
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ
ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФОЛЬБОРТИТА $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЮЯ-МУЮН, КИРГИЗИЯ**

© 2021 г. В. А. Гинга^{1, 2, *}, д. чл. О. И. Сийдра^{1, 2, 3},
В. Л. Уголков², д. чл. Р. С. Бубнова²

¹*Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

²*Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199053 Россия*

³*Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия*

*e-mail: vladimirova_vi@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 15.08.2021 г.

Выполнен термический, микронзондовый химический анализ, ИК-спектроскопия, высокотемпературная рентгенография и монокристалльный рентгеноструктурный анализ фольбортиста $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн (Ферганская долина, Киргизия). Кристаллическая структура фольбортиста была уточнена в пространственной группе $C2/m$ ($a = 10.617(3)$, $b = 5.884(1)$, $c = 7.204(2)$ Å, $\beta = 94.559(5)^\circ$) до $R_1 = 0.054$ для 536 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$. Эмпирическая формула фольбортиста, рассчитанная на основе суммы катионов ($\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Ni} + \text{V}$) = 5: $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{\Sigma 3.0} \text{V}_{1.99} \text{O}_7(\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По результатам терморентгенографического исследования фольбортиста и продуктов его разложения в интервале температур от 30 до 780 °С установлено, что фольбортит устойчив в интервале температур 30–180 °С и расширяется в данном температурном диапазоне резко анизотропно. Для температурного интервала 30–180 °С вдоль биссектрисы тупого угла моноклинности β наблюдается расширение, а в перпендикулярном направлении, расположенном вдоль биссектрисы острого угла, отмечается сжатие. Выше температуры 182 °С на термическое расширение фольбортиста накладывается другой процесс — процесс дегидратации, и при выходе из кристаллической структуры первых порций воды характер термического расширения фольбортиста меняется таким образом, что вдоль биссектрисы тупого угла β отмечается сжатие, а в перпендикулярном направлении вдоль биссектрисы острого угла наблюдается расширение. Также по результатам высокотемпературного рентгенографического исследования и дифференциально-сканирующей калориметрии после дегидратации образец фольбортиста поэтапно переходит в целый ряд безводных ванадатов меди: цизит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, синтетический $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, макбирнеит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, стойберит $[\text{Cu}_3\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$, фингерит $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$, блоссит $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: фольбортит, термический анализ, тепловое расширение, высокотемпературная рентгенография, кристаллическая структура, месторождение Тюя-Муюн

DOI: 10.31857/S0869605521050063

ВВЕДЕНИЕ

Фольбортит $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является распространенным вторичным минералом зон окисления ванадий- и медьсодержащих месторождений полезных ископаемых (Карпенко, Коклин, 1993; Pons et al., 2009; Попова и др., 2015). В Центральной Азии фольбортитовая минерализация приурочена к ванадиеносным углеродисто-кремнистым сланцам, которые проявляются вдоль предгорий Алайского хребта (Южная Фергана), Центральных Кызылкумов (Узбекистан), хребта Каратау, гор Джебаглы, Улутау (Казахстан), включая углеродисто-кремнистые сланцы юго-востока Тянь-Шаня (Киргизия) (Анкинович и др., 1963; Анкинович, 1964; Антипов, 1908; Карпенко, 1993). 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).

Первые упоминания о фольбортите относятся к первой половине XIX столетия (Hess, Volborth, 1838). Во многих работах того периода фольбортит изучали под названиями “кнауфит” (Планер, 1840; 1847) и “узбекит” (Курбатов, Игнатова, 1926; Курбатов, Каргин, 1927). Позже было установлено, что названия относятся к одному минеральному виду, и со второй половины XX века использовалось приоритетное название минерала “фольбортит” (Анкинович и др., 1963). Первое подробное описание химических и физических свойств фольбортита опубликовано в 1956 г. (Guillemin, 1956). На месторождении Тюя-Муюн (Киргизия) фольбортит встречается в виде тонких пластинчатых кристаллов, а также чешуйчатых и волокнистых корок желто-зеленого цвета.

Кристаллическая структура фольбортита 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; Higo 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; Vayat 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; Higo 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 табл. 1 приведена сводная информация по кристаллографическим данным, полученным на природных и синтетических образцах.

Согласно литературным данным (табл. 1) для фольбортита $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ отмечаются целый ряд пространственных групп, выбор которых зависит не только от происхождения и метода синтеза, но и от температуры. Для температур, близких к комнатным, для фольбортита описаны следующие пространственные группы: $C2/m$, $C2/c$, Ia . В области низких температур в районе 200 К для фольбортита характерна пространственная группа $I2/a$, а самой низкотемпературной пространственной группой для фольбортита при 50 К является $P2_1/a$ (Hiroi et al., 2019).

С точки зрения физики твердого тела, особый интерес и внимание к фольбортиту и его синтетическим аналогам возникли 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 Кагомэ (Ishikawa et al., 2012). Целая серия работ посвящена изучению магнитных свойств синтетических аналогов фольбортита, полученных методом гидротермального синтеза (Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; Hiroi et al., 2019).

По результатам исследований магнитных свойств синтетических аналогов фольбортита были выявлены аномальные магнитные переходы (Bert et al., 2005; Yoshida et al., 2009a; 2009b; 2012a; 2012b). Было установлено, что фольбортит демонстрирует три этапа намагничивания со сменой характера магнитного поведения в низкотемпературной области. Такие нетривиальные магнитные свойства связаны с особенностями кристаллической структуры фольбортита.

Термическое поведение фольбортита было изучено в ряде работ (Kalal et al., 2014; Wang et al., 2018), однако характер теплового расширения структуры оставался неизвестным. Для фольбортита из месторождения Тюя-Муюн нами была уточнена кристаллическая структура, выполнен количественный химический анализ, сняты ИК-спектры, выполнен термический анализ и порошковые терморентгенографические исследования. Для интервала температур от 30 до 780 °С определены главные значения тензора термического расширения и его ориентировка относительно кристаллографических осей фольбортита. Образец фольбортита для исследований был отобран из коллекции музея кафедры геологии месторождений полезных ископаемых, СПбГУ. На рис. 1 представлены фотографии кристаллов фольбортита, использованные при исследовании. Пластинчатые и хрупкие кристаллы фольбортита имеют светло-зеленый цвет и характеризуются стекляннным блеском.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ. Три кристалла (плоскостные размеры сростков кристаллов 75×20 , 56×12 и 60×13 мкм) фольбортита из месторождения Тюя-Муюн были помещены в эпоксидную смолу и отполированы с использованием масляной суспензии. Минерал изучали и анализировали с помощью энергетической дисперсионной спектроскопии. Определение химического состава было выполнено для отдельных зерен фольбортита с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 (рабочие параметры съемки: $U = 20$ кВ, $I = 2.0$ нА). Использовались как сфокусированный, так и расфокусированный пучок

Таблица 1. Сравнение кристаллографических параметров параметров полиморфных модификаций фольборгита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Table 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

Пр. гр.	$C2/m$	$C2/m$ Cm $C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	Ia	$C2/c$	$I2/a$	$P2_1/a$
$a, \text{Å}$	10.617(3)	10.604	10.610(2)	10.606(4)	10.607(5)	10.646(2)	10.646(2)	10.612(4)	10.624(3)	10.649(1)
$b, \text{Å}$	5.884(1)	5.879	5.866(1)	5.874(1)	5.864(4)	5.867(1)	5.867(1)	5.871(2)	5.847(1)	5.841(1)
$c, \text{Å}$	7.204(2)	7.202	7.208(1)	7.213(3)	7.214(6)	14.432(2)	14.432(2)	14.418(6)	14.389(7)	14.410(1)
$\beta, ^\circ$	94.559(5)	94.81	95.04(2)	94.90(3)	94.88(4)	95.19(1)	95.19(1)	95.03(1)	95.357(1)	95.586(1)
$V, \text{Å}^3$	448.6(2)	447.4	446.88	447.5(2)	447.2(2)	897.7(5)	897.7(5)	894.79(6)	889.88(5)	892.125(2)
Z	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4
R_1	0.054	–	0.033	0.063	0.093	0.038	0.038	0.025	0.047	0.041
Метод	Монокри- стальная ди- фракция (ре- нтгенов- ское излуче- ние)	Порошковая дифракция (рентгенов- ское излуче- ние) JCPDS- ICDD № 00-026-1119	Монокристал- ная дифракция (рентгеновское излучение) JCPDS-ICDD № 01-078-2077	Порошковая дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-080-1169	Порошковая дифракция (рентгенов- ское излуче- ние) JCPDS- ICDD № 01-080-1170	Монокристал- ная дифракция (рентгеновское излучение) JCPDS-ICDD № 01-077-8806	Монокри- стальная ди- фракция (син- хротронное излучение)	Монокри- стальная ди- фракция (син- хротронное излучение)	Монокри- стальная ди- фракция (син- хротронное излучение)	Монокри- стальная ди- фракция (син- хротронное излучение)
T, K	293	293	293	293	293	293	293	293	200	500
Место находки	Тюя-Муон, Ферганская долина, Кир- гизия	Долина мону- ментов, Аризона, США	Шахта Скравва, Восточная Ли- гурия, Италия	Синт. соединение	Синт. соединение	Данные отсутствуют	Синт. соединение	Синт. соединение	Синт. соединение	Синт. соединение
Ссылка	Наши данные	[1]	[2]	[3]	[3]	[4]	[5]	[6]	[6]	[6]

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

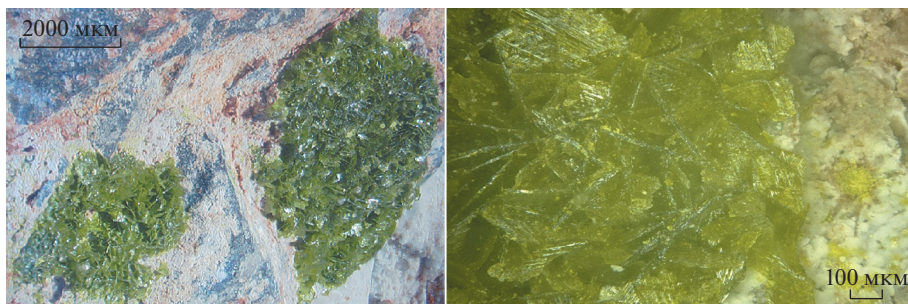


Рис. 1. Друзы кристаллов фольбортита на породе с месторождения Тюя-Муюн (слева) и увеличенная фотография кристаллических агрегатов (справа).

Fig. 1. Volborthite crystals on the rock from the Tuuya-Muyun deposit (left) and enlarged photo of crystalline aggregates (right).

(размер пучка от 1 до 3 мкм). Для ЭДС-анализа использовались следующие стандарты: Cu (Cu), V (V), Zn (Zn), Ni (Ni).

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Монокристалл фольбортита пластинчатого облика ($7 \times 7 \times 2$ мкм), 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- $\text{I}\mu\text{S}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 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 $\text{O}_w\text{-H2}$ и $\text{O}_w\text{-H3}$ 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 табл. 2. Суммы валентных усилий рассчитаны с использованием параметров из работы Gagné, Hawthorne (2015).

Порошковая рентгеновская дифракция. Порошковая рентгенограмма фольбортита при комнатной температуре была получена с помощью дифрактометра Rigaku “Ultima IV” (излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$). Сопоставление структурных данных монокристалльного эксперимента с данными порошковой дифракции производилось в программном обеспечении Rietveld-to-Tensor (RTT) (Бубнова и др., 2018) методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969). Фон был подобран с помощью полиномиальной функции Чебышева, а формы пиков описывались функцией псевдо-Войта.

Инфракрасная спектроскопия. 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 $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением

Таблица 2. Координаты (x, y, z), параметры смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$) атомов и суммы валентностей связей (С.В.С.) в кристаллической структуре фольбортита
Table 2. Coordinates (x, y, z), equivalent displacement parameters ($U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$) and bond-valence sums of atoms in volborthite

Позиция	С.В.С.	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*

Примечание. * Зафиксированы в процессе уточнения.

4 см⁻¹ и 32 проходами. В качестве эталона был использован ИК-спектр аналогичной пробы чистого КВг.

Порошковая терморентгенография. 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 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., 1969) с использованием программного обеспечения Rietveld-to-Tensor (RTT) (Бубнова и др., 2018). Также с применением RTT были рассчитаны коэффициенты тензора теплового расширения, вычислена ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей и построены главные сечения поверхности тензора.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Кривые ДСК и ТГА были получены для фольбортита 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ. По результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микронзондового анализа 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

Таблица 3. Химический состав фольбортита из месторождения Тюя-Муюн (мас. %)
Table 3. Chemical composition of volborthite from the Туяуа-Муюн deposit (wt %)

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 ₂ O ₅	38.22	36.01–38.53
H ₂ O _{расч}	11.46	
Сумма	99.98	

во всех полученных спектрах. По результатам количественного химического анализа (табл. 3) формулу исследуемого фольбортита, рассчитанную по 5 катионам на формульную единицу, можно записать следующим образом: $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{\Sigma 3.0} \text{V}_{1.99} \text{O}_7(\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Количество OH-групп рассчитано по балансу зарядов, а содержание H₂O в фольбортите было принято равным двум молекулам на формулу, в соответствии со структурными данными.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Фольбортит с месторождения Тюя-Муюн кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$. Особенности кристаллической структуры находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными данными в работе Basso et al. (1988). Структура состоит из шпинелевых слоев с внедренными между ними диортованадатными группами $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$. В полостях каркаса располагаются молекулы воды.

Кристаллическая структура фольбортита содержит две симметрично-независимые позиции меди Cu1 и Cu2. Данные атомы меди располагаются в центрах октаэдров, искаженных вследствие эффекта Яна–Теллера. 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) Å и в апикальной двумя гидроксильными группами OH⁻ с длиной связи 1.938(6) Å. Позиция Cu2 располагается также в центре (4 + 2)-искаженного октаэдра. Атомы меди в этой позиции окружены двумя гидроксильными группами OH⁻ с длиной связи 1.921(4) Å, двумя атомами кислорода O1 с длиной связи 2.040(5) Å и двумя атомами O2 на расстоянии 2.394(6) Å.

В структуре также присутствует позиция V1, которая координируется четырьмя атомами кислорода с образованием тетраэдров $[\text{VO}_4]^{3-}$. Длины и углы связей V–O находятся в характерном диапазоне, обычно наблюдаемом в ванадатных структурах. Группировки $[\text{VO}_4]^{3-}$ объединяются через общую кислородную вершину O3 с образованием диортованадатного комплекса $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, 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 табл. 4. Система водородных связей схожа с описанной ранее в работе Basso et al. (1988).

Порошковая рентгеновская дифракция. По данным порошковой рентгеновской дифракции были сопоставлены рассчитанная и экспериментальная порошковые рентгенограммы фольбортита при 25 °С, полученные в результате процедуры подбора профиля (рис. 2). Уточненные методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969) параметры элементарной ячейки в пространственной группе $C2/m$ составляют: $a = 10.6038(14)$, $b = 5.8758(78)$, $c = 7.2178(10)$ Å, $\beta = 94.8891(17)^\circ$, $V = 448.0733(11)$, $R_p = 0.033$.

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре фольбортита с месторождения Тюя-Муюн

Table 4. Selected interatomic distances (Å) in the crystal structure of volborthite from Tuuya-Muyun			
Cu1–O _H	2 × 1.938(6)	V1–O2	2 × 1.678(6)
Cu1–O2	4 × 2.172(6)	V1–O1	1.746(7)
		V1–O3	1.7717(15)
Cu2–O _H	2 × 1.921(4)		
Cu2–O1	2 × 2.040(5)		
Cu2–O2	2 × 2.394(6)		

Водородные связи (D = донор, A = акцептор)

$D-H$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$\langle DHA \rangle$	$d(D\cdots A)$	A	$\langle HDH \rangle$
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)

Инфракрасная спектроскопия. Полученный ИК-спектр фольбортита (рис. 3, *a*) был проанализирован в сравнении с литературными данными из работы Р. Фроста и соавторов (Frost et al., 2011) (рис. 3, *б*; образец Средний Урал, Пермская область, Россия) и с данными из работы Н.В. Чуканова (Chukanov, 2014) (рис. 3, *в*; месторождение Учкудук, Кызылкум, Узбекистан). Интерпретация ИК-спектра исследованного образца фольбортита была выполнена согласно литературным данным по работе Р. Фроста

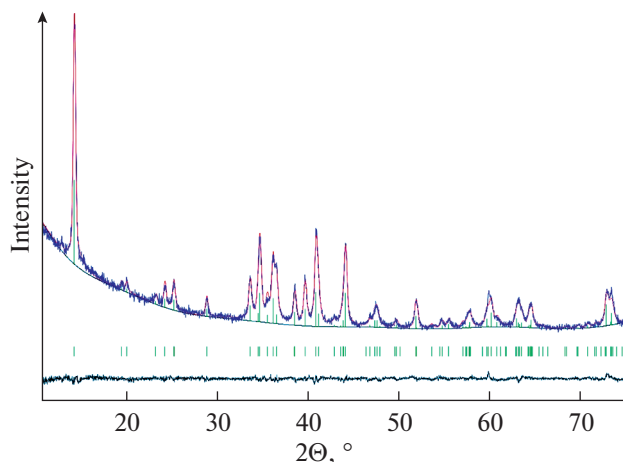


Рис. 2. Результаты анализа соответствия структурных данных фольбортита $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с данными порошковой рентгенографии (синим цветом отображается экспериментальная рентгенограмма, красным цветом – рассчитанная).

Fig. 2. Results of the profile matching analysis of volborthite $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the powder XRD data (the experimental powder pattern is shown in blue, the calculated powder pattern is shown in red).

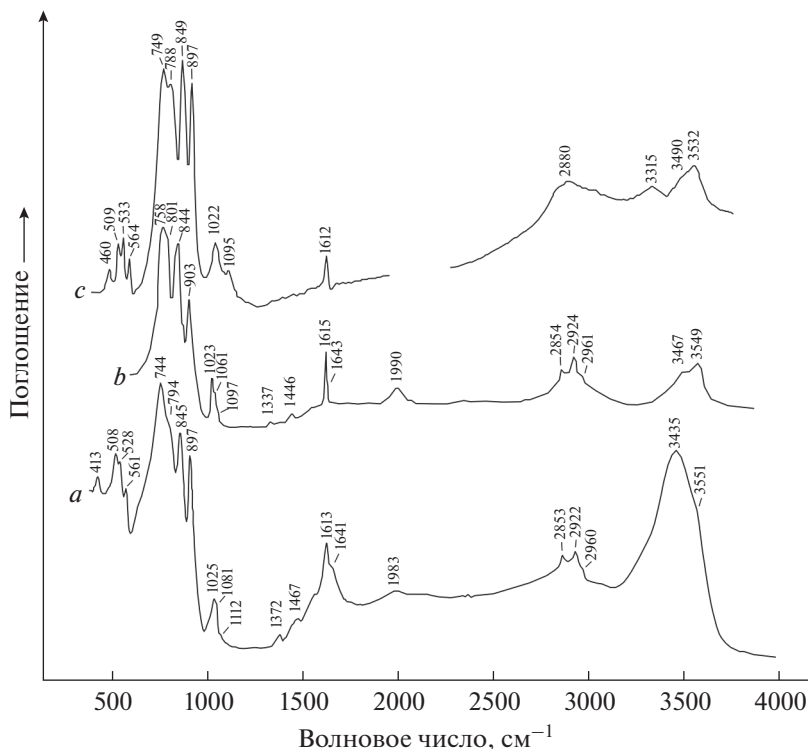


Рис. 3. ИК-спектры исследуемого фольбортита из месторождения Тюя-Муюн, Киргизия (*a*), фольбортита Среднего Урала Пермской области, Россия (*b*) (Frost et al., 2011) и фольбортита из месторождения Учкудук, Кызылкум, Узбекистан (*с*) (Chukanov, 2014).

Fig. 3. Infrared spectra of volborthite from the Tuuya-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).

(Frost et al., 2011). Полосы поглощения в ИК-спектре фольбортита (см^{-1} ; s – strong band, w – weak band, sh – shoulder) и соответствующие им значения приведены в табл. 5.

Высокотемпературная порошковая рентгенография. При исследовании фольбортита методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 30 до 780 °С дифракционная картина динамично меняется (рис. 4). 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.

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 дегидроксиляцией. 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 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), тогда как пики других фаз на этом темпе-

Таблица 5. Полосы в ИК-спектре фольборрита, сопоставленные с литературными данными
Table 5. Bands in the IR spectrum of volborthite compared with the literature data

Положение полосы, см ⁻¹			Отнесение полос
наши данные	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 ₂ O деформационные колебания
1641sh		1643	δ H ₂ O 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

ратурном интервале отсутствуют. С температуры 440 и до 560 °С (стадия IV) на дифракционной картине появляются, увеличиваясь в интенсивности, пики фазы Cu₃V₂O₈ (Shannon, Calvo, 1973a) и пики макбирнеита Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987), при этом пики цизита Cu₂V₂O₇ вырождаются с уменьшением интенсивности. С температуры 570 до 760 °С (стадия V) на дифракционной картине отмечаются только пики макбирнеита Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987), интенсивность их уменьшается с ростом температуры. Приближаясь к температуре плавления, дифракционная картина меняется: при температуре 760 °С отмечаются более слабые по интенсивности пики макбирнеита Cu₃(VO₄)₂ и появляются интенсивные пики стойберита [Cu₅O₂](VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973b) и фингерита Cu₃[Cu₄O₂]₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidiacos, 1985). В конце терморентгенографического эксперимента при 780 °С (стадия VI) на дифракционной картине наблюдаются только пики стойберита [Cu₅O₂](VO₄)₂ и фингерита Cu₃[Cu₄O₂]₂(VO₄)₆.

Для температур 30–220 °С были уточнены параметры элементарной ячейки фольборрита. Параметры элементарной ячейки *a*, *b*, *c* и объем *V* с повышением температуры изменяются монотонно (рис. 5). Так, параметр *a* слабо уменьшается, параметр *b* с ростом температуры резко увеличивается, наименее слабо меняется параметр *c*, незначительно увеличиваясь. Объем элементарной ячейки фольборрита линейно увели-

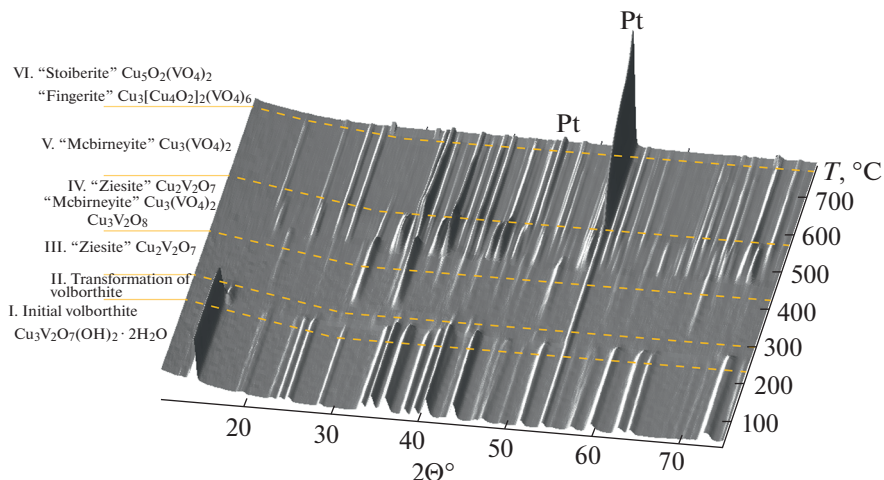


Рис. 4. Трехмерное изображение изменения дифракционной картины фольбортита и продуктов его разложения в зависимости от температуры в интервале 30–780 °С. Все изменения могут быть подразделены на 6 этапов: I – изначальный фольбортит; II – стадия трансформации первичного фольбортита, связанная с дегидратацией и дегидроксилизацией; III – образование аналога цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio-Lavaud, Frit, 1973); IV – сосуществование аналогов цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987) и синтетического соединения $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a); V – стадия, характеризующаяся присутствием только одного соединения – аналога макбирнеита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987); VI – образование и сосуществование аналогов стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973b) и фингерита $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985).

Fig. 4. 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 dihydroxylation; III – synthetic analogue of ziesite $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973); IV – synthetic analogs ziesite $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987) and $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a); 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 $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985).

чивается 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. Температура около 180 °С согласуется с началом потери массы на кривой термogravиметрии (рис. 6), 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 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:

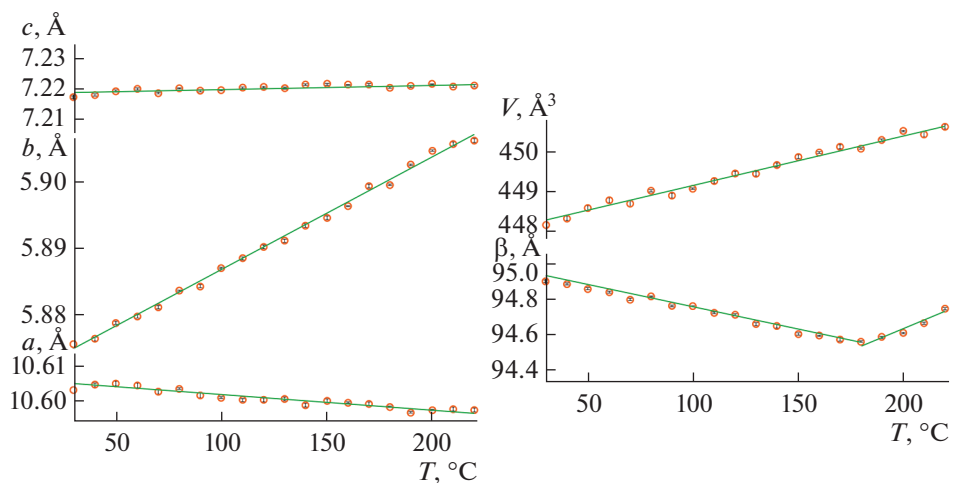


Рис. 5. Параметры элементарной ячейки фольборнита в зависимости от температуры в интервале 30–220 °С.

Fig. 5. Temperature dependences of the unit-cell parameters of volborthite in the range of 30–220 °C.

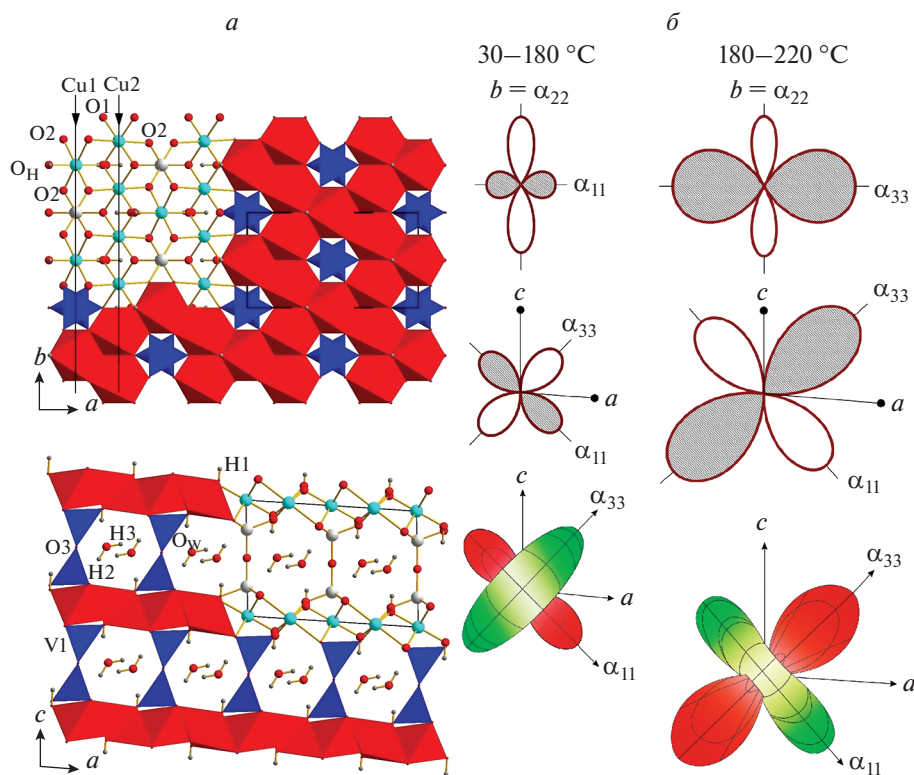


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры фольборнита вдоль оси c и оси b (а), главные сечения и фигура коэффициентов термического расширения в температурных диапазонах 30–180 и 180–220 °С в сопоставлении с проекциями кристаллической структуры (б).

Fig. 6. General projections of the crystal structure of volborthite along the c and b axis (a) and the pole figure of thermal expansion coefficients in temperature ranges 30–180 and 180–220 °C (b).

Таблица 6. Значения коэффициентов тензора термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) элементарной ячейки фольбортита при разных температурах ($T \text{ }^\circ\text{C}$)

Table 6. 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 ($T \text{ }^\circ\text{C}$).

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	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)

$$a(T) = 10.6070(8) - 0.0445(5) \times 10^{-3}T$$

$$b(T) = 5.8701(4) + 0.1694(3) \times 10^{-3}T$$

$$c(T) = 7.2194(9) + 0.0087(6) \times 10^{-3}T$$

$$\beta(T)_{30-180 \text{ }^\circ\text{C}} = 95.01(1) - 2.53(1) \times 10^{-3}T$$

$$\beta(T)_{180-220 \text{ }^\circ\text{C}} = 93.65(2) + 4.9(1) \times 10^{-3}T$$

$$V(T) = 447.8320(1) + 12.858(1) \times 10^{-3}T$$

На рис. 5 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки фольбортита в интервале 30–220 °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 (табл. 6) в интервале температур 30–220 °С. Главные сечения и фигура коэффициентов термического расширения в сопоставлении с проекцией кристаллической структуры фольбортита представлены на рис. 6.

В интервале температур 30–180 °С фольбортит максимально расширяется вдоль оси b , это направление совпадает в моноклинных кристаллах с осью тензора α_{22} (табл. 6). 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. 6), 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 $\alpha_\beta = -27 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (табл. 6). 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 рис. 6: 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 $[\text{CuO}_6]$, изменяя форму каналов, заполненных молекулами воды.

Вблизи температуры разложения фольбортита в интервале от 180 до 220 °С характер термического расширения фольбортита резко меняется – появляется точка излома на температурной зависимости угла моноклинности β . Для интервала 180–220 °С минимальные и максимальные главные значения тензора термического расширения (α_{33} и α_{11}) отмечаются вдоль биссектрисы тупого угла моноклинности β и перпендикулярно-го 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 °С, 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 (табл. 6). Вследствие выхода первых порций молекул воды схлопываются каналы – начинается дегидратация, сопровождающаяся потерями массы.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). На рис. 7 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. Для первого этапа (I), который начинается при 152 °С, при 245 °С потеря массы соответствует потере одной молекулы H_2O . Второй (II) и третий (III) этапы при 282.5 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 рис. 7. 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 цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ появляются пики ванадатов меди: $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a), 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 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%.

ОБСУЖДЕНИЕ

Пространственной группой для фольбортита из 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.

По результатам терморентгенографического исследования фольбортита и продуктов его разложения в интервале температур от 30 до 780 °С установлено, что фольбортит стабилен в интервале температур 30–180 °С и расширяется в данном температурном диапазоне резко анизотропно. Для температурного интервала 30–180 °С в плоскости моноклинности ac вдоль биссектрисы тупого угла β наблюдается расширение

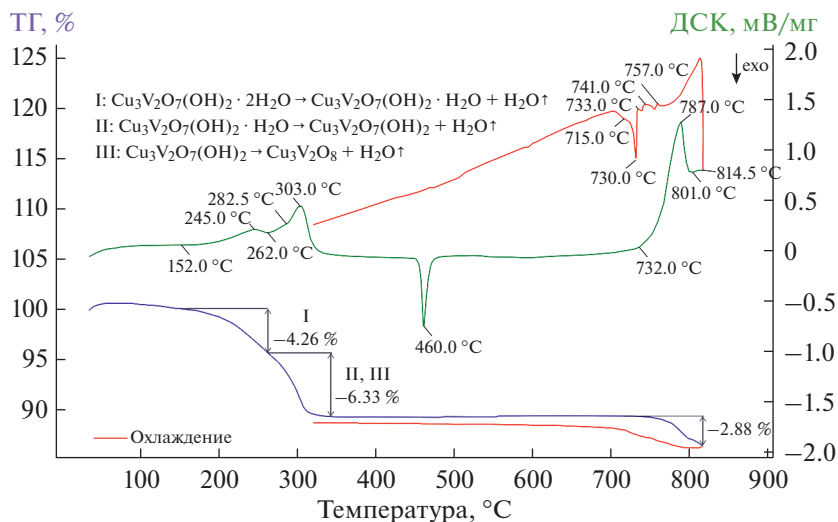


Рис. 7. Результаты ДСК и ТГ исследований фольбортита (зеленая кривая – кривая ДСК, синяя – кривая ТГ, красные кривые ТГ и ДСК при обратном охлаждении).

Fig. 7. Results of DSC and TG studies of volborthite (green – DSC curve, blue – TG curve, red TG and DSC curves upon reverse cooling).

(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, “схлопывание” окта- и тетраэдрического каркаса. 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, 1973b), цизит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a), макбирнеит $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987), фингерит $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$ (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 эксгальционными минералами в высокотемпературных фумаролах шлаковых конусов (Вергасова, Филатов, 1993; Пеков и др., 2020).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель” Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках научных задач Института Химии Силикатов РАН (проект № 0097-2019-0013) и гранта РФФИ (№ 19-05-00413 А). Благодарим анонимного рецензента за целый ряд ценных замечаний и дополнений, которые существенно улучшили статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андерсон Ю.Е., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г., Кржижановская М.Г. Термическое поведение лардереллита $\text{NH}_4[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // ЗРМО. 2005. Т. 134. № 1. С. 103–109.
- 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.
- Анкинович Е.А., Вилешина Т.Л., Гехт И.И. Фольбортит из ванадиеносных сланцев среднего кембрия Казахстана // Вестн. АН КазССР. Сер. геол. 1963. № 5. С. 55–67.
- Антипов И.А. Минералы из месторождения Тюя-Муюн в Ферганской области // Горн. журн. 1908. Т. 4. № 12. С. 255–263.
- Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. С-Пб.: Наука, 2008. 760 с.
- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 1. С. 33–40.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгальций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // ЗРМО. 1993. № 4. С. 68–76.
- Казанский В.И. Геолого-структурные характеристики Тюя-Муюнского месторождения / Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М.: Наука, 1970. С. 34–57.
- Карпенко В.Ю. Фольбортит из Центральных Кызылкумов, Узбекистан // ЗВМО. 1993. № 6. С. 56–60.
- Карпенко В.Ю., Коклин А.И. О новом местонахождении фольбортита в Башкирии // Урал. минерал. сборн. Миасс. 1993. № 1. С. 69–70.
- 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. Т. 51. С. 20–29.
- Кашаев А.А., Рождественская И.В., Баннова И.И., Сапожников А.Н., Глебова О.Д. Равновесность, однородность и ацентричность структуры фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. Структ. Хим. 2008. Т. 49. С. 736–740.
- Кашаев А.А., Васильев Е.К. Кристаллическая структура и кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1974. 125 с.
- Курбатов И.Д., Игнатова Л.И. О новом минерале узбеките из Кара Чагыра // ДАН СССР. 1926. Сер. А. С. 175–177.
- Курбатов И.Д., Каргин В.А. О химическом составе одной разновидности узбекита // Докл. АН СССР. Сер. А. 1927. № 5. С. 75–80.
- 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 $\text{Cu}_3(\text{T}^{3+}\text{O}_4)_2$, где T = As, V, P // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 1. С. 108–130.
- Планер Д.И. О вновь открытых и вновь исследованных минералах с 1832 г. (кнауфит или фольбортит) // Горн. журн. 1840. Т. 7. С. 80–81.
- Планер Д.И. О новом образе нахождения фольбортита или ванадо-кислой меди // Горн. журн. 1847. Т. 7. С. 122.
- Попова В.И., Попов В.А., Котляров В.А., Хворов П.В., Штенберг М.В. Фольбортит и штрэнгит – редкие минералы Меднорудянского месторождения малахита (Урал) // Минералогия. 2015. № 3. С. 8–11.

Сеннова Н.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г. Высокотемпературная кристаллохимия слоистых боратов α - $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и β - NaV_3O_5 // Физика и химия стекла. **2007**. Т. 33. № 3. С. 308–319.

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

Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. **2011**. Т. 56. № 6. С. 1019–1028.

Холодов В.Н. Ванадий. М.: Наука, **1968**. 247 с.

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

V. A. Ginga^{a, b, *}, O. I. Siidra^{a, b, c}, V. L. Ugolkov^b, and R. S. Bubnova^b

^aDept. Crystallography, Saint Petersburg State University,
University Emb., 7/9, Saint Petersburg, 199034 Russia

^bInstitute of Silicate Chemistry, RAS,
Makarov Emb., 2, St. Petersburg, 199053 Russia

^cKola Science Centre RAS, Fersman str., 14, Apatity, 189209 Russia

*e-mail: vladimirova_vi@mail.ru

Thermal analysis, microprobe chemical analysis, IR spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction analysis were performed for 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, Kyrgyzstan). The crystal structure of volborthite was refined in $C2/m$ ($a = 10.617(3)$, $b = 5.884(1)$, $c = 7.204(2)$ Å, $\beta = 94.559(5)^\circ$) to $R_1 = 0.054$ for 536 independent reflections with $|F_o| \geq 4\sigma F$. Empirical formula of volborthite calculated on the basis of 5 cations per formula unit is $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{\Sigma 3.0} \text{V}_{1.99} \text{O}_7(\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thermal analysis and powder X-ray diffraction studies were performed in the range 30–780 °C. Volborthite is stable in the temperature range 30–180 °C and expands anisotropically. For the temperature range of 30–180 °C, expansion is observed along the bisector of the β angle, while compression is observed in the perpendicular direction along the bisector of the acute angle. Volborthite starts to dehydrate at 182 °C. The character of the thermal expansion of volborthite changes in such a way that compression is observed along the bisector of the β angle, while expansion is observed in the perpendicular direction along the bisector of the acute angle. After dehydration, volborthite gradually transforms into a number of anhydrous copper vanadates: ziesite $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, synthetic phase $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$, fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2](\text{VO}_4)_6$, blossomite α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Keywords: volborthite, thermal analysis, thermal expansion, high-temperature X-ray diffraction, crystal structure, Tyuya-Muyun deposit

REFERENCES

Anderson Yu.E., Bubnova R.S., Filatov S.K., Polyakova I.G., Krzhizhanovskaya M.G. Thermal behavior of larderellite $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2005**. Vol. 134. N 1. P. 103–109 (in Russian).

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).

Ankinovich E.A., Vileshina T.L., Gekht I.I. Volborthite from vanadium-bearing schists of the Middle Cambrian of Kazakhstan. *Vestn. Academy of Sciences of the Kazakh SSR*. **1963**. N 5. P. 55–67 (in Russian).

Antipov I.A. Minerals from the Tyuya-Muyun deposit in the Fergana region. *Mining J.* **1908**. Vol. 4. N 12. P. 255–263 (in Russian).

Basso R., Palenzona A., Zefiro L. Crystal structure refinement of volborthite from Scrava Mine (Eastern Liguria, Italy). *N. Jb. Mineral. Mh.* **1988**. Vol. 9. P. 385–394.

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**. Vol. 204. P. 382–385.

- 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**. Vol. 95. P. 087203.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry. *Z. Krist.* **2013**. Vol. 228. P. 395–428.
- 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 Physics and Chemistry*. **2018**. Vol. 44. P. 33–40 (in Russian).
- Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates. Saint Petersburg: Nauka, **2008**. 760 p. (in Russian).
- Burns P.C., Hawthorne F.C. Static and dynamic Jahn–Teller effects in Cu^{2+} oxysalt minerals. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. P. 1089–1105.
- Calvo C., Faggiani R. Alpha cupric divanadate. *Acta Cryst.* **1975**. Vol. 31B. P. 603–605.
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Netherlands, Dordrecht: Springer, **2014**. 1733 p.
- Filatov S.K. High temperature crystal chemistry. Theory, methods and research results. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p. (in Russian).
- Filatov S.K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **2008**. Vol. 245. N 11. P. 2490–2496.
- Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Crystrallography Reports*. **2011**. Vol. 56. N 6. P. 953–961.
- 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**. Vol. 42. N 8. P. 1701–1710.
- Gagné O.C., Hawthorne F.C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. 71B. N 5. P. 562–578.
- Guillemin C. Contribution to the mineralogy of copper arsenates, phosphates and vanadates. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **1956**. Vol. 79. P. 238–245.
- Hess H., Volborth A. The volborthite, a new vanadium-containing mineral. *Bul. Sci. publ. Acad. Imper. Sci. St-Peter.* **1838**. Vol. 4. P. 21–23.
- Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Kato Y., Takigawa M. Spin-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**. Vol. 70. P. 3377–3384.
- 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**. Vol. 58. P. 11949–11960.
- 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.* **1987**. Vol. 33. P. 183–190.
- 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**. Vol. 70. P. 193–196.
- 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**. Vol. 99B. P. 140412.
- Inosov D.S. Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* **2018**. Vol. 67. 149–252 p.
- 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 Cryst.* **2012**. Vol. 68C. P. 41–44.
- 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**. Vol. 114. P. 23–26.
- 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**. Vol. 117. P. 037206.
- 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**. Vol. 31. P. 2183–2191.
- Karpenko V.Yu. Volborthite from Central Kyzylkum, Uzbekistan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. N 6. P. 56–60 (in Russian).
- Karpenko V.Yu., Koklin A.I. About the new location of volborthite in Bashkiria. Ural. mineral. collection of abstracts, Miass. **1993**. N 1. P. 69–70 (in Russian).
- 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**. Vol. 51. P. 20–29 (in Russian).
- 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**. Vol. 49. N 4. P. 708–711.

Kashaev A.A., Vasil'ev E.K. Crystal structure and crystal chemistry of minerals. Leningrad: Nauka, 1974. 125 p. (in Russian).

Kazansky V.I. Geological and structural characteristics of the Tyuya-Muyunskoye deposit. Essays on the geology and geochemistry of ore deposits. Moscow: Nauka, 1970. P. 34–57 (in Russian).

Kholodov V.N. Vanadium. Moscow: Nauka, 1968. 247 p. (in Russian).

Kurbatov I.D., Ignatova L.I. About a new mineral Uzbekite from Kara-Chagyr. *Doklady USSR Acad. Sci.* 1926. P. 175–177 (in Russian).

Kurbatov I.D., Kargin V.A. On the chemical composition of one kind of Uzbekite. *Doklady USSR Acad. Sci.* 1927. N 5. P. 75–80 (in Russian).

Lafontaine M.A., Le Bail A., Ferey G. $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$: the synthetic homolog of volborthite; crystal structure determination from X-ray and neutron data; structural correlations. *J. Sol. St. Chem.* 1990. Vol. 85. P. 220–227.

Leonardsen E.S., Petersen O.V. The unit cell of volborthite. *Amer. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 372–373.

Mercurio Lavaud D., Frit B. Crystal structure of the high temperature variety of copper pyrovana- date: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ beta. *Sci. Chem.* 1973. Vol. 277C. P. 1101–1104.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Polymorphism and isomorphic substitutions in natural system $\text{Cu}_3(\text{T}^{3+}\text{O}_4)_2$ with T = As, V or P. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2020. N 1. P. 108–130 (in Russian).

Planer D.I. About a new way of finding volborthite or vanadium sour copper. *Mining J.* 1847. Vol. 7. P. 122 (in Russian).

Planer D.I. About newly discovered and newly investigated minerals since 1832 (knauffite or volborthite). *Mining J.* 1840. Vol. 7. P. 80–81 (in Russian).

Pons J.M., Franchini M., Guisiano A., Impiccini A., Godeas M. Alteration, mineralization of Cu Y bitumen in the Barda Gonzalez Prospect, Neuquen. *Mag. Argent. Geol. Assoc.* 2009. Vol. 64. N 3. P. 501–513.

Popova V.I., Popov V.A., Kotlyarov V.A., Khvorov P.V., Shtenberg M.V. Volborthite and strengite are rare minerals of the Mednorudnyansk malachite deposit (Ural). *Mineralogy.* 2015. N 3. P. 8–11 (in Russian).

Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement, *Acta Cryst.* 1967. Vol. 22. P. 151–152.

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. Vol. 63. P. 12–16.

Sennova N.A., Bubnova R.S., Filatov S.K., Polyakova I.G. High-temperature crystal chemistry of layered borates $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\beta\text{-NaB}_3\text{O}_5$. *Glass Physics and Chemistry.* 2007. Vol. 33. N 3. P. 308–319 (in Russian).

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. Vol. 50. P. 3944–3949.

Shannon R.D., Calvo C. Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. *Acta Cryst.* 1973b. Vol. 29B. P. 1338–1345.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. Vol. 71C. P. 3–8.

Uranium-vanadium deposits of the Slick Rock district, Colorado. Ed. by Shawe D.R. United States Geological Survey Professional Paper. 2011. 576 p.

Vergasova L.P., Filatov S.K. Minerals of volcanic exhalations – a special genetic group (based on the materials of the Tolbachik eruption of 1975–1976). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1993. N 4. P. 68–76 (in Russian).

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. Chem Phys.* 2018. Vol. 20. P. 24561–24569.

Yoshida H., Okamoto Y., Tayama T., Sakakbara 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. Vol. 78. P. 2–5.

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. Vol. 103. P. 1–4.

Yoshida H., Yamaura J., Isobe M., Okamoto Y., Nilsen G., Hiroi Z. Orbital switching in a frustrated magnet. *Nat. Comm.* 2012a. Vol. 3. P. 1–5.

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 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2012b. Vol. 81. P. 1–9.

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. Vol. 96B. P. 1–5.