

## Термическое поведение и преобразование фосфатов меди: луджибаита, псевдомалахита, рейхенбахита

Шевелева Р. М.<sup>1</sup>, Савина С. Д.<sup>1</sup>, Зверева М. Л.<sup>1</sup>, Золотарев А. А. мл.<sup>1</sup>, Гуржий В. В.<sup>1</sup>, Житова Е. С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, rezeda\_marsovna@inbox.ru

<sup>2</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, zhitova\_es@mail.ru

**Аннотация.** В работе исследовано термическое преобразование полиморфных модификаций  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  – луджибаита, рейхенбахита и псевдомалахита, и анизотропия термического расширения их кристаллических структур. Все три модификации устойчивы до температуры  $\sim 550$  °С, а дальнейшее нагревание приводит к дегидратации в два этапа: (I) с образованием  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  при температуре 550–575 °С, (II) с разложением  $\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$  на  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  при температуре 725–750 °С. При этом для всех трех модификаций в результате высокотемпературного преобразования превалирует стехиометричная исходная фаза  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ , с соотношением  $\text{Cu}:\text{P} = 5:2$ , являющаяся аналогом фумарольного минерала антиповита. Коэффициент объемного расширения луджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита  $\alpha_v$  составляет 36–28, 36 и  $32 \times 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>, соответственно, а соотношение  $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$ : 4.4–2.9, 1.7, 1.7–1.2, соответственно. Слабая анизотропия теплового расширения в случае псевдомалахита и рейхенбахита определяется равномерной ориентацией длинных и коротких связей <Cu-O> в трехмерной кристаллической структуре. Резкая анизотропия теплового расширения луджибаита определяется различной ориентацией длинных и коротких связей <Cu-O> в трехмерной структуре и деформацией углов триклинности  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

**Ключевые слова:** луджибаит, псевдомалахит, рейхенбахит, антиповит, термическое расширение, анизотропия, термическое преобразование.

## Thermal behavior and transformation of copper phosphates: ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite

Sheveleva R. M.<sup>1</sup>, Savina S. D.<sup>1</sup>, Zvereva M. L.<sup>1</sup>, Zolotarev A. A. Jr.<sup>1</sup>, Gurzhiy V. V.<sup>1</sup>, Zhitova E. S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, rezeda\_marsovna@inbox.ru

<sup>2</sup> Institute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, zhitova\_es@mail.ru

**Abstract.** The paper studies the thermal transformation of polymorphic modifications of  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  – ludjibaite, reichenbachite and pseudomalachite, and the anisotropy of thermal expansion of their crystal structures. All three modifications are stable up to a temperature of  $\sim 550$  °С, and further heating leads to dehydration in two stages: (I) with the formation of  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  at a temperature of 550–575 °С, (II) with the decomposition of  $\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$  into  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  at a temperature of 725–750 °С. Moreover, for all three modifications, as a result of high-temperature transformation, the stoichiometric initial phase  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$  prevails, with a Cu:P ratio of 5:2, which is an analogue of the fumarolic mineral antipovite. The volume expansion coefficient of ludjibaite, pseudomalachite, and reichenbachite  $\alpha_v$  is 36–28, 36, and  $32 \times 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>, respectively, and the  $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$  ratio is 4.4–2.9, 1.7, 1.7–1.2, respectively. Weak anisotropy of thermal expansion in the case of pseudomalachite and reichenbachite is determined by the uniform orientation of long and short <Cu-O> bonds in the three-dimensional crystal structure. The sharp anisotropy of the thermal expansion of ludjibaite is determined by the different orientations of long and short <Cu-O> bonds in the three-dimensional structure and the deformation of the triclinic angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

**Keywords:** ludjibaite, pseudomalachite, reichenbachite, antipovite, thermal expansion, anisotropy, thermal transformation.

### Введение

Луджибаит, псевдомалахит и рейхенбахит – природные полиморфные модификации состава  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ . Сингония псевдомалахита и рейхенбахита моноклинная, пространственная группа  $P2_1/a$ . Луджибаит кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$  триклинной сингонии. Все три

полиморфных модификации имеют слоистую структуру, слои образованы медноцентрированными октаэдрами, которые объединяются посредством общих ребер (Krivovichev et al., 2016). Псевдомалахит, луджибаит и рейхенбахит часто встречаются вместе в зонах окисления медных руд в ассоциации с малахитом, кварцем, хризоколлой, лимонитом и либетенитом.

Изучение термического поведения и фазовых преобразований гидратированных фосфатов меди имеет важное значение для понимания процессов минералообразования в высокотемпературных обстановках. Как показывают исследования последних лет, дегидратация подобных соединений часто приводит к образованию безводных оксосолей, характерных для вулканических эксгальционных ассоциаций (Шевелева, 2023; Ismagilova et al., 2019; Ismagilova, 2021). Кроме того, медноцентрированные полиэдры в кристаллохимических структурах склонны к проявлению эффекта Яна-Теллера, что предопределяет резкую анизотропию их теплового расширения (Филатов и др., 2009; Jahn and Teller, 1937; Ismagilova et al., 2019). Систематическое сравнительное исследование термических деформаций для всех трех полиморфов  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  позволяет выявить тонкие взаимосвязи между архитектурой кристаллической структуры и ее откликом на температурное воздействие.

В связи с этим, целью настоящей работы является комплексное исследование характера термического расширения, анизотропии кристаллографических структур и фазовых преобразований природного псевдомалахита, а также синтетических аналогов рейхенбахита и луджибаита в интервалах повышенных температур.

### **Методы и материалы**

Смесь луджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита (с превалированием луджибаита), а также чистый аналог рейхенбахита были получены методом гидротермального синтеза. В ходе первого эксперимента по синтезу смешивались 0.003 М  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 0.001 М  $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл дистиллированной воды, эксперимент проводился 10 дней при температуре 200 °С. Второй эксперимент проводился путем выдерживания 0.001 М  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  в растворе 150 мкл 10 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 4 мл дистиллированной воды в автоклаве в течении 5 дней при температуре ~ 180 °С. В результате первого эксперимента была получена смесь всех трех полиморфов с количественным преобладанием луджибаита (около 80 %), а в ходе второго эксперимента был получен чистый рейхенбахит. Аналог псевдомалахита был получен ранее в рамках дипломной работы С. Д. Савиной.

Полученные образцы были идентифицированы методом порошковой дифрактометрии на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Высокотемпературное поведение исследовалось методом терморентгенографии в интервале температур 25–800 °С на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение  $\text{CoK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$ ;  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ), оснащенный высокотемпературной камерой Rigaku SHT 1500. Температурный шаг съемки составил 20–25 °С, скорость нагрева 5 °/мин, диапазон углов  $2\theta$  от 5 до 70 °. Образцы растирались в порошок с помощью корундовой ступки и выкладывались на медную или платиновую подложку. Параметры элементарной ячейки, а также количественные соотношения исходных фаз были уточнены методом Ритвельда с использованием ранее предложенных структурных моделей в программе Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009). Коэффициенты тензора теплового расширения (КТР) были рассчитаны и визуализированы в программах TEV (Langreiter, Kahlenberg, 2015) и TTT (Bubnova et al., 2013).

### **Результаты**

В результате нагревания смеси трех полиморфов с превалированием луджибаита его количество плавно уменьшается с ~ 81 % (при 25 °С) до ~ 68 % (при 525 °С). Одновременно с этим количество псевдомалахита возрастало с ~ 17 % (при 25 °С) до ~ 24 % (при 425 °С), а затем снова плавно понижалось до ~ 19 % (при 525 °С). Незначительное количество рейхенбахита (~ 2 %) наблюдалось в интервале температур от 25 °С до 350 °С, а при дальнейшем нагревании его количество увеличивалось до ~ 13 % (при 525 °С) (рис. 1).

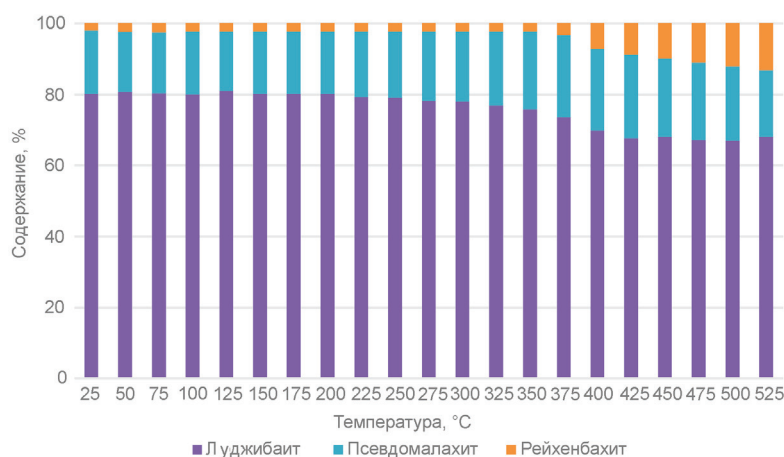


Рис. 1. Изменение соотношения луджибаита, рейхенбахита и псевдомалахита при нагревании  
 Fig. 1. Change in the ratio of ludjibaite, reichenbachite and pseudomalachite upon heating

При нагревании полиморфные модификации  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  устойчивы до температуры  $\sim 550$  °C, далее происходит дегидратация (рис. 2) с разложением на ряд медных фосфатов (табл. 1) по следующей схеме (с некоторыми незначительными вариациями по температурам,  $\pm 25$  °C):

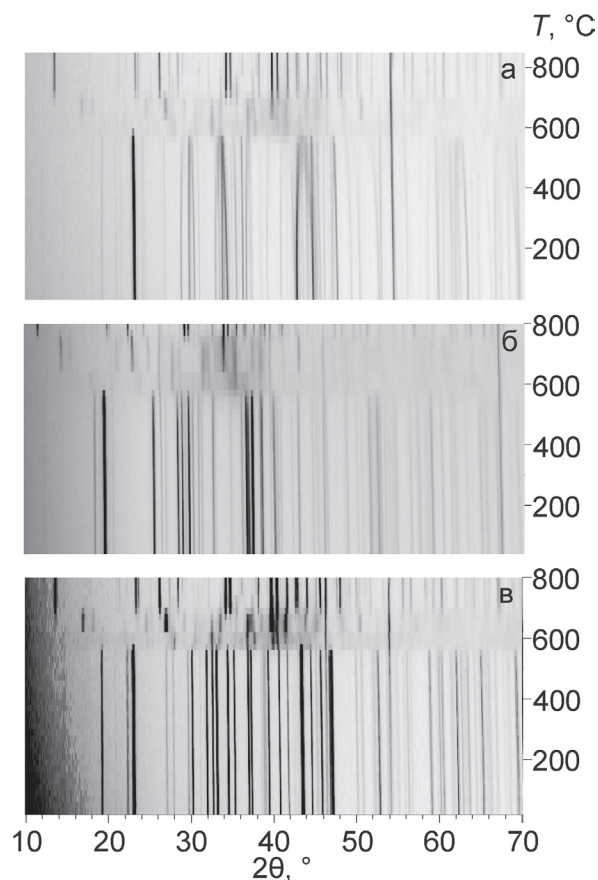
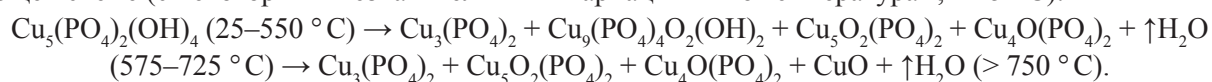


Рис. 2. Терморентгенограммы луджибаита (а), псевдомалахита (б) и рейхенбахита (в) в широком интервале температур  
 Fig. 2. High-temperature X-ray patterns of ludjibaite (a), pseudomalachite (b) and reichenbachite (c) over a wide temperature range

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки исходных и высокотемпературных фаз  
 Table 1. Unit-cell parameters of initial and high-temperature phases

Фаза	Луджибаит	Псевдомалахит	Рейхенбахит	
Формула	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$			
$T, ^\circ\text{C}$	25–575			
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	
Пр. группа	$P-1$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	
$a, \text{Å}$	4.445	4.4728	9.186	
$b, \text{Å}$	5.873	5.7469	10.684	
$c, \text{Å}$	8.668	17.032	4.461	
$\alpha, ^\circ$	103.62	90	90	
$\beta, ^\circ$	90.35	91.043	92.31	
$\gamma, ^\circ$	93.02	90	90	
$V, \text{Å}^3$	219.574	437.730	437.461	
$Z$	1	2	2	
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	4.354	4.368	4.340	
Ссылка	Shoemaker et al., 1981	Shoemaker et al., 1977a	Anderson et al., 1977	
<i>Высокотемпературные фазы</i>				
Формула	$\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
$T, ^\circ\text{C}$	550–750	550–850	550–850	550–850
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	$P-1$	$P-1$	$P-1$
$a, \text{Å}$	8.166(2)	4.8537(7)	7.603(6)	7.5393(8)
$b, \text{Å}$	8.845(2)	5.2855(6)	5.304(4)	8.1021(9)
$c, \text{Å}$	5.934(1)	6.1821(8)	5.200(4)	6.2764(8)
$\alpha, ^\circ$	102.54(2)	72.35(1)	111.66(4)	113.65(1)
$\beta, ^\circ$	94.37(2)	86.99(1)	90.19(4)	98.42(1)
$\gamma, ^\circ$	113.57(2)	68.54(1)	82.56(4)	74.19(1)
$V, \text{Å}^3$	377.05	140.35	193.02	337.6
$Z$	1	1	1	2
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	2.699	2.712	2.796	2.726
Ссылка	Yamashita et al., 1995	Shoemaker et al., 1977b	Brunel-Laugett and Guitel, 1977	Anderson et al., 1978

Для каждой модификации были рассчитаны параметры элементарной ячейки в широком интервале температур (рис. 3). Коэффициенты термического расширения представлены в табл. 2.

Ниже приведены уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки от температуры для луджибаита:

$$a = 4.4437 + 0.00006 \times T, b = 5.8701 + 0.00006 \times T - 0.0000001 \times T^2$$

$$c = 8.6734 + 0.00013 \times T, \alpha = 103.6710 - 0.00021 \times T, \beta = 90.2834 - 0.00079 \times T,$$

$$\gamma = 92.9231 + 0.00045 - 0.000003 \times T, V = 219.664 + 0.00697 \times T;$$

псевдомалахита:

$$a = 4.472 + 0.00006 \times T, b = 5.7446 + 0.00005 \times T, c = 17.028 + 0.00023 \times T,$$

$$\beta = 91.025 + 0.00009 \times T, V = 437.379 + 0.01606 \times T;$$

рейхенбахита:

$$a = 9.1961 + 0.000105 \times T, b = 10.6936 + 0.000117 \times T, c = 4.4694 + 0.000045 \times T,$$

$$\beta = 92.374 + 0.000423 \times T, V = 439.120 + 0.014273 \times T,$$

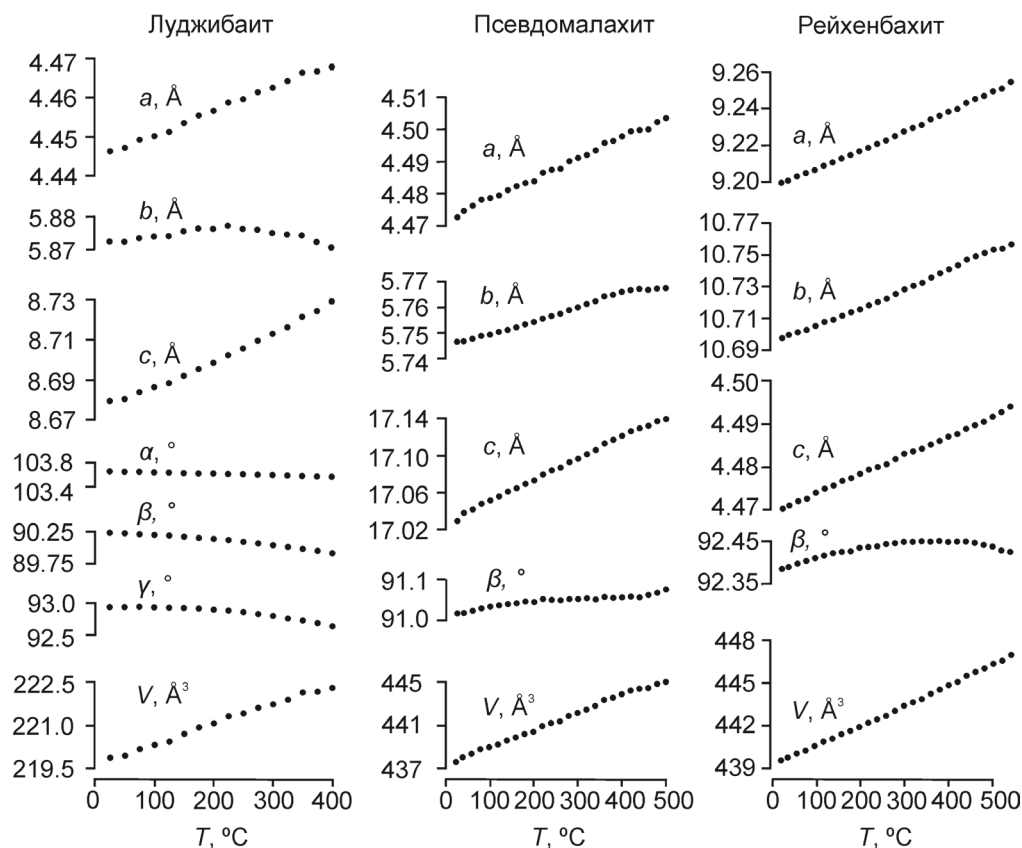


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки луджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита от температуры  
 Fig. 3. Dependences of the unit-cell parameters of ludjibaite, pseudomalachite and reichenbachite on temperature

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ),  $\times 10^6$  для луджибаита также углы  $\mu_{a1}$ ,  $\mu_{b2}$  и  $\mu_{c3}$  ( $^{\circ}$ ) между главными векторами тензора термического расширения  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$  и кристаллографическими осями  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , соответственно

Table 2. Thermal expansion coefficients ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ),  $\times 10^6$  for ludjibaite, as well as angles  $\mu_{a1}$ ,  $\mu_{b2}$  and  $\mu_{c3}$  ( $^{\circ}$ ) between the principal vectors of the thermal expansion tensor  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$  and the crystallographic axes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , respectively

	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\alpha_V$	$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	$\mu_{a1}$	$\mu_{b2}$	$\mu_{c3}$
Луджибаит								
100 $^{\circ}\text{C}$	22.9	5.2	7.9	36.0	4.4	48.6	5.3	47.4
300 $^{\circ}\text{C}$	27.5	-9.4	9.6	27.7	2.9	43.8	28.9	33.4
Псевдомалахит								
100 $^{\circ}\text{C}$	14.7	8.8	13.0	36.5	1.7	32.6	0	33.6
300 $^{\circ}\text{C}$	14.7	8.7	13.0	36.4	1.7	32.6	0	33.7
Рейхенбахит								
100 $^{\circ}\text{C}$	13.3	10.9	7.8	32.1	1.7	36.2	0	38.6
300 $^{\circ}\text{C}$	11.6	10.9	9.7	32.2	1.2	18.7	0	21.1

На рис. 4 изображены фигуры тензора теплового расширения при температуре 300  $^{\circ}\text{C}$ , соотнесенные с кристаллическими структурами для каждой модификации, перпендикулярно слоистости и вдоль слоя. Псевдомалахит и рейхенбахит проявляют слабую анизотропию термического расширения, в то время как в случае луджибаита анизотропия термического расширения ярко выраженная, а при температуре  $> 250$   $^{\circ}\text{C}$  происходит небольшое сжатие параллельно оси  $b$  (рис. 3, 4).

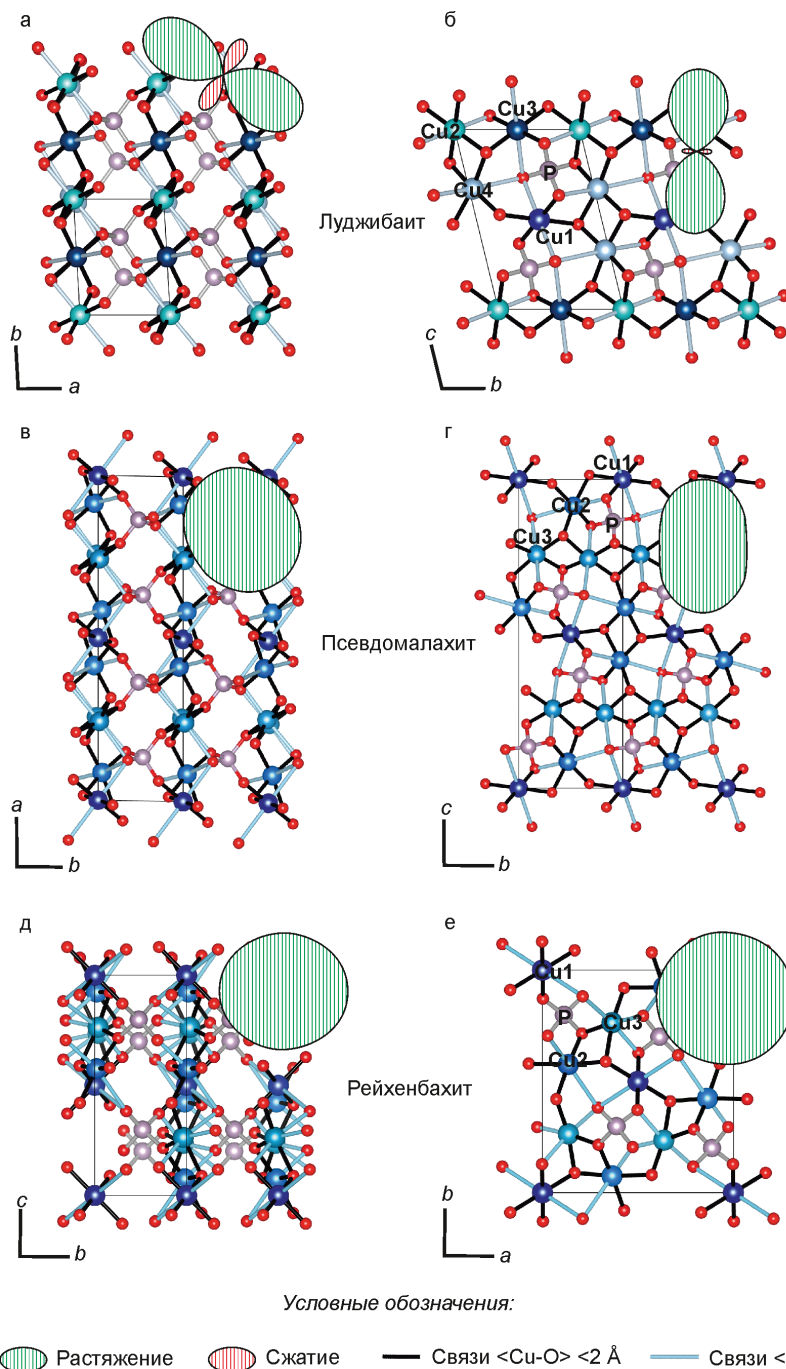


Рис. 4. Соотнесение кристаллической структуры с фигурой тензора термического расширения при 300 °С луджибаита (а, б), псевдомалахита (в, г) и рейхенбахита (д, е) перпендикулярно слоистости (а, в, д) и в плоскости слоя (б, г, е)

Fig. 4. Correlation of the crystal structure with the thermal expansion tensor figure at 300 °C of ludjibaite (a, b), pseudomalachite (c, d) and reichenbachite (d, e) perpendicular to the layering (a, c, d) and in the plane of the layer (b, d, e)

### Обсуждение результатов

Фазовое преобразование луджибаита, псевдомалахита и рейхенбахита при нагревании происходит в два этапа дегидратации по схожей схеме. В результате первого этапа дегидратации при 550–575 °С образуется ряд медных фосфатов, включая частично гидратированный  $\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$ ; дальнейшее нагревание до 725–750 °С приводит к разложению  $\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_2$  на  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CuO}$ . При этом для всех трех модификаций в результате высокотемпературного преобразования превалирует стехиометричная исходной фаза  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ , с соотно-

шением  $\text{Cu}:\text{P} = 5:2$ . Фаза  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$  является аналогом минерала антиповита, описанного в фумарольных эксгальциях вулкана Плоский Толбачик (Siidra et al., 2022). Стоит отметить, что в результате дегидратации при нагревании для фаз с гидроксо-группами характерно образование оксосолей, встречающихся среди фумарольных эксгальций: так молибдаты ссеничит и линдгрениит преобразуются в козыревскит (Ismagilova et al., 2019); арсенат оливениит преобразуется в козыревскит и эриклаксманит; корнваллит, корнубит и клиноклаз в поповит (Шевелева, 2023), а фосфаты луджибаит, псевдомалахит и рейхенбахит в аналог антиповита.

Слабая анизотропия теплового расширения в случае псевдомалахита и рейхенбахита определяется равномерной ориентацией длинных и коротких связей  $\langle\text{Cu}-\text{O}\rangle$  в трехмерной кристаллической структуре (рис. 4). Резкая анизотропия теплового расширения луджибаита определяется более выраженной различной ориентацией длинных и коротких связей  $\langle\text{Cu}-\text{O}\rangle$  в трехмерной структуре (рис. 4, а), кроме того, в случае луджибаита происходит деформация углов триклинности  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 3), в результате чего степень анизотропии термического расширения возрастает. Детальный анализ анизотропного характера теплового расширения луджибаита требует дополнительных исследований.

Стоит отметить, что аналогичные данные по корреляции между анизотропией термического расширения и направлением распределения длинных и коротких связей в медных полиэдрах были описаны ранее для брадачекита  $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$  (Филатов и др., 2009) линдгрениита, ссеничита, ламмерита, параламмерита и купромолибдита (Шевелева и др., 2026; Ismagilova et al., 2019).

### **Благодарности**

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 25-77-00096 с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

### **Литература**

1. Филатов С. К., Рыбин Д. С., Кривовичев С. В., Вергасова Л. П. Тепловое расширение новых минералов-арсенатов брадачекита  $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$  и урусовита  $\text{Cu}(\text{AsAlO}_5)$  // ЗРМО. 2009. Т. 138, № 1. С. 136. [Переводная версия: Filatov S. K., Rybin D. S., Krivovichev S. V., Vergasova L. P. Thermal expansion of new arsenate minerals, bradaczekite,  $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ , and urusovite,  $\text{Cu}(\text{AsAlO}_5)$  // *Geology of Ore Deposits*. 2009. V. 51, No. 8. P. 827–832], <https://doi.org/10.1134/S1075701509080169>.
2. Шевелева Р. М. Кристаллохимия и термические превращения некоторых молибдатов, арсенатов и фосфатов меди: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб. Изд-во: СПбГУ, 2023. 151 с.
3. Шевелева Р. М., Житова Е. С., Золотарев А. А., Власенко Н. С., Григорьева С. Б. Термическое расширение полиморфных модификаций  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ : ламмерита, параламмерита и триклинной фазы // ЗРМО. 2026. В печати.
4. Anderson J. B., Shoemaker G. L., Kostiner E., Ruzsala F. A. The crystal structure of synthetic  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , a polymorph of pseudomalachite // *Am. Mineral.* 1977. V. 62. P. 115–121.
5. Anderson J. B., Shoemaker G. L., Kostiner E. The crystal structure of  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 25. P. 49–57.
6. Bruker AXS. TopasV4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany, 2009.
7. Brunel-Lauegt M. and Guitel J.C. Structure cristalline de  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$  // *Acta Crystallogr. B.*, 1977. V. 33. P. 3465–3468.
8. Bubnova R. S., Firsova V., Filatov S. K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor TTT) // *Glass Phys. Chem.* 2013. V. 39, No 3. P. 347–350. <https://doi.org/10.1134/S108765961303005X>.
9. Ismagilova R. M., Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Krivovichev S. V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite,  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ , szenicsite,  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$ , and cupromolybdate,  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$  // *Phys. Chem. Miner.* 2019. V. 46. No. 5. P. 437–447. <https://doi.org/10.1007/s00269-018-1014-6>.
10. Ismagilova R. M., Zhitova E. S., Krivovichev S. V., Sergeeva A. V., Nuzhdaev A. A., Anikin L. P., Krzhizhanovskaya M. G., Nazarova M. A., Kupchinenko A. N., Zolotarev A. A., Kutuyev A. V., Bukhanova D. S., Kuznetsov R. A., Khanin D. A. Phase Evolution from Volborthite,  $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , upon Heat Treatment // *Minerals*. 2021. V. 11. P. 1312. <https://doi.org/10.3390/min11121312>.

11. Jahn H. A., Teller E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy // *Proc. R. Soc. A*. 1937. V. 161. P. 220–235.
12. Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Popova V. I. Hydrogen bonding and structural complexity in the  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  polymorphs (pseudomalachite, ludjibaite, reichenbachite): combined experimental and theoretical study // *Structural Chemistry*. 2016. V. 27(6). P. 1715–1723. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0820-z>.
13. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV—A Program for the Determination of the Thermal Expansion Tensor from Diffraction Data // *Crystals*. 2015. V. 5. P. 143–153. <https://doi.org/10.3390/cryst5010143>.
14. Shoemaker G. L., Anderson J. B., Kostiner E. Refinement of the crystal structure of pseudomalachite // *Am. Mineral*. 1977a. V. 62. P. 1042–1048.
15. Shoemaker G. L., Anderson J. B., Kostiner E. Copper(II) phosphate // *Acta Crystallogr. B*. 1977b. V. 33. P. 2969–2972.
16. Shoemaker G. L., Anderson J. B., Kostiner E. The crystal structure of a third polymorph of  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  // *Am. Mineral*. 1981. V. 66. P. 169–175.
17. Siidra O. I., Nazarchuk E. V., Pautov L. A., Borisov A. S. and Mirakov M. A. Antipovite: IMA 2022-064, in: *CNMNC Newsletter 70* // *Eur. J. Mineral*. 2022. V. 34. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-591-2022>.
18. Yamashita A., Kawahara A., Sasaki N. Synthetic copper monophosphate // *Acta Crystallogr. C*. 1995. V. 51. P. 1483–1485.