of the $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra. Under this assumption, the other two bands (at 470 and 488 cm^{-1}) are to be tentatively assigned to Cu–O stretching vibrations predominantly involving O atoms other than O7 (Siidra et al., 2020).

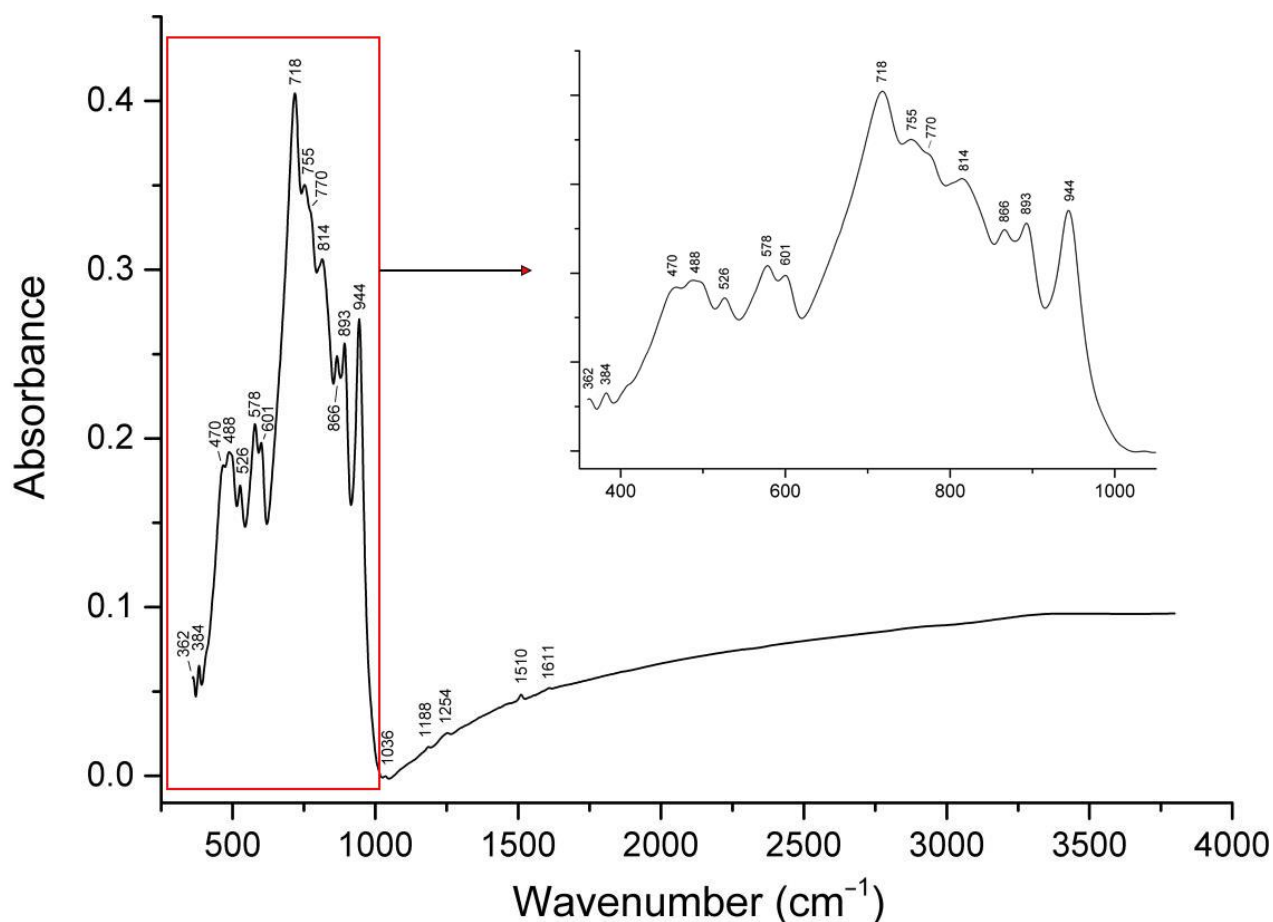


Figure 52. Infrared (FTIR) spectrum of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (Siidra et al., 2020).

The Raman spectrum for **5** (Fig. 43b) was obtained at the RC SPbSU «Geomodel» on a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 spectrometer. The comparison was made using the known Raman spectra of vanadates (Frost et al., 2005; Kawada et al., 2015; Newhouse et al., 2016). Appendix 4.4.7 contains the band distribution of compound **5**, comparison with fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) and the synthetic analogue of stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), as well as with compound **4** from this work.

4.5.4 Magnetic properties of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

According to the results of magnetic measurements of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ performed on the SQUID magnetometer, **5** shows a paramagnetic behavior with the linear temperature dependence of the inverse susceptibility above 200 K (Fig. 53). The fit with the Curie-Weiss law $\chi = C/(T-\theta)$ returns the antiferromagnetic Curie-Weiss temperature $\theta = -95$ K and Curie constant $C = 3.55$ emu K/mol that corresponds to the paramagnetic effective moment of $\mu = 1.78 \mu_B/\text{Cu}$. This value is comparable to $1.73 \mu_B$ expected for an individual spin- $1/2$ Cu^{2+} ion and confirms that above 200 K all Cu^{2+} spins fluctuate randomly (Siidra et al., 2020).

Below 50 K, the susceptibility becomes field-dependent (Fig. 53). In lower fields, it shows an abrupt increase that signals the development of an uncompensated magnetic moment and coincides with the hysteretic behavior of the field-dependent magnetization measured at 2 K (Fig. 54). This behavior should be contrasted with the linear magnetization curve at 50 K. From the peak in Fisher's heat capacity $d(\chi T)/dT$ we estimate the transition temperature of $T_C = 24$ K (Fig. 53). The linear regime of the low-temperature $M(H)$ curve between 4 and 7 T can be extrapolated to zero field yielding the uncompensated moment of $M_r \sim 1.9 \mu_B/\text{f.u.}$ Only a narrow hysteresis associated with this uncompensated moment can be seen in the data. The coercive field is 7 mT at 2 K.

The finite value of M_r can be caused by a spin canting in an antiferromagnetic state or by several ferromagnetic sublattices that are antiferromagnetically coupled but carry different magnetic moments and do not compensate each other. The negative sign of the Curie-Weiss temperature indicates predominant antiferromagnetic interactions and supports the former scenario. On the other hand, the uncompensated moment is unusually large for a canted antiferromagnet, where M_r is typically a few percent of the saturation magnetization M_s , while in our case M_r amounts to 21% of $M_s = 9 \mu_B/\text{f.u.}$ Although the complex crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ may support multiple ferromagnetic sublattices, the M_r value is incompatible with the scenario of their incomplete compensation. If, for example, five out of nine Cu^{2+} ions form one sublattice and the other four Cu^{2+} ions form another sublattice with the opposite spin direction, the ratio $M_r/M_s = 1/9$ is expected. With six atoms in one sublattice and three atoms in the other sublattice, one arrives at $M_r/M_s = 3/9 = 1/3$ that is also different from $M_r/M_s \sim 2/9$ observed in our case (Siidra et al., 2020).

Therefore, we expect that $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ develops canted antiferromagnetic order. Spin canting is not uncommon in Cu^{2+} compounds, including copper minerals, although M_r/M_s is below 10% in this case (Zhang et al., 2010; Han et al., 2016). The much larger value of $M_r/M_s \sim 0.8$ has been reported for the mineral francisite and its synthetic analogs, $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (Pregelj et al., 2012; Constable et al., 2017), but in that case predominant interactions are

ferromagnetic, and the magnetic structure can be seen as arising from spin canting in the ferromagnetic state (Rousochatzakis et al., 2015).

With six nonequivalent Cu sites, the $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ structure contains dozens of possible exchange pathways, but our microscopic analysis shows that only eight of them give rise to strong magnetic couplings with absolute values in excess of 50 K (Table 20). The first six couplings (J_1 – J_6) are non-frustrated and form layers in the ac plane (Fig. 55a). These six couplings would produce collinear ferrimagnetic order with opposite spin directions on the Cu1, Cu2, Cu4, Cu5 sites on one hand and the Cu3, Cu6 sites on the other. The resulting net magnetization of $M_r/M_s = 1/3$ clearly exceeds the experimental value of $M_r/M_s \sim 0.21$. On the other hand, the remaining two couplings J_7 and J_8 act as antiferromagnetic second-neighbor exchange between the Cu1 moments that would be ferromagnetically aligned when only J_1 – J_6 are considered. The competition between nearest-neighbor ferromagnetic (J_1, J_3) and second-neighbor antiferromagnetic (J_7, J_8) exchange can lead to spin canting (Fig. 55b) (Siidra et al., 2020).

Similar mechanism of spin canting has been established in the kagome mineral francisite, $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (Rousochatzakis et al., 2015). However, in that case not only isotropic exchange interactions J_i but also anisotropic interactions of Dzyaloshinskii-Moriya type determine the net magnetization and should be included in the model. Quantitative estimate of the canting angles in $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ thus requires dedicated theoretical work and goes beyond the scope of our present study. Here, we only mention that even the simplest magnetic model established in our work captures several qualitative features of the magnetic behavior. First, the competition between nearest-neighbor ferromagnetic and next-nearest antiferromagnetic couplings prevents collinear ferrimagnetic order and leads to an “intermediate” value of $M_r/M_s \sim 2/9$ that would not be expected in a ferrimagnet. Second, only weak exchange couplings below 50 K occur between the ac planes. This may explain the relatively low $T_C = 24$ K as compared to the Curie-Weiss temperature $\theta = -95$ K. Both frustration and low-dimensionality are thus important ingredients of the $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ physics (Siidra et al., 2020).

Together with the recently reported $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ ($M_r/M_s \sim 0.24$) (Danilovich et al., 2019), our newly prepared $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ reveals the M_r/M_s ratio unusually large for an antiferromagnet and will be an interesting platform for studying the mechanism of strong spin canting in antiferromagnetic compounds (Siidra et al., 2020).

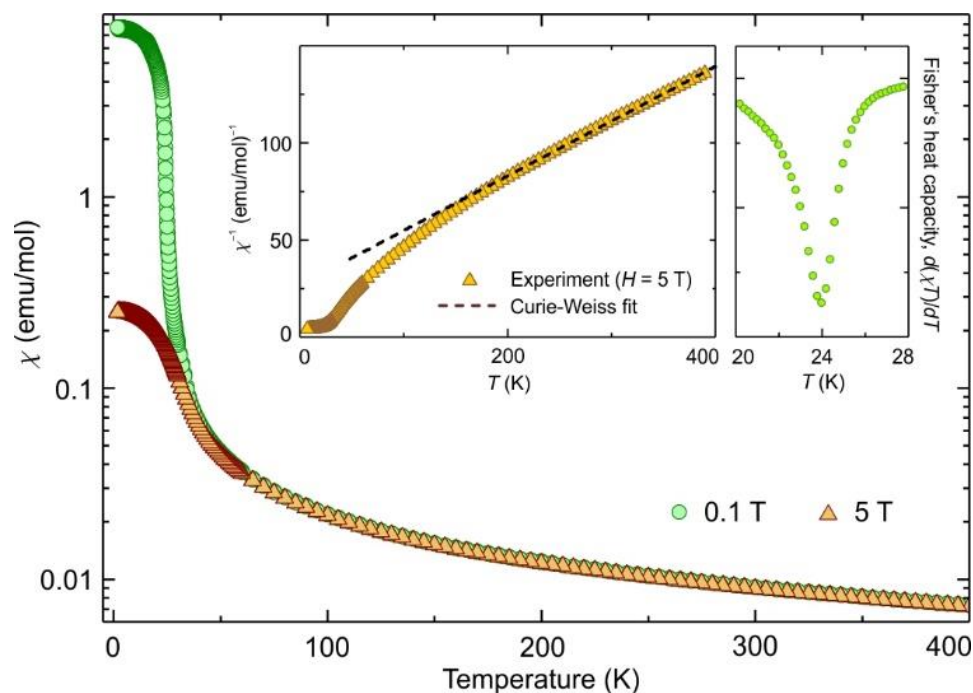


Figure 53. Temperature-dependent magnetic susceptibility of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ measured in the applied fields of 0.1 T and 5 T. The insets show the Curie-Weiss fit of the 5 T data and Fisher's heat capacity $d(\chi T)/dT$ calculated based on the 0.1 T data (Siidra et al., 2020).

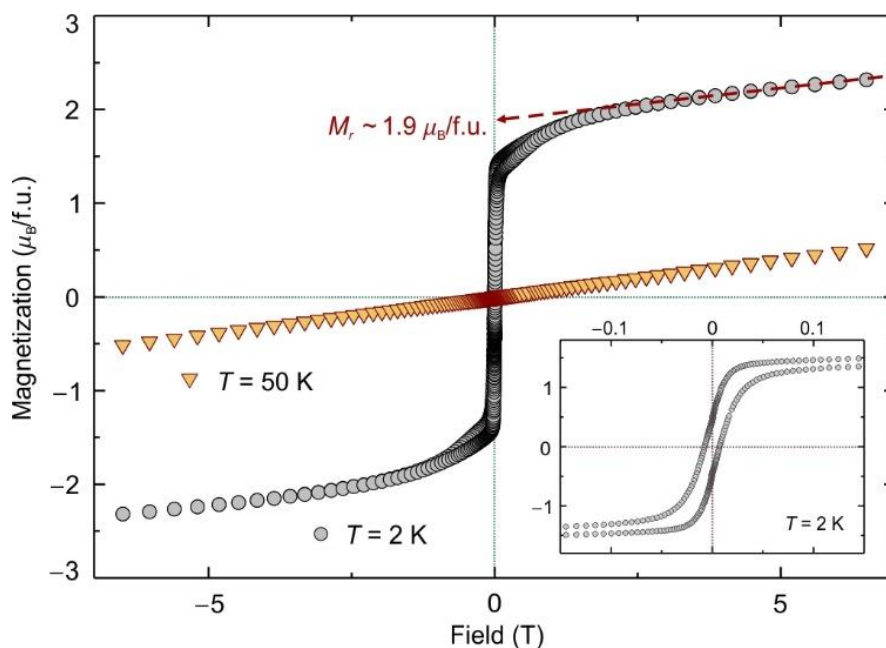


Figure 54. Field-dependent magnetization of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ measured at 2 K and 50 K. The dashed line is the extrapolation to zero field that yields the uncompensated moment $M_r \sim 1.9 \mu_B/\text{f.u.}$ The inset shows the magnified view of the narrow hysteresis observed at 2 K (Siidra et al., 2020).

Table 20. Magnetic exchange couplings in $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ obtained by the GGA+ U mapping procedure. Only the couplings with absolute values in excess of 50 K are listed.

	Cu atoms	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	J_i (K)
J_1	Cu1–Cu4	2.814	–78
J_2	Cu3–Cu6	2.821	–90
J_3	Cu1–Cu5	2.834	–83
J_4	Cu2–Cu3	3.230	140
J_5	Cu3–Cu4	3.315	175
J_6	Cu1–Cu3	3.465	255
J_7	Cu1–Cu1	5.629	65
J_8	Cu1–Cu1	5.668	60

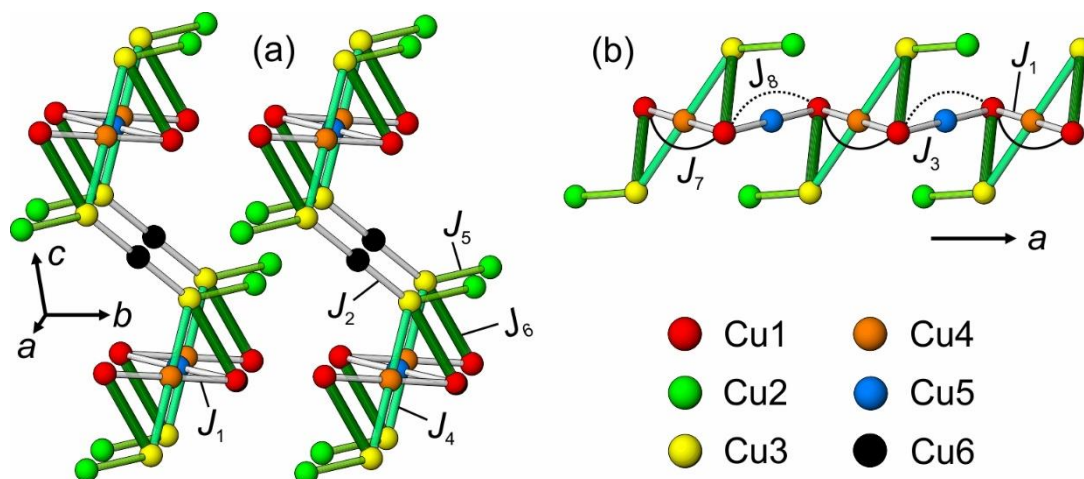


Figure 55. Spin lattice of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ obtained from ab initio calculations. White lines denote ferromagnetic couplings J_1 – J_3 , green lines show nearest-neighbor antiferromagnetic couplings J_4 – J_6 , whereas solid and dotted black lines stand for the second-neighbor antiferromagnetic couplings J_7 and J_8 . (a) Magnetic layers in the ac plane. Here, J_7 and J_8 are not shown, and the spin lattice is non-frustrated, because triangular loops are formed by one ferromagnetic (J_1) and two antiferromagnetic (J_4 , J_6) couplings. Such a spin lattice is expected to develop collinear ferrimagnetic order with $M_r/M_s = 1/3$. (b) Magnetic ribbon running along the c direction highlights the competition between J_1 , J_3 and J_7 , J_8 . Note the similarity to $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, where every second atom features an antiferromagnetic second-neighbor coupling (Rousochatzakis et al., 2015; Siidra et al., 2020).

4.5.5 High-temperature behavior and tensor of thermal expansion coefficients of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

The thermal expansion of **5** and its high-temperature behavior are more complex than **4**. The diffraction pattern of **5** changes more dynamically. Over the entire temperature range from 25 °C to 800 °C, four intervals (I–IV) were identified, which correspond to different phase composition (Fig. 56). The peaks of the Pt (holder material) (Schroeder et al., 1972) are observed throughout all temperatures of the experiment. In the first temperature interval (I) from 25 °C to 480 °C, only reflections of **5** are noted. It is worth noting that in the temperature range of 400–480 °C, these reflections of **5** start to fade and smear while no other reflections are observed. In the second interval (II, 490 – 550 °C), the peaks of **5** disappear and reflections of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$

(Hughes, Hadidiacos, 1985) become visible. In the third temperature interval (III, 560 °C to 610 °C), only these copper oxyvanadates are observed. Finally (IV, from 620 °C to 780 °C), only $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ is present. Above that, these reflections are also faded due to the full melting which agrees with the data of Siidra et al. (2020).

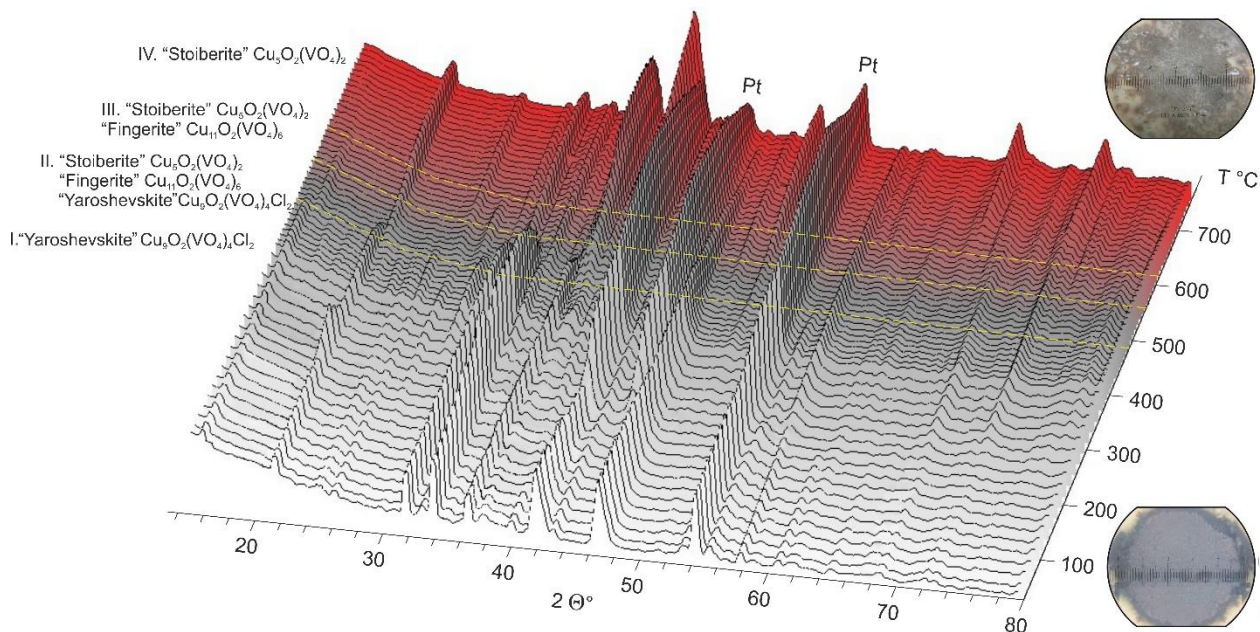


Figure 56. Three-dimensional perspective plot showing all X-ray diffraction patterns of **5** over 12–80° 2θ with increasing temperature. The gray color is associated with the initial “yaroshevskite”, and the red - its decomposition products «stoiberite» and «fingerite». The inset shows photographs of the sample of **5** before and after the experiment (Ginga et al., 2022b).

The thermal expansion of **5** was therefore studied in the 25 – 480 °C range. Unlike **4**, the unit cell parameters of **5** expands more rapidly with increasing temperature. The unit cell parameters a and b increase monotonically, while the parameter c decreases slightly. The angular parameters of the triclinic cell α and β weakly and monotonically decrease, and γ , on the contrary, increases monotonically. As the temperature rises, the unit cell volume of **5** increases linearly with a low slope. No kinks were observed over the entire temperature range of. Figure 57 shows the temperature dependences of the unit cell parameters of **5** in the range of 25–480°C. The unit cell parameters of **5** were approximated by first-order polynomials according to the equations:

$$\begin{aligned}
 a(T) &= 6.4510(7) + 0.282(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 b(T) &= 8.2976(2) + 0.167(6) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 c(T) &= 9.1568(1) - 0.139(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \alpha(T) &= 105.1161(4) - 1.012(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \beta(T) &= 96.6672(4) - 0.536(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 \gamma(T) &= 107.6051(3) + 2.181(1) \cdot 10^{-3} \cdot T \\
 V(T) &= 442.6141(1) + 10.7226(1) \cdot 10^{-3} \cdot T
 \end{aligned} \tag{9}$$

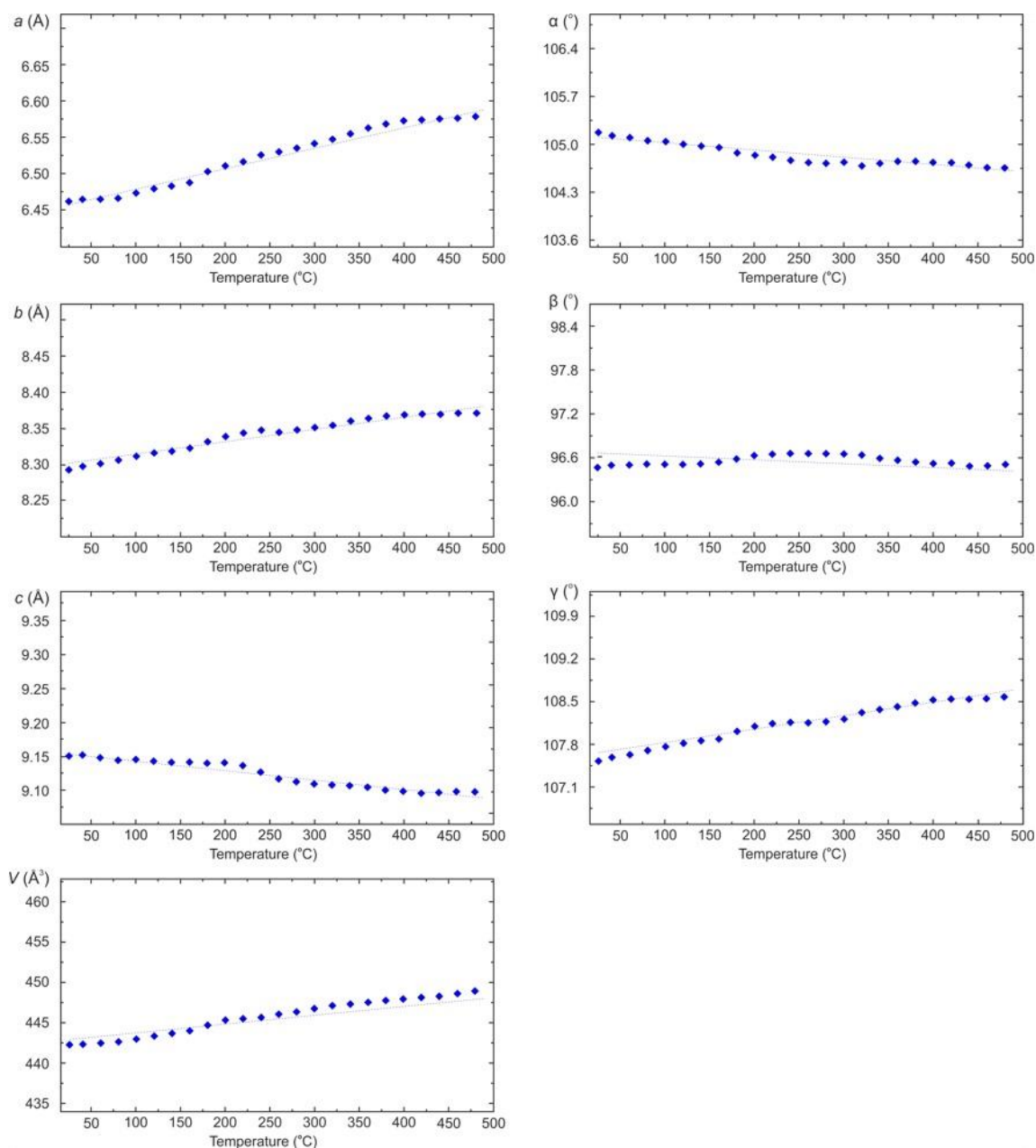


Figure 57. Temperature dependences of the unit cell parameters and volume of **5** in the range of 25–480 °C.

Using the coefficients of the above equations for the temperature dependence of the lattice parameters of **5** in the temperature range 25–480 °C (Appendix 4.5.7), the pole figure of the thermal expansion coefficients and the orientation of the tensor axes relative to the crystallographic axes were determined. The thermal expansion coefficients of **5** change only weakly with increasing temperature, so the pole figure remains almost the same over the entire temperature range. The crystal structure of **5** and the pole figure of thermal expansion coefficients are shown in Figure 58.

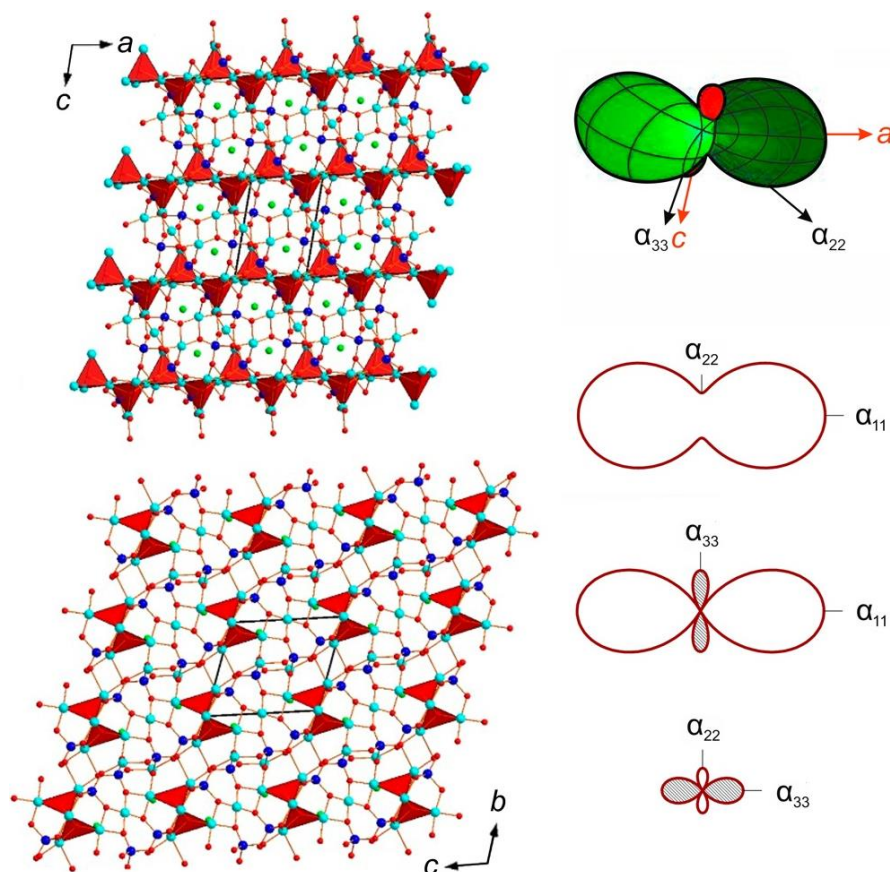
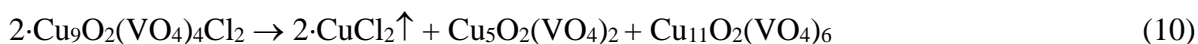


Figure 58. General projections of the crystal structure of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ along the b and a axes (Cu = blue, V = dark blue, Cl = green and O = red balls respectively; $[\text{OCu}_4]^{6+}$ complexes = red tetrahedra). The pole figure of thermal expansion coefficients in temperature ranges 25 – 480°C are given to the right (Ginga et al., 2022b).

The thermal expansion coefficient figure 5 demonstrates strong contraction in the direction of the α_{33} axis ($\langle \alpha_{33} \rangle = -16.3(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). The compression direction lies in the same plane as the c axis, which indicates a shift of the parallel chains of $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ oxocentered $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in the direction into positions they would occupy in the layers $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$. The maximum expansion occurs along the direction of the tensor axis α_{11} ($\langle \alpha_{11} \rangle = 48.8(6) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), which is close to the direction of the a axis. In this case, the expansion occurs within the $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains. It can be assumed that the crystal structure in this α_{11} direction tends to shift the $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains with respect to each towards a more symmetrical arrangement by shifting also tend to become exact fragments of $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layers. Thermal expansion coefficients 5 remain almost insensitive to temperature; accordingly, the figure of the coefficients of the thermal expansion tensor remains almost constant (Fig. 58). Sharp anisotropy and negative thermal expansion are not uncommon among low symmetry compounds. Similar mechanisms of thermal expansion with significant anisotropy and patterns of high-temperature behavior of both compounds 5 and 4 can be found in the works of R.S. Bubnova, S.K. Filatov (Filatov, 1990; Bubnova, Filatov, 2008; Bubnova, Filatov, 2013). A similar thermal expansion with strong compression in one of the directions, as in the studied $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, was also described for halide-free copper vanadates $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Zhang et al., 2016), $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Wang

et al., 2019) and vanadates of other metals ZrV_2O_7 (Sakuntala et al., 2009; Yamamura et al., 2011), HfV_2O_7 (Yamamura et al., 2011).

The decomposition of **5** proceeds in a more complex way than **4**, and produces a biphasic mixture of $Cu_5O_2(VO_4)_2$ and $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$. Again, two processes are possible, volatilization of $CuCl_2$ and its thermal hydrolysis which correspond to two equations:



Both equations suggest close mass fractions of decomposition products and none can be selected based on relative intensities in the PXRD data. Compared to $CuCl$, $CuCl_2$ is more volatile which correlates with the lower decomposition temperature (ca. 50 mmHg at 400 °C (Yaws, 1995, p. 97)). In the meantime, $CuCl_2$ is also more sensitive to hydrolysis. Therefore, we suggest that both mechanisms (evaporation and hydrolysis of copper halides) may be operative. According to (Dąbrowska, Filipek 2008), $Cu_{11}O_2(VO_4)_2$ melts incongruently at 780 °C with precipitation of $Cu_5O_2(VO_4)_2$ which agrees with our data in terms of phase relationships but not decomposition temperature. Apart from different heating regimes in our study and those of Dąbrowska and Filipek (2008) and works cited therein, the transformation might be affected by the presence of residual chloride in the sample.

The observed negative thermal expansion of **5** is of interest in connection with the promising application of NTE compounds in the development and production of materials with a controlled thermal expansion coefficient (CTE) in combination with other optimized properties (Barrera et al., 2005; Grima et al., 2006; Miller et al., 2009). In recent decades, the search and study of compounds with negative thermal expansion have achieved great results in the production, mechanism, and application of NTE materials (Woodcock et al., 2000; Yamamura et al., 2011; Das et al., 2014; Wang et al., 2019). However, the development of high NTE materials over a wide operating temperature range is still attractive. Among known NTE materials, metal vanadates represent a promising field for development due to their large reserves and simple production procedure (Sakuntala et al., 2009; Zhang et al., 2016; Wang et al., 2019).

4.6 New copper vanadyl-arsenate $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$

Method by chemical vapor transport reactions in a closed system at high temperatures was chosen as the main mechanism for creating synthetic compounds in the $CuO-VO_2-As_2O_5$ system. The reason for choosing this method was the desire to create the closest possible thermodynamic conditions to fumarole mineralogenesis (Vergasova, Filatov, 1993; 2012).

In the $CuO-VO_2-As_2O_5$ system, quartz ampoules were chosen as vessels for the growth of synthetic compounds, which can withstand high temperatures up to 900 °C. As a result of the practical

part of this work, a total of 20 syntheses were performed for the CuO-VO₂-As₂O₅ system in quartz tubes. The main achievement of the work done in this system is the preparation of a new copper vanadyl arsenate Cu(AsO₄)₂(VO)₂. Description of the syntheses is given in Appendix 4.6.1. The following sections are devoted to consideration of the crystal chemical features of the obtained new compound, comparison with compounds related in stoichiometry, and analysis of the results of studies of the chemical composition of Cu(AsO₄)₂(VO)₂ and its physical properties.

4.6.1 Crystal structure of Cu(VO)₂(AsO₄)₂

A relatively large (50×20×20 μm) single crystal of Cu(VO)₂(AsO₄)₂ selected for X-ray diffraction data collection was mounted on a thin glass fiber and tested on a Bruker «Kappa APEX DUO» (Mo-IμS). More than a hemisphere of three-dimensional XRD data was collected with frame widths of 0.5° in ω , and a 30 s count time for each frame. The crystal structure of Cu(VO)₂(AsO₄)₂ was further refined in the *P*2₁/*c* space group: $a = 8.3815(5)$ Å, $b = 4.9216(3)$ Å, $c = 9.0759(5)$ Å, $\beta = 107.992(10)^\circ$, $V = 356.08(4)$ Å³. Refinement was performed to $R_1 = 0.024$ ($wR_2 = 0.061$) for 1242 reflections with $|F_o| \geq 4\sigma F$ by using the SHELXL software (Sheldrick, 2015). All of the atoms were refined anisotropically. Main crystallographic information is summarized in Appendix 4.6.3. Bond-valence values and anisotropic displacement parameters for all atoms are given in Appendices 4.6.4 and 4.6.5 respectively. Selected interatomic distances for all atoms in the crystal structure of Cu(VO)₂(AsO₄)₂ are given in Table 21.

Table 21. Interatomic distances in the crystal structure of Cu(VO)₂(AsO₄)₂ (Å) (Ginga et al., 2022a).

Cu1–O1	2.047(2)	V1–O5	1.628(2)
Cu1–O1	2.047(2)	V1–O3	1.929(2)
Cu1–O3	2.6134(19)	V1–O5	1.987(2)
Cu1–O3	2.6134(19)	V1–O1	2.0017(19)
Cu1–O4	1.886(2)	V1–O2	2.0350(19)
Cu1–O4	1.886(2)	V1–O2	2.148(2)
		As1–O1	1.728(2)
		As1–O2	1.7318(19)
		As1–O3	1.6875(19)
		As1–O4	1.6428(19)

The crystal structure of Cu(VO)₂(AsO₄)₂ contains one symmetrically independent Cu site, one V site, and one As site (Fig. 59). The coordination environment of the Cu site is formed by two O1 and two O4 atoms in the equatorial plane, and two O3 atoms in the apical part, thus forming the CuO₆ octahedra. These CuO₆ [4+2] octahedra are strongly distorted owing to the Jahn–Teller effect typical for Cu²⁺ cations in oxysalts (Burns, Hawthorne, 1996).

One symmetrically independent V site is octahedrally [1+4+1] coordinated by six O atoms. The VO₆ coordination polyhedron contains one short vanadyl V=O (V1–O5) bond of 1.63 Å, four equatorial V–O (V1–O3, V1–O5, V1–O1, V1–O2) bonds in the range of 1.93–2.04 Å, and one long

trans V-O2 bond of 2.15 Å, which is opposite to the vanadyl bond. The coordination of V⁴⁺ in Cu(VO)₂(AsO₄)₂ is typical for vanadium oxysalts (Schindler et al., 2000).

The As site is surrounded by four oxygen atoms O1, O2, O3, and O4 with the formation of the arsenate tetrahedral complex (AsO₄)³⁻. The As-O bond lengths and angles fall within the range typically observed in arsenate structures (Shannon, Calvo, 1973a).

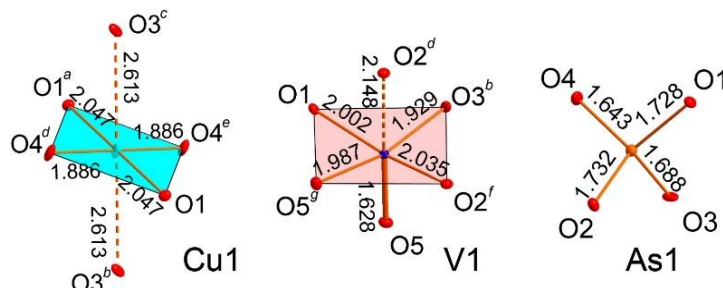


Figure 59. Coordination environments of Cu²⁺, V⁴⁺ and As⁵⁺ cations in the structure of Cu(VO)₂(AsO₄)₂. The Cu-O bonds >2.5 Å and V-O bonds >2.05 Å are shown by orange dotted lines, and the vanadyl V-O5 bond is shown in bold. The CuO₄ and VO₄ equatorial planes are highlighted in blue and red, respectively.

Cu(VO)₂(AsO₄)₂ adopts a unique structure type. It is characterized by layers (Fig. 60), formed by edge-sharing and corner-sharing V-centered octahedra. Two VO₆ octahedra are shared one with each other via common O2···O2 edge, thus forming V⁴⁺₂O₁₀ dimeric units with the V-V distance of 3.24 Å. This edge-sharing is provided via two equatorial-*trans* ^[1+4+1]V⁴⁺-_tO_{eq}-^[1+4+1]V⁴⁺ linkages (v = vanadyl, eq = equatorial, t = *trans*) in accordance with classification of Schindler et al. (2000). This type of linkage was described in phosphovanadylite Ba[V⁴⁺₄P₂O₈(OH)₈]·12H₂O (Medrano et al., 1998). The V⁴⁺₂O₁₀ units are condensed into layers via the ^[1+4+1]V⁴⁺-_vO_{eq}-^[1+4+1]V⁴⁺ vanadyl-equatorial linkage never described before in vanadates containing exclusively V⁴⁺ cations. However, the ^[1+4+1]V⁴⁺-_vO_t-^[1+4+1]V⁴⁺ linkage is known and was previously described in a number of synthetic compounds⁴⁴ and minerals. To the best of our knowledge, Cu(VO)₂(AsO₄)₂ demonstrates the unique layered topology never described before in vanadates. Arsenate groups decorate vanadate layers via corner sharing with the VO₆ octahedra. In Cu(VO)₂(AsO₄)₂, single CuO₆ octahedra are connecting vanadate layers into a framework via edge-sharing as shown in Figure 60b,c.

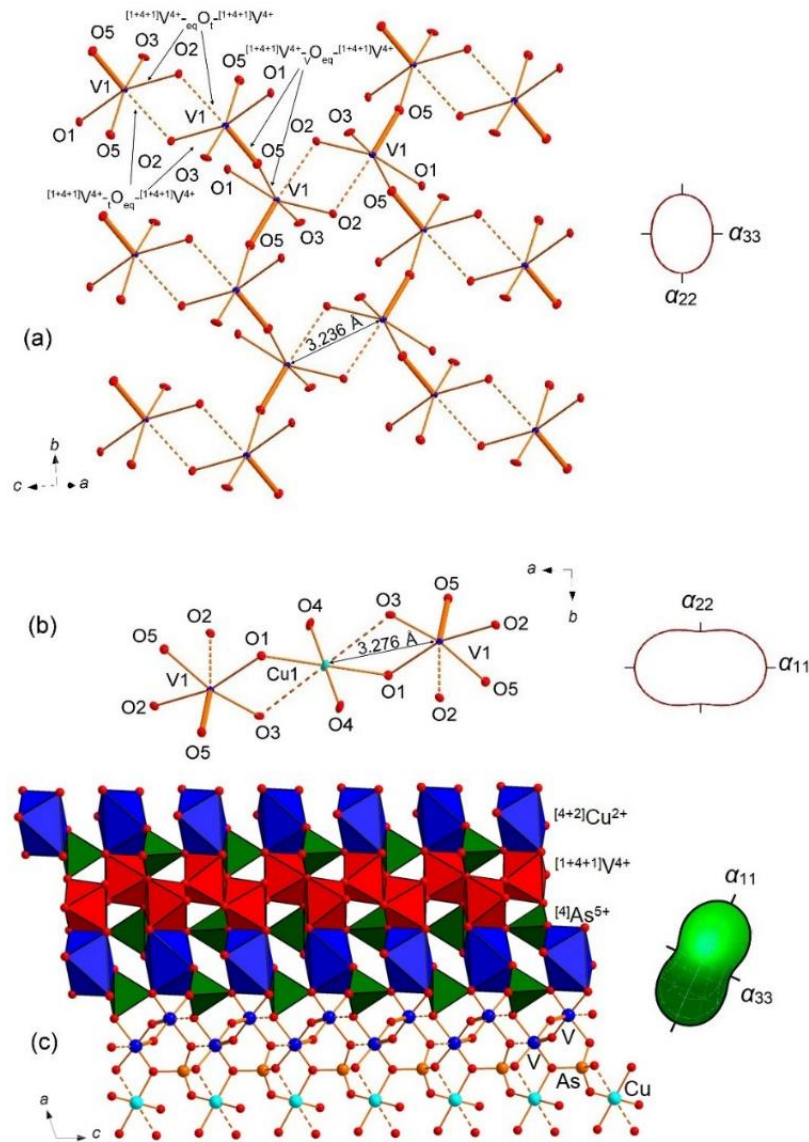


Figure 60. Layers formed by the VO_6 octahedra (a). $[\text{V}^{4+}]_{\text{eq}}\text{O}_1$ and $[\text{V}^{4+}]_{\text{t}}\text{O}_2$ linkages are highlighted. Edge-sharing between the VO_6 and CuO_6 octahedra (b). General projection of the crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ along the b axis (CuO_6 octahedra = dark blue, VO_6 octahedra = red, AsO_4 tetrahedra = green) (c). Pole figure of thermal expansion coefficients in the temperature range of 300 – 825 K are given to the right.

4.6.2 Qualitative chemical analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

A qualitative microprobe analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, performed on a TM 3000 HITACHI electron microscope, did not reveal elements with an atomic number greater than 11 (Na), except for Cu, V, and As. Figure 61 shows the result of a qualitative chemical analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ in the form of a spectrum.

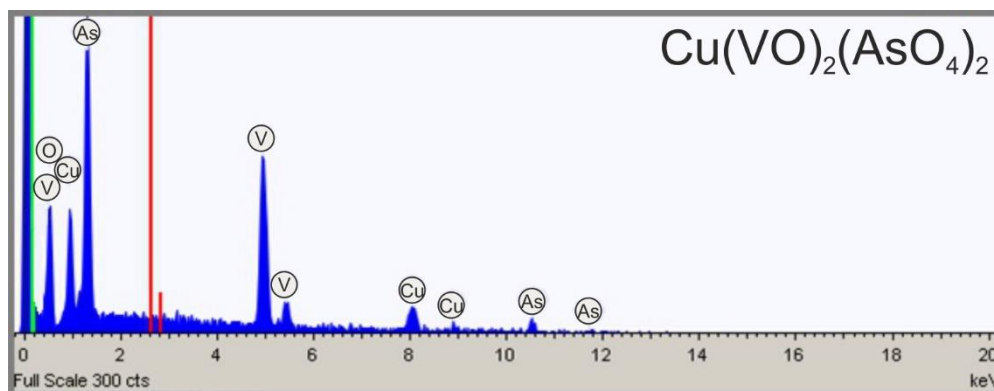


Figure 61. Elemental composition of new copper vanadyl arsenate $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ according to the results of qualitative chemical analysis.

4.6.3 Crystal chemical analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ and comparison with other members of family $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$

$\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ stoichiometry belongs to the family of compounds $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{TO}_4)_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $T = \text{P}, \text{As}$). Appendix 4.6.6 shows the crystallographic data of members of this family of compounds. $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ has a rigid framework structure evaluated by its thermal behavior. The key difference of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ from the other related vanadates is the presence of vanadate layers (Fig. 62a) formed by corner- and edge-sharing VO_6 octahedra. In $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$, the VO_6 octahedra are linked via common corners only ($^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_t\text{O}_v\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$) and form single chains²¹ (Fig. 62b). Similar chains are observed in $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ ^{21,22} (Fig. 62c,d), $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ ²⁶ (Fig. 62e), and $\beta\text{-Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ ²⁴ (Fig. 62f). The latter is characterized by the $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_v\text{O}_{\text{eq}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ linkage. In the crystal structure of $\alpha\text{-Sr}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ ²³ (Fig. 62g), the edge-sharing VO_6 octahedra form dimers $[\text{V}_2\text{O}_{10}]$ via two $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_t\text{O}_{\text{eq}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ linkages similar to those in the title compound $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. In $\text{Ba}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ ²⁵ (Fig. 62h), the V1 site has a tetragonal-pyramidal [1+4] coordination with one vanadyl bond 1.603(2) Å and four equatorial bonds in the range of 1.958(2)-1.981(3) Å, whereas the V2 atom has an octahedral coordination with the [1+4+1] geometry. The VO_5 and VO_6 polyhedra form isolated $[\text{V}_2\text{O}_{10}]$ dimers via the single $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-}_t\text{O}_v\text{-}^{[1+4]}\text{V}^{4+}$ linkage.

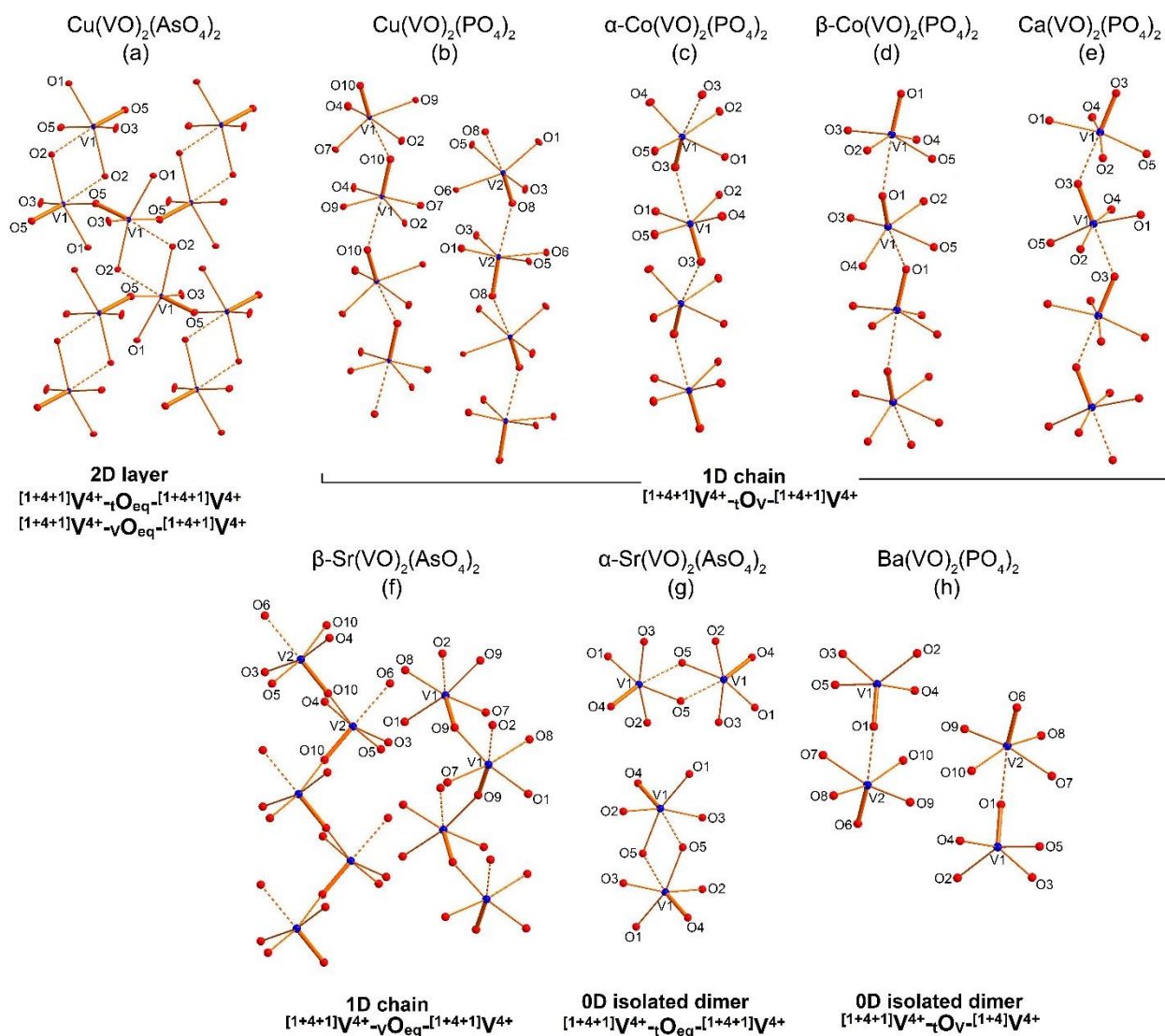


Figure 62. Vanadyl complexes and V-O-V linkages in the crystal structures of the $M^{2+}(TO_4)_2(VO)_2$ ($M = Ca, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, Ba, Pb$; $T = P, As$) family. See the text for details.

Strong distortion of the CuO_6 octahedron in the crystal structure of $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ is characterized by the value $\Delta_{oct} \times 10^3 = 20.44$ (Table 22). This value is an order of magnitude higher than the distortions of the MO_6 octahedra in the compounds listed in Appendix 4.6.6. Strong Jahn-Teller effect of the Cu^{2+} cations in $Cu(VO)_2(AsO_4)_2$ is probably the trigger for the formation of the original, hitherto never reported structure type.

Table 22. Distortion of the MO_6 octahedra in the crystal structures of $M^{2+}(TO_4)_2(VO)_2$.

Compound	$\Delta_{oct} \times 10^3$		Reference
	CuO_6	MO_6	
$Cu(VO)_2(AsO_4)_2$	20.44		Our: Ginga et al., 2022a
$Cu(VO)_2(PO_4)_2$	5.73		Benser et al., 2008
$\alpha-Co(VO)_2(PO_4)_2$		0.10	Benser et al., 2008
$\beta-Co(VO)_2(PO_4)_2$		0.05	Kaoua et al., 2009
$\alpha-Ni(VO)_2(PO_4)_2$		0.08	Kaoua et al., 2009
$\beta-Ni(VO)_2(PO_4)_2$		1.87	Benser et al., 2008

4.6.4 Magnetic properties of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

Field-dependent magnetization and temperature-dependent magnetic susceptibility were measured on a stack of randomly oriented $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ crystals with the total mass of about 0.15 mg. The crystals were attached to the sample holder with the GE varnish. The signal from the varnish was measured separately and subtracted from the data. The measurements were performed using the MPMS 3 magnetometer from Quantum Design. Magnetic couplings were obtained by a mapping procedure (Xiang et al., 2011) from total energies of collinear spin configurations obtained in the FPLO code using the Perdew-Burker-Ernzerhof approximation for the exchange-correlation potential (Koepernik, Eschrig, 1999; Perdew et al., 1996). Correlation effects were taken into account on the mean-field DFT+ U level using typical values of the on-site Coulomb repulsion $U_{\text{Cu}} = 9.5$ eV and $U_{\text{V}} = 5$ eV, the Hund's coupling $J_{\text{Cu}} = J_{\text{V}} = 1$ eV, and double-counting correction in the atomic limit (Kresse, Furthmüller, 1996a; 1996b). Experimental structural parameters and the k -mesh with 64 points in the first Brillouin zone were used.

Magnetic susceptibility of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ shows a paramagnetic-like behavior and reaches a constant value below 30 K (Fig. 63). The Curie-Weiss fit between 60 K and 200 K returns the paramagnetic effective moment of $1.54 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ and the Curie-Weiss temperature of 18 K. This effective moment roughly corresponds to one spin- $1/2$ ion per formula unit (the effective moment of $1.73 \mu_{\text{B}}$), at odds with 3 spin- $1/2$ ions per formula unit expected when both Cu^{2+} and V^{4+} are magnetic. Field-dependent magnetization measured at 2 K shows an abrupt increase followed by a much slower linear increase above 0.5 T (Fig. 63, insert). Such a behavior is typical for an antiferromagnet with a weak uncompensated magnetic moment. Indeed, the saturated value is about $0.02 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, well below $1 \mu_{\text{B}}$ expected for a spin- $1/2$ ion and $3 \mu_{\text{B}}$ expected for all spin- $1/2$ ions in the structure.

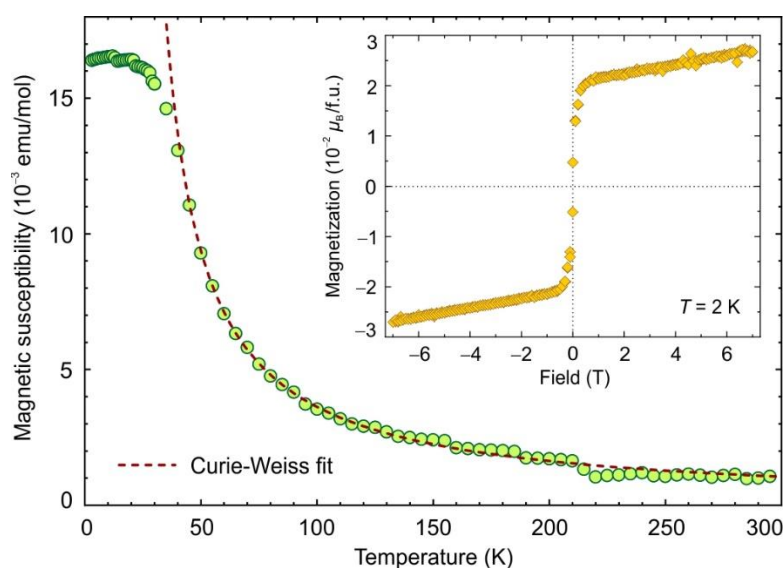


Figure 63. Temperature-dependent magnetic susceptibility of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ measured in the applied field of 7 T. The dashed line is the Curie-Weiss fit. The inset shows field-dependent magnetization at 2 K (Ginga et al., 2022a).

To interpret the magnetization data and to explain the unexpectedly low magnetic moments observed in the experiment, we calculate exchange couplings using DFT. We find that magnetism of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ is dominated by the antiferromagnetic Cu–V coupling $J_{\text{Cu-V}} \sim 257$ K and the ferromagnetic V–V coupling $J_{\text{V-V}} \sim -277$ K. Together, these couplings form ferrimagnetic planes where the V^{4+} spins are parallel to each other and antiparallel to those of Cu^{2+} , resulting in the net moment of $1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ (Fig. 64). In the temperature range of our Curie-Weiss fit, the ferrimagnetic spin-spin correlations already set in. Therefore, magnetic susceptibility does not probe individual paramagnetic moments of Cu^{2+} and V^{4+} , and the Curie-Weiss fit below 200 K returns the value indicative of the net moment of the ferrimagnetic plane, one spin- $1/2$ per formula unit.

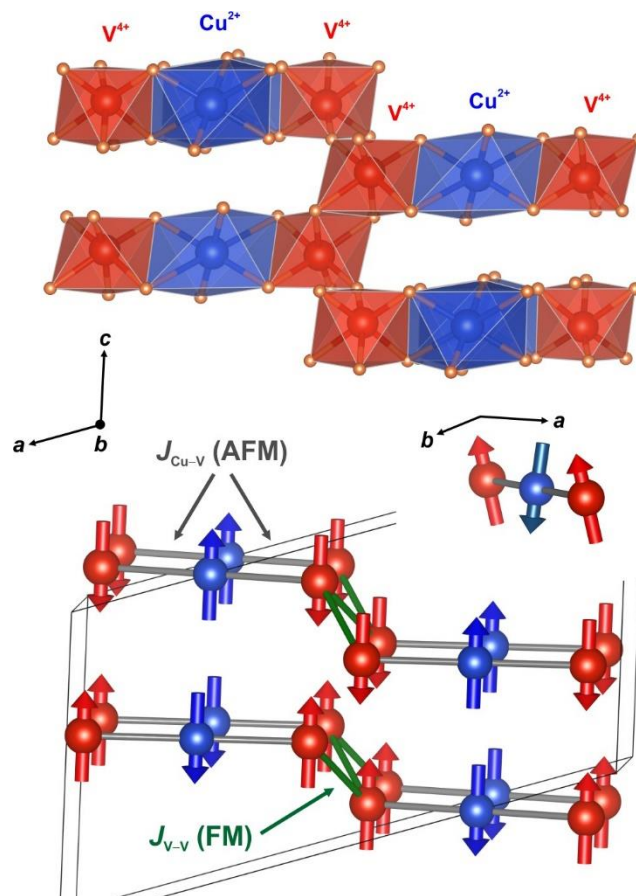


Figure 64. Crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ and the corresponding spin lattice with ferromagnetic interactions $J_{\text{V-V}}$ and antiferromagnetic interactions $J_{\text{Cu-V}}$ that conspire to produce ferrimagnetic planes. Spins point along the c direction according to the lowest-energy configuration found in DFT. Weak spin canting is along the b direction and not visible in this projection (Ginga et al., 2022a).

Below 50-60 K, interactions between the ferrimagnetic planes gradually become more important. Here, weaker antiferromagnetic V-V couplings are expected to stabilize a fully compensated magnetic structure, while experimentally we detect a small uncompensated moment of $0.02 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ It can be explained by a weak spin canting away from the purely antiferromagnetic spin configuration. We test this hypothesis by choosing collinear magnetic

structures with spins directed along either a, b, or c, and allowing spin directions to relax until an energy minimum is reached. With both $S||a$ and $S||c$, spins tilt and develop a weak uncompensated moment along the b direction. The lowest-energy configuration is found for $S||c$ with the uncompensated moment of $0.03 \mu_B/\text{f.u.}$ in a good agreement with $0.02 \mu_B/\text{f.u.}$ observed experimentally. The Cu^{2+} and V^{4+} spins tilt by 4.9 and -4.0 deg, respectively, whereas the spins remain nearly collinear within each sublattice. Therefore, spin canting should be traced back to anisotropic Dzyaloshinsky-Moriya interactions on the Cu-V bonds, $J_{\text{Cu-V}}$ (Ginga et al., 2022a).

Interestingly, the unusual structural topology of the infinite vanadate layers has no immediate implications for the magnetism of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$. Among the nearest-neighbor V-V distances of 3.236 \AA and 3.500 \AA , only the latter gives rise to the strong coupling $J_{\text{V-V}}$ (ferromagnetic), while the former contact results in a weak antiferromagnetic coupling only. This disparity should be traced back to the position of the vanadyl bonds and, consequently, the V^{4+} magnetic orbitals, similar to α - KVOPO_4 where structural chains of the VO_6 octahedra split into ferromagnetic spin dimers (Mukharjee et al., 2021). Likewise, in $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ the infinite vanadate structural layers split into ferromagnetic zigzag spin chains that are further coupled via the Cu^{2+} ions.

Our results show the formation of unusual interaction geometries through the mixing of different spin-1/2 ions in the crystal structure. This mixing results in dissimilar magnetic couplings, ferromagnetic between the V^{4+} ions, yet antiferromagnetic between Cu^{2+} and V^{4+} . It can be a promising strategy for the design of new low-dimensional and quantum magnets.

4.6.5 Thermal expansion of the new copper vanadyl arsenate $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$

Thermal expansion of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ was studied by high-temperature single crystal X-ray diffraction using a Rigaku XtaLAB Synergy-S diffractometer equipped with a PhotonJet-S detector operating with $\text{MoK}\alpha$ radiation at 50 kV and 1 mA. A single dark-blue opaque crystal of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ with dimensions of $100 \times 80 \times 30 \mu\text{m}$ was chosen and more than a hemisphere of data collected with a frame width of 0.5° in ω , and 1.6 s spent counting for each frame. The data were integrated and corrected for absorption applying a multiscan type model using the Rigaku Oxford Diffraction programs CrysAlis Pro. High-temperature single crystal analysis data were carried out on the same crystal in the temperature range from 300 to 825 K with the step of 25 K using the «Hot Air Gas Blowers» system for stabilizing the sample temperature with a gas flow. The temperature control of the crystal at each experimental point was carried out for 15 minutes in the temperature range of 300-500 K and for 10 minutes at 500-825 K.

The crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ at different temperatures was successfully refined with the use of SHELXL software package (Sheldrick, 2015). In the temperature range from 300 to 800 K, the crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ is refined within the acceptable limits of crystallographic values ($R_1 = 2.4 - 5.9\%$, $S \sim 1.00$). Above 750 K, the intensity of reflections gradually decreases, which affects the R_{int} values. Thus, for temperatures above 750 K the $R_{\text{int}} > 8.7\%$. In the final measurements at a temperature of 800 K the $R_{\text{int}} = 8.75\%$, and for 825 K the $R_{\text{int}} = 8.88\%$. Upon further heating above 825 K, the crystal of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ decomposes, and there are no reflections in the diffraction pattern.

In the course of the experiment, a crystal in a quartz glass capillary is fixed vertically upward, and is held from below by a thin quartz tube. As a result of heating, the crystal of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ changes its color from dark-blue at 300 K to maroon at 825 K (Fig. 65). In the temperature range from 300 to 800 K, the external appearance of the crystal does not change. At 825 K, the surfaces of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ faces look loose. At this temperature, a drop of melt flows down a thin quartz tube. The change in the color of the crystal of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ indicates the oxidation of vanadium into the V^{5+} state.

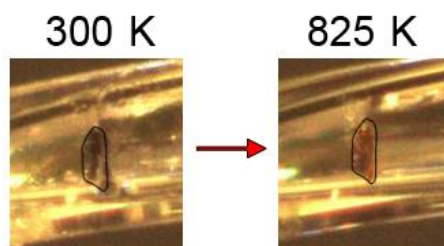


Figure 65. Photographs of the crystal (encircled with the black line) of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ at different temperatures, obtained with a video camera of a single crystal diffractometer Rigaku XtaLAB Synergy-S.

Temperature dependence of the linear and angular parameters of the unit-cell of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ are well approximated by linear polynomials:

$$\begin{aligned}
 a(T) &= 8.36251 + 0.71164 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 b(T) &= 4.91799 + 0.31878 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 c(T) &= 9.06913 + 0.60021 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 \beta(T) &= 108.08515 - 3.22417 \cdot 10^{-4} \cdot T \\
 V(T) &= 354.37091 + 87.80213 \cdot 10^{-4} \cdot T
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

The calculated thermal expansion coefficients and the orientation of the thermal expansion tensor relative to the crystallographic axes for $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ are given in Appendix 4.6.8. The thermal expansion of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ is anisotropic (Fig. 60) [$\alpha_a = 8.49(1)$, $\alpha_b = 6.47(2)$, $\alpha_c = 6.61(2)$, $\alpha_V = 23.43(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]. The crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ expands mostly along the bisector of the angle β (axis α_{11}). The observed anisotropy of thermal expansion of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ is a consequence of changes in the angular parameters that are not fixed by the symmetry – shears. The angle β tends to a value of 90° in accordance with the concept of Filatov (2011).

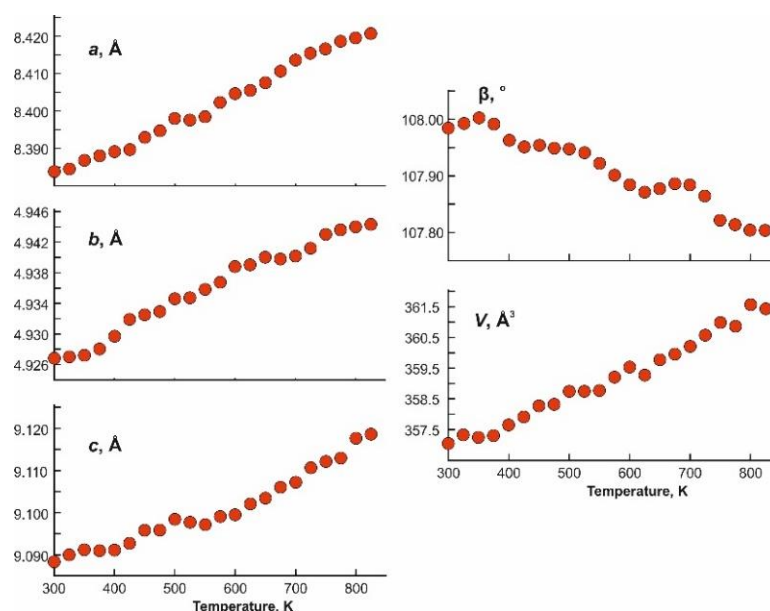


Figure 66. Temperature dependences of the unit-cell parameters of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ in the range of 300 – 825 K.

The crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ contains rigid arsenate tetrahedral groups AsO_4 , where bond lengths and angles change only slightly with the temperature increase. The maximum thermal expansion ($\alpha_{11} = 11.61(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) is consistent with the direction of the Cu1 and V1 cationic repulsion (Fig. 60b). As a result, the interatomic distances Cu1-O1 ($\Delta = 0.041$), Cu1-O3 ($\Delta = 0.024$), Cu1-V1 ($\Delta = 0.024$), and V1-O3 ($\Delta = 0.035$) increase most prominently. In addition, along α_{22} ($6.45(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) there is an increase in the bond-length value of V1-O2_t ($\Delta = 0.020$) in the $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ - $_{\text{tOeq}}\text{O}_{\text{eq}}\text{V}^{4+}$ linkage. Thus, with increasing temperature the [1+4+1] coordination of vanadium tends to the coordination geometry of [1+4]. The change in the bond lengths in the crystal structure of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ is shown in Appendix 4.6.9. The coordination environments of cations at different temperatures are shown in Appendix 4.6.10.

4.7 Discussion

Crystal structures of $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (**1**), $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (**2**), $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ (**3**), $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ (**4**) and $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (**5**) are based on complexes of oxocentered tetrahedra with various combinations of types of linkages (corner, edge). The most highly symmetrical structure **4** corresponds only to the corner type of linkage (via 3 corners) of $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra and demonstrates 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layers, in which the kagome ordering associated with the appearance of frustrated magnetism is realized (Shores et al., 2005; Kohno et al., 2007; Balents, 2010; Sarykh et al., 2010; Lacroix et al., 2011; Gnezdilov et al., 2012).

Thus, the role of the type of linkages of the $[\text{OCu}_4]^{6+}$ oxocentered tetrahedra is most clearly manifested in the α - and β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ pair. Here, for **1**, an exclusively edge type of linkages is established, which leads to the formation of 1D $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ chains, in which $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ dimers can be

distinguished as a structural unit. In the case of compound **2**, which has neither synthetic nor natural analogues, the tetrahedra are connected via the edge and the corners opposite to it. Thus, a 2D $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ layer is formed, in which the same $[\text{O}_2\text{Cu}_4]^{4+}$ dimers can be highlighted as in its α -modification.

Using compound **3** as an example, we can see the consequence of the interaction of tetrahedra with different types of linkages. Here, $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedra exhibit linkage by two corners, as in compound **5**, while $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ realize linkage along an edge and opposite corners, as in compound **2**. As a result, amphibole-like 2D ribbons $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ are formed.

In the lowest symmetry crystal structure **5**, two copper corners of the $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra participate in the organization of the corner-type of the linkage in such a way that 1D $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains are formed. 1D $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chains are separated exact fragments of the $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ kagome layers in the crystal structure **4** (Kornyakov et al., 2021). According to the results of studies of the high-temperature behavior of compounds **4** and **5**, it was found that for **5** with an increase in temperature, the direction of maximum expansion ($\langle\alpha_{11}\rangle = 48.8(6)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and compression ($\langle\alpha_{33}\rangle = -16.3(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) correspond to an increase in symmetry with the tendency of the configuration of the 1D $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ chain to the configuration of the $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ 2D layer. No less interesting results of thermal behavior were obtained for **4**, whose expansion pattern changes from anisotropic with increasing temperature (at 100 °C: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 0.96(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha_{33} = 8.30(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) to almost isotropic (at 500 °C: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 8.69(4)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha_{33} = 8.27(2)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). For **4**, the maximum expansion along α_{33} is observed between the $[\text{O}_2\text{Cu}_5]^{6+}$ layers of oxocentered tetrahedra, while within these layers the expansion is isotropic and less intense (Ginga et al., 2022b).

Thus, it can be concluded that for the formation of an oxocentered complex with a reduced dimension (1D), it is sufficient to involve two elements in the linkage, as in the case of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (**5**) two corners, and in $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (**1**) two edges. For the formation of a complex corresponding to a higher dimension (2D), an additional third element is required in the general set of linkages, for example, for $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ (**2**), in addition to linkage by two corners, the third element is an additional linkage along the edge. For $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{CuCl})$ (**4**) the third element is an additional linkage by third corner. Whereas for the 2D ribbon complex $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2\cdot(\text{KCl})_{0.5}$ (**3**) the third element is a separate $[\text{O2Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron, which complements the general set of possible linkages of the $[\text{O1Cu}_4]^{6+}$ tetrahedron.

Consideration of crystal structures **1-5** in the terms of anion-centered polyhedra is not so much more visual and convenient as compared to the cation-centered representation, but it is necessary for the diagnostics and analysis of the physical properties exhibited by such compounds. Thus, for compound **5**, due to the consideration of the crystal structure in the oxocentered representation, the nature and arrangement of magnetic interactions between copper centers is most optimally described.

Thus, for $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ competition between the nearest ferromagnetic and nearest antiferromagnetic interactions is observed. It prevents the collinear ferrimagnetic order, while the interaction of neighboring copper centers more distant from each other leads to spin canting (Siidra et al., 2020).

The compound $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$, obtained by exploratory synthesis in the $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$ system, demonstrates interesting results of studying the crystal structure and physical properties (Ginga et al., 2022a). Being a related compound for the family of structures $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{TO}_4)_2$ ($M = \text{Ca, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, Ba, Pb}$; $T = \text{P, As}$), $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ has a unique structural type based on layers of VO_6 vanadium octahedra formed with the participation of two different $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-tO}_{\text{eq}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ and $^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}\text{-vO}_{\text{eq}}\text{-}^{[1+4+1]}\text{V}^{4+}$ linkages, this combination of linkages has not been previously reported. Since there are as many as two magnetic ions Cu^{2+} and V^{4+} , the magnetism of this compound is associated with the competition of various magnetic interactions. So, it was experimentally established that in the magnetism of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ antiferromagnetic interaction $\text{Cu-V } J_{\text{Cu-V}} \sim 257$ K and ferromagnetic interaction $\text{V-V } J_{\text{V-V}} \sim -277$ K prevail, forming ferrimagnetic planes with each other, where the V^{4+} spins are parallel to each other and antiparallel to the Cu^{2+} . In these planes, the Cu^{2+} and V^{4+} spins canted by 4.9° and -4.0° , respectively, while inside each sublattice the spins remain almost collinear.

Conclusion

As a result of the performed experiments, the following results of this work can be summarized. Within the framework of the theoretical part of this study, the general prerequisites for the distribution of vanadium in nature and the general aspects of the electronic structure and related magnetic properties of Cu^{2+} and V^{4+} ions were considered. Five new compounds were obtained in the $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ system, and one in $\text{CuO-VO}_2\text{-As}_2\text{O}_5$. The synthesis of compounds **1-5** and $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ was carried out by the method of chemical vapor transport reactions under conditions close to natural ones. In addition to synthetic compounds, the natural sample of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was also studied in this work. Thus, the following main results of this research work can be distinguished:

1. Four of the six new compounds are analogues of the exhalative minerals copper oxyvanadate chlorides, while two compounds are new structural types.
2. The crystal structures of five out of six new synthetic compounds are based on complexes of $[\text{OCu}_4]^{6+}$ oxocentered tetrahedra of different dimensions. A new polymorphic modification of coparsite $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ has been established.
3. As a result of performing 130 syntheses in the $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-CuCl}_2$ system, it was found that analogs of copper oxyvanadate chloride minerals are formed in the region of the diagram with a predominance of copper oxide CuO .
4. High-temperature transformation of volborthite, synthetic averievite, and synthetic yaroshevskite is characterized by gradual transformation into known copper vanadates found in high-temperature volcanic fumaroles: stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c; Birnie, Hughes, 1979), ziesite $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973; Hughes, Birnie, 1980), mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985) and blossomite $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Calvo, Faggiani, 1975; Robinson et al., 1987).
5. Thermal expansion of volborthite, synthetic yaroshevskite and averievite was studied for the first time. For the first two, negative thermal expansion was revealed.
6. Magnetic moments in the structure of synthetic yaroshevskite $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ are ordered antiferromagnetically with pronounced competition of magnetic interactions. In this case, an uncompensated moment is created, as a result of the deviation of magnetic spins from parallel directions (spin canting).
7. The $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$ structure contains layers with ferromagnetic V-V and antiferromagnetic Cu-V interactions, which leads to a ferrimagnetic order within one layer and an antiferromagnetic order between the layers.

Based on the results of the this work, the following articles were written and published in peer-reviewed scientific journals:

- 1) Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, the first copper oxychloride vanadate: Mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2136-2143.
- 2) Korniyakov I.V., Vladimirova V.A., Siidra O.I., Krivovichev S.V. Expanding the averievite family, $(MX)\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2(\text{T}^{5+} = \text{P, V}; M = \text{K, Rb, Cs, Cu}; X = \text{Cl, Br})$: Synthesis and single-crystal X-ray diffraction study. *Molecules.* **2021**, 26, 1833.
- 3) Ginga V.A., Siidra O.I., Ugolkov V.L., Bubnova R.S. Refinement of the crystal structure and features of the thermal behavior of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan. *Proc. Russian Miner. Soc.* **2021**, 5, 115-134.

And also the results are presented in the form of manuscripts submitted to journals and are at the stage of review at the time of submission of the dissertation:

- 4) Ginga V.A., Siidra O.I., Breitner F., Jesche A., Tsirlin A.A. Chemical vapor transport synthesis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ with two distinct spin- $\frac{1}{2}$ magnetic ions. *Submitted, 2022a.*
- 5) Ginga V.A., Siidra O.I., Firsova V.A., Charkin D.O., Ugolkov V. L. Phase evolution and temperature-dependent behavior of averievite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CuCl})$ and yaroshevskite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. *Submitted, 2022b.*

References

1. Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Plan. Sp.* **2002**, 54, 275–286.
2. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1952**, 2, 155-169.
3. Albuquerque A. F., Alet F., Corboz P., Dayal P., Feiguin A., Fuchs S., Gamper L., Gull E., Gürtler S., Honecker A., Igarashi R., Körner M., Kozhevnikov A., Läuchli A., Manmana S. R., Matsumoto M., McCulloch I. P., Michel F., Noack R. M., Pawłowski G., Pollet L., Pruschke T., Schollwöck U., Todo S., Trebst S., Troyer M., Werner P., Wessel S. The ALPS project release 1.3: Open-source software for strongly correlated systems. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 310(2), 1187-1193.
4. Alexandrov S.P. Tyuya–Muyun radium expedition in 1922. *Engineer. Mining J. Press.* **1923**, 116, 944-946.
5. Anderson P. W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. *Science.* **1987**, 235, 1196–1198.
6. Anderson Yu. E., Bubnova R.S., Filatov S.K., Polyakova I.G., Krzhizhanovskaya M.G. Thermal behavior of larderellite $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Proc. Russian Miner. Soc.* **2005**, 134, 1, 103-109. (*in Russian*).
7. Andrushkevich T. V., Plyasova L. M., Kuznetsova G. G., Bondareva V. M., Gorshkova T. P., Olenkova I. P., Lebedeva N. I. Catalytic properties of the vanadium molybdenum oxide system for acrolein oxidation. *React. Kin. Catal. Lett.* **1979**, 12(4), 463–467.
8. Ankinovich E.A. Mineralogy and conditions for the formation of the vanadium-bearing horizon of the Middle Cambrian of the northern spurs of the Tian Shan and Southwestern regions of Central Kazakhstan. *Extended abstract of doctoral (Geol.-Min.) dissertation. Alma-Ata.* **1964**, 30 p. (*in Russian*).
9. Ankinovich E.A., Vileshina T.L., Gekht I.I. Volborthite from vanadium-bearing schists of the Middle Cambrian of Kazakhstan. *Bull. Acad. Sci. Kazakh SSR.* **1963**, 5, 55-67. (*in Russian*).
10. Antipov I.A. Minerals from the Tyuya-Muyun deposit in the Fergana region. *Mining J.* **1908**, 4, 12, 255-263. (*in Russian*).
11. Aykol M., Montoya J. H., Hummelshøj J. Rational solid-state synthesis routes for inorganic materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 24, 9244–9259.
12. Ayuela A., Klein D. J., March N. H. Néel Temperature of antiferromagnets for phase transitions driven by spin-wave interactions. *Croat. Chem. Acta.* **2013**, 86(4), 463–467.
13. Badrtdinov D. I., Mazurenko V. V., Tsirlin A. A. Origin of up-up-down-down magnetic order in Cu_2GeO_4 . *Phys. Rev. B.* **2019**, 100(21).

14. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*. **2010**, 464, 199–208.
15. Bannister F.A. The identity of mottramite and psittacinite with cupriferous descloizite. *Miner. Mag.* **1933**, 23(141), 376-386.
16. Baraket L., Ghorbel A. Characterisation and catalytic properties of vanadium oxide supported on alumina prepared by sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 89–94.
17. Bariand P., Chantret F., Pouget R., Rimsky, A. Une nouvelle espèce minérale: la chervetite, pyrovanadate de plomb $Pb_2V_2O_7$. *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristallogr.* **1963**, 86, 117-120. (in French).
18. Barrera G.D., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L. Negative thermal expansion. *J. Phys. Condens. Matt.* **2005**, 17, 217–252.
19. Basso R., Lucchetti G., Palenzona A., Zefiro L. Haradaite from the Gambatesa mine, eastern Liguria, Italy. *N. Jb. Miner. Mh.* **1995**, 281-288.
20. Basso R., Palenzona A., Zefiro L. Crystal structure refinement of volborthite from Scrava Mine (Eastern Liguria, Italy). *N. Jb. Miner. Mh.* **1988**, 9, 385-394.
21. Bayat A., Mahjoub A. R., Amini M. M. Facile hydrothermal synthesis of the colloidal hierarchical volborthite $(Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O)$ hollow sphere phosphors. *J. Luminesc.* **2018**, 204, 382-385.
22. Bednorz J. G., Muller K. A. Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B.* **1986**, 64, 189–193.
23. Belik A. A., Azuma M., Takano M. Characterization of quasi-one-dimensional $S=1/2$ Heisenberg antiferromagnets $Sr_2Cu(PO_4)_2$ and $Ba_2Cu(PO_4)_2$ with magnetic susceptibility, specific heat, and thermal analysis. *J. Sol. St. Chem.* **2004**, 177, 883–888.
24. Ben Smida Y., Marzouki R., Kaya S., Erkan S., Faouzi Zid M., Hichem Hamzaoui A. Synthesis methods in solid-state chemistry. Synthesis methods and crystallization. *IntechOpen, London, UK.* **2020**.
25. Benhamada L., Grandin A., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. $KVPO_5$, an intersecting tunnel structure closely related to the hexagonal tungsten bronze. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 1138-1141.
26. Benser E., Schoeneborn M., Glaum R. Syntheses, crystal structures and structural systematics of quaternary vanadium(IV) oxidephosphides $M(II)V_2O_2(PO_4)_2$ (M : Co, Ni, Cu). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1677-1686.
27. Berezinskii V. L. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possessing a continuous symmetry group. II. Quantum systems. *Sov. Phys.* **1972**, 34, 610–616.
28. Bergerhoff G., Paeslack J. Sauerstoff als koordinationszentrum in kristallstrukturen. *Z. Kristallogr.* **1968**, 126, 112-123.

29. Berrah F., Leclaire A., Borel M.M., Guesdon A., Raveau B. A new vanadium(IV) monophosphate, $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$, isotypic with $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallogr.* **1999**, 55C, 288-291.
30. Bersuker I. B. The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry. *Boston, MA : Springer.* **1987**, 344 p.
31. Bert F., Bono D., Mendels P., Ladieu F., Duc F., Trombe J.C., Millet P. Ground state of the kagomé-like $S=1/2$ antiferromagnet volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 087203.
32. Berzelius J. Ueber das vanadin und seine Eigenschaften. *Ann. Phys. Chem.* **1831**, 22, 98(5), 1-67.
33. Biesner T., Roh S., Pustogow A., Zheng H., Mitchell J.F., Dressel M. Magnetic terahertz resonances above the Néel temperature in the frustrated kagome antiferromagnet averievite. *Phys. Rev. B.* **2022**, 105, 6, L060410.
34. Birnie R.W., Hughes J.M. Stoiberite, $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, a new copper vanadate from Izalco volcano, El Salvador, Central America. *Am. Miner.* **1979**, 64, 941-944.
35. Bonner J. C., Fisher M. E. Linear magnetic chains with anisotropic coupling. *Phys. Rev. A.* **1964**, 135, 640–658.
36. Borisenko L.F., Serafimova E.K., Kazakova M.E., Shumyatskaya N.G. First find of crystalline V_2O_5 , in volcanic eruption products of Kamchatka. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1970**, 193, 135-138. (*in Russian*).
37. Botana A. S., Zheng H., Lapidus S. H., Mitchell J. F., Norman M. R. Averievite: a Copper Oxide Kagome Antiferromagnet. *Phys. Rev. B.* **2018**, B98, 054421.
38. Brauer G. Guide to inorganic synthesis. V.4. *Moscow: «World» Publishing.* **1985**, 447 p. (*in Russian*).
39. Brigatti M. F., Caprilli E., Marchesini M., Poppi L. The crystal structure of Roscoelite-1M. *Clays and Clay Miner.* **2003**, 51(3), 301–308.
40. Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Proc. Russian Miner. Soc.* **2017**, 146, 104-107. (*in Russian*).
41. Broholm C., Cava R. J., Kivelson S. A., Nocera D. G., Norman M. R., Senthil T. Quantum spin liquids. *Science.* **2020**, 367(6475).
42. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for processing powder X-Ray diffraction data under variable conditions. *Glass Phys. Chem.* **2018**, 44, 33-40. (*in Russian*).

43. Bubnova R. S., Filatov S. K. High-temperature borate crystal chemistry. *Z. Kristallogr.* **2013**, 228, 395-428.
44. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates. *St. Petersburg: «Science» Publishing.* **2008**, 760 p. (in Russian).
45. Burns P. C., Hawthorne F. C. Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalt minerals. *Can. Miner.* **1996**, 34, 1089-1105.
46. Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination-geometry pathways in Cu^{2+} oxysalt minerals. *Can. Miner.* **1995**, 33, 889-905.
47. Calvo C., Faggiani R. Alpha cupric divanadate. *Acta Crystallogr.* **1975**, 31B, 603-605.
48. Chary K. V. R., Kishan G., Ramesh K., Kumar C. P., Vidyasagar G.. Synthesis, characterization, and catalytic properties of vanadium oxide catalysts supported on AlPO_4 . *Langmuir.* **2003**, 19(11), 4548–4554.
49. Cheynet B., Dall’Aglia M., Garavelli A., Grasso M.F., Vurro F. Trace elements from fumaroles at Vulcano Island (Italy): rates of transport and a thermochemical model. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2000**, 95, 273–283.
50. Chirvinsky P.N. Tyuyamunitite from the Tyuya-Muyun Radium Mine in Fergana. *Miner.Mag.* **1925**, 20(108), 287-295.
51. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. *Netherlands, Dordrecht: Springer.* **2014**, 1733.
52. Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. *Springer: Cham–Heidelberg– Dordrecht–New York–London.* **2016**, 1109.
53. Chukanov N.V., Viggasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds. *Springer Mineralogy.* **2020**, 1382.
54. Clark R.J.H. The chemistry of titanium and vanadium. *Amsterdam: Elsevier.* **1968**, 329 p.
55. Coldea R., Tennant D. A., Tylczynski Z. Extended scattering continua characteristic of spin fractionalization in the two-dimensional frustrated quantum magnet Cs_2CuCl_4 observed by neutron scattering. *Phys. Rev. B.* **2003**, 68, 134424.
56. Constable E., Raymond S., Petit S., Ressouche E., Bourdarot F., Debray J., Josse M., Fabelo O. Berger H., de Brion S., Simonet V. Magnetic and dielectric order in the kagome-like francisite $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. *Phys. Rev.* **2017**, B96, 014413.
57. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grice J.D., Haynes P. Anorthominasragrite, $\text{V}^{4+}\text{O}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$, a new mineral species from Temple Mountain, Emery County, Utah, U.S.A.: description, crystal structure and hydrogen bonding. *Can. Miner.* **2003**, 41, 959-980.
58. Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. 6th edn. *John Wiley & Sons, Chichester.* **1999**, 1353 p.

59. Dąbrowska G., Filipek E. Reactivity of the oxides in the ternary $V_2O_5 - CuO - \alpha-Sb_2O_4$ system. *J. Therm. Anal. Calor.* **2008**, 93, 839-845.
60. Dagotto E., Rice T. M. Surprises on the way from one- to two-dimensional magnets: The ladder materials. *Science.* **1996**, 271, 618–623.
61. Danilovich I.L., Merkulova A.V., Morozov I.V., Ovchenkov E.A., Spiridonov F.M., Zvereva E.A., Volkova O.S., Mazurenko V.V., Pchelkina Z.V., Tsirlin A.A., Balz C., Holenstein S., Luetkens H., Shakin A.A., Vasiliev A.N. Strongly canted antiferromagnetic ground state in $Cu_3(OH)_2F_4$. *J. Alloy Compd.* **2019**, 776, 2019, 16-21.
62. Das S., Das S., Das K. Synthesis and thermal behavior of $Cu/Y_2W_3O_{12}$ composite. *Ceram Int.* **2014**, 40, 6465–6472.
63. Dey D., Botana A.S. Role of chemical pressure on the electronic and magnetic properties of the spin- $1/2$ kagome mineral averievite. *Phys. Rev. B.* **2020**, 102, 12, 125106.
64. Dunn J., Fisher D. Occurrence, properties and paragenesis of anthraxolite in the Mohawk Valley. *Am. J. Sci.* **1954**, 252.
65. Editor. New metal, provisionally called vanadium. *Am. J. Geol. Nat. Sci.* **1831**, 1, 1, 67-70.
66. Effenberger H. $Cu_2O(SO_4)$, dolerophanite: refinement of the crystal structure with a comparison of $OCu(II)_4$ tetrahedra in inorganic compounds. *Monatsh. Chem.* **1985**, 116, 927-931.
67. Efimov Yu.V., Baron V.V., Savitsky E.M. Vanadium and his alloys. *Moscow: «Science» Publishing.* **1969**. (in Russian).
68. Emsley J. The elements. *Oxford Univ. Press, New York, NY.* **1995**.
69. Evans H.T. Jr. The Crystal Structures of Cavansite and Pentagonite. *Am. Miner.* **1973**, 59, 412-424.
70. Fedotov S. A., Chirkov A. M., Gusev N. A., Kovalev G. N., Slezin Y. B.. The large fissure eruption in the region of Plosky Tolbachik volcano in Kamchatka, 1975–1976. *Bull. Volcanol.* **1980**, 43(1), 47–60.
71. Fedotov S.A., Flerov G.B., Chirkov A.M. The Great Tolbachik Fissure Eruption (1975-1976, Kamchatka). *Moscow: «Science» Publishing.* **1984**, 637 p. (in Russian).
72. Fersman A.E. Geochemistry. V.3. *Acad. Sci. USSR Publishing.* **1955**. (in Russian).
73. Fersman A.E. On morphology and geochemistry of Tyuya–Muyun. *A study of radioactive minerals.* **1928**, 3, 1-90. (in Russian).
74. Fersman A.E. Pegmatites. Selected works. V. 4. *Acad. Sci. USSR Publishing.* **1960**. (in Russian).
75. Filatov S. K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Crystallogr. Rep.* **2011**, 56, 6, 953–961.

76. Filatov S. K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case. *Phys. St. Sol.* **2008**, 245, 11, 2490–2496.
77. Filatov S.K. High temperature crystal chemistry. Theory, methods and research results. *Leningrad: Nedra.* **1990**, 288 p. (in Russian).
78. Filatov S.K. Symmetric statistics of mineral species in various thermodynamic settings. *Proc. Russian Miner. Soc.* **2019**, 148, 3, 1-13. (in Russian).
79. Filatov S.K., Krivovichev S.V., Bubnova R.S. General crystal chemistry: textbook. *St. Petersburg: SPbSU Publishing.* **2018**, 276 p. (in Russian).
80. Filatov S.K., Krivovichev S.V., Bubnova R.S. Systematic crystal chemistry: textbook. *St. Petersburg: SPbSU Publishing.* **2019**, 231 p. (in Russian).
81. Filatov S.K., Semenova T.F., Vergasova L.P. Types of polymerization of $[\text{OCu}_4]^{6+}$ tetrahedra in compounds with additional oxygen atoms. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1992**, 322, 536-539. (in Russian).
82. Foshag W.F. The ore deposits of Los Lamentos, Chihuahua, Mexico. *Econ. Geol.* **1934**, 4, 29.
83. Fotiev A.A., Slobodin B.V., Khodos M.Ya. Vanadates. Composition, synthesis, structure, properties. *Moscow: «Science» Publishing.* **1988**. 272 p. (in Russian).
84. Frost R.L., Erickson K.L., Weier M.L., Carmody O. Raman and Infrared spectroscopy of selected vanadates. *Spectrochim. Acta. Molecular and biomolecular spectroscopy.* **2005**, 61, 5, 829–834.
85. Frost R.L., Palmer S.J., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Bahfenne S., Keeffe E.C. A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds-model case: mineral phases vésigniéite $[\text{BaCu}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2]$ and volborthite $[\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 8, 1701-1710.
86. Gagné O. C., Hawthorne F. C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Crystallogr.* **2015**, 71B, 5, 562-578.
87. Galloni P., Conte V., Floris B.. A journey into the electrochemistry of vanadium compounds. *Coord. Chem. Rev.* 2015b, 301-302, 240–299.
88. Galy J., Lavaud D., Casalot A., Hagenmuller P. Bronzes oxygènes de vanadium de formule $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Structure cristalline des phases $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -beta et $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ – epsilon. *J. Sol. St. Chem.* **1970**, 2, 531-543.
89. Garrels R.M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. N.Y. **1960**.
90. Ginga V.A., Siidra O.I., Ugolkov V.L., Bubnova R.S. Refinement of the crystal structure and features of the thermal behavior of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan. *Proc. Russian Miner. Soc.* **2021**, 5, 115-134.

91. Gnezdilov V. Lemmens P., Pashkevich Yu.G., Wulferding D., Morozov I.V., Volkova O.S., Vasiliev A. Dynamical lattice instability versus spin liquid state in a frustrated spin chain system. *Phys. Rev. B.* **2012**, 85, 214403.
92. Gorskaya M.G., Vergasova L.P., Filatov S.K., Rolich D.V., Ananiev V.V. Alumoklyuchevskite, $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$, a new oxysulfate of K, Cu, and Al from volcanic exhalations, Kamchatka, Russia. *Proc. All-Union Miner. Soc.* **1995**, 124, 95-100. (in Russian).
93. Gozar A., Blumberg G. Collective spin and charge excitations in $(Sr,La)_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ quantum spin ladders. *ChemInform.* **2006**, 37(8).
94. Grandin A., Chardon J., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. $BaV_2P_2O_{10}$ a new tetravalent vanadium phosphate with a tunnel structure. *J. Sol. St. Chem.* **1992a**, 99, 297-302.
95. Grandin A., Chardon J., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. Structure of $PbV_2P_2O_{10}$. *Acta Crystallogr.* **1992b**, 48C, 1913-1915.
96. Grigoriev N. A. Distribution of vanadium in the upper part of the continental crust. *Lithosphere.* **2010**, 4, 142–151. (in Russian).
97. Grima J.N., Zammit V., Gatt R. Negative thermal expansion. *XjENZA.* **2006**, 11, 17–29.
98. Haas H., Sheline R.K. On the Jahn-Teller effect in vanadium hexacarbonyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 14, 3219-3220.
99. Halcrow M. A. Jahn-Teller distortions in transitional metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1784-1795.
100. Haldane F. D. M. Nonlinear theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Neel state. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1153–1156.
101. Han T.-H., Isaacs E.D., Schlueter J.A., Singleton J. Anisotropy: Spin order and magnetization of single-crystalline $Cu_4(OH)_6FBr$ Barlowite. *Phys. Rev.* **2016**, B93, 214416.
102. Hathaway B.J. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper (II) ion. *Struct. Bond.* **1984**, 57, 55-118.
103. Hawthorne F. C., Oberti R. Amphiboles: Crystal chemistry. *Rev. Miner. Geochem.* **2007**, 67(1), 1–54.
104. Hawthorne F.C., Schindler M. Orthominasragrite, $V^{4+}O(SO_4)(H_2O)_5$, a new mineral species from Temple Mountain, Emery County, Utah, U.S.A. *Can. Miner.* **2001**, 39, 1325-1331.
105. He Z., Kyomen T., Itoh, M. $BaCu_2V_2O_8$: Quasi-one-dimensional alternating chain compound with a large spin gap. *Phys. Rev. B.* **2004**, 69, 220407.
106. Heinemann R., Schmidt P. Crystal growth by chemical vapor transports: process screening by complementary modeling and experiment. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 5986–2000.
107. Heisenberg W. On the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.* **1928**, 49, 619–636.

108. Hess F.L., Henderson E.P. Fervanite, a hydrous ferric vanadate. *Am. Miner.* **1931**, 16, 273–277.
109. Hess H., Volborth A. The volborthite, a new vanadium-containing mineral. *Bul. Sci. publ. Acad. Imper. Sci. St-Peter.* **1838**, 4, 21-23.
110. Hill F.C., Gibbs G.V., Boisen M.B. Bond stretching force constants and compressibilities of nitride, oxide, and sulfide coordination polyhedra in molecules and crystals. *Struct. Chem.* **1994**, 6, 349-355.
111. Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Kato Y., Takigawa M. Spin- $\frac{1}{2}$ kagomélike lattice in volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, 70, 11, 3377–3384.
112. Hiroi Z., Ishikawa H., Yoshida H., Yamaura J., Okamoto Y. Orbital transitions and frustrated magnetism in the kagome-type copper mineral volborthite. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 11949-11960.
113. Hoppe G., Siemroth J., Damaschun F. Alexander van Humboldt und die Entdeckung des Vanadiums. *Chem. Erde.* **1990**, 50, 81-94.
114. Hughes J. M., Christian B. S., Finger L. W., Malinconico L. L. Mcbirneyite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1987a**, 33, 183-190.
115. Hughes J.M., Birnie R.W. Ziesite, $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, a new copper vanadate and fumarole temperature indicator. *Am. Miner.* **1980**, 65, 1146-1149.
116. Hughes J.M., Drexler J.W., Campana C.F., Malinconico M.L. Howardevansite, $\text{NaCu}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{VO}_4)^{3-}_3$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy and crystal structure. *Am. Miner.* **1988**, 73, 181-186.
117. Hughes J.M., Hadidiacos C.G. Fingerite, $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$, a new vanadium sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy. *Amer. Miner.* **1985**, 70, 193-196.
118. Hughes J.M., Starkey S.J., Malinconico M.L., Malinconico L.L. Lyonsite, $\text{Cu}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{VO}_4)_6^{3-}$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure. *Am. Miner.* **1987b**, 72, 1000-1005.
119. Iitaka Y., Locchi S., Oswald H.R. Die Kristallstruktur von CuOHCl . *Helvet. Chim. Acta.* **1961**, 44, 2095-2103.
120. Ikeda A., Furukawa S., Janson O., Matsuda Y., Takeyama S., Yajima T., Hiroi Z., Ishikawa H. Magnetoelastic couplings in the deformed kagome quantum spin lattice of volborthite. *Phys. Rev.* **2019**, 99B, 140412.
121. Inosov D. S. Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* **2018**, 67, 149–252.

122. Ishii R., Gautreaux D., Onuma K., Machida Y., Maeno Y., Nakatsuji S., Chan J. Y. Low-dimensional structure and magnetism of the quantum antiferromagnet $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ and the structure of $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 20, 7055–7061.
123. Ishikawa H., Yamaura J., Okamoto Y., Yoshida H., Nilsen G., Hiroi Z. A novel crystal polymorph of volborthite, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallorg.* **2012**, 68C, 41-44.
124. Ishikawa H., Yoshida M., Nawa K., Jeong M., Krämer S., Horvatić M., Berthier C., Takigawa M., Akaki M., Miyake A., Tokunaga M., Kindo K., Yamaura J., Okamoto Y., Hiroi Z. One-third magnetization plateau with a preceding novel phase in volborthite. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 114, 23-26.
125. Ising E. Report on the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.* **1925**, 31, 253–258
126. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. Solid State ionics. *St. Petersburg: SPbSU Publishing.* **2000**. (in Russian).
127. Jander G., Jahr K.F. Formation and decomposition of high molecular weight components in solution as illustrated by vanadic acid, polyvanadates and vanadate salts. *Z. Anorg. Chem.* **1933**, 212, 1-20.
128. Janson O., Furukawa S., Momoi T., Sindzingre P., Richter J., Held K. Magnetic behavior of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ determined by coupled trimers rather than frustrated chains. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 117, 037206.
129. Johannes M. D., Richter J., Drechsler S.-L., Rosner H. $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$: a real material realization of the one-dimensional nearest neighbor Heisenberg chain. *Phys. Rev. B.* **2006**, 74, 174435.
130. Johannesen R.B., Candela G.A., Tsang T. Jahn-Teller distortion: Magnetic studies of vanadium tetrachloride. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 5544.
131. Jülich Supercomputing Centre, “JURECA: Modular supercomputer at Jülich Supercomputing Centre”. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2018**, 4, A132.
132. Jülich Supercomputing Centre, “JUWELS: Modular tier-0/1 supercomputer at the Jülich Supercomputing Centre”. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2019**, 5, A171.
133. Kalal S., Singh C., Narendra P., Ameta N., Ameta R., Kumar S., Punjabi P. Role of copper pyrovanadate as heterogeneous photo-Fenton like catalyst for the degradation of neutral red and azure-B: An eco-friendly approach. *Korean J. Chem. Engineer.* **2014**, 31, 2183-2191.
134. Kaldis E. Principles of growing single crystals from the vapor phase. Crystal Growth. V. 1. *Moscow: «World» Publishing.* **1977**, 75-243 p. (in Russian).
135. Kaoua S., Gravereau P., Chaminade J.P., Pechev S., Krimi S., El Jazouli A. Syntheses and crystal structures of new vanadium(IV) oxyphosphates $M(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ with $M = \text{Co}, \text{Ni}$. *Sol. St. Sci.* **2009**, 11(3), 628-634.

136. Karpenko V.Yu., Pautov L.A., Agakhanov A.A. About Ni-Zn containing volborthite ("Uzbekite") from vanadium-bearing schists of Southern Kyrgyzstan. *New data on minerals*. **2016**, 51, 20-29. (in Russian).
137. Kashaev A. A., Rozhdestvenskaya I. V., Bannova I. I., Sapozhnikov A. N., Glebova O. D. Balance, uniformity, and asymmetry of the structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2008**, 49, 4, 708–711.
138. Kashaev A.A., Vasil'ev E. K. Crystal structure and crystal chemistry of minerals. *Leningrad: «Science» Publishing*. **1974**, 125 p. (in Russian).
139. Kato K., Kosuda K., Saito Y., Nagasawa H. Die modulierte Struktur von $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ (X= 2,12). *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 522-527.
140. Kato K., Takayama M. E., Kanke Y. Die Strukturen der Kupfer-Vanadiumbronzen $\text{Cu}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ mit x= 1.2, 1.5, 1.9. *Acta Crystallogr.* **1989**, 45C, 1841-1844.
141. Katsumata K. Low-dimensional magnetic materials. *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.* **1997**, 2, 2, 226-230.
142. Kawada T., Hinokuma S., Machida M. Structure and SO_3 decomposition activity of $n\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (n = 0, 1, 2, 3 and 5) catalysts for solar thermochemical water splitting cycles. *Catal Today*. **2015**, 242, 268–273.
143. Kazansky V.I. Geological-structural characteristics of Tyuya–Muyun deposit. Essays Geol. Geochem. Ore Deposits. (F.I. Vol'fson, ed.). *Moscow: «Science» Publishing*. **1970**, 34-57. (in Russian).
144. Kenngott A. Bemerkungen über die Zusammensetzung des Vanadinit (comments on the composition of vanadinite). *Annalen der Phys.* **1856**, 175(9), 95-101.
145. Kholodov V. N. Vanadium. *Moscow: «Science» Publishing*. **1968**, 247 p. (in Russian).
146. Kholodov V.N. On some criteria of primary or secondary bitumen. The series "Geology". *Bull. Acad. Sci. USSR*. **1960**, 4. (in Russian).
147. Kholodov V.N. Types of vanadium concentration in sedimentary rocks and some issues of its geochemistry. *Geol. Ore Deposits*. **1967a**, 9, 3. (in Russian).
148. Kingsbury A.W.G., Hartley J. New occurrences of vanadium minerals (mottramite, descloizite, and vanadinite) in the Caldbeck area of Cumberland. *Miner. Mag.* **1956**, 31, 235, 289-295.
149. Koepfner K., Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B*. **1999**, 59(3), 1743–1757.
150. Kohno M., Starykh O. A., Balents L. Spinons and triplons in spatially anisotropic frustrated antiferromagnets. *Nat. Phys.* **2007**, 3, 790–795.

151. Korniyakov I.V., Vladimirova V.A., Siidra O.I., Krivovichev S.V. Expanding the averievite family, $(MX)Cu_5O_2(T^{5+}O_4)_2(T^{5+} = P, V; M = K, Rb, Cs, Cu; X = Cl, Br)$: Synthesis and single-crystal X-ray diffraction study. *Molecules*, **2021**, 26, 1833.
152. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C*. **1973**, 6, 1181–1203.
153. Kovrugin V. M., Colmont M., Siidra O. I., Gurzhiy V. V., Krivovichev S. V., Mentré O. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxocompounds: chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method. *J. Cryst. Growth*. **2017**, 457, 307–313.
154. 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 $Na_2Cu(SO_4)_2$, and review of $Na_2M(SO_4)_2(H_2O)_x$ ($x = 0–6$) compounds. *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1233–1244.
155. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I., Mentré O., Al-Shuray A., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Oxocentered Cu(II) lead selenite honeycomb lattices hosting $Cu(I)Cl_2$ groups obtained by chemical vapor transport reactions. *Chem. Comm.* **2015**, 51, 9563-9566.
156. Kozlova O.G. Crystal growth and morphology. *Moscow: MSU Publishing*. **1980**. (in Russian).
157. Krashennnikov G.F. Conditions for the accumulation of coal-bearing formations in the USSR. *Moscow: MSU Publishing*. **1957**. (in Russian).
158. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp. Mater. Sci.* **1996a**, 6(1), 15–50.
159. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. **1996b**, 54(16), 11169–11186.
160. Krivovichev S.V. Structural systematics of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedra. *Proc. All-Union Miner. Soc.* **1999**, 126(2), 37-46. (in Russian).
161. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Crystal chemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedra. *St. Petersburg: SPbSU Publishing*. **2001**, 200 p. (in Russian).
162. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedral. *Am. Miner.* **1999**, 84, 1099–1106.
163. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F. On the systematics of polyions of linked polyhedra. *Z. Kristallogr.* **1997**, 411-417.
164. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F. Types of cationic complexes based on oxocentered tetrahedra $[OM_4]$ in the crystal structures of inorganic compounds. *Russian Chem. Rev.* **1998**, 67(2), 137–155. (in Russian).

165. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S. K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 8, 6459–6535.
166. Krivovichev S.V., Semenova T.F., Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry of georgbokiite. *Crystallography.* **1998**, 43, 1061-1064. (*in Russian*).
167. Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Britvin S.N., Filatov S.K., Kahlenberg V., Ananiev V.V. Pauflerite, β -VO(SO₄), a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Can. Miner.* **2007**, 45, 921-927.
168. Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Filatov S.K. Refinement of the crystal structure of averievite Cu₅(VO₄)₂O₂·nMCl_x (M=Cu, Cs, Rb, K). *Proc. Russian Miner. Soc.* **2015**, 144, 4, 101-109. (*in Russian*).
169. Lacroix C., Mendels P., Mila F. Introduction to frustrated magnetism. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.* **2011**.
170. Lacroix C., Mendels P., Mila F. Introduction to frustrated magnetism. *Springer Berlin, Heidelberg.* **2011**, 164, 1, 682.
171. Lafontaine M.A., Le Bail A., Ferey G. Cu₃V₂O₇(OH)₂·2(H₂O): the synthetic homolog of volborthite; crystal structure determination from X-ray and neutron data; structural correlations. *J. Sol. St. Chem.* **1990**, 85, 220-227.
172. Leclaire A., Chardon J., Grandin A., Borel M.M., Raveau B. A novel form of Cd(VO)₂(PO₄)₂ isotopic with Ca(VO)₂(PO₄)₂. *Eur. J. Sol. St. Inorg. Chem.* **1993**, 30, 461-469.
173. Leonardsen E. S., Petersen O. V. The unit cell of volborthite. *Am. Miner.* **1974**, 59, 372-373.
174. Liebau F. Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and classification. *Berlin: Springer Verlag.* **1985**.
175. Lii K. H., Chueh B. R., Kang H. Y., Wang L. Synthesis and crystal structure of Ca(VO)₂(PO₄)₂. *J. Sol. St. Chem.* **1992**, 99, 72-77.
176. Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthé E. Nomenclature of inorganic structure types. *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 1-11.
177. Lin J., Tong P., Cui D., Yang C., Yang J., Lin S., Wang B., Tong W., Zhang L., Zou Y., Sun Y. Unusual ferromagnetic critical behavior owing to short-range antiferromagnetic correlations in antiperovskite Cu_{1-x}NMn_{3+x} (0.1 ≤ x ≤ 0.4). *Sci. Rep.* **2015**, 5(1), 7933.
178. Magdas D. A., Vedeau N. S., Toloman D. Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV–vis spectroscopy. *J. Non Crystal. Sol.* **2015**, 428, 151–155.
179. Marden J.W., Rich M. N. United States Patent Office, Patent № US1814720A, Westinghouse Lamp Company, Pennsylvania, USA. **1931**.

180. Markhinin E.K., Sapozhnikova A.M. On the content of Ni, Co, Cr, V and Cu in volcanic rocks of Kamchatka and the Kuril Islands *Geochemistry*. **1962**, 4. (in Russian).
181. Marshall J. L., Marshall V. R. Rediscovery of the elements. The second discovery of vanadium. *The Hexagon of Alpha Chi Sigma*. **2004**, 46-50.
182. Matsubara S., Kato A., Yui S. Suzukiite, $Ba_2V^{4+}_2[O_2(Si_4O_{12})]$, a new mineral from the Mogurazawa mine, Gumma Prefecture, Japan. *Miner. J. Jpn.* **1982**, 11, 15-20.
183. Matsubara S., Miyawaki R., Kurosawa M., Suzuki Y. Watatsumiite, $KNa_2LiMn_2V_2Si_8O_{24}$, a new mineral from the Tanohata mine, Iwate Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2003**, 98, 142-150.
184. Mayer G.G., Moskvina V.A., Astafurova E.G. The effect of vanadium alloying on the hardening mechanisms of steels with a high concentration of embedding atoms during torsion under high pressure. Intern. Simp. "Hierarchical materials: Development and applications for new technologies and reliable structures". **2020**, 312-313. (in Russian).
185. Medrano M.D., Evans H.T. Jr., Wenk H.-R., Piper D.Z. Phosphovanadylite: A new vanadium phosphate mineral with zeolite-type structure. *Am. Miner.* **1998**, 83, 889-895.
186. Mekata M. Kagome: The story of the basketweave lattice. *Phys. Today*. **2003**, 56, 12-13.
187. Meniaylov I.A., Nikitina L.P., Shapar' V.N. Geochemical features of exhalations of the Great Tolbachik Fissure Eruption. *Moscow: «Science» Publishing*. **1980**. (in Russian).
188. Mercurio Lavaud D., Frit B. Crystal structure of the high temperature variety of copper pyrovanadate: $Cu_2V_2O_7$ beta. *Sci. Chem.* **1973**, 277C, 1101-1104.
189. Mermin N. D., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133–1136.
190. Merrifield B. Solid phase synthesis. *Science*. **1986**, 232(4748), 341–347.
191. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 5441–5451.
192. Miyahara S., Ueda K. Exact dimer ground state of the two dimensional Heisenberg spin system $SrCu_2(BO_3)_2$. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3701–3704.
193. Mukharjee P. K., Ranjith K. M., Baenitz M., Skourski Y., Tsirlin A. A., Nath R. Two types of alternating spin- $\frac{1}{2}$ chains and their field-induced transitions in ϵ - $LiVOPO_4$. *Phys. Rev. B.* **2020**, 101(22).
194. Mukharjee P. K., Somesh K., Ranjith K. M., Baenitz M., Skourski Y., Adroja D. T., Khalyavin D., Tsirlin A. A., Nath R. Quantum magnetism of ferromagnetic spin dimers in α - $KVOPO_4$. *Phys. Rev. B.* **2021**, 104, 224409.
195. Muzgin V.N., Khamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukov I.Ya. Analytical chemistry of vanadium. *Moscow: «Science» Publishing*. **1981**, 215 p. (in Russian).

196. Nath R., Padmanabhan M., Baby S., Thirumurugan A., Ehlers D., Hemmida M., Nidda H.-A. V., Tsirlin A. A. Quasi-two-dimensional $S = \frac{1}{2}$ magnetism of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2$. *Phys. Rev. B.* **2015**, 91(5), 54409.
197. Nath R., Tsirlin A. A., Khuntia P., Janson O., Förster T., Padmanabhan M., Li J., Skourski Y., Baenitz M., Rosner H., Rousochatzakis I. Magnetization and spin dynamics of the spin $S = \frac{1}{2}$ hourglass nanomagnet $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{NIPA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev. B.* **2013**, 87(21), 214417. 44.
198. Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Pankratova O.Yu., Filatov S.K. Thermal expansion of francisite, $[\text{Cu}_3\text{BiO}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, and its interpretation based on oxocentered copper-bismuth tetrahedral. *Phys. Chem. Miner.* **2000**, 27, 440-444.
199. Nekrasova D. O., Tsirlin A. A., Colmont M., Siidra O., 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. B.* **2020**, 102(18), 184405.
200. Nekrasova D. O., Tsirlin A.A., Colmont M., Siidra O. I., Lopez A., Mentré O. From ($S = 1$) spin hexamer to spin tetradecamer by CuO interstitials in $A_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{CuO})_x(\text{SO}_4)_3$ ($A = \text{alkali}$). *Inorg. Chem.* **2021b**, 60, 23.
201. Nekrasova D. O., Zhuici C., Kovrugin V. M., Mentré O., Colmont M., Siidra O. I. Synthesis and properties of puninite-type $A_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) sulfate materials. *Acta Crystallogr.* **2018**, 74A, e266.
202. Nekrasova D.O., Siidra O.I., Zaitsev A. N., Ugolkov V. L., Colmont M., Charkin D. O., Mentré O., Zhuici C., 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.* **2021a**, 48(1), 6, 14.
203. Nenadkevich K.A., Volchkov P.A. A new mineral - tangeite from Tyuya-Muyun. *Proc. Acad. Sci. USSR.* **1926**, 43-46. (in Russian).
204. Newhouse P., Boyd D.A., Shinde A., Guevarra D., Zhou L., Soedarmadji E., Li G., Neaton J., Gregoire J. Solar fuel photoanodes prepared by inkjet printing of copper vanadates. *J Mater. Chem.* **2016**.
205. Nikuni T., Oshikawa M., Oosawa A., Tanaka H. Bose–Einstein condensation of dilute magnons in TlCuCl_3 . *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5868–5871.
206. Nkurikiyimfura I., Wang Y., Safari B., Nshingabigwi E. Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *J. All. Comp.* **2020**, 846, 156344.
207. Nlebedim I. C., Melikhov Y., Jiles D. C. Temperature dependence of magnetic properties of heat treated cobalt ferrite. *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, 043903.
208. Nomura K. Vanadium. *Ref. Module in Chem., Mol. Sci. Chem. Engineer.* **2020**.

209. Onsager L. Crystal statistics I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.* **1944**, 65, 117–149.
210. Opahle I., Koepernik K., Eschrig H. Full potential band structure calculation of iron pyrite. *Comp. Mater. Sci.* 2000, 17(2-4), 206-210.
211. Orlov N.A., Uspensky V.A. Vanadium in bitumen. *Moscow: «Nature» Publishing.* **1933**, 7. (in Russian).
212. Panella J.R., Trump B.A., Marcus G.G., McQueen T.M. Seeded chemical vapor transport growth of Cu_2OSeO_3 . *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 4944-4948.
213. Pekov I. V., Zubkova N. V., Pushcharovsky D.Y. Copper minerals from volcanic exhalations - a unique family of natural compounds: crystal-chemical review. *Acta Crystallogr.* **2018a**, B74, 502-518.
214. Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Polekhovskiy Y. S., Britvin S. N., Turchkova A. G., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Y. Kainotropite, $\text{Cu}_4\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)$, a new mineral with a complex vanadate anion from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Can. Miner.* **2020a**, 58, 155-165.
215. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018b**, 30(2), 305–322.
216. Pekov I.V., Siidra O.I., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Kartashov P.M. Ziminaite, IMA 2014-062. CNMNC Newsletter No. 23, February 2015, page 52; *Miner. Mag.* **2015a**, 79, 51-58.
217. Pekov I.V., Siidra O.I., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Yu.S., Kartashov P.M. Ziminaite, $\text{Fe}^{3+}\text{VO}_4$, a new howardevansite-group mineral from the Bezmyannyi volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Petrol.* **2018c**, 112, 371–379.
218. Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N. Starovaite, $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$, a new mineral from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2013a**, 25, 91-96.
219. Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Pushcharovsky D.Y. Yaroshevskite, IMA 2012-003. CNMNC Newsletter No. 13, June 2012, page 813; *Miner. Mag.* **2012a**, 76, 807-817.
220. Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N. Starovaite, IMA 2011- 085. CNMNC Newsletter No. 12, February 2012, page 153; *Miner. Mag.* **2012b**, 76, 151-155.
221. Pekov I.V., Zubkova N.V., Kartashov P. M., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Pushcharovsky D.Y. Koksharovite, IMA 2012-092. CNMNC Newsletter No. 16, August 2013, page 2698; *Miner. Mag.* **2013b**, 77, 2695-2709.

222. Pekov I.V., Zubkova N.V., Murashko M.N., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Kartashov P.M., Pushcharovskiy D.Y. Grigorievite, IMA 2012-047. CNMNC Newsletter No. 15, February 2013, page 15. *Miner. Mag.* **2013c**, 77, 1-12.
223. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovskiy D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review. *Acta Crystallogr.* **2018d**, B74, 502–518.
224. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N., Pushcharovskiy D.Y. Koksharovite, $\text{CaMg}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$, and grigorievite, $\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_2(\text{VO}_4)_6$, two new howardevansite-group minerals from volcanic exhalations. *Eur. J. Miner.* **2014a**, 26, 667–677.
225. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. Polymorphism and isomorphic substitutions in natural system $\text{Cu}_3(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$ with $T = \text{As}, \text{V}$ or P . *Proc. Russian Miner. Soc.* **2020c**, 1, 108–130. (in Russian).
226. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Y. Kainotropite, IMA 2015-053. CNMNC Newsletter No. 27, October 2015, page 1226; *Miner. Mag.* **2015b**, 79, 1229–1236.
227. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Y. Borisenkoite, IMA 2015-113. CNMNC Newsletter No. 30, April 2016, page 411. *Miner. Mag.* **2016**, 80, 407–413.
228. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. A new mineral borisenkoite, $\text{Cu}_3[(\text{V},\text{As})\text{O}_4]_2$, and the isomorphous series borisenkoite–lammerite- β in fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Phys. Chem. Miner.* **2020b**, 47, 17.
229. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Yu.S., Fadeeva O.A., Pushcharovskiy D. Y., Yaroshevskite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2013d**, 77, 1, 107-116.
230. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(18), 3865.
231. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* **2014**, 229(5), 345-352.
232. Pierobon L., Schäublin R. E., Kovács A., Gerstl S. A., Firlus A., Wyss U. V., Dunin-Borkowski R. E., Charilaou M., Löffler J. F. Temperature dependence of magnetization processes in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ magnets with different nanoscale microstructures. *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 183903.

233. Pregelj M., Zaharko O., Günther A., Loidl A., Tsurkan V., Guerrero S. Magnetic ground state and two-dimensional behavior in pseudo-kagome layered system $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$. *Phys. Rev.* **2012**, B86, 144409.
234. Prewitt C.T., Downs R.T. High-pressure crystal chemistry. *Rev. Miner.* **1998**, 37, 283-317.
235. Pring A., Kolitsch U., Birch W.D., Beyer B.D., Elliott P., Ayyappan P., Ramanan A. Bariosincosite, a new hydrated barium vanadium phosphate, from Spring Creek Mine, South Australia. *Miner. Mag.* **1999**, 63, 735-741.
236. Radchenko O.A., Sheshina L.S. About the primary type of oil during the formation of an oil deposit. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1956**, 109, 3. (in Russian).
237. Rankama K., Sahama T. Geochemistry. Chicago. **1950**.
238. Rea J.R., Kostiner E. The crystal structure of alpha-copper vanadate. *J. Sol. St. Chem.* **1973**, 7, 17-24.
239. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151-152.
240. Rio M. The brown lead ore of Zimapan. *Am. J. Geol. Nat. Sci.* **1832**, 1, 10, 438-444.
241. Robinson P.D., Hughes J.M., Malinconico M.L. Blossite, $\alpha\text{-Cu}^{2+}_2\text{V}^{5+}_2\text{O}_7$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador. *Am. Miner.* 1987, 72, 397-400.
242. Roca M., Dolores M.M., Amoros P., Alamo J., Beltran-Porter A., Beltran-Porter D. Synthesis and crystal structure of a novel lamellar barium derivative: $\text{Ba}(\text{VOPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Synthetic pathways for layered oxovanadium phosphate hydrates $M(\text{VOPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3414-3421.
243. Roscoe H. E. Researches on vanadium. *J. Chem. Soc.* **1868**, 21, 322–350.
244. Rose W. I., Stoiber R. E. The 1966 eruption of Izalco Volcano, El Salvador. *J. Geophys. Res.* **1969**, 74(12), 3119–3130.
245. Rostoker U. Metallurgy of vanadium. *Moscow: For. Liter. Publishing.* **1959**. (in Russian).
246. Rousochatzakis I., Richter J., Zinke R., Tsirlin A.A. Frustration and Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in the kagome francisites $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). *Phys. Rev.* **2015**, B 91, 024416.
247. Rozier P., Satto C., Galy J. The vanadium oxide bronze $\text{Cu}_{2.33-x}\text{V}_4\text{O}_{11}$. *Sol. St. Sci.* **2000**, 2, 595-605.
248. Sakuntala T., Arora A.K., Rao R. Thermal expansion and anharmonicity in ZrV_2O_7 . *J. Chin. Ceram. Soc.* **2009**, 37, 696–702.
249. Samulon E. C., Jo Y.-J., Sengupta P., Batista C.D., Jaime M., Balicas L., Fisher I.R. Ordered magnetic phases of the frustrated spin-dimer compound $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. B.* **2008**, 77, 214441.

250. Scacchi A. Dell'erioalco e del melanotallo, nuove specie di minerali. Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (sezione della Societa reale di Napoli). **1870**, 9, 86-89.
251. Schefer G. Chemical transport reactions. *Moscow: «World» Publishing. 1964. (in Russian).*
252. Schindler M., Hawthorne F. C., Baur W. H. Crystal chemical aspects of vanadium: polyhedral geometries, characteristic bond valences, and polymerization of (VO_n) polyhedra. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1248-1259.
253. Schleid Th. [NM₄] tetrahedra in nitride sulfides and chlorides of the trivalent lanthanides. *Eur. J. Sol. St. Inorg. Chem.* **1996**, 33, 227-240.
254. Schleid Th. On the influence of light anions (O²⁻, N³⁻ and F⁻) on the crystal chemistry of rare-earth metal trichlorides and sesquisulfides. *Mater. Sci. Forum.* **1999**, 315-317, 163-168.
255. Schmidt P., Binnewies M., Glaum R., Schmidt M. Chemical vapor transport reactions—methods, materials, modeling. *Advan. Topics Cryst. Growth.* 2013. 80 p.
256. Schroeder R.H., Schmitz-Pranghe N., Kohlhaas R. Experimental determination of the lattice parameters of platinum metals at minus 190 to 1709 °C. *Z. Metallk.* **1972**, 63, 12-16.
257. Scordari F., Stasi F., De Marko A. Euchlorin: new crystallographic and chemical data. *Neues. Jahrb. Miner. Monatsh.* **1989**, 541-550.
258. Sefström N. G. Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht. *Ann. Phys. Chem. J.* **1831**, 97, 1, 43-49.
259. Semmola M.S. Du cuivre oxidé natif (ténorite). *Bull. Soc. Géol. France.* **1842**, 13, 206-211.
260. Serezhkin V.N., Urusov V.S. Stereochemistry of vanadium in oxygen-bearing compounds. *J. Struct. Chem.* **2009**, 50, 5, 898-904. *(in Russian).*
261. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751-767.
262. Shannon R. D., Calvo C. Refinement of the crystal structure of low temperature Li₃VO₄ and analysis of mean bond lengths in phosphates, arsenates, and vanadates. *J. Sol. St. Chem.* **1973**, 6, 538.
263. Shannon R.D., Calvo C. Crystal structure of a new form of Cu₃V₂O₈. *Can. J. Chem.* **1973a**, 50, 3944-3949.
264. Shannon R.D., Calvo C. Crystal structure of Cu₅V₂O₁₀. *Acta Crystallogr.* **1973b**, 29B, 1338-1345.
265. Shatsky N.S. Deposits of solid bitumen (asphalts, asphaltines, pyrobitums) and geological conditions of their formation. *Non-metal. Foss. USSR.* **1943**, 2. *(in Russian).*

266. Shawe D.R. Uranium-vanadium deposits of the Slick Rock district, Colorado. *United St. Geol. Survey Profess. Pap.* **2011**, 576 p.
267. Shcherbina V.V. Concentration and dispersion of chemical elements in the Earth's crust as a result of oxidative and reducing processes potential in application to the study of mineral paragenesis. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1949**, 3. (in Russian).
268. Shcherbina V.V. Redox potential in application to the study of paragenesis of minerals. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1939**, 22, 3. (in Russian).
269. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2015**, 71C, 3–8.
270. Shitov V.A., Prozorovskaya E.V., Smyslova I.G., Kuznetsova L.G. Sincosite - rare vanadium calcium phosphate. *Proc. Russian Miner. Soc.* **1984**, 113, 56-59. (in Russian).
271. Shores M. P., Nytko E. A., Bartlett B. M., Nocera D. G. A structurally perfect S=1/2 kagome antiferromagnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13462.
272. Shvanskaya L., Yakubovich O., Bychkov A., Shcherbakov V., Golovanov A., Zvereva E., Volkova O., Vasiliev A. A cesium copper vanadyl-diphosphate: Synthesis, crystal structure and physical properties. *J. Sol. St. Chem.* **2015**, 222, 44-52.
273. Signorelli S. Arsenic in volcanic gases. *Environ. Geol.* **1997**, 32, 239–244.
274. Signorelli S., Buccianti A., Martini M., Piccardi G. Arsenic in fumarolic gases of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) from 1978 to 1993: Geochemical evidence from multivariate analysis. *Geochem. J.* **1998**, 32, 367–382.
275. 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. Miner.* **2019a**, 46, 403–416.
276. 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, $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$. *Miner. Mag.* **2014a**, 78(7), 1711-1724.
277. Siidra O.I., Kozin M.S., Depmeier W., Kayukov R.A., Kovrugin V.M. Copper-lead selenite bromides: A new large family of compounds partly having Cu^{2+} substructures derivable from Kagome-nets. *Acta Crystallogr.* **2018a**, B74, 712-724.
278. Siidra O.I., Krivovichev, S.V., Armbruster, T., Filatov, S.K., Pekov, I.V. The crystal structure of leningradite, $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$. *Can. Miner.* **2007**, 45, 3, 445-449.
279. Siidra O.I., Nazarchuk E. V., Agakhanov A.A., Polekhovsky Y. 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 Cu^{2+} substructure derived from Kagome-net. *Miner. Mag.* **2019b**, 83, 6, 847-853.

280. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Polekhovsky Y.S. Aleutite, IMA 2018-014. CNMNC Newsletter No 43, June 2018, page 784. *Miner. Mag.* **2018b**, 82, 779-785.
281. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Polekhovsky Y.S., Wenzel T., Spratt J. Dokuchaevite, IMA 2018-012. CNMNC Newsletter No 43, June 2018, page 783. *Miner. Mag.* **2018c**, 82, 779-785.
282. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Polekhovsky Y.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 Cu^{2+} mixed-ligand coordination environments. *Miner. Mag.* **2019c**, 83, 5, 749-755.
283. 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, $\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. *Miner. Mag.* **2014b**, 78, 1699-1709.
284. Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K. Evdokimovite, IMA 2013-041. CNMNC Newsletter No. 17, October 2013, page 2999. *Miner. Mag.* **2013**, 77, 2997-3005.
285. Siidra O.I., Vladimirova V.A., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, the first copper oxychloride vanadate: Mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2136-2143.
286. Slater J. C. Atomic radii in crystals. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41(10), 3199–3204.
287. Smirnov S.S. The zone of oxidation of sulfide deposits. *Acad. Sci. USSR Publishing.* **1955**. (in Russian).
288. Smol'yaninova N.N. Mineralogy and genesis of the Tyuya–Muyun deposit. Essays Geol. Geochem. Ore Deposits. (F.I. Vol'fson, ed.). Moscow: «Science» Publishing. **1970**, 58-90. (in Russian).
289. Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu., Agakhanov A.A., Pautov L.A. Turanite, $\text{Cu}^{2+}_5(\text{V}^{5+}\text{O}_4)_2(\text{OH})_4$, from the Tyuya-Muyun radium-uranium deposit, Osh District, Kyrgyzstan: a new structure for an old mineral. *Can. Miner.* **2004**, 42, 731-739.
290. Stadnikov G.L. The origin of coal and oil. *Acad. Sci. USSR Publishing.* **1937**. (in Russian).
291. Staples L.W., Evans H.T. Jr., Lindsay J.R. Cavansite and pentagonite, new dimorphous calcium vanadium silicate minerals from Oregon. *Am. Miner.* **1973**, 58, 405-411.
292. Starova G.L., Krivovichev S.V., Filatov S.K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 650-653.
293. Starova G.L., Krivovichev S.V., Fundamenskii V.S., Filatov S.K. The crystal structure of averievite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n(\text{MX})$: comparison with related compounds. *Miner. Mag.* **1997**, 61, 441-446.

294. Starykh O. A., Balents L. Dimerized phase and transitions in a spatially anisotropic square lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 127202.
295. Starykh O. A., Katsura H., Balents, L. Extreme sensitivity of a frustrated quantum magnet: C_5CuCl_4 . *Phys. Rev. B.* **2010**, 82, 014421.
296. Strakhov N.M. Climate and phosphate accumulation. *Geol. Ore Deposits.* **1960**, 1. (in Russian).
297. Strakhov N.M. On the geochemistry of V, P and Cu in marine bituminous rocks. The works the Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (MGRI). **1937**, 7. (in Russian).
298. Suloev A.I., Ponomarev A.L. On a new discovery of turanite in Central Asia. *Mineral.* **1934**, 5, 19-22. (in Russian).
299. Suzuki H., Miyahara S. Lattice distortion of vanadium by “Jahn-Teller”-like energy-splitting. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, 23, 1, 135-136.
300. Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Am. J. Sci.* **1993**, 293, 758–864.
301. Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H., Lichte F.E., Finnegan D.L. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases of Merapi Volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1987**, 51, 2083–2101.
302. Tachez M., Théobald F., Watson K.J., Mercier R. Redetermination of the structure of vanadyl sulfate pentahydrate $VOSO_4 \cdot 5H_2O$. *Acta Crystallogr.* **1980**, 35B, 1545-1550.
303. Takahashi Y. On the origin of the Curie-Weiss law of the magnetic susceptibility in itinerant electron ferromagnetism. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1986**, 55, 3553-3573.
304. Teodorovich G.I. The study of sedimentary rocks. *Moscow: Gostoptechizdat.* **1958**. (in Russian).
305. Thompson M.E., Roach C.H., Meyrowitz R. Simplotite, a new quadrivalent vanadium mineral from the Colorado Plateau. *Am. Miner.* **1958**, 43, 16-24.
306. Todo S., Kato K. Cluster algorithms for general- S quantum spin systems. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87(4), 047203.
307. Tretyakov Yu.D. Solid-phase reactions. *Moscow: «Chemistry» Publishing.* **1978**, ch. 2, 3. (in Russian).
308. Tsirelson V. G. Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids. *Moscow: BINOM Publishing. Laboratory of knowledge.* **2014**. 495 p. (in Russian).

309. Tsirlin A. A., Nath R., Abakumov A. M., Shpanchenko R. V., Geibel C., Rosner, H.. Frustrated square lattice with spatial anisotropy: Crystal structure and magnetic properties of $\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$. *Phys. Rev. B.* **2010**, 81(17).
310. Uklonsky A.S. Paragenesis of sulfur and oil. Tashkent. **1940**. (*in Russian*).
311. Uspenskaya N.Yu. Some regularities of oil and gas accumulation on platforms. *Moscow: Gostoptechizdat.* **1952**. (*in Russian*).
312. Vasiliev A.N., Volkova O.S., Zvereva E.A., Markina M.M. Low-dimensional magnetism. *Imprint CRC Press.* **2019**, 314 p.
313. Vasiliev A.N., Volkova O.S., Zvereva E.A., Markina M.M. Low-Dimensional magnetism. *Moscow: «PhysMathLit» Publishing.* **2018**, 297 p. (*in Russian*).
314. Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcanol. Seismol.* **2016**, 10, 71–85.
315. Vergasova L.P., Filatov S.K. New mineral species in products of fumarole activity of the Great Tolbachik Fissure Eruption. *J. Volcanol. Seismol.* **2012**, 6 (5), 281-289.
316. Vergasova L.P., Filatov S.K. Tolbachite, CuCl_2 , a new mineral. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1983**, 270, 415-417. (*in Russian*).
317. Vergasova L.P., Filatov S.K., Gorskaya M.G., Ananiev V.V., Sharov A.S. Klyuchevskite $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ — a new mineral from volcanic sublimates. *Proc. All-Union Miner. Soc.* **1989**, 118(1), 70-73. (*in Russian*).
318. Vergasova L.P., Filatov S.K., Semenova T.F., Ananiev V.V. Leningradite $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ — a new mineral from volcanic sublimates. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1990**, 310, 6, 1434-1437. (*in Russian*).
319. Vergasova L.P., Filatov S.K., Serafimova E.K., Semenova T.F. Ponomarevite $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ - a new mineral from volcanic sublimates. *Rep. Acad. Sci. USSR.* **1988b**, 300, 1197-1200. (*in Russian*).
320. Vergasova L.P., Filatov S.K., Serafimova E.K., Varaksina T.V. Kamchatkite $\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$ – a new mineral from volcanic sublimates. *Proc. All-Union Miner. Soc.* **1988a**, 117(4), 459-461. (*in Russian*).
321. Vergasova L.P., Filatov S.K. Minerals of volcanic exhalations – unique genetic group (according to the materials of the Tolbachik eruption 1975– 1976). *Proc. All-Union Miner. Soc.* **1993**, 4, 68–76. (*in Russian*).
322. Vergasova L.P., Siidra O.I., Kretser Y.L., Polekhovsky Y.S., Filatov S.K., Krivovichev, S.V. Karpovite, IMA 2013-040. CNMNC Newsletter No. 17, October 2013, page 2999; *Miner. Mag.* **2013**, 77, 2997-3005.

323. Vergasova L.P., Starova G.L., Filatov S.K., Ananiev V.V. Averievite $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2 \cdot n\text{MX}$. *Rep. Acad. Sci. USSR*. **1998**, 359, 6, 804-807. (in Russian).
324. Vergasova L.P., Starova G.L., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Ananiev V.V. Coparsite, $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Can. Miner.* **1999**, 37, 4, 911-914.
325. Vicandy S.M., Minoru Y. Behavior of arsenic in volcanic gases. *Geochem. J.* **1993**, 27, 351–359.
326. Vinogradov A.P. Patterns of distribution of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry*. **1956**, 1. (in Russian).
327. Volkova L. M., Marinin D. V. Antiferromagnetic spin-frustrated layers of corner-sharing Cu_4 tetrahedra on the kagome lattice in volcanic minerals $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CuCl})$, $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$, and $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Condens. Matt.* **2018**, 30, 425801.
328. Vorob'eva N. M., Fedorova E. V., Baranova N. I. Vanadium: biological role, toxicology and pharmacological applications. *Biosphere*. **2013**, 1, 77-96. (in Russian).
329. Waki T., Morimoto Y., Michioka C., Kato M., Kageyama H., Yoshimura K., Nakatsuji S., Sakai O., Maeno Y., Mitamura H., Goto T. Observation of Bose–Einstein condensation of triplons in quasi 1D spin-gap system $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, 73, 3435–3438.
330. Waltersson K., Forslund B., Wilhelmi K.A., Andersson S., Galy J., The crystal structure of V_3O_7 . *Acta Crystallogr.* **1974**, 30B, 2644-2652.
331. Wang H., Yang M., Chao M., Guo J., Gao Q., Jiao Y., Tang X., Liang E. Negative thermal expansion property of $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. *Sol. St. Ion.* **2019**, 343, 115086.
332. Wang P., Yang H., Wang D., Chen A., Dai W., Zhao X., Yang J., Wang X. Activation of kagome lattice-structured $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ volborthite via hydrothermal crystallization for boosting visible light-driven water oxidation. *Phys. Chem.* **2018**, 20, 24561-24569.
333. Wang S. L., Cheng C.-Y. $A(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ ($A = \text{Ba}$ or Sr): Two vanadyl(IV) arsenates containing dimers of edge-sharing VO_6 octahedra. *J. Sol. St. Chem.* **1994**, 109(2), 277–280.
334. Wang S. L., Lee W. C. Structure of vanadyl (IV) dihydrogenarsenate. *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 1709–1711.
335. Wang S. L., Tsai W.-J. $\beta\text{-Sr}(\text{VOAsO}_4)_2$: A strontium vanadyl(IV) arsenate with a tunnel structure. *J. Sol. St. Chem.* **1996**, 122(1), 36–40.
336. Wang X.-Z., Zhang Z. Temperature dependence of magnetisation and paramagnetism of ferromagnetic-antiferromagnetic superlattices. *J. Phys. Condens. Matt.* **1990**, 2, 26, 5765.
337. Weeks M. Discovery of the elements. 7th ed. *J. Chem. Ed. Easton PA.* **1968**, 311 p.
338. Weil M., Lengauer C., Fueglein E., Baran E.J. The reversible $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition of $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$. *Crys. Growth Design.* **2004**, 4(6), 1229-1235.

339. West A. Solid State Chemistry. Theory and applications. *Moscow: «World» Publishing. 1988*, 316 p. (*in Russian*).
340. Wildner M. On the geometry of Co(II)O₆ polyhedra in inorganic compounds. *Z. Kristallogr.* **1992**, 202, 51-70.
341. Wilhelmi K.A., Waltersson K., Kihlberg L., A refinement of the crystal structure of V₆O₁₃. *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 2675-2687.
342. Willett R.D. Multiple stereochemistry in copper(II) halides. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 109, 181-205.
343. Winiarski M. J., Tran T. T., Chamorro J. R., McQueen T. M. (CsX)Cu₅O₂(PO₄)₂ (X = Cl, Br, I): A Family of Cu²⁺ S=½ compounds with capped-kagomé networks composed of OCu₄ units. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7, 4328–4336.
344. Woodcock D.A., Lightfoot P., Ritter C. Negative thermal expansion in Y₂(WO₄)₃. *J. Sol. St. Chem.* **2000**, 149, 92–98.
345. Xiang H. J., Kan E. J., Wei S. H., Whangbo M. H., Gong X. G. Predicting the spin-lattice order of frustrated systems from first principles. *Phys. Rev. B.* **2011**, 84(22), 224429.
346. Yakubovich O.V. Structural typomorphism of amphoteric oxocomplexes in the lithophilic geochemical system of crystallogenesis: genetic crystal chemistry of vanadium. (V.S. Urusov, ed.). *Moscow: GEOS. 2009*, 101-120. (*in Russian*).
347. Yamamura Y., Horikoshi A., Yasuzuka S., Saitoh H., Saito K. Negative thermal expansion emerging upon structural phase transition in ZrV₂O₇ and HfV₂O₇. *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 10, 2242.
348. Yaws C.L. Handbook on vapor pressure, Vol. 4: Inorganic compounds and elements. *Gulf Publishing Co. 1995*.
349. Yoshida H., Okamoto Y., Tayama T., Sakakibara T., Tokunaga M., Matsuo A., Narumi Y., Kindo K., Yoshida M., Takigawa M., Hiroi Z. Magnetization "steps" on a kagome lattice in volborthite. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009a**, 78, 2-5.
350. Yoshida H., Yamaura J., Isobe M., Okamoto Y., Nilsen G., Hiroi Z. Orbital switching in a frustrated magnet. *Nat. Comm.* **2012a**, 3, 1-5.
351. Yoshida M., Nawa K., Ishikawa H., Takigawa M., Jeong M., Krämer S., Horvatić M., Berthier C., Matsui K., Goto T., Kimura S., Sasaki T., Yamaura J., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z. Spin dynamics in the high-field phases of volborthite. *Phys. Rev.* **2017**, 96B, 1-5.
352. Yoshida M., Takigawa M., Krämer S., Mukhopadhyay S., Horvatić M., Berthier C., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z. High-field phase diagram and spin structure of volborthite Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2012b**, 81, 1-9.

353. Yoshida M., Takigawa M., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z. Phase diagram and spin dynamics in volborthite with a distorted kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.* **2009b**, 103, 1-4.
354. Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**, 23, 475-481.
355. Zhang D., Berger H., Kremer R.K., Wulferding D., Lemmens P., Johansson M. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the copper selenite chloride $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9683-9688.
356. Zhang N., Li L., Wu M., Li Y., Feng D., Liu C., Mao Y., Guo J., Chao M., Liang E. Negative thermal expansion and electrical properties of $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36, 11, 2761–2766.
357. Zhang S. Curie temperature of low-dimensional ferromagnetic material. *Int. J. Heat Technol.* **2019**, 37(1), 95-99.
358. Zhang S., Zhang C., Ma L., Ma T., Wang T., Gao M., Li F. Temperature dependence of magnetic properties and ferromagnetic resonance in oriented hcp CoIr soft magnetic films with/without easy-plane magnetocrystalline anisotropy. *Phys. Condens. Matt.* **2022**, 638B, 413846.

Appendices

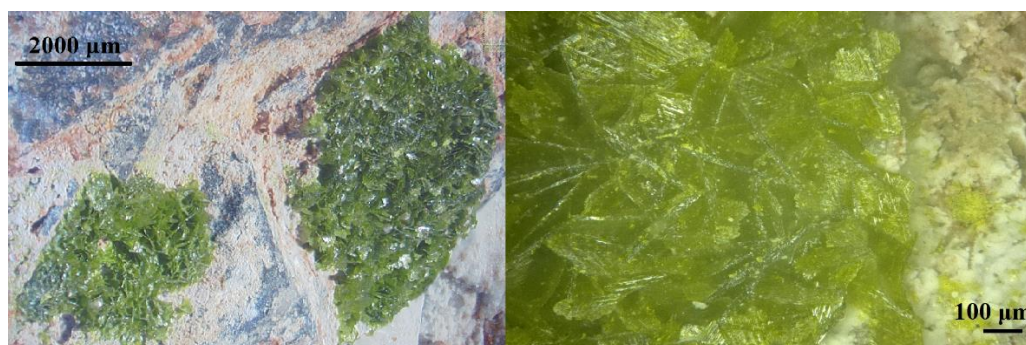
Appendix 3.1. Crystallographic parameters of different volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ polymorphs.

Appendix 3.1. Crystallographic parameters of different volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ polymorphs.

S.G.	$C2/m$	$C2$ Cm $C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/c$	$I2/a$	$P2_1/a$
a (Å)	10.617(3)	10.604	10.610(2)	10.606(4)	10.607(5)	10.646(2)	10.612(4)	10.624(3)	10.649(1)
b (Å)	5.884(1)	5.879	5.866(1)	5.874(1)	5.864(4)	5.867(1)	5.871(2)	5.847(1)	5.841(1)
c (Å)	7.204(2)	7.202	7.208(1)	7.213(3)	7.214(6)	14.432(2)	14.418(6)	14.389(7)	14.410(1)
β (°)	94.559(5)	94.81	95.04(2)	94.90(3)	94.88(4)	95.19(1)	95.03(1)	95.357(1)	95.586(1)
V (Å ³)	448.6(2)	447.4	446.88	447.5(2)	447.2(2)	897.7(5)	894.79(6)	889.88(5)	892.125(2)
Z	2	2	2	2	2	4	4	4	4
R_1	0.054	-	0.033	0.063	0.093	0.038	0.025	0.047	0.041
Method	Single crystal X-Ray diffraction	Powder X-Ray diffraction	Single crystal X-Ray diffraction	Powder neutron diffraction	Powder X-Ray diffraction	Single crystal X-Ray diffraction	Single crystal X-Ray diffraction	Single crystal diffraction	Single crystal diffraction (synchrotron radiation)
		JCPDS-ICDD №00-026-1119	JCPDS-ICDD №01-078-2077	JCPDS-ICDD №01-080-1169	JCPDS-ICDD №01-080-1170	JCPDS-ICDD №01-077-8806			
T (K)	293	293	293	293	293	293	293	200	50
Origin	Tyuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan	Monument Valley, Arizona, USA	Scrava Mine Eastern Liguria, Italy	Synthetic	Synthetic	No data	Synthetic	Synthetic	Synthetic
Ref.	Our data	[1]	[2]	[3]	[3]	[4]	[5]	[6]	[6]

Note: [1] Leonardsen, Petersen, 1974; [2] Basso R. et al., 1988; [3] Lafontaine et al. 1990; [4] Kashaev et al., 2008; [5] Ishikawa et al., 2012; [6] Ishikawa et al., 2015.

Appendix 3.2. Volborthite crystals on the rock from the Tyuya-Muyun deposit (left) and enlarged photo of crystalline aggregates (right).



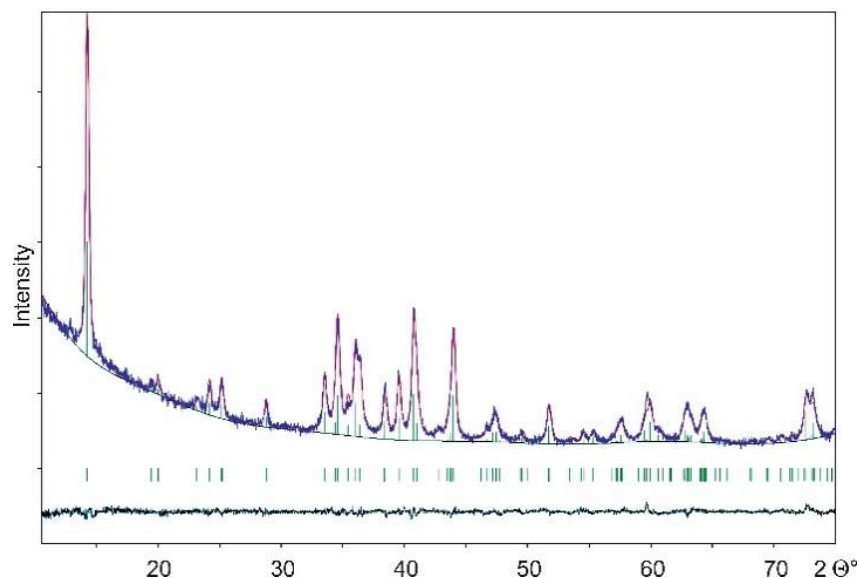
Appendix 3.3. Crystallographic data and refinement parameters for $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from Tyuya-Muyun deposit.

Crystal size (mm)	0.07×0.07×0.02
Space group	$C2/m$
a (Å)	10.617(3)
b (Å)	5.884(1)
c (Å)	7.204(2)
β (°)	94.559(5)
V (Å ³)	448.6(2)
μ (mm ⁻¹)	9.050
D_{calc} (g/cm ³)	3.513
Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoK α)
2θ -range (deg.)	2.84 - 26.92
Unique Ref.	536
Unique $ F_o \geq 4\sigma F$	473
R_{all}	0.0614
R_1	0.054
S	1.105

Appendix 3.4. Bond-valence sums, coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) of $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from Tyuya-Muyun deposit.

Atoms	B.V.S.	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2.00	0	1/2	0	0.0132(5)
Cu2	2.05	1/4	1/4	0	0.0128(5)
V1	4.95	0.4966(13)	1/2	0.2537(2)	0.0169(5)
O1	1.89	0.3413(6)	1/2	0.1541(9)	0.0184(14)
O2	2.01	0.0729(5)	0.2314(10)	0.1855(8)	0.0303(14)
O3	2.14	1/2	1/2	1/2	0.052(5)
O _H	1.78	0.3418(6)	0	0.1167(8)	0.0119(12)
O _W	2.05	0.3228(10)	0	0.4807(12)	0.051(3)
H1	0.77	0.3489(6)	0	0.2532(1)	0.014(2)
H2	1.03	0.368(12)	0	0.592(10)	0.050*
H3	1.02	0.239(3)	0	0.45(2)	0.050*

Appendix 3.5. Results of the profile matching analysis of $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from Tyuya-Muyun deposit from the powder XRD data.



Appendix 3.6. Bands in the IR spectrum of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from Tyuya-Muyun compared with the literature data.

Wave number, cm^{-1}			
Our data	Chukanov, 2014	Frost et al., 2011	Band assignment
413	460		Bending $\text{O}-\text{V}-\text{O}$
508	509		Stretching $\text{Cu}-\text{O}$
528sh	533		Stretching $\text{Cu}-\text{O}$
561	564		Stretching $\text{Cu}-\text{O}$
744s	749s	758	Stretching $\nu_3 (\text{VO}_4)$
794sh	788s	801	Stretching $\nu_3 (\text{VO}_4)$
845s	849s	844	Stretching $\nu_3 (\text{VO}_4)$
897s	897s	903	Stretching $\nu_1 (\text{VO}_4)$
1025	1022	1023	Vibration $\delta \text{Cu}-\text{OH}$
1081w		1061	Vibration $\delta \text{Cu}-\text{OH}$
1112w	1095w	1097	Vibration $\delta \text{Cu}-\text{OH}$
1372w		1337	Combination bands/overtones
1467w		1446	Combination bands/overtones
1613s	1612	1615	Bending $\delta \text{H}_2\text{O}$
1641sh		1643	Bending $\delta \text{H}_2\text{O}$
1983		1990	Combination bands/overtones
2853w	2880	2854	Stretching $\nu (\text{OH})$
2922w		2924	Stretching $\nu (\text{OH})$
2960sh		2961	Stretching $\nu (\text{OH})$
	3315		Stretching $\nu (\text{OH})$
3435	3490	3467	Stretching $\nu (\text{OH})$
3551sh	3532	3549	Stretching $\nu (\text{OH})$

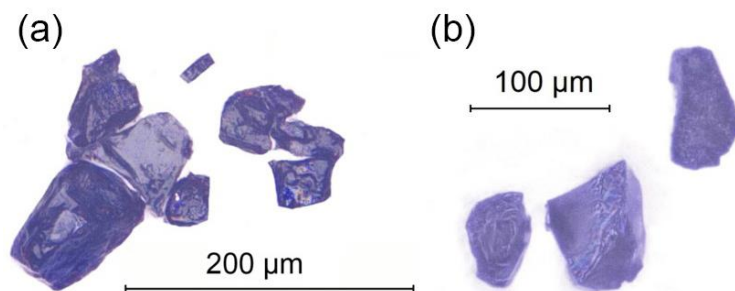
Appendix 3.7. Values ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) of the coefficients of the thermal expansion tensor of the volborthite unit-cell at different temperatures (T $^\circ\text{C}$).

T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_{11}^a	α_{33}^c	α_β	α_V
30	-21.9(1)	28.8(1)	22.7(1)	-4.2(5)	28.8(5)	1.2(8)	39.0	44.0	-26.6(1)	29.7(1)
100	-21.9(1)	28.8(1)	22.6(1)	-4.2(5)	28.7(5)	1.2(8)	39.1	43.9	-26.7(1)	29.5(1)
180	-22.0(1)	28.7(1)	22.6(1)	-4.2(5)	28.7(5)	1.2(8)	39.2	43.8	-26.7(1)	29.2(1)
200	38.4(2)	28.7(1)	-48.4(2)	-4.2(5)	28.6(5)	1.2(8)	40.9	45.5	52.1(1)	18.7(1)
220	38.3(2)	28.7(1)	-48.4(2)	-4.2(5)	28.6(5)	1.2(8)	40.8	45.6	52.1(1)	18.5(1)

Appendix 4.2.1. Synthesis of $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

Crystals of $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ were obtained in the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions from mixtures of reagents CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%), and CuCl_2 . Copper(II) chloride CuCl_2 was obtained by dehydrating crystalline hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) at 100°C (Brauer, 1985). For reproducible $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, the weights of CuO, V_2O_5 , and CuCl_2 were 0.036 g, 0.007 g, and 0.007 g for one point of the system and 0.061 g, 0.011 g, and 0.008 g for another, respectively. For $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, the mixture contained 0.054 g, 0.008 g, 0.007 g. All reagents were dried for 5 hours at a temperature of 100°C , then quickly mixed and ground in an agate mortar in air. After that, the reaction mixture was placed in a quartz ampoule (15×0.9 cm), which was subsequently evacuated (10^{-2} mbar) and sealed. Next, the ampoule was placed in a Nabertherm tube furnace. Here, the syntheses were divided into 2 groups according to the maximum temperature reached: the group of syntheses A was heated to 600°C , and both $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ were obtained in it. Group B reached $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$, at this temperature only $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ was obtained. The ampoules with reaction mixtures were heated up to T_{max} at a rate of $60^\circ\text{C}/\text{h}$ and then kept at this temperature for 6 hours. Then the sealed quartz ampoules with the reaction mixtures were slowly cooled at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{hour}$ to 550°C , this temperature was maintained for 24 hours. Finally, the furnace was slowly cooled to room temperature at a rate of $5.8^\circ\text{C}/\text{hour}$. For $\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, a close association with crystals of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ was observed, and for $\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, a joint presence in the ampoule with ziesite $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ was noted (Mercurio Lavaud, Frit, 1973) and $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Appendix 4.2.2. The crystals of α -Cu₄O₂(VO₄)Cl (a) and β -Cu₄O₂(VO₄)Cl (b).



Appendix 4.2.3. Crystallographic data and refinement parameters for α -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Crystal size (mm)	0.05×0.03×0.03
Space group	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> (Å)	5.458(6)
<i>b</i> (Å)	11.183(1)
<i>c</i> (Å)	10.375(1)
<i>V</i> (Å ³)	633.32(1)
μ (mm ⁻¹)	15.027
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	4.578
Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoK α)
2 θ -range (deg.)	3.644 - 26.772
Unique Ref.	712
Unique $ F_o \geq 4\sigma F$	608
<i>R</i> _{all}	0.032
<i>R</i> ₁	0.025
<i>S</i>	1.033

Appendix 4.2.4. Bond-valence sums, coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) of atoms in α -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Atoms	<i>B.V.S.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cu1	1.93	0.47416(14)	0.34940(7)	3/4	0.0097(2)
Cu2	2.16	0.36595(15)	0.41203(6)	1/4	0.0092(2)
Cu3	1.95	0.27051(10)	0.54785(5)	0.54076(5)	0.01050(18)
V	5.02	0.18451(19)	1/4	1/2	0.0068(2)
Cl	0.67	0.1095(3)	0.59263(16)	3/4	0.0199(4)
O1	1.94	0.4524(5)	0.5311(3)	0.3788(3)	0.0094(6)
O2	2.12	0.3809(5)	0.2768(2)	0.3714(3)	0.0108(7)
O3	1.95	0.9853(6)	0.6274(3)	0.4689(3)	0.0136(7)

Appendix 4.2.5. Anisotropic displacement parameters (Å²) of atoms in α -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Atoms	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Cu1	0.0142(4)	0.0080(4)	0.0071(4)	0	0	-0.0011(3)
Cu2	0.0132(4)	0.0077(4)	0.0066(4)	0	0	-0.0010(3)
Cu3	0.0107(3)	0.0127(3)	0.0081(3)	0.0004(2)	0.0008(2)	0.0025(2)
V	0.0086(5)	0.0064(5)	0.0055(5)	0.0009(4)	0	0
Cl	0.0123(8)	0.0367(10)	0.0105(8)	0	0	0.0072(8)
O1	0.0093(16)	0.0097(16)	0.0093(15)	0.0001(12)	-0.0020(13)	0.0013(12)
O2	0.0157(16)	0.0076(15)	0.0091(16)	-0.0011(12)	0.0013(14)	0.0011(12)
O3	0.0122(16)	0.0143(17)	0.0144(17)	-0.0009(13)	-0.0028(14)	0.0043(14)

Appendix 4.2.6. Crystallographic data and refinement parameters for β -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Crystal size (mm)	0.06×0.03×0.02
Space group	<i>P2/n</i>
<i>a</i> (Å)	6.274(2)
<i>b</i> (Å)	5.504(2)
<i>c</i> (Å)	9.181(3)
β (°)	90.389(3)
<i>V</i> (Å ³)	317.07(1)
μ (mm ⁻¹)	15.008
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	4.572
Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoK α)
2 θ -range (deg.)	3.702 - 33.653
Unique Ref.	1051
Unique $ F_o \geq 4\sigma F$	1003
<i>R</i> _{all}	0.014
<i>R</i> ₁	0.013
<i>S</i>	1.056

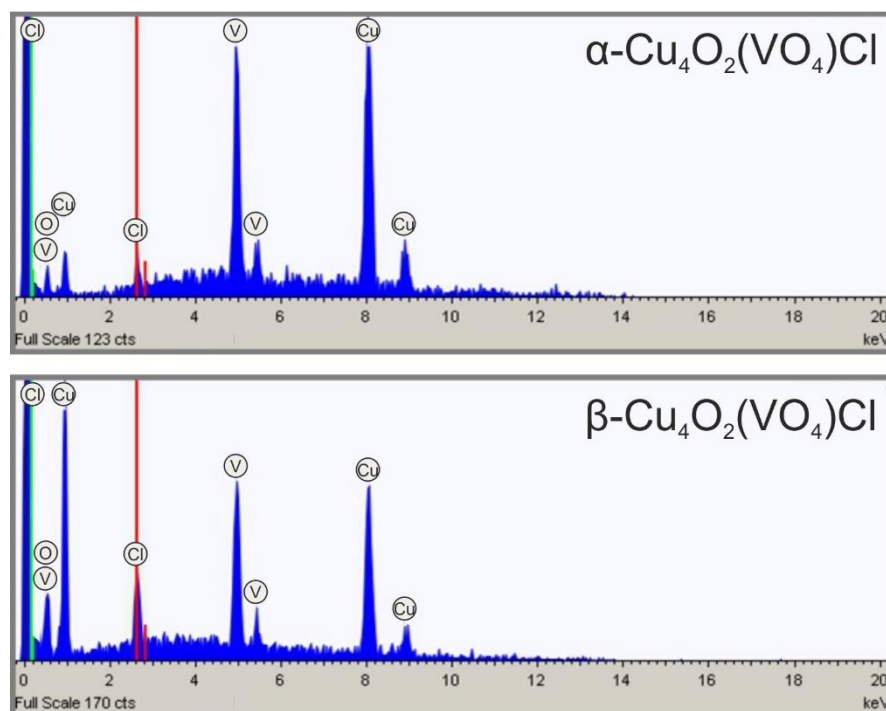
Appendix 4.2.7. Bond-valence sums, coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) of atoms in β -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Atoms	B.V.S.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cu1	1.94	1/2	0	1/2	0.00732(6)
Cu2	2.16	1/4	0.13463(5)	3/4	0.00726(6)
Cu3	1.98	0.49072(3)	0.77303(4)	0.92723(2)	0.00817(6)
V1	4.95	0.32082(7)	3/4	3/4	0.00575(7)
Cl1	0.63	1/4	0.61230(11)	3/4	0.02017(14)
O1	1.88	0.30294(18)	1.0475(2)	0.95647(13)	0.0076(2)
O2	2.19	0.54534(19)	0.1261(2)	0.69338(13)	0.0106(2)
O3	1.95	0.6684(2)	0.4906(2)	0.89193(13)	0.0122(2)

Appendix 4.2.8. Anisotropic displacement parameters (Å²) of atoms in β -Cu₄O₂(VO₄)Cl.

Atoms	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Cu1	0.00495(12)	0.01044(13)	0.00658(12)	-0.00216(9)	0.00056(9)	-0.00060(9)
Cu2	0.00475(12)	0.01110(14)	0.00594(12)	0	0.00061(9)	0
Cu3	0.00699(9)	0.00755(10)	0.00995(10)	-0.00232(6)	-0.00145(7)	0.00135(6)
V1	0.00463(15)	0.00642(16)	0.00621(16)	0	-0.00012(12)	0
Cl1	0.0242(3)	0.0081(2)	0.0280(3)	0	-0.0180(3)	0
O1	0.0055(5)	0.0092(5)	0.0081(5)	-0.0004(4)	-0.0001(4)	0.0003(4)
O2	0.0069(5)	0.0154(6)	0.0096(5)	-0.0039(4)	0.0012(4)	-0.0029(4)
O3	0.0115(5)	0.0115(5)	0.0134(6)	-0.0043(4)	-0.0002(4)	0.0043(4)

Appendix 4.2.9. Results of the qualitative electron microprobe analysis of α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$.

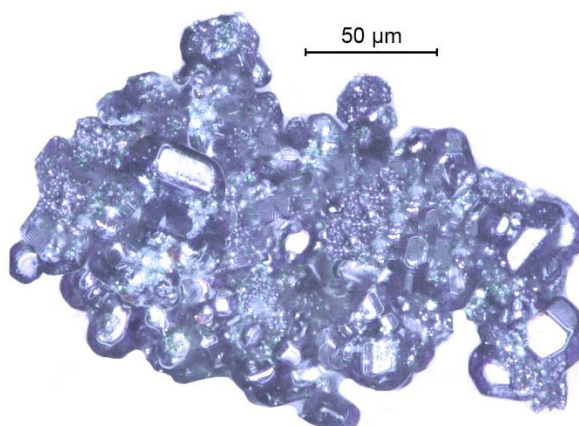


Appendix 4.2.10. Results of the Raman spectral analysis of α - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and β - $\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ in comparison with Raman spectroscopy data of fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ and stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

	$\alpha\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	$\beta\text{-Cu}_4\text{O}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$	Fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$	Stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Band assignment
Raman shifts	104s	107w			Lattice-related modes
	122w	119w			
	161w	152			
	194w	180w	195w		Bending of O-Cu-O units +
	252	197w			
	288w	261w			Bending of V-O-Cu units
	320	358w	342w	330w	ν_2 Bending of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	356w			410	
	417w	510w	506s	505w	ν_4 Bending of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	596w	587w		560w	
	641w				ν_3 Symmetric stretching $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
		803s	788s	800s	
					ν_3 Antisymmetric stretching $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
827					
873s	875s	892s	900s	ν_1 Symmetric stretching stretching of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units	
		932w	950		
References					
	Our data	Our data	RRUFF ID:R070614	Chukanov, Vigasina 2020	

Appendix 4.3.1. Synthesis of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

Crystals of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ were obtained in the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions from mixtures of CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%), and CuCl_2 reagents. Copper(II) chloride CuCl_2 was obtained by dehydrating crystalline hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) at 100°C (Brauer, 1985). For $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, the weights of CuO, V_2O_5 , and CuCl_2 were 0.061 g, 0.006 g, and 0.012 g, respectively. All reagents were dried for 5 hours at a temperature of 100°C , then quickly mixed and ground in an agate mortar in air. After that, the reaction mixture was placed in a quartz ampoule (15×0.9 cm), which was subsequently evacuated (10^{-2} mbar) and sealed. Next, the ampoule was placed in a Nabertherm tube furnace. $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ was formed in syntheses group A at $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$. The ampoule with the reaction mixture was heated to T_{max} at a rate of $60^\circ\text{C}/\text{h}$ and then kept at this temperature for 6 hours. Then the sealed quartz ampoule was slowly cooled at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{hour}$ to 550°C , this temperature was maintained for 24 hours. Finally, the furnace was slowly cooled to room temperature at a rate of $5.8^\circ\text{C}/\text{hour}$. For $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$, a close association with stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ crystals was observed (Shannon, Calvo, 1973c). K^+ , observed in crystal structure **3**, entered the initial reaction mixture without additional alkali metal cations from the material of the quartz ampoule.

Appendix 4.3.2. The crystals of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.**Appendix 4.3.3.** Crystallographic data and refinement parameters for $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

Crystal size (mm)	0.04×0.03×0.03
Space group	$C2/m$
a (Å)	18.180(3)
b (Å)	6.1424(10)
c (Å)	8.2421(14)
β (°)	91.246(3)
V (Å ³)	920.2(3)
μ (mm ⁻¹)	14.615
D_{calc} (g/cm ³)	5.133

Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoK α)
2θ -range (deg.)	2.241 - 27.995
Unique Ref.	1211
Unique $ F_o \geq 4\sigma F$	1014
R_{all}	0.035
R_1	0.024
S	1.002

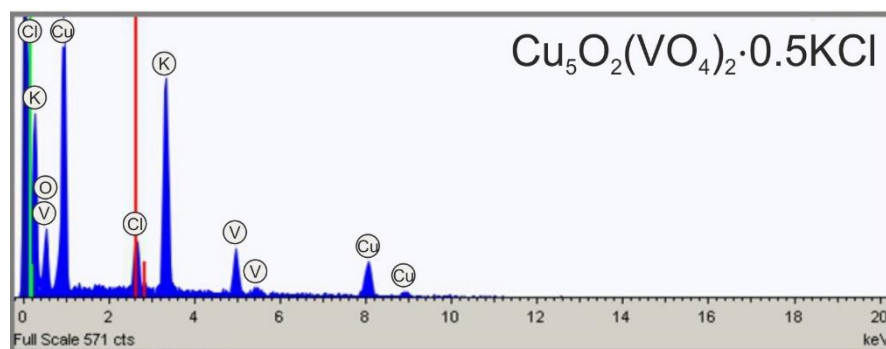
Appendix 4.3.4. Coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

Atoms	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0.62077(3)	0.74304(8)	0.64163(6)	0.00947(13)
Cu2	0.68717(4)	1.000000	0.90893(8)	0.01231(17)
Cu3	0.78421(4)	1.000000	0.63840(8)	0.01478(18)
Cu4A	0.54848(17)	1/2	0.3679(3)	0.016(5)
Cu4B	0.5445(4)	0.5668(11)	0.3693(4)	0.0055(12)
V1	0.68001(5)	1.000000	1.33612(11)	0.0065(2)
V2	0.62229(5)	1/2	0.00776(11)	0.0063(2)
Cl1A	0.5046(5)	1.000000	0.572(3)	0.015(3)
Cl1B	0.5056(3)	1.000000	0.6219(17)	0.010(2)
O1	0.6798(2)	1.000000	0.6770(5)	0.0069(7)
O2	0.5578(2)	1/2	0.6002(5)	0.0085(8)
O3	0.63838(14)	0.7553(5)	1.3991(3)	0.0087(5)
O4	0.7035(2)	1/2	0.1224(5)	0.0125(9)
O5	0.61697(15)	0.2717(5)	-0.1151(3)	0.0124(6)
O6	0.7700(2)	1.000000	1.4022(5)	0.0122(8)
O7	0.6809(3)	1.000000	1.1366(5)	0.0169(9)
O8	0.5531(2)	1/2	0.1388(5)	0.0187(10)

Appendix 4.3.5. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.

Atoms	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0135(2)	0.0076(2)	0.0073(2)	-0.00063(18)	0.00145(17)	-0.0043(2)
Cu2	0.0102(3)	0.0220(4)	0.0048(3)	0	0.0001(2)	0
Cu3	0.0065(3)	0.0317(5)	0.0062(3)	0	0.0007(3)	0
Cu4A	0.0052(13)	0.041(14)	0.0026(11)	0	0.0002(5)	0
V1	0.0090(4)	0.0063(4)	0.0041(4)	0	0.0005(3)	0
V2	0.0065(4)	0.0083(5)	0.0042(4)	0	0.0007(3)	0
M1	0.0266(14)	0.0436(18)	0.071(2)	0	0.0294(13)	0
Cl1A	0.0115(5)	0.0115(5)	0.0134(6)	-0.0043(4)	-0.0002(4)	0.0043(4)
O1	0.0047(17)	0.0077(19)	0.0084(18)	0	-0.0004(14)	0
O2	0.0064(17)	0.0108(19)	0.0082(18)	0	-0.0019(14)	0
O3	0.0101(12)	0.0094(13)	0.0066(12)	-0.0017(11)	0.0027(10)	-0.0013(11)
O4	0.0064(18)	0.025(2)	0.0058(18)	0	0.0003(15)	0
O5	0.0170(14)	0.0121(15)	0.0080(13)	-0.0006(11)	0.0004(11)	0.0038(12)
O6	0.0106(19)	0.018(2)	0.0080(19)	0	0.0012(15)	0
O7	0.027(2)	0.014(2)	0.010(2)	0	0.0003(17)	0
O8	0.0076(19)	0.041(3)	0.007(2)	0	0.0018(15)	0

Appendix 4.3.6. Results of the qualitative electron microprobe analysis of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$.



Appendix 4.3.7. Results of the Raman spectral analysis of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$ in comparison with Raman spectroscopy data of fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ and stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

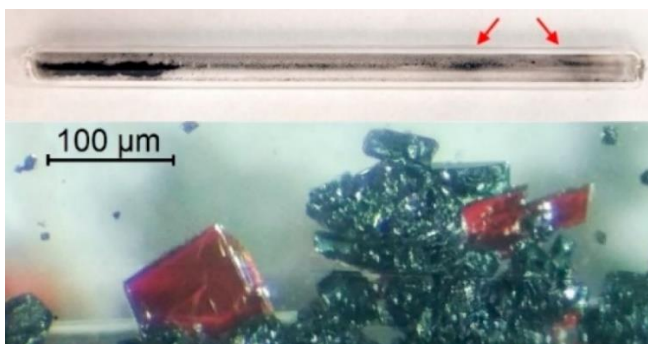
	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{KCl})_{0.5}$	Fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$	Stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Band assignment
Raman shifts	110w			Lattice-related modes
	127w			
	160w			
	188w	195w		Bending of O-Cu-O units
	235s			+
	295w			Bending of V-O-Cu units
	350w	342w	330w	ν_2 Bending of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	503w	506s	410	ν_4 Bending of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	540s		505w	
	540s		560w	ν_3 Symmetric stretching $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	795sh	788s	800s	ν_3 Antisymmetric stretching $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	811s			
	879s	892s	900s	ν_1 Symmetric stretching
968s	932w	950	stretching of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units	
	Our data	RRUFF ID:R070614	Chukanov, Vigasina 2020	

Appendix 4.4.1. Synthesis of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ crystals were obtained in the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions from mixtures of reagents CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%), and CuCl_2 . Copper(II) chloride CuCl_2 was obtained by dehydrating $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystalline hydrate (Sigma-Aldrich, 99%) at 100°C (Brauer, 1985). $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ is a well-reproducible compound, the weights of CuO, V_2O_5 , CuCl_2 at five different points of the ternary system were: 0.036 g, 0.007 g, 0.007 g; 0.033g, 0.007g, 0.009g; 0.12g, 0.022g, 0.007g; 0.054g, 0.008g, 0.007g; 0.061 g, 0.011 g, 0.008 g, respectively. All reagents were dried for 5 hours at a temperature of

100°C, then quickly mixed and ground in an agate mortar in air. After that, the reaction mixture was placed in a quartz ampoule (15 × 0.9 cm), which was subsequently evacuated (10⁻² mbar) and sealed. Next, the ampoule was placed in a Nabertherm tube furnace. Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) was observed in both groups of syntheses A (T_{max} = 600°C) and B (T_{max} = 650°C). The ampoules with reaction mixtures were heated up to T_{max} at a rate of 60°C/h and then kept at this temperature for 6 hours. Then the sealed quartz ampoules with the reaction mixtures were slowly cooled at a rate of 5°C/hour to 550°C, this temperature was maintained for 24 hours. Finally, the furnace was slowly cooled to room temperature at a rate of 5.8 °C/hour. Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) was closely associated with crystals of ziesite β-Cu₂(V₂O₇) (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), stoiberite Cu₅O₂(VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973c), α-Cu₄O₂(VO₄)Cl. The formation of belloite Cu(OH)Cl (Iitaka et al., 1961) on some crystal surfaces was also noted, which is most likely due to the transformation of the synthesized compounds in air. Also, the assumption is not ruled out that the formation of (OH)⁻ may be the result of partial hydration of the initial mixture of reagents for a short time in air before filling the quartz ampoules.

Appendix 4.4.2. Sealed quartz ampoule with red arrows pointing at the deposition zone with averievite Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl) crystals. Dark-blue averievite crystals in association with ziesite β-Cu₂V₂O₇.



Appendix 4.4.3. Crystallographic data and refinement parameters for Cu₅O₂(VO₄)₂·(CuCl).

Crystal size (mm)	0.06×0.04×0.02
Space group	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1
<i>a</i> (Å)	6.406(4)
<i>c</i> (Å)	8.403(5)
<i>V</i> (Å ³)	298.6(4)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	14.178
D _{calc} (g/cm ³)	4.324
Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoKα)
2θ-range (deg.)	2.424 - 27.775
Unique Ref.	310
Unique <i>F</i> _o ≥ 4σ <i>F</i>	299
<i>R</i> _{all}	0.048
<i>R</i> ₁	0.036
<i>S</i>	1.099

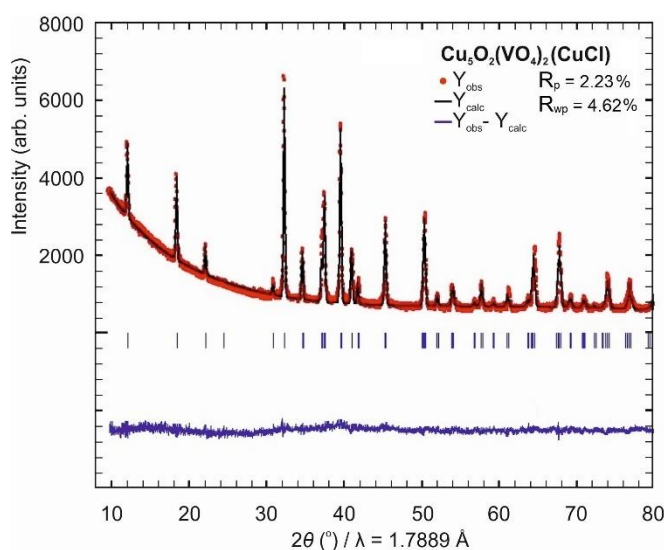
Appendix 4.4.4. Coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Atoms	B.V.S.	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2.01	1/2	1/2	0	0.0169(4)
Cu2	2.06	0.6667	1/3	-0.2739(2)	0.0328(6)
Cu3A	0.62	0	0	0.2582(8)	0.103(5)
Cu3B	0.43	0.167(3)	0.203(3)	0.3293(19)	0.072(5)
V1	4.94	2/3	1/3	0.3072(3)	0.0134(5)
Cl1	0.43	0	0	1/2	0.122(6)
Cl2	0.62	0	0	0	0.0363(15)
O1	2.22	2/3	1/3	-0.0449(10)	0.0125(19)
O2	2.06	2/3	1/3	-0.4962(12)	0.025(2)
O3	1.91	0.5198(6)	0.4802(6)	0.2343(6)	0.0359(18)

Appendix 4.4.5. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$.

Atoms	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.0263(7)	0.0263(7)	0.0070(6)	-0.0001(2)	0.0001(2)	0.0198(7)
Cu2	0.0461(9)	0.0461(9)	0.0060(8)	0	0	0.0231(5)
Cu3A	0.143(8)	0.143(8)	0.023(3)	0	0	0.072(4)
V1	0.0174(8)	0.0174(8)	0.0053(10)	0	0	0.0087(4)
Cl1	0.168(10)	0.168(10)	0.030(4)	0	0	0.084(5)
Cl2	0.041(2)	0.041(2)	0.027(3)	0	0	0.0205(11)
O1	0.016(3)	0.016(3)	0.005(4)	0	0	0.0081(15)
O2	0.031(4)	0.031(4)	0.011(4)	0	0	0.0157(19)
O3	0.064(4)	0.064(4)	0.009(2)	0.0001(13)	-0.0001(13)	0.053(5)

Appendix 4.4.6. Results of the profile matching analysis of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ from the powder XRD data.



Appendix 4.4.7. Results of the Raman spectral analysis of **4** and **5** in comparison with Raman spectroscopy data of fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$ and stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$.

	“Averievite” $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CuCl})$	“Yaroshevskite” $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$	Fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$	Stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$	Band assignment
Raman shifts		109			Lattice-related modes
	123w	123s			
		176			
	202	202w	195w		Bending of O-Cu-O units +
		246w			Bending of V-O-Cu units
		316	342w	330w	ν_2 Bending of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	390w			410	
			506s	505w	ν_4 Bending of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	542			560w	ν_3 Symmetric stretching $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	800s	722s	788s	800s	ν_3 Antisymmetric stretching $(\text{VO}_4)^{3-}$ units
	794s				
	855s				
	917s	892s	900s	ν_1 Symmetric stretching	
954s	944s	932w	950	stretching of $(\text{VO}_4)^{3-}$ units	
Reference					
	Our data	Our data	RRUFF ID:R070614	Chukanov, Vigasina 2020	

Appendix 4.4.8. Values ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) of the coefficients of the thermal expansion tensor of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{CuCl})$ unit-cell at different temperatures (T $^\circ\text{C}$).

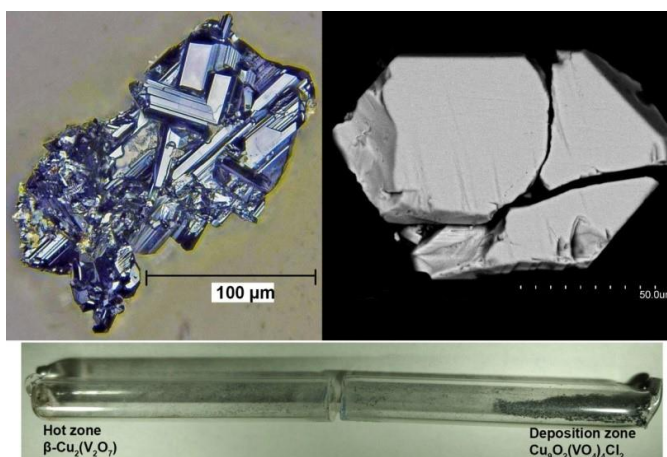
T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	$\alpha_{11}^{\wedge}a$	α_V
100	0.96(2)	0.96(2)	8.30(2)	0.96(2)	0.96(2)	8.30(2)	30.0	10.22(3)
200	3.00(1)	3.00(1)	8.29(2)	3.00(1)	3.00(1)	8.29(2)	30.0	14.29(3)
300	5.03(1)	5.03(1)	8.28(2)	5.03(1)	5.03(1)	8.28(2)	30.0	18.35(3)
400	7.07(2)	7.07(2)	8.28(2)	7.07(2)	7.07(2)	8.28(2)	30.0	22.41(3)
500	8.69(4)	8.69(4)	8.27(2)	8.69(4)	8.69(4)	8.27(2)	30.0	25.65(3)

Appendix 4.5.1. Synthesis of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Crystalline samples of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ were obtained in the process of high-temperature synthesis by the method of chemical vapor transport reactions from a mixture of reagents CuO (Sigma-Aldrich, 99.995%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.6%), and CuCl_2 . Copper(II) chloride CuCl_2 was obtained by dehydrating $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystalline hydrate (Sigma-Aldrich, 99%) at 100°C (Brauer, 1985). The masses of reagents CuO, V_2O_5 , and CuCl_2 for 6 different stoichiometries were: 0.0583 g, 0.005 g, 0.0962 g; 0.105 g, 0.03 g, 0.015 g; 0.0975 g, 0.037 g, 0.015 g; 0.112 g, 0.03 g, 0.007 g; 0.12 g, 0.03 g, 0.015 g; 0.105 g, 0.037 g, 0.007 g, respectively. All reagents were dried for 5 hours at a temperature of 100°C , then quickly mixed and ground in an agate mortar in air. After that, each reaction mixture was placed into a quartz ampoule (15×0.9 cm), which was subsequently evacuated (10^{-2} mbar) and sealed. Next,

the ampoule was placed in a Nabertherm tube furnace, where it was heated to 600°C (group A) / up to 650°C (group B) at a rate of 60°C/hour and then kept at this temperature for 6 hours. It should be noted that the formation of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ is characteristic of both groups A and B syntheses. Then the sealed quartz ampoule with the reaction mixture was slowly cooled at a rate of 5°C/hour to 550°C, this temperature was maintained for 24 hours. Finally, the furnace was slowly cooled to room temperature at a rate of 5.8 °C/hour. Dark blue $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ crystals were observed in the crystallization zone of the tube. Dark red crystals of ziesite $\beta\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), dark blue crystals of stoiberite $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973c), and mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987a), fingerite $\text{Cu}_{11}\text{O}_4(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), melanothallite $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (Scacchi, 1870) and belloite $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (Iitaka et al., 1961) was also observed on crystal surfaces, the intergrowths of which became more extensive with time of open finding the sample in air.

Appendix 4.5.2. Prismatic crystals of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (left) and BSE image of the individual crystal (right). Opened ampoule with $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ (below).



Appendix 4.5.3. Crystallographic data and refinement parameters for $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Crystal size (mm)	0.05×0.03×0.01
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	6.472(4)
<i>b</i> (Å)	8.343(6)
<i>c</i> (Å)	9.206(7)
α (°)	105.177(1)
β (°)	96.215(1)
γ (°)	107.642(1)
<i>V</i> (Å ³)	447.6(5)
μ (mm ⁻¹)	12.816
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	4.209
Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoK α)
2 θ -range (deg.)	2.341 - 27.994

Unique Ref.	2165
Unique $ F_o \geq 4\sigma F$	1705
R_{all}	0.044
R_1	0.028
S	0.993

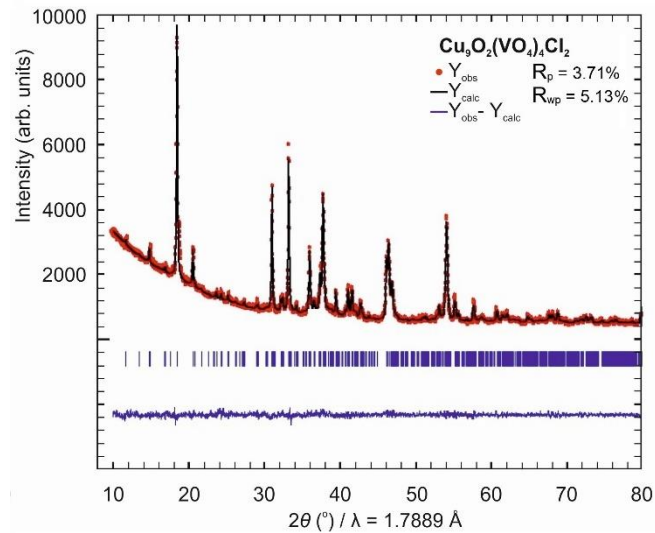
Appendix 4.5.4. Coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Atoms	<i>B.V.S</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Cu1	1.99	0.14064(9)	0.71798(8)	0.02245(6)	0.00964(14)
Cu2	2.07	0.41418(9)	0.54191(8)	-0.35857(7)	0.01186(15)
Cu3	1.94	0.17069(10)	0.83188(7)	-0.31267(6)	0.01125(14)
Cu4	1.89	1/2	0	0	0.01050(18)
Cu5	1.86	0	0	0	0.01127(18)
Cu6A	1.90	0	0	1/2	0.0155(2)
Cu6B	1.55	0.241(2)	0.0438(18)	0.4558(15)	0.009(3)
V1	4.80	-0.11056(13)	0.41633(10)	-0.34958(8)	0.00762(17)
V2	4.99	0.32438(12)	0.25122(10)	-0.14950(8)	0.00714(17)
Cl1	1.10	0.6533(2)	0.87070(17)	-0.27901(15)	0.0251(3)
O1	1.94	0.3915(5)	0.4387(4)	-0.1924(4)	0.0122(7)
O2	2.05	0.1353(5)	0.5872(4)	-0.3415(3)	0.0104(7)
O3	2.05	0.3414(5)	0.5372(4)	-0.5820(4)	0.0119(7)
O4	1.94	0.0890(5)	0.7792(4)	-0.5394(4)	0.0137(7)
O5	1.87	0.1092(5)	0.5829(4)	0.1680(4)	0.0133(7)
O6	2.14	-0.1279(5)	0.7667(4)	0.0357(4)	0.0121(7)
O7	2.01	0.1922(5)	0.8881(4)	-0.0949(3)	0.0077(6)
O8	2.19	0.4536(5)	0.7756(4)	0.0514(4)	0.0104(7)
O9	2.15	0.2119(5)	0.0706(4)	-0.3187(4)	0.0145(7)

Appendix 4.5.5. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$.

Atoms	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₂₃</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₁₂</i>
Cu1	0.0080(3)	0.0122(3)	0.0131(3)	0.0083(2)	0.0042(2)	0.0052(2)
Cu2	0.0120(3)	0.0179(3)	0.0133(3)	0.0100(2)	0.0070(2)	0.0099(3)
Cu3	0.0189(3)	0.0071(3)	0.0081(3)	0.0027(2)	0.0010(2)	0.0053(2)
Cu4	0.0071(4)	0.0097(4)	0.0152(4)	0.0072(3)	-0.0002(3)	0.0016(3)
Cu5	0.0121(4)	0.0096(4)	0.0182(4)	0.0082(3)	0.0096(3)	0.0069(3)
Cu6A	0.0262(6)	0.0080(5)	0.0099(4)	-0.0014(3)	-0.0083(4)	0.0100(4)
V1	0.0078(4)	0.0080(4)	0.0081(4)	0.0037(3)	0.0019(3)	0.0032(3)
V2	0.0070(4)	0.0069(4)	0.0094(4)	0.0040(3)	0.0023(3)	0.0033(3)
Cl1	0.0279(8)	0.0173(7)	0.0230(7)	0.0032(5)	-0.0002(6)	0.0023(6)
O1	0.0143(18)	0.0111(17)	0.0124(16)	0.0058(13)	0.0020(14)	0.0046(14)
O2	0.0122(17)	0.0078(16)	0.0127(16)	0.0034(13)	0.0036(13)	0.0049(14)
O3	0.0112(17)	0.0182(18)	0.0120(16)	0.0074(14)	0.0050(13)	0.0097(14)
O4	0.023(2)	0.0078(17)	0.0090(16)	0.0030(13)	-0.0009(14)	0.0041(14)
O5	0.0139(18)	0.0184(19)	0.0102(16)	0.0080(14)	0.0050(14)	0.0051(15)
O6	0.0107(17)	0.0114(17)	0.0193(18)	0.0096(14)	0.0089(14)	0.0049(14)
O7	0.0103(16)	0.0075(16)	0.0068(15)	0.0029(12)	0.0032(12)	0.0042(13)
O8	0.0068(16)	0.0137(17)	0.0138(16)	0.0088(13)	0.0023(13)	0.0039(14)
O9	0.0199(19)	0.0102(17)	0.0106(16)	0.0020(13)	-0.0032(14)	0.0045(15)

Appendix 4.5.6. Results of the profile matching analysis of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ from the powder XRD data.



Appendix 4.5.7. Values ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) of the coefficients of the thermal expansion tensor of $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ unit-cell at different temperatures (T $^\circ\text{C}$).

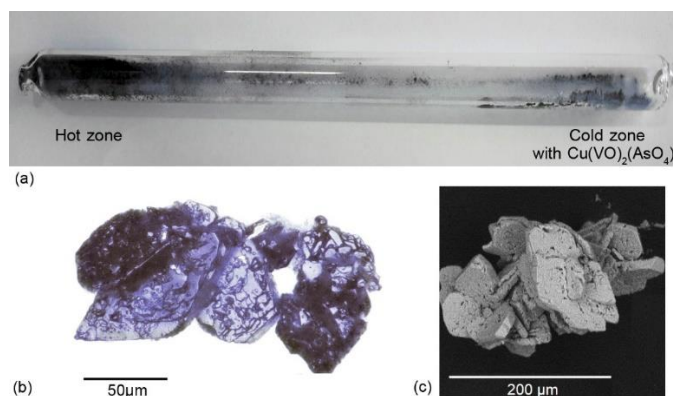
T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_{11}^a	α_{22}^b	α_{33}^c	α_V
100	49.2(6)	9.0(1)	-16.2(2)	43.6(3)	20.16(1)	-15.2(1)	20.3	47.7	11.6	42.0(3)
200	49.0(6)	8.8(1)	-16.3(2)	43.4(3)	20.12(1)	-15.2(1)	20.3	47.9	11.9	41.5(3)
300	48.8(6)	8.6(1)	-16.3(2)	43.2(3)	20.08(1)	-15.2(1)	20.3	48.1	12.1	41.1(2)
400	48.6(6)	8.5(1)	-16.4(2)	43.0(3)	20.04(1)	-15.3(1)	20.3	48.4	12.3	40.7(3)
480	48.4(6)	8.4(1)	-16.4(2)	42.9(3)	20.01(1)	-15.3(1)	20.2	48.5	12.5	40.4(3)

Appendix 4.6.1. Synthesis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$.

Crystalline samples of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ were obtained by the chemical vapor transport reactions from a stoichiometric mixture of the precursors CuO (Sigma-Aldrich, 99%), VO_2 (Thermo Scientific, 99%) and As_2O_5 taken in the 1:1:2 ratio (0.015 g, 0.015 g, 0.03 g and 0.025 g, 0.025 g, 0.05 g). Arsenic (V) oxide As_2O_5 was obtained by evaporating arsenic acid H_3AsO_4 (Sigma-Aldrich, 99%) at 300°C (Brauer, 1985). All of the reagents were pre-dried at 100°C for 5 h and further rapidly mixed and ground in an agate mortar in air. The reaction mixture was loaded into a quartz ampoule (*ca.* 15×0.9 cm), which was evacuated (10^{-2} mbar) and further sealed. The ampoule was placed horizontally in a tubular furnace Nabertherm and heated up to 600°C with a rate of $57^\circ\text{C}/\text{hour}$ and further held at this temperature for 6 hours. The temperature gradient between the source (hot) and deposition (cold) zones of the tube in the furnace was $\sim 50^\circ\text{C}$. Then it was slowly cooled with the rate of $5^\circ\text{C}/\text{hour}$ down to 550°C and held for 20 hours. Finally, the furnace was slowly cooled to room temperature with the rate of $5.8^\circ\text{C}/\text{hours}$. Well-crystalline single-phase aggregates (confirmed by powder X-ray analysis) consisting of dark-blue crystals of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ were observed in the deposition zone of the tube, while dark-red crystals of

β - $\text{Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973) and blue crystals of $(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2(\text{VO})$ (Wang, Lee, 1991) occurred in the source hot zone. Noteworthy is the fact that $(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2(\text{VO})$ was formed. This observation is the result of the partial hydration of the initial mixture of reagents for a short period of time in the air before filling the quartz ampoules. For the same reason, vanadium was partially oxidized resulting in the formation of β - $\text{Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$.

Appendix 4.6.2. The quartz ampoule with $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (a). The crystals of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ (b) and BSE image of the aggregate of crystals (c).



Appendix 4.6.3. Crystallographic data and refinement parameters for $\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2(\text{VO})_2$.

Crystal size (mm)	0.05×0.05×0.02
Space group	$P2_1/c$
a (Å)	8.3815(5)
b (Å)	4.9216(3)
c (Å)	9.0759(5)
β (°)	107.992(10)
V (Å ³)	356.08(4)
μ (mm ⁻¹)	14.797
D_{calc} (g/cm ³)	4.433
Radiation wavelength (Å)	0.71073 (MoK α)
θ -range (deg.)	2.555 - 35.678
Unique Ref.	1387
Unique $ F_o \geq 4\sigma F$	1242
R_{all}	0.029
R_1	0.024
S	1.082

Appendix 4.6.4. Bond-valence sums, coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu(AsO}_4\text{)}_2(\text{VO})_2$.

Atoms	B.V.S.	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2.01	½	0	0	0.00880(11)
V1	4.10	0.90380(5)	-0.12361(8)	0.11454(5)	0.00462(10)
As1	4.87	0.72271(3)	0.10059(5)	0.36189(3)	0.00618(8)
O1	2.01	0.7210(2)	0.0690(4)	0.1717(2)	0.0063(3)
O2	1.95	0.8975(2)	0.2885(4)	0.4613(2)	0.0066(3)
O3	1.98	0.7356(2)	-0.2104(4)	0.4430(3)	0.0082(4)
O4	1.99	0.5477(3)	0.2520(4)	0.3609(3)	0.0102(4)
O5	2.06	0.9392(2)	-0.3757(4)	0.2366(3)	0.0079(3)

Appendix 4.6.5. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) of atoms in $\text{Cu(AsO}_4\text{)}_2(\text{VO})_2$.

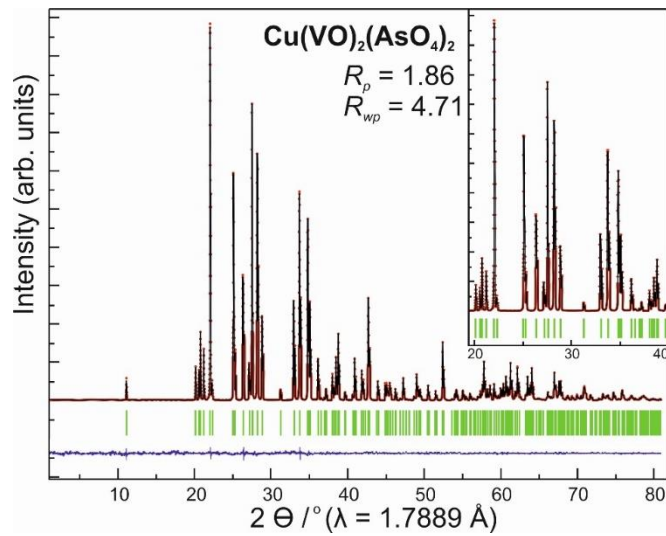
Atoms	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.00608(19)	0.0110(2)	0.0077(3)	0.00386(16)	-0.00019(17)	-0.00312(15)
V1	0.00487(17)	0.00395(16)	0.0048(2)	0.00019(13)	0.00108(15)	0.00026(13)
As1	0.00631(12)	0.00544(12)	0.00660(17)	-0.00011(9)	0.00169(10)	0.00027(8)
O1	0.0067(8)	0.0083(7)	0.0041(10)	0.0000(6)	0.0019(7)	0.0003(6)
O2	0.0067(7)	0.0073(7)	0.0060(10)	-0.0017(6)	0.0024(7)	-0.0014(6)
O3	0.0092(8)	0.0054(7)	0.0070(11)	0.0028(6)	-0.0019(7)	-0.0008(6)
O4	0.0061(8)	0.0136(9)	0.0104(12)	-0.0043(7)	0.0015(7)	0.0036(7)
O5	0.0070(8)	0.0089(8)	0.0071(10)	0.0018(7)	0.0013(7)	0.0002(6)

Appendix 4.6.6. Crystallographic data of $M^{2+}(\text{VO})_2(\text{TO}_4)_2$ ($M = \text{Ca, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, Ba, Pb}$; $T = \text{P, As}$) compounds at room temperature.

Compound	S.G.	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)	V (\AA^3)	Z	R_1	V-O-V	Ref.
$\text{Cu(VO)}_2(\text{AsO}_4)_2$	$P2_1/c$	8.3815(5)	4.9216(3)	9.0759(5)	107.992(1)	356.08(4)	2	0.024	Fig. 62a	
$\text{Cu(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$Pbca$	7.352(1)	12.652(1)	14.504(2)		1349.13	8	0.048	Fig. 62b	[1]
$\alpha\text{-Ni(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	6.297(2)	7.230(2)	7.421(2)	90.36(2)	337.8(2)	2	0.030	Fig. 62c	[2]
$\beta\text{-Ni(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	7.2691(2)	7.2366(2)	7.4453(2)	120.231(2)	338.39(2)	2	0.019	Fig. 62d	[2]
$\alpha\text{-Co(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	6.310(1)	7.273(2)	7.432(2)	90.43(2)	341.1(1)	2	0.031	Fig. 62c	[2]
$\beta\text{-Co(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	7.2742(2)	7.2802(2)	7.4550(2)	120.171(2)	341.32(2)	2	0.023	Fig. 62d	[2]
$\text{Ca(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$Fdd2$	11.795(4)	15.784(6)	7.190(4)		1338.5(9)	8	0.035	Fig. 62e	[3]
$\text{Sr(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$Fdd2$	11.992(3)	15.932(2)	7.222(2)		1379.81	8	0.042	Fig. 62e	[4]
$\text{Cd(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$Fdd2$	11.571(1)	15.880(2)	7.138(1)		1311.5(1)	8	0.026	Fig. 62e	[5]
$\alpha\text{-Sr(VO)}_2(\text{AsO}_4)_2$	$I4_1/a$	18.131(5)	18.131(5)	4.669(1)		1534.9(7)	8	0.032	Fig. 62g	[6]
$\text{Ba(VO)}_2(\text{AsO}_4)_2$	$I4_1/a$	18.384(2)	18.384(2)	4.651(1)		1571.9(3)	8	0.031	Fig. 62g	[6]
$\beta\text{-Sr(VO)}_2(\text{AsO}_4)_2$	$P2_12_12_1$	4.9269(5)	12.565(1)	12.739(1)		788.7(1)	4	0.038	Fig. 62f	[7]
$\text{Ba(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5.2204(3)	9.1702(7)	16.3247(9)	92.757(5)	780.6(3)	4	0.031	Fig. 62h	[8]
$\text{Pb(VO)}_2(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/c$	5.2306(4)	8.5805(9)	16.790(1)	91.01(1)	753.4(1)	4	0.032	Fig. 62h	[9]

Note: [1] Benser et al., 2008; [2] Kaoua et al., 2009; [3] Lii et al., 1992; [4] Berrah et al., 1999; [5] Leclaire et al., 1993; [6] Wang, Cheng, 1994; [7] Wang, Tsai, 1996; [8] Grandin et al., 1992a; [9] Grandin et al., 1992b

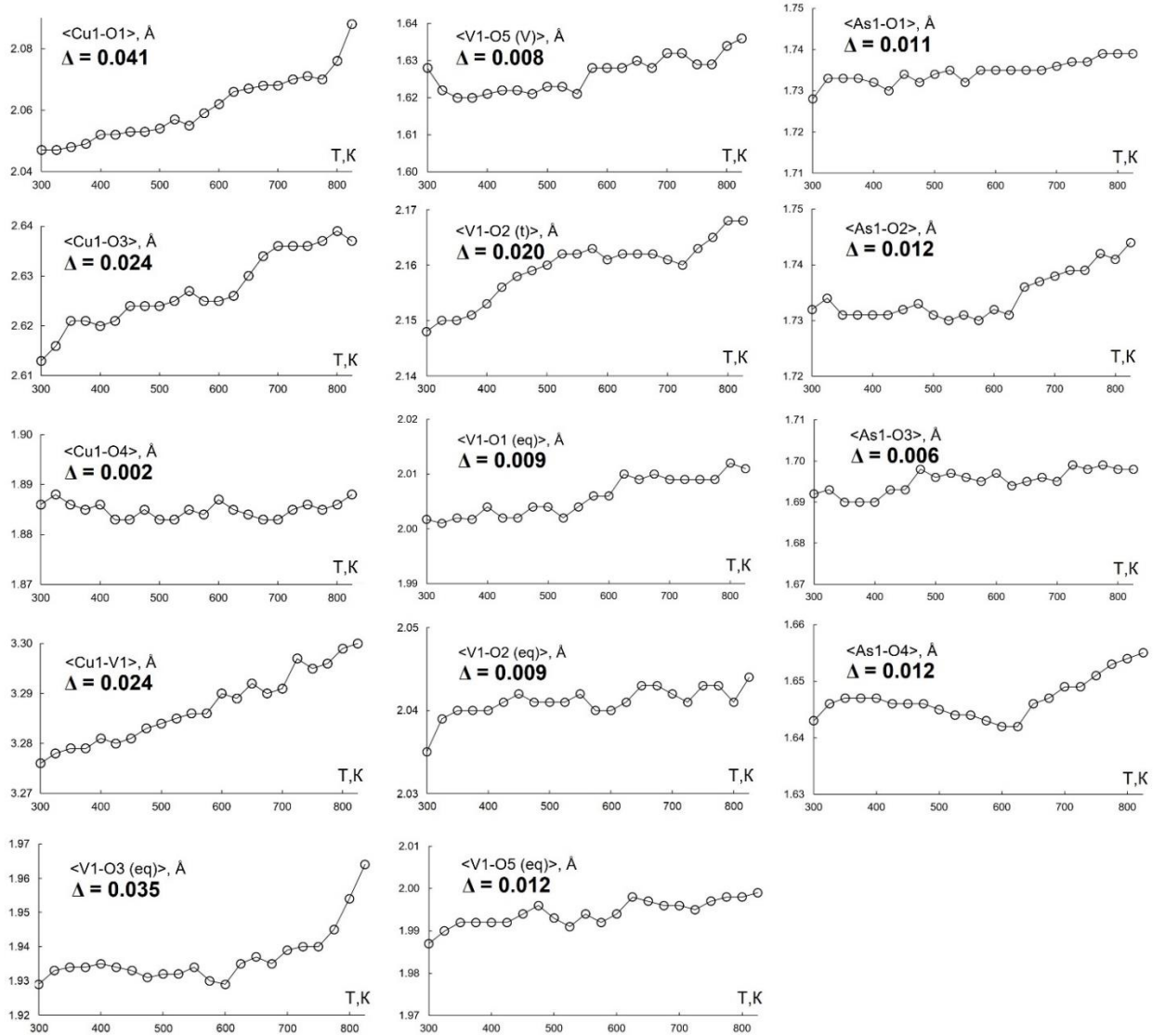
Appendix 4.6.7. Results of the profile matching analysis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ from the powder XRD data.



Appendix 4.6.8. Values ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) of the coefficients of the thermal expansion tensor of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ unit-cell at different temperatures (T, K).

T, K	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	$\alpha_{11}^{\wedge a}$	$\alpha_{33}^{\wedge c}$	α_β	α_ν
300	11.66(3)	6.47(1)	5.30(1)	8.49(1)	6.47(2)	6.61(2)	44.9	26.9	-3.05(18)	23.43(5)
500	11.64(3)	6.46(1)	5.29(1)	8.47(1)	6.46(2)	6.60(2)	44.9	27.0	-3.05(18)	23.39(6)
700	11.62(3)	6.45(1)	5.28(1)	8.46(1)	6.45(2)	6.59(2)	44.9	27.0	-3.05(18)	23.35(6)
800	11.61(2)	6.45(1)	5.27(1)	8.45(1)	6.45(2)	6.58(2)	44.9	27.1	-3.05(18)	23.33(6)
825	11.61(2)	6.45(1)	5.27(1)	8.45(1)	6.45(2)	6.58(2)	44.9	27.1	-3.05(18)	23.33(4)

Appendix 4.6.9. Evolution of the Cu-O, V-O and As-O bond-lengths with increasing temperature.



Appendix 4.6.10. Evolution of the Cu-O, V-O and As-O bond-lengths with increasing temperature.

Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability.

