

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДАТОВ МЕДИ:  
ЛИНДГРЕНИТА  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ , ССЕНИЧИТА  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$  И  
КУПРОМОЛИБДИТА  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$

**Исмагилова Р.М. (rezeda\_marsova@inbox.ru), Житова Е.С., Золотарев А.А.  
мл., Кривовичев С.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOR OF COPPER MOLYBDATES:  
LINDGRENITE  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ , SZENICSITE  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$  AND  
CUPROMOLYBDITE  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$

**Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A. jr., Krivovichev S.V.**  
Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Высокотемпературное поведение синтетических аналогов линдгрениита (Bao et al., 2006; Vilminot et al. 2006) и купромолибдита (Kihlborg et al., 1971; Zelenski et al., 2012), а также природного ссеничитита было изучено методами высокотемпературной порошковой рентгенографии и монокристалльного рентгеноструктурного анализа при разных температурах.

Исследование выявило дегидратацию линдгрениита  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  при температуре 350 °С с образованием купромолибдита  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ . При нагревании ссеничитита  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$  дегидратация происходит при температуре выше 350 °С и сопровождается образованием купромолибдита  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$  и тенорита  $\text{CuO}$ . Разложение купромолибдита на оксиды меди и молибдена зафиксировано при температуре свыше 825 °С.

По результатам проведенных исследований рассчитаны зависимости параметров элементарных ячеек от температуры и основные коэффициенты термического расширения (Табл. 1) для линдгрениита, купромолибдита и ссеничитита. Высокотемпературное поведение линдгрениита, ссеничитита и купромолибдита сильно анизотропно: значения  $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$  составляют 5.6 (100 °С), 11.0 (100 °С) и 4.3 (450 °С), соответственно. Анизотропия теплового расширения может быть объяснена Яна-Теллеровским искажением октаэдров  $\text{CuO}_6$  и квадратных пирамид  $\text{CuO}_5$ . Направление максимального теплового расширения близко к доминирующему направлению длинных ( $> 2 \text{ \AA}$ ) апикальных связей  $\text{Cu-O}$ , в то время как минимальный коэффициент теплового расширения совпадает с направлением коротких ( $< 2 \text{ \AA}$ ) экваториальных связей в октаэдрах.

*Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Финансовая поддержка данного исследования обеспечена проектом Российского Научного Фонда (14-17-00071).*

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,  $\times 10^{-6}$ ) для линдгрениита, ссеничитита и купромолибдита

$T, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\alpha_V$	$\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$	$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$
Линдгрениит*						
100	5.6	4.6	25.7	36.0	35.9	5.6
200	5.7	6.3	25.5	37.6	37.5	4.5
300	5.8	8.1	25.4	39.2	39.3	4.4
Ссеничит						
100	-6.3	49.6	4.5	47.9	47.8	11.0
200	-5.3	49.4	8.5	52.6	52.6	9.3
300	-4.4	49.1	12.4	57.2	57.1	11.2
Купромолибдит						
450	14.1	8.4	3.3	25.8	25.8	4.3
600	14.1	8.4	5.2	27.7	27.7	2.7
750	14.1	8.4	7.1	29.6	29.6	2.0

\* $\mu = 39.73^{\circ}$  (угол между  $\alpha_{33}$  и  $c$ )

Bao R.L., Kong Z.P., Cu M., Yue B., Weng L.H., He H.Y. (2006) Hydrothermal synthesis and thermal stability of natural mineral lindgrenite // Chemical Research in Chinese Universities. 2006. V. 22, p. 679-683.

Kihlborg L., Norrestam R., Olivecrona B. (1971) The crystal structure of  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  // Acta Crystallographica. 1971. V. B27, p. 2066-2070.

Vilminot S., Andre G., Richard-Plouet M., Bouree-Vigneron F., Kurmo M. Magnetic structure and magnetic properties of synthetic lindgrenite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)$  // Inorganic Chemistry. 2006. V. 45, p. 10938-10946.

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Polekhovsky Yu.S., Pushcharovsky D.Yu. Cupromolybdate,  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ , a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // European Journal of Mineralogy. 2012. V. 24, p. 749-757.