

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛЕЙТОНИТА
 $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -180 ДО 325 °C

© 2023 г. С. В. Демина^{1, 2}, д. чл. А. П. Шаблинский¹, почетный член С. К. Филатов^{2, *},
Я. П. Бирюков¹, д. чл. Л. П. Вергасова³, д. чл. М. Г. Кржижановская²,
д. чл. Р. С. Бубнова^{1, 2}, С. В. Москалева³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бульв. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: filatov.stanislaw@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В настоящей работе представлены результаты минералого-кристаллохимических исследований лейтонита $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ из фумарольных отложений вулкана Толбачик (Камчатка), в том числе исследований его термического поведения в широком интервале температур ($-180 \leq T \leq 325$ °C). Для этих работ были привлечены методы энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДС), рентгеноструктурного анализа (РСА) и порошковой терморентгенографии при отрицательных и высоких температурах. Установлены температурные границы существования минерала, рассчитаны главные значения тензора термического расширения, а также дана структурная трактовка термического расширения. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $C2/c$, $a = 11.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 124.85(1)^\circ$, $V = 744.4(2)$ Å³, $Z = 2$. Кристаллическая структура уточнена до $R = 0.065$ по монокристалльным данным. Усредненная эмпирическая формула: $K_{2.31}Ca_{1.99}Cu_{0.88}Al_{0.04}S_{3.97}O_{16} \cdot 2H_2O$. Лейтонит стабилен до температуры ~ 325 °C, выше которой разлагается с образованием фаз высокотемпературного кубического кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ($P2_13$) и халькокианита $CuSO_4$. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 8.3(9)$, $\alpha_{22} = 3.6(4)$, $\alpha_{33} = -4.7(5) \times 10^{-6}$ °C⁻¹ при -180 °C и $\alpha_{11} = 41.6(5)$, $\alpha_{22} = 36.5(5)$, $\alpha_{33} = -10.6(1) \times 10^{-6}$ °C⁻¹ при 325 °C. Практически, во всем интервале температур исследования наблюдается отрицательное линейное α_{33} и угловое α_β термическое расширение.

Ключевые слова: лейтонит, минералы фумарол, сульфаты, терморентгенография, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523040044, **EDN:** EFNLYX

ВВЕДЕНИЕ

Лейтонит $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ — редкий природный сульфат, впервые обнаруженный на месторождении Чукикамата в Чили, которое разрабатывает самый большой в мире рудник по добыче меди (Palache, 1938). Относительно недавно лейтонит был также обнаружен на вулкане Везувий, где он является продуктом фумарольной

деятельности (Campostrini et al., 2014). В работе (Pekov et al., 2018) приведен обзор фумарольных минералов меди, среди которых кратко описан лейтонит с вулкана Толбачик (Камчатка, Россия).

Кристаллическая структура лейтонита была решена и уточнена в работе (Menchetti et al., 2002). Структура состоит из каркаса $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, в полостях которого расположены атомы Cu, K и H_2O группы. Позиции Cu(1) и Cu(2) координированы четырьмя атомами O и двумя молекулами H_2O ; связываясь по вершинам, они образуют цепочки, вытянутые вдоль [110] и [1–10]. Атомы K и молекулы H_2O статистически разупорядочены в одной позиции.

В работе (Wang et al., 2008) проведены термогравиметрический анализ и порошковая терморентгенография синтетического аналога лейтонита в температурном интервале 30–1050 °C с целью определения продуктов разложения этого соединения. Выяснилось, что дегидратация лейтонита происходит в диапазоне температур от 170 до 390 °C, после чего происходит разложение на $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , CaSO_4 и Cu_2O . Однако собственно термическое расширение природного или синтетического лейтонита ранее не изучалось.

Исследование термического расширения подобных минералов и синтетических соединений может представлять существенный интерес как для наук о Земле, так и для материаловедения. Традиционно термические и барические деформации минералов изучаются с целью моделирования процессов минералообразования и установления границ стабильности минералов. Поскольку лейтонит кристаллизуется в моноклинной сингонии, то с большой долей вероятности можно ожидать, что в нем будет проявляться отрицательное термическое расширение, что является довольно распространенным явлением для минералов низшей категории симметрии за счет наличия не “закрепленных” симметрией углов между кристаллографическими осями (Филатов, 1990; 2011).

Медьсодержащие соединения часто рассматриваются как перспективные магнитные материалы. Известно, что анти- и ферромагнитные свойства проявляются как правило при отрицательных температурах, благодаря чему могут обнаруживаться области с отрицательным и близким к нулевому линейным и объемным термическим расширением, что является предпосылкой к их практическому применению в качестве магнитных материалов (Jungwirth et al., 2016; Birjukov et al., 2021, 2022). Кроме того, соединения и минералы меди в последнее время интенсивно исследуются в связи с тем, что они гипотетически могут заменить магнитные материалы, основанные на редкоземельных элементах (Inosov, 2018; Ginga et al., 2022), а также исследуются как перспективные катодные материалы при наличии носителей заряда (Sun et al., 2015; Kovrugan et al., 2019; Filatov et al., 2020).

Исследованный в настоящей работе лейтонит был обнаружен в августе 2021 г. на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (БТТИ) (Большое..., 1984), расположенном в пределах Толбачинского дола на Камчатке. Нами определен его химический состав и уточнена кристаллическая структура. Впервые произведен расчет главных значений тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

МЕСТО ОТБОРА ПРОБЫ

Лейтонит был отобран в ста метрах от фумаролы Ядовитая. Фумарольные поля БТТИ до сих пор активны и славятся большим минеральным разнообразием (Вергасова, Филатов, 2016; Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020; Вергасова и др., 2022). Можно предположить, что минерал является вторичным и образовался в результате взаимодействия продуктов осаждения из газовой фазы с атмосферной водой или водяным паром. Подобным образом возник лейтонит в фумаролах вулкана Везувий (Balassone et al., 2019).

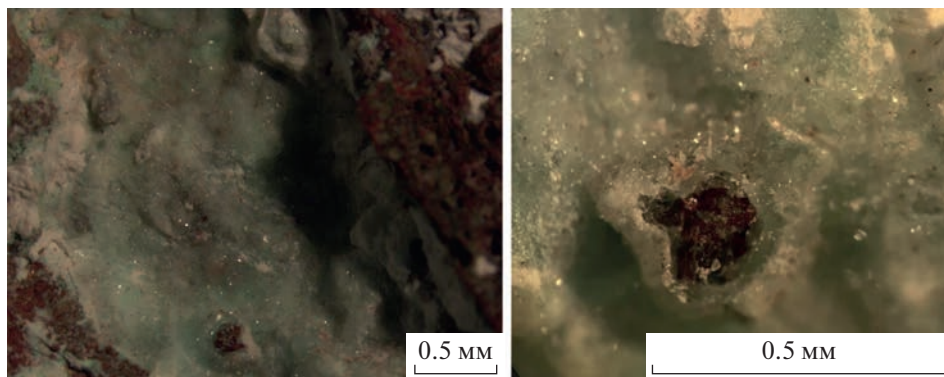


Рис. 1. Фотография лейтонита с БТТИ.

Fig. 1. The photo of the leightonite from GFTE.

Толбачинский лейтонит обычно образует призматические кристаллы и их агрегаты бледно-голубого или зеленовато-голубого цвета. Отобранные образцы представляют собой голубоватые корочки до 2 мм толщиной, достигающие по площади нескольких десятков см² (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные *порошковой рентгенографии* получены с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II ($\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.02° , скорость съемки 3° в минуту). Образцы для эксперимента наносили на подложку осаждением из гексановой суспензии. Определение фазового состава образцов происходило с использованием программного комплекса PDXL (Sasaki, 2010) и базы данных PDF–2016 (JCPDS ICDD).

Порошковая терморентгенография выполнена с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV. Низкотемпературная съемка проводилась с использованием термopриставки R-300 при низком вакууме и охлаждении азотом ($\text{CuK}\alpha$, 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур от -180 до 25°C с шагом 5°C в диапазоне углов 2θ от 5° до 80°). Высокотемпературная съемка проводилась с использованием термopриставки SHT-1500 на воздухе ($\text{CuK}\alpha$, 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$, шаг 25°C , $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$).

Параметры элементарной ячейки при каждой температуре были рассчитаны в программе Торас. Фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы Theta To Tensor (Бубнова и др., 2013).

Рентгеноструктурный анализ был проведен на монокристалле с использованием дифрактометра Bruker Smart APEX II, оснащенного CCD детектором с использованием излучения $\text{MoK}\alpha$ $0.71069\text{ \AA}$, $\omega = 0.5^\circ$, экспозиция 30 с. Обработка данных выполнена с использованием программных комплексов APEX (Devyatkin et al., 2010) и SADABS (Bruker, 2012) и включала поправки на фактор Лоренца, поляризацию, поглощение и фоновое излучение. Уточнение кристаллической структуры проводилось в программном комплексе Jana 2006 (Petříček et al., 2014). Кристаллическая структура визуализирована с использованием программы VESTA (Momma, Izumi, 2011). Параметры уточнения кристаллической структуры приведены в табл. 1. Координаты атомов, параметры атомных смещений и избранные длины связей приведены в табл. П. 1–П. 3. Расчет валентных усилий

Таблица 1. Параметры уточнения кристаллической структуры лейтонита
Table 1. Experimental single crystal data for leightonite

Химическая формула	$K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $C2/c$
Температура, К	293
$a, b, c, \text{\AA}$	11.734(2), 7.596(1), 10.176(1)
$\beta, ^\circ$	124.85(1)
$V, \text{\AA}^3$	744.4 (2)
Z	2
Излучение	Mo $K\alpha$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3.38
Размеры кристалла, мм	$0.1 \times 0.05 \times 0.04$
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 3\sigma(I)$] рефлексy	1809, 391, 263
R_{int}	0.139
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}}, \text{\AA}^{-1}$	0.613
R (наб), wR (наб), S	0.065, 0.068, 1.33
h	$-14 \rightarrow 14$
k	$-9 \rightarrow 9$
l	$-12 \rightarrow 12$

Таблица 2. Химический состав лейтонита
Table 2. The chemical composition of leightonite

Оксид, мас. %	Номер анализа						Эталон	(Palache, 1938)	(Keller, 1982)	Состав для идеа- лизированной формулы
	1	2	3	4	5	6				
CaO	17.26	16.28	17.19	16.57	16.74	16.86	CaMgSi ₂ O ₆	18.41	21.09	17.45
CuO	10.53	11.03	9.59	10.73	10.93	10.67	Cu ₂	11.97	10.36	12.39
Al ₂ O ₃	0.25	0.45	0.43	0.40	0.43	—	Al ₂ O ₃	—	—	—
K ₂ O	16.06	16.42	16.42	16.54	16.27	16.64	K(AlSi ₃)O ₈	13.93	14.82	14.68
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	K(AlSi ₃)O ₈	0.56	—	—
SO ₃	48.69	48.27	47.52	47.94	47.57	47.67	FeS ₂	49.33	47.13	49.87
H ₂ O*	5.50	5.46	5.39	5.44	5.41	5.40		5.71	n.d.	5.61
Сумма	98.28	97.91	96.54	97.61	97.36	97.23		100.00	93.40	100.00

Примечание. * Расчет H₂O (кристаллизационной) проведен из идеализированной формулы.

выполнен с использованием эмпирических параметров по (Breese, O'Keeffe, 1991) и приведен в табл. П. 3.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) был проведен с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega3, оснащенного энергодисперсионным детектором X-MAX-80 мм². Исследование выполнено при следующем режиме: $U = 20$ кВ, $I = 0.730$ нА, диаметр пучка 0.22 мкм. Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного пакета AZtec. В табл. 2 содержатся данные по химическому анализу. Изображение лейтонита в обратно-рассеянных электронах приведено на рис. 2.

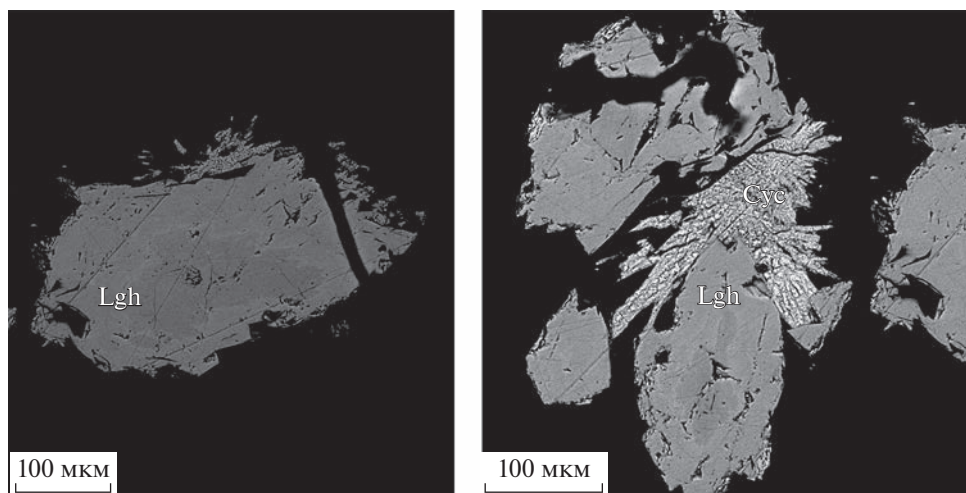


Рис. 2. Изображение лейтонита в обратно-рассеянных электронах. Сокращения названий минералов приведены по (Warr, 2021): Lgh – лейтонит, Cys – цианохроит.

Fig. 2. Photo of leightonite in backscattered electrons. Minerals are abbreviated according to (Warr, 2021): Lgh – leightonite, Cys – cyanochroite.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). По результатам рентгенофазового анализа образец являлся мономинеральным – наблюдались только пики, характерные для лейтонита (ICDD 01-074-3031). Параметры, уточненные методом Ритвельда по порошковым данным: $a = 11.467(5)$, $b = 7.454(2)$, $c = 10.017(4)$ Å, $\beta = 125.2(4)^\circ$, $V = 700.8(4)$ Å³, пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$.

Химический состав. Формула минерала по усредненному химическому составу была рассчитана на 16 атомов кислорода. Содержание кристаллизационной воды не измерялось напрямую, а рассчитано как $2\text{H}_2\text{O}$, исходя из результатов рентгеноструктурного анализа и предположения о соответствии идеальной формуле минерала. Эмпирическая формула лейтонита: $\text{K}_{2.31}\text{Ca}_{1.99}\text{Cu}_{0.88}\text{Al}_{0.04}\text{S}_{3.97}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По данным первого химического анализа (Palache, 1938), лейтонит содержит небольшое количество примесного Na, тогда как изученный в настоящей работе лейтонит содержит примесь Al и не содержит Na. Тем не менее, результаты определения химического состава для обоих образцов сопоставимы, за исключением несколько повышенного содержания K в толбачинском минерале. Различия в составе примесей в образцах из разных объектов могут объясняться разными условиями минералообразования.

Кристаллическая структура. Для уточнения кристаллической структуры была использована модель структуры (Menchetti et al., 2002), что позволило провести уточнение до R -фактора 0.065 по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа ($C2/c$, $a = 11.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 125.21(1)^\circ$, $V = 720.8(2)$ Å³, $Z = 2$). Низкое качество кристалла не позволило локализовать атомы водорода в кристаллической структуре.

Асимметричная ячейка содержит одну позицию S, одну позицию Ca, две частично заселенные позиции Cu, четыре позиции для атомов O и одну позицию, занятую наполовину атомами K и молекулой H_2O . Кристаллическая структура состоит из тетра-

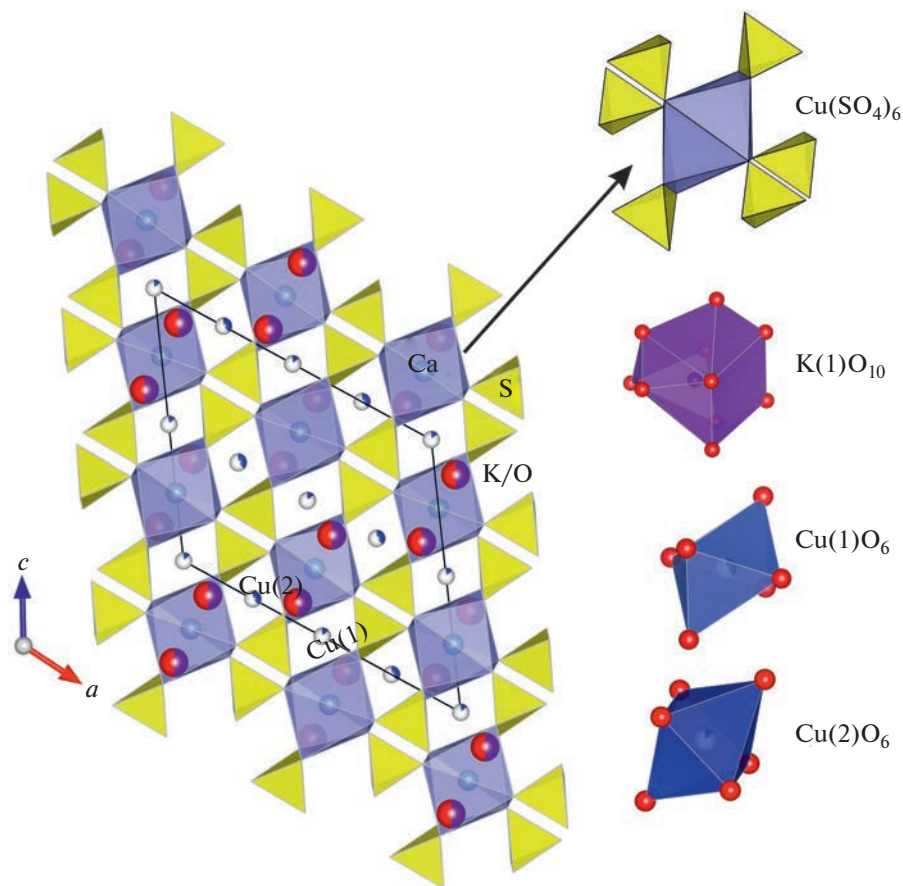


Рис. 3. Кристаллическая структура лейтонита в проекции на плоскость *ac*, и полиэдры $\text{K}(\text{O}_9(\text{H}_2\text{O}))$, $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Fig. 3. The crystal structure of leightonite in the projection onto the *ac* plane and the $\text{K}(\text{O}_9(\text{H}_2\text{O}))$, $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ polyhedra.

эдров $\text{S}(1)\text{O}_4$ с длинами связей 1.38–1.56 Å, октаэдров $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ с длинами связей 1.95–2.72 и 1.81–2.69 Å соответственно, неправильных восьмивершинников $\text{Ca}(1)\text{O}_8$ с длинами связей 2.29–2.57 Å и десятивершинников $\text{K}(1)\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})$ с длинами связей 2.76–3.28 Å (рис. 3).

Каждый полиэдр CaO_8 связан с шестью тетраэдрами SO_4 по вершинам и ребрам, образуя фундаментальную строительную единицу (FBB) $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$. Основной кристаллической структуры лейтонита является каркас $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 3) из связанных по вершинам структурных единиц $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ (рис. 4). Атомы калия и меди заполняют полости в $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ каркасе. Интересно, что данный каркас имеет более высокую (ромбическую) симметрию относительно всей кристаллической структуры (Menchetti et al., 2002); его можно рассматривать и как псевдогексагональный. Октаэдры $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, связываясь через молекулы воды, образуют цепочки, вытянутые вдоль $[110]$ и $[1-10]$ (рис. 4).

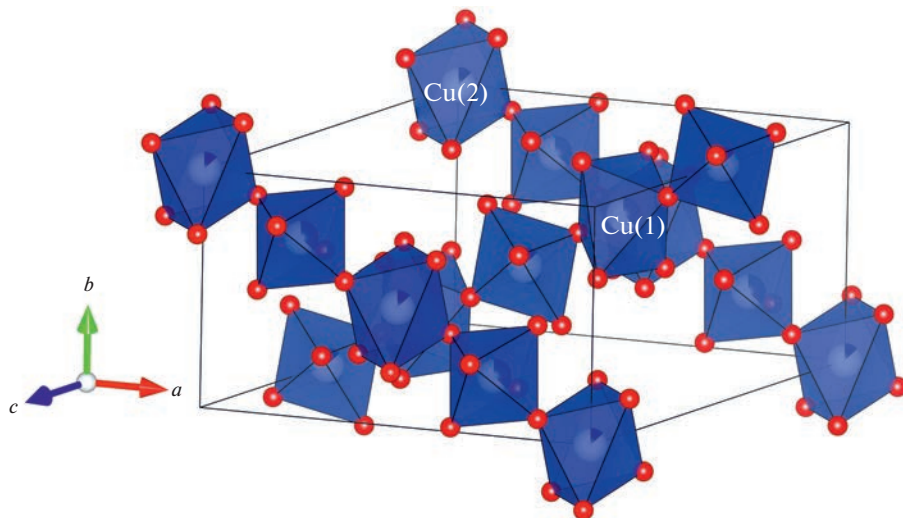


Рис. 4. Октаэдры $\text{Cu(1)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu(2)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ в структуре лейтонита.

Fig. 4. The $\text{Cu(1)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Cu(2)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ octahedra in the crystal structure of leightonite.

Интересно отметить, что в эмпирической формуле лейтонита наблюдается значительный избыток калия и недостаток меди. Возможно, что позиция К(1) заселена калием на 58% и на 42% молекулой воды, а следовательно и заселенность позиций меди может быть несколько меньше. Об этом также косвенно свидетельствует эмпирическая формула. К сожалению, ограниченные структурные данные из-за низкого качества кристаллов не позволяют однозначно определить это в кристаллической структуре. Анализ валентностей связей показывает, что на атоме кислорода молекулы воды сходится 0.36 валентных единиц (в. е.) при закрепленной 50%-ной заселенности молекулы. Это значение несколько меньше, чем значение сходящихся валентных усилий на молекуле воды, по данным (Menchetti et al., 2002) (0.39 в. е.), что можно расценивать как дополнительное подтверждение меньшей заселенности позиции молекулы воды, а следовательно, и позиций меди в кристаллической структуре исследованного нами лейтонита.

Низко- и высокотемпературная терморентгенография (–180–1000 °С). Терморентгеновские эксперименты были измерены и обработаны независимо в двух температурных интервалах: от –180 до 25 °С и от 25 до 325 °С (до момента разложения лейтонита). Порошковые данные при дальнейшем повышении температуры использовались с целью идентификации фаз, на которые разложился лейтонит.

По данным низкотемпературного терморентгеновского эксперимента (рис. 5) (от –180 до 25 °С), в данном интервале температур не наблюдается каких-либо изменений на рентгенограммах, за исключением пропадания после –25 °С пика фазы льда H_2O ($P6_3/mmc$).

На рис. 6 показаны рентгенограммы высокотемпературного эксперимента. По полученным данным, лейтонит ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) стабилен до 325 °С. При дальнейшем повышении температуры он разлагается на фазы высокотемпературного кубического кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) (Pekov et al., 2022) и халькокианита CuSO_4 , что, вероятно, связано с полной потерей кристаллизационной воды. Это предположение хорошо согласуется с опубликованными ранее данными термогравиметрии (Wang et al.,

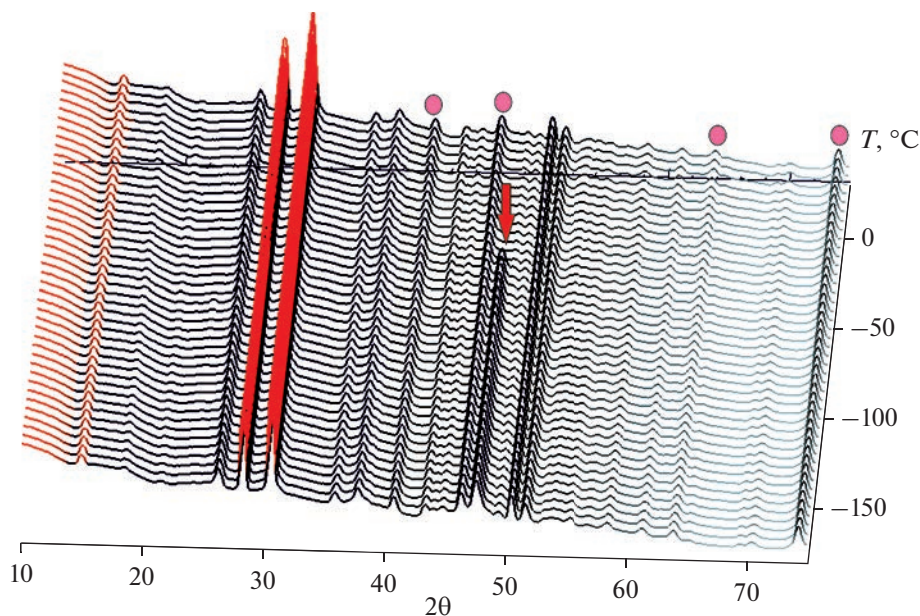


Рис. 5. Фрагмент 3D-изображения рентгенограмм при отрицательных температурах. Фаза льда ($P6_3/mmc$) обозначена красной стрелочкой, фаза материала подложки Pt обозначена кружками.

Fig. 5. The 3D image of X-ray diffraction patterns collected at negative temperatures. The H_2O phase ($P6_3/mmc$) is indicated by a red arrow; the phase of the Pt substrate material is indicated by circles.

2008), где температурный интервал дегидратации был определен как 170–390 °C. При этом стоит отметить, что в работе (Wang et al., 2008) синтетический аналог лейтонита разлагался на $K_2Ca_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 , $CaSO_4$ и Cu_2O , что может быть связано с нестехиометрией синтетического соединения, наличием примесей и различиями в условиях экспериментов. По данным, полученным в настоящей работе, реакция разложения лейтонита при повышении температуры может быть записана как: $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O = K_2Ca_2(SO_4)_3 + CuSO_4 + 2H_2O \uparrow$.

Интересно отметить сходство структур лейтонита и фазы высокотемпературной кубической модификации $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ($P2_13$), соответствующей кальциолангбейниту (Pekov et al., 2022), которая образовалась при разложении лейтонита. Основой кристаллической структуры лейтонита является каркас $Ca(SO_4)_2$ из связанных по вершинам структурных единиц $Ca(SO_4)_6$ (рис. 7, а). Основой кристаллической структуры кальциолангбейнита является каркас $Ca_2(SO_4)_3$, также состоящий из связанных по вершинам структурных единиц $Ca(SO_4)_6$ (рис. 7, б). Отличие этих структурных единиц, имеющих одинаковый химический состав, заключается в том, что в кальциолангбейните октаэдр CaO_6 связывается с тетраэдрами SO_4 по вершинам, а в лейтоните полиэдр кальция связывается с тетраэдрами SO_4 по вершинам и ребрам, за счет чего и формируется полиэдр CaO_8 , более характерный для кальция при комнатной температуре, нежели октаэдр CaO_6 (Филатов, 1990). Подобные структурные единицы (модули) $M(TO_4)_6$, как в кальциолангбейните, были выделены впервые А.А. Воронковым с соавторами для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов; все описанные ими структурные единицы имели тригональную симметрию $m-3m$ или $m\bar{3}m$ (Воронков

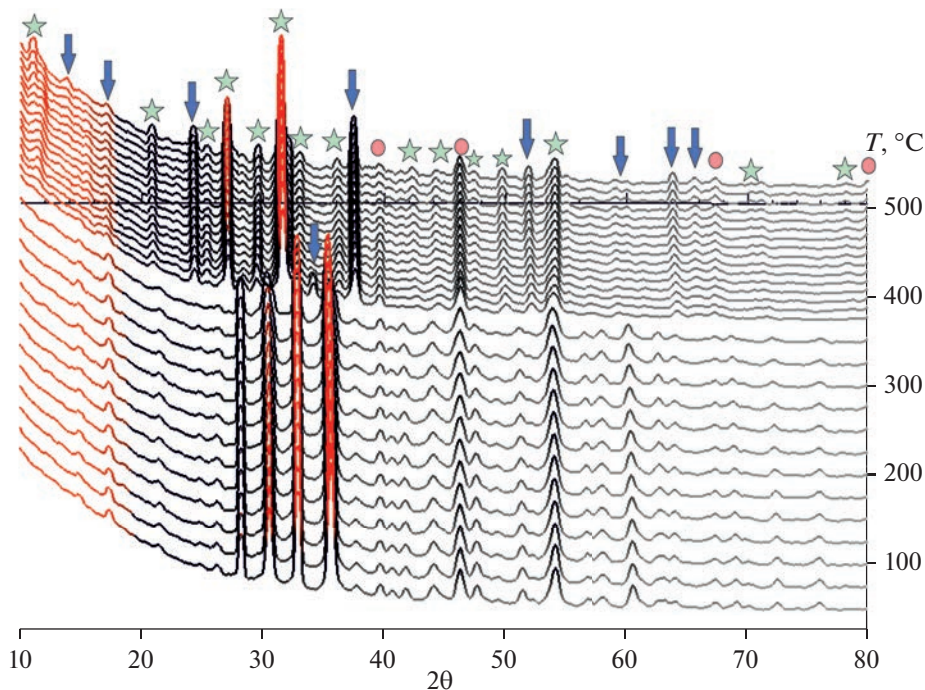


Рис. 6. Фрагмент 3D-изображения рентгенограмм при высоких температурах (фаза материала подложки Pt обозначена кружками, фаза $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) – синей стрелкой, Cu_2SO_4 – зеленой звездой).

Fig. 6. The 3D image of X-ray diffraction patterns collected at high temperatures (the phase of the Pt substrate material is indicated by circles, the $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) phase by a blue arrow, and Cu_2SO_4 by a green star).

и др., 1975). Структурную единицу $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ лейтонита можно рассматривать, как производную от данных модулей. Возможно, за счет разворота тетраэдров тригональная симметрия такого модуля понижается, а координационное число кальция возрастает до восьми.

На рис. 8 приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры в интервале -180 – 325 °C (до разложения лейтонита), из которых видно, что с температурой параметры ячейки монотонно возрастают, а значение угла β – уменьшается.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, ее объем и угол β были аппроксимированы полиномами второй степени независимо в интервалах температур от -180 до 25 °C (табл. 3, низкотемпературный эксперимент) и от 25 до 325 °C (табл. 4, высокотемпературный эксперимент). Главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 5.

Сопоставление термического расширения и кристаллической структуры. С повышением температуры лейтонит монотонно расширяется по направлениям, близким к осям тензора α_{11} и α_{22} (табл. 5). Также наблюдается отрицательное термическое расширение вдоль оси тензора α_{33} и отрицательное угловое термическое расширение α_β , что является довольно частым явлением в кристаллах моноклинной сингонии за счет того, что существует один угол (β), не фиксированный симметрией (Филатов, 1990; 2011). Отрицательное термическое расширение обусловлено сдвиговыми деформаци-

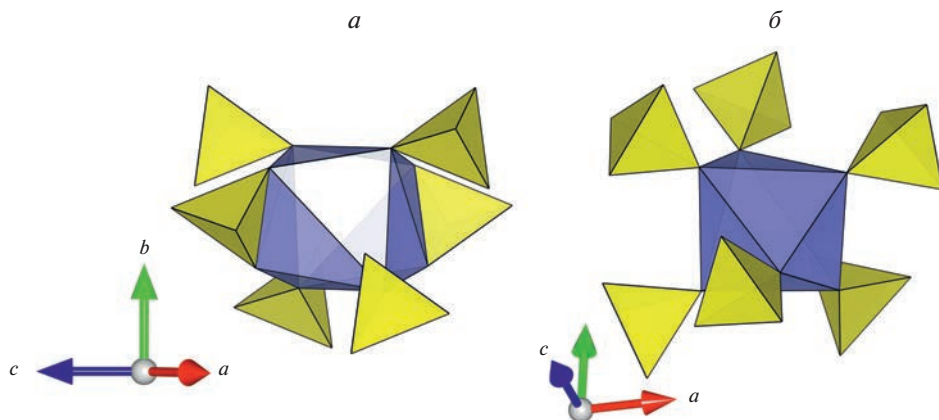


Рис. 7. Структурные единицы $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$: *a* – в лейтоните; *б* – в высокотемпературном кальциолангбейните ($P2_13$).

Fig. 7. The $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ fundamental building blocks (FBB): *a* – in leightonite; *б* – in high temperature calciolangbeinite ($P2_13$).

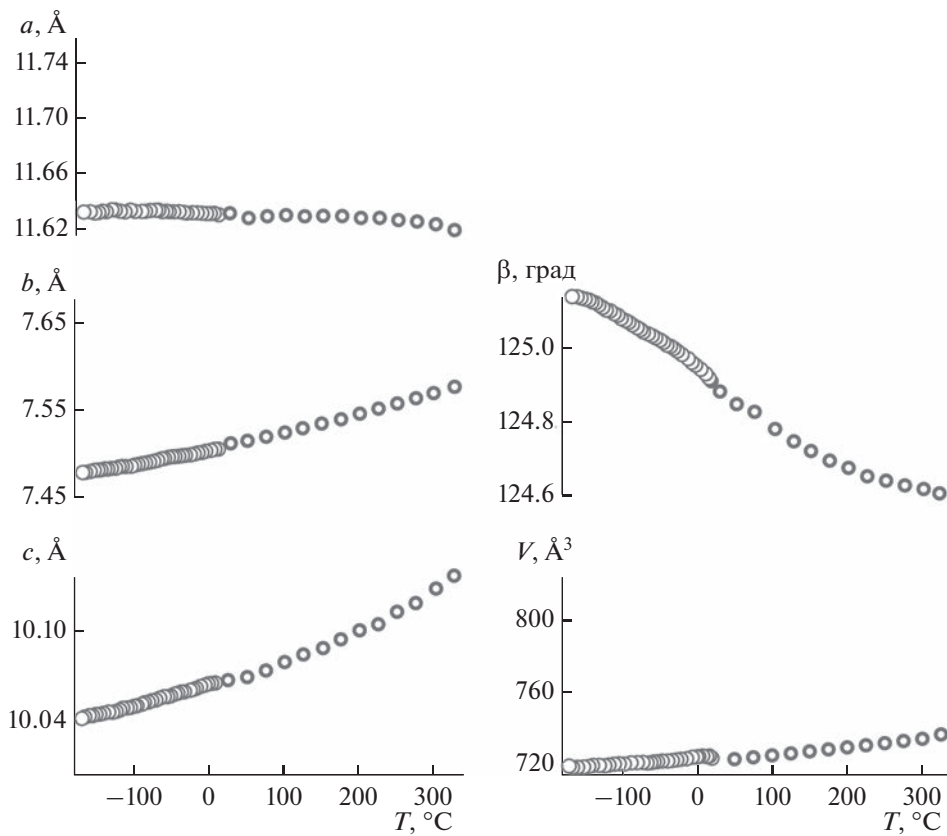


Рис. 8. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки лейтонита.

Fig. 8. The temperature dependences of the unit cell parameters of leightonite.

Таблица 3. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки лейтонита ($-180-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$ **Table 3.** Approximation equations of the temperature dependences of the unit cell parameters of leightonite ($-180-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$

Параметр	α_0	α_1	α_2
$a(t)$, Å	11.6311(9)	0.03(2)	0.2(1)
$b(t)$, Å	7.50155(6)	0.22(2)	0.55(9)
$c(t)$, Å	10.0628(5)	0.19(1)	0.31(7)
$\beta(t)$, °	124.953(8)	-1.9(2)	-5.5(1)
$V(t)$, Å ³	719.6(2)	53.3(5)	134.0(3)

Таблица 4. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки лейтонита ($25-325\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$ **Table 4.** Approximation equations of the temperature dependences of the unit cell parameters of leightonite ($25-325\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$

Параметр	α_0	α_1	α_2
$a(t)$, Å	11.6251(6)	0.064(8)	0.25(2)
$b(t)$, Å	7.5064(4)	0.154(6)	0.19(2)
$c(t)$, Å	10.062(1)	0.12(1)	0.34(4)
$\beta(t)$, °	124.882(7)	-1.26(9)	1.2(2)
$V(t)$, Å ³	720.25(5)	38.7(7)	16.7(2)

ями: увеличение угла β ячейки вызывает интенсивное сжатие вдоль биссектрисы этого угла (ось α_{33}), а смежный с ним угол, расположенный вдоль другой биссектрисы параллелограмма ac (ось α_{11}), при этом уменьшается, что влечет за собой расширение структуры в направлении, перпендикулярном первому. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 8.3(9)$, $\alpha_{22} = 3.6(4)$, $\alpha_{33} = -4.7(5) \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\alpha_{11} = 41.6(5)$, $\alpha_{22} = 36.5(5)$, $\alpha_{33} = -10.6(1) \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при $325\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таблица 5. Главные значения тензора термического расширения лейтонита при некоторых температурах**Table 5.** Principal values of the thermal expansion tensor of leightonite at certain temperatures

$\alpha(10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	Температура ($^{\circ}\text{C}$)					
	-180	-100	25	150	300	325
α_{11}^*	8.3(9)	22.4(2)	30.5(5)	33.1(1)	40.3(4)	41.6(5)
α_{22}	3.6(4)	15.4(1)	21.8(3)	28.0(1)	35.3(4)	36.5(5)
α_{33}^*	-4.7(5)	-1.1(1)	2.52(4)	-0.88(4)	-9.05(9)	-10.6(1)
$\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c)$ (°)	103.8	130.8	140.0	124.1	113.6	112.5
α_{β}	0.6(1)	-6.3(5)	-9.6(6)	-7.1(2)	-4.1(5)	-8.3(6)
α_V	7.2(8)	37.1(2)	54.8(9)	60.2(3)	66.5(7)	34.0(1)

Примечание. * α_{11} и α_{33} — наибольший и наименьший по отношению друг к другу коэффициенты термического расширения в лейтоните.

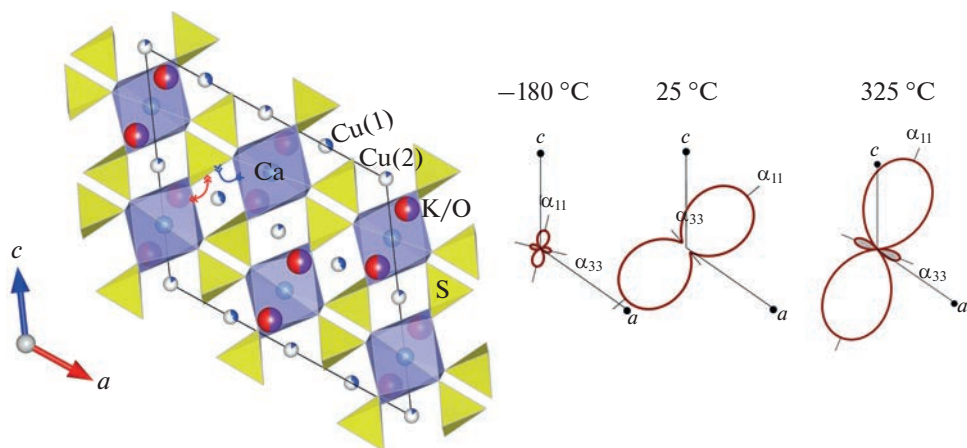


Рис. 9. Кристаллическая структура лейтонита в проекции на плоскость моноклинности ac и фигуры главных значений тензора термического расширения при различных температурах. Заштрихованные области фигуры тензора означают отрицательное термическое расширение. Стрелочками обозначено предположительное изменение углов между полиэдрами.

Fig. 9. The crystal structure of leightonite in the projection onto the monoclinic plane ac and figures of principal values of the thermal expansion tensor at certain temperatures. The shaded areas of the tensor figure mean negative thermal expansion. The arrows indicate the expected change in the angles between the polyhedra.

В проекции на плоскость ac (рис. 9) фигура главных значений тензора термического расширения в температурном интервале -180 – 25°C угол $\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c)$ возрастает, а затем в температурном интервале 25 – 325°C – уменьшается (табл. 5).

Как было упомянуто ранее, структура лейтонита представляет собой трехмерный каркас из связанных между собой по вершинам и ребрам восьмивершинников $[\text{CaO}_8]$ и тетраэдров $[\text{SO}_4]$, в пустотах которого располагаются атомы меди, калия и молекулы воды.

Каркас состоит из сходных с $M(\text{TO}_4)_3$ модулями структурных единиц $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, выделенных А.А. Воронковым с соавторами (1975) для октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Из таких же модулей состоит одно из семейств соединений (ZrW_2O_8 и др.), на которых А.В. Слейтом с соавторами (Sleight et al., 1998), было показано явление шарнирных деформаций за счет “покачивающихся” полиэдров. Поэтому такой подход целесообразно применить и для описания анизотропии термического расширения лейтонита. По всей видимости, изменение углов между полиэдрами CaO_8 и тетраэдрами SO_4 приводит к резкому расширению по направлению, близкому к оси тензора α_{11} , которое приблизительно соответствует малой диагонали параллелограмма ac , и резко отрицательному расширению по оси α_{33} , которая соответствует большой диагонали параллелограмма ac (рис. 9).

Возможные причины подобного расширения могут быть связаны с расположением в структуре катионов Cu , заполняющих пустоты каркаса. Октаэдры $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, соединенные через молекулы воды, формируют цепочки, вытянутые вдоль $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ (рис. 4). $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ октаэдры значительно искажены из-за присутствия в их координации молекул воды, которые характеризуются менее прочными связями $\text{Cu}-\text{O}$. Как наиболее прочные связи $\text{Cu}-\text{O}$ можно рассматривать связи, лежащие в экваториальной плоскости этих октаэдров – квадратные

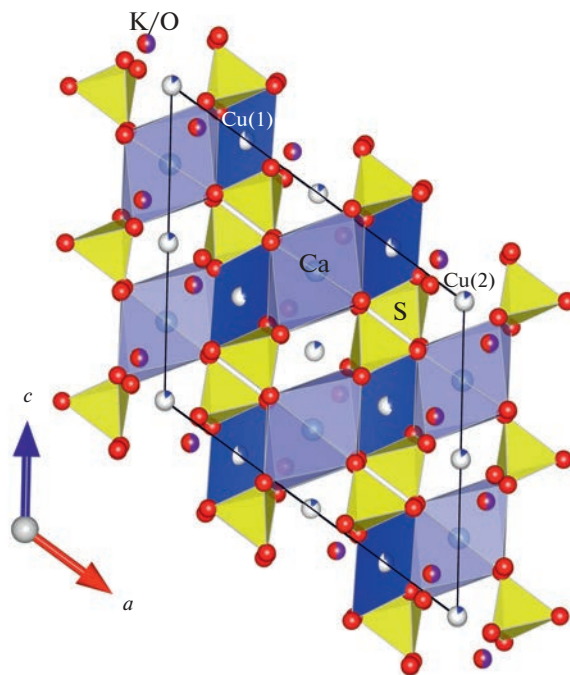


Рис. 10. Квадратные радикалы $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4$ в проекции на плоскость ac .

Fig. 10. Square radicals $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ and $\text{Cu}(2)\text{O}_4$ in the projection onto the ac plane.

радикалы $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4$. Радикалы $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ имеют предпочтительную ориентировку практически перпендикулярно малой диагонали параллелограмма ac , что, предположительно, позволяет им сдерживать термическое расширение в этом направлении за счет прочных связей $\text{Cu}-\text{O}$ (рис. 10). Заселенность же позиции $\text{Cu}(1)$ практически в три раза выше, чем заселенность позиции $\text{Cu}(2)$, что делает связи $\text{Cu}(1)-\text{O}$ более прочными, чем $\text{Cu}(2)-\text{O}$. Такая анизотропия прочностей связей медных полиэдров и позволяет проявляться шарнирному механизму сдвиговых деформаций кристаллической структуры лейтонита при нагревании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию термического поведения лейтонита с вулкана Толбачик, Камчатка, с привлечением методов энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, порошковой рентгенографии и порошковой терморентгенографии в широком интервале температур. Его кристаллическая структура уточнена по монокристалльным данным. Эмпирическая формула: $\text{K}_{2,31}\text{Ca}_{1,99}\text{Cu}_{0,88}\text{Al}_{0,04}\text{S}_{3,97}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установлены температурные границы существования лейтонита, рассчитаны главные значения тензора термического расширения, а также дана структурная трактовка термического расширения. Лейтонит стабилен до 325°C , а при дальнейшем повышении температуры он начинает разлагаться на фазы высокотемпературного кубического кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) и CuSO_4 . Наблюдается отрицательное тер-

мическое расширение вдоль оси α_{33} и отрицательное угловое термическое расширение α_β вследствие сдвиговых деформаций.

По всей видимости, изменение углов между полиэдрами CaO_8 и тетраэдрами SO_4 приводит к резкому расширению по направлению, близком к оси тензора α_{11} , которое приблизительно соответствует малой диагонали параллелограмма *ac*, и резко отрицательному расширению по оси α_{33} , которая соответствует большой диагонали параллелограмма *ac*. Возможные причины подобного расширения могут быть связаны с расположением в структуре катионов Cu, заполняющих пустоты каркаса.

Анизотропия прочностей связей медных полиэдров как раз и позволяет проявляться шарнирному механизму сдвиговых деформаций кристаллической структуры лейтонита при нагревании за счет того, что полиэдры Cu(1)O_4 имеют предпочтительную ориентировку практически перпендикулярно малой диагонали параллелограмма *ac*.

Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Работа в части отбора проб для экспериментов, проведения рентгеновских экспериментов, интерпретации рентгеновских данных, обобщения полученных результатов поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 21-77-00069).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П. 1. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) лейтонита
Table S1. Fractional atomic coordinates and equivalent displacement parameters ($\text{\AA}^2$) for leightonite

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	Заселенность
K1	0.5792(6)	0.6171(7)	0.4168(7)	0.021(3)	0.5
O1	0.5792(6)	0.6171(7)	0.4168(7)	0.018(17)	0.5
Ca1	0.5	0.1469(10)	0.25	0.019(7)	1
Cu1	0.25	0.75	0	0.019(13)	0.37
Cu2	0	0	0	0.02(4)	0.13
S1	0.6942(7)	0.1231(8)	0.6481(8)	0.032(5)	1
O2	0.863(2)	0.562(2)	0.7750(14)	0.020(11)	1
O3	0.654(2)	−0.026(3)	0.513(3)	0.022(3)	1
O4	0.6672(15)	0.6634(17)	0.7841(15)	0.016(6)	1
O5	0.6301(16)	0.2741(19)	0.5256(17)	0.014(2)	1

Таблица П. 2. Параметры анизотропных атомных смещений ($\text{\AA}^2$) лейтонита
Table S2. Anisotropic atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) for leightonite

Атом	<i>U</i> ¹¹	<i>U</i> ²²	<i>U</i> ³³	<i>U</i> ¹²	<i>U</i> ¹³	<i>U</i> ²³
K1	0.013(3)	0.024(3)	0.023(3)	−0.004(3)	0.009(2)	−0.003(3)
O1	0.013(13)	0.01(3)	0.037(19)	0.000(14)	0.017(13)	−0.010(19)
Ca1	0.027(8)	0.009(7)	0.024(8)	0	0.016(6)	0
Cu1	0.018(15)	0.014(9)	0.022(16)	0.006(7)	0.010(13)	0.003(8)
Cu2	0.010(2)	0.013(3)	0.02(8)	−0.003(19)	0.006(4)	0.000(4)
S1	0.041(6)	0.023(5)	0.036(6)	−0.019(3)	0.024(5)	−0.007(3)
O2	0.017(16)	0.016(14)	0.020(10)	0.006(9)	0.006(8)	0.007(6)
O3	0.023(3)	0.016(3)	0.022(3)	0.012(2)	0.010(2)	0.009(2)
O4	0.012(12)	0.010(2)	0.020(3)	0.002(2)	0.005(2)	−0.001(2)
O5	0.012(2)	0.013(3)	0.020(3)	−0.004(2)	0.011(2)	0.001(2)

Таблица П. 3. Длины связей лейтонита (Å)
Table S3. Selected bond lengths (Å) for leightonite

Связь	Значение	BV	Связь	Значение	BV
K1–O5	2.76 (2)	0.09	Ca1–O4	2.29 (2)	0.38
K1–O1*	2.79 (1)	0.08	Ca1–O4	2.29 (2)	0.38
K1–O3	2.85 (3)	0.07	Ca1–O2	2.37 (3)	0.31
K1–O3	2.87 (3)	0.07	Ca1–O2	2.37 (3)	0.31
K1–O5	2.95 (3)	0.05	Ca1–O5	2.50 (1)	0.23
K1–O4	3.00 (2)	0.05	Ca1–O5	2.50 (1)	0.23
K1–O4	3.21 (1)	0.03	Ca1–O3	2.57 (3)	0.19
K1–O2	3.21 (2)	0.03	Ca1–O3	2.57 (3)	0.19
K1–O2	3.27 (1)	0.02	⟨Ca1–O⟩	2.43	2.24
K1–O4	3.28 (2)	0.02	Cu2–O5	2.21 (2)	0.03
⟨K1–O⟩ ₁₀ **	3.02	0.51	Cu2–O5	2.21 (2)	0.03
Cu1–O3	2.09 (3)	0.12	Cu2–O4	2.69 (1)	0.01
Cu1–O3	2.09 (3)	0.12	Cu2–O4	2.69 (1)	0.01
Cu1–O2	2.72 (1)	0.02	Cu2–O1*	1.809 (9)	0.09
Cu1–O2	2.72 (1)	0.02	Cu2–O1*	1.809 (9)	0.09
Cu1–O1*	1.953 (7)	0.18	⟨Cu2–O⟩ ₆ **	2.24	0.26
Cu1–O1*	1.953 (7)	0.18	S1–O4	1.38 (2)	1.93
⟨Cu1–O⟩ ₆ **	2.25	0.64	S1–O2	1.46 (3)	1.56
			S1–O5	1.49 (2)	1.44
			S1–O3	1.56(3)	1.19
			⟨S1–O⟩ ₄	1.47	6.12

Примечание. * H₂O. ** Валентные усилия рассчитаны с учетом частичной заселенности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 638 с.

Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. **2013**. Т. 39. № 3. С. 505–509.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксплазионной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Москалева С.В., Назарова М.А., Шаблинский А.П. Постэруптивная деятельность Третьего конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка, 1975–1976 гг.) // Вулканология и сейсмология. **2022**. С. 12–27.

Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. **1975**. Т. 20. С. 556–566.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Шипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. С. 826–843.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, **1990**. 288 с.

Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. **2011**. Т. 56. С. 1019–1028.

Behavior of the Crystal Structure of Leightonite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the Temperature Interval from -180 to 325°C

S. V. Demina^{a, b}, A. P. Shablinskii^a, S. K. Filatov^{b, *}, Y. P. Biryukov^a, L. P. Vergasova^c,
M. G. Krzhizhanovskaya^b, R. S. Bubnova^{a, b}, and S. V. Moskaleva^c

^a*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS,
Saint Petersburg, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

^c*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch RAS,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

*e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

This paper presents the results of mineralogical and crystal chemical studies of leightonite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Kamchatka Peninsula (Russia), including an investigation of its thermal behavior in a wide temperature range ($-180 \leq T \leq 325^\circ\text{C}$). The following methods were used: energy dispersive X-ray spectral analysis, single-crystal and powder X-ray diffraction, and *in situ* powder X-ray diffraction (at room, negative and high temperatures). The temperature range of the existence of the mineral are established, the main values of the thermal expansion tensor are calculated, and a structural interpretation of thermal expansion is given. The mineral crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$, $a = 11.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 124.85(1)^\circ$, $V = 744.4(2)$ Å³, $Z = 2$. The crystal structure was refined to $R = 0.065$. The average empirical formula is $\text{K}_{2.31}\text{Ca}_{1.99}\text{Cu}_{0.88}\text{Al}_{0.04}\text{S}_{3.97}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Leightonite is stable up to $\sim 325^\circ\text{C}$ and above this temperature it decomposes onto high-temperature calciolangbeinite- C $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) and chalcocyanite CuSO_4 phases. Thermal expansion coefficients are: $\alpha_{11} = 8.3(9)$, $\alpha_{22} = 3.6(4)$, $\alpha_{33} = -4.7(5) \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ at -180°C and $\alpha_{11} = 41.6(5)$, $\alpha_{22} = 36.5(5)$, $\alpha_{33} = -10.6(1) \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ at 325°C .

Keywords: leightonite, fumarole minerals, sulfates, X-ray diffraction, Tolbachik volcano

REFERENCES

- Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T.L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D'Orazio L. Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): A mineralogical review. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. P. 730.
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontseva M.S., Pekov I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions. *Acta Cryst.* **2021**. Vol. B77. P. 1021–1034.
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of oxoborate azoproteite $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})\text{O}_2(\text{BO}_3)$: an *in situ* temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K). *Acta Cryst.* **2022**. Vol. B78. P. 809–816.
- The Great Tolbachik Fissure Eruption, 1975–1976, Kamchatka. Eds. Fedotov S.A. Moscow: Nauka, **1984**. 638 p. (*in Russian*).
- Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B47. P. 192–197.
- Bruker (2012). APEX and XPREP. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. RietveldToTensor: Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT). *Glass Phys. Chem.* **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
- Campostrini I., Demartin F., Russo M. Nuova segnalazione di minerali fumarolici al Vesuvio. *Plinius*. **2014**. Vol. 40. P. 149.
- Devyatkin A.V., Gorshanov D.L., Kouprianov V.V., Verestchagina I.A. Apex I and Apex II software packages for the reduction of astronomical CCD observations. *Solar System Res.* **2010**. Vol. 44.
- Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p. (*in Russian*).
- Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Cryst. Rep.* **2011**. Vol. 56. N 6. P. 953–961.
- Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_7(\text{SO}_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 691–698.

- Ginga V.A., Siidra O.I., Bretnner F., Jesche A., Tsirlin A.A. Chemical vapor transport synthesis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ with two distinct spin-1/2 magnetic ions. *Inorg. Chem.* **2022**. Vol. 61. P. 16539–16548.
- 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, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2022**. Vol. 49. P. 38.
- Inosov D.S. Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* **2018**. Vol. 67. P. 149–252.
- Jungwirth T., Marti X., Wadley P., Wunderlich J. Antiferromagnetic spintronics. *Nature Nanotechnology*. **2016**. Vol. 11. P. 231–241.
- Keller P. Tsumeb: New minerals and their associations. *Miner. Rec.* **1982**. Vol. 12. P. 137–147.
- Kovrugin V.M., Nekrasova D.O., Siidra O.I., Mentre O., Masquelier C., Stefanovich S.Yu., Calmont M. Mineral-inspired crystal growth and physical properties $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ and review of $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 0–6$) compounds. *Cryst. Growth Design*. **2019**. Vol. 19. P. 1233–1244.
- Menchetti S., Bindi L., Bonazzi P., Olmi F. Disordered distribution of Cu in the crystal structure of leightonite, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 721–725.
- Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **2011**. Vol. 44. P. 1272–1276.
- Palache C. Leightonite, a new sulphate of copper from Chile. *Amer. Miner.* **1938**. Vol. 23. P. 34–37.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Rus. Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. P. 675–688.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O., Kusz J., Koshlyakova N.N., Galuskin E.V., Belakovskiy D.I., Bulakh M.O., Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Calciolangbeinite-O, a natural orthorhombic modification of $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, and the langbeinite–calciolangbeinite solid-solution system. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. N 4. P. 557–569.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal-chemical review. *Acta Cryst.* **2018**. Vol. B74. P. 502–518.
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Krist.* **2014**. Vol. 229. N 5. P. 345–352.
- Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K., Norihiro M. Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL. *Rigaku J.* **2010**. Vol. 26. P. 10–14.
- Sleight A.W. Compounds that contract on heating. *Inorg. Chem.* **1998**. Vol. 37. N 12. P. 2854–2860.
- Sun M., Rousse G., Abakumov A.M., Saubanère M., Doublet M.L., Rodríguez-Carvajal J., Van Tendeloo G., Tarascon J.M. $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$: A possible electrode for sustainable Li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs Li^+/Li^0 . *Chem. Mater.* **2015**. Vol. 27. P. 3077–3087.
- Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcan. Seism.* **2016**. Vol. 10. P. 71–85.
- Vergasova L.P., Filatov S.K., Moskaleva S.V., Nazarova M.A., Shablinskii A.P. Post-eruptive activity on the Third Cinder Cone of the Northern Breakthrough during the Great Tolbachik Fissure Eruption, Kamchatka, 1975–1976. *Volcan. Seism.* **2022**. Vol. 16. P. 178–191.
- Voronkov A.A., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Crystal chemistry of mixed frameworks. Principles of their formation. *Crystallography*. **1975**. Vol. 20. P. 556–566 (in Russian).
- Wang J., Wang S., Yang X., Chen W. Thermal decomposition of leightonite, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Wuhan Univ. Tech.—Material Sci.* **2008**. Vol. 23. P. 683–686.
- Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. P. 291–320.