

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ: РУКСЕЛИТА, ФЕЛЬБЕРТАЛИТА, МАРРУЧЧИИТА****С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

*Статья поступила 1 февраля 2013 г.*

Кристаллографический анализ трех сложных сульфидов с симметрией  $C2/m$ : минералов рукселит (rouxelite)  $Cu_2HgPb_{22}Sb_{28}S_{64}(O,S)_2$ , фельберталит (felbertalite)  $Cu_2Pb_6Bi_8S_{19}$ , марруччиит (marrucciite)  $Hg_3Pb_{16}Sb_{18}S_{46}$  установил факт псевдотрансляционного упорядочения как катионов, так и отдельно анионов семействами кристаллографических плоскостей, образующих регулярные катионные и анионные подрешетки соответственно. Выделены одно- и двумерные фрагменты структур, по геометрии близкие к "архетипу" PbS, что коррелирует с концепцией школы Э. Маковицкого по "boxwork" архитектуре сульфосолей.

**Ключевые слова:** кристаллографический анализ, структуры сульфидов, катионные и анионные подрешетки, рукселит, фельберталит, марруччиит.

**ВВЕДЕНИЕ**

Современная практика использования кристаллических материалов развивается в направлении от простых к сложным. Здесь есть чему поучиться у природы, причем особенно разнообразными объектами богаты природные сульфиды. В последние годы найдены, получены искусственно и тщательно исследованы структурно сульфиды самых разнообразных составов [1]. При образовании кристаллических структур наблюдаются два процесса: либо индивидуальные позиции в структуре заполняются набором атомов, близких по размерам и химическим характеристикам (изоморфизм), либо каждый сорт стремится иметь свое отдельное место. В первом случае даже сложный состав может уложиться в умеренный объем элементарной ячейки, во втором ее размеры вынужденно возрастают.

В цикле наших работ [2–5] были проанализированы особенности структурообразования сравнительно простых соединений, как правило, двойных сульфидов и сульфосолей. Из полученных там результатов отметим, что во всех случаях обнаружены псевдотрансляционные упорядочения (подрешетки) катионов и — отдельно — анионов с разной степенью регулярности. Геометрические параметры подрешеток для разных наборов катионов варьируют в довольно узких пределах, что также имеет место и для анионных подрешеток.

В данной работе описан кристаллографический анализ трех структур сульфидов, сложных по катионному составу (3 и 4 сорта катионов), проведенный с целью установить наличие псевдотрансляционных упорядочений позиций катионов и анионов подрешетками с параметрами порядка ближайших межкатионных и межанионных расстояний соответственно. Согласование этих упорядочений с распространенной трактовкой этих структур как комбинаций типовых одно- и двумерных "строительных" блоков разного состава и ориентаций (по Э. Маковицкому [6]) — другая задача этой работы.

Т а б л и ц а 1

## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Относительные (нормированные на 100;  $F > 50$ ) амплитуды  $F_{hkl}$  отражений для структуры рукселита, рассчитанные только для катионов ( $F'_k$ ) и только для анионов ( $F'_a$ )

$hkl$	$d_{hkl}$	$F'_k$	$hkl$	$d_{hkl}$	$F'_a$
$\bar{1}207$	3,50	54	10.02*	3,41	52
10.02*	3,41	78	12.01	3,05	50
$\bar{1}208$	3,40	57	$\bar{1}4.08^*$	3,01	55
00.10*	3,36	73	$\bar{9}18$	2,87	50
$\bar{1}\bar{1}.1.15$	2,11	50	912	2,75	64
020*	2,03	100	020*	2,03	100

\* Координатные плоскости подъячейки здесь и далее.

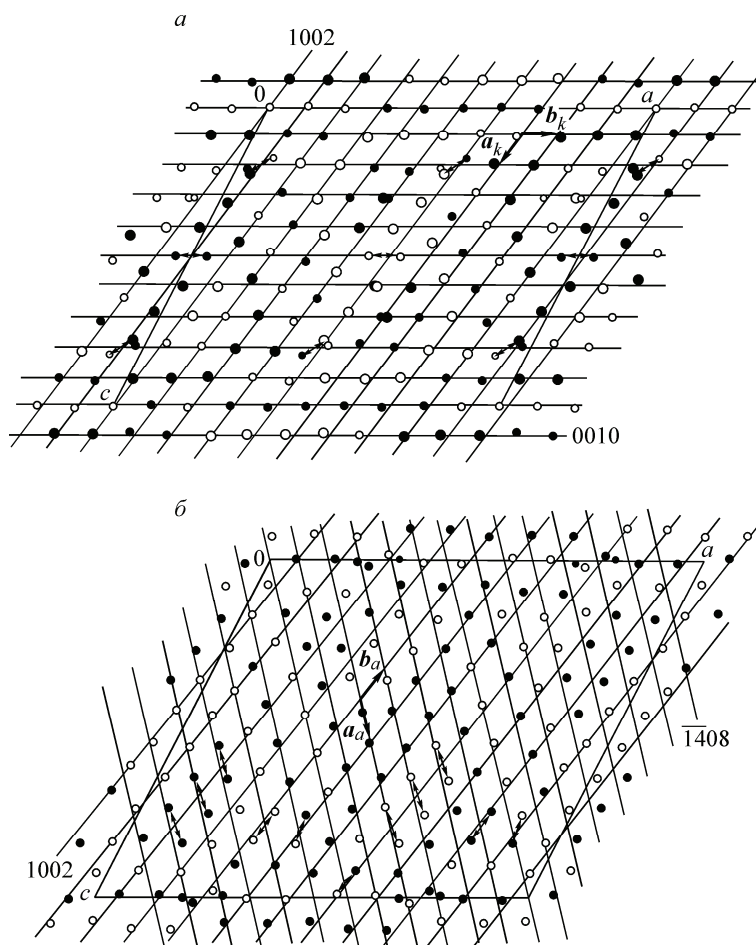
плотнупакованных катионами плоскостей вошли перпендикулярные к зеркальной ( $h0l$ )-плоскости и совпадающие с зеркальными плоскости (020), фиксирующие  $y$ -координату всех атомов структуры ( $y = 0, 1/2$ ). Самый жестко упорядоченный "силовой" катионный скелет структуры образован подрешеткой точек пересечений плоскостей (10.0.2). (0.0.10) и (020) с числом таких точек в элементарной ячейке, равным детерминанту из индексов:  $\det\{0.0.10|10.0.2|020\} = 200$ . Рассчитанные по [9] параметры подрешетки:  $a_k = -1/50a + 1/10c = 4,25$ ,  $b_k = 1/10a = 4,31$ ,  $c_k = b/2 = 2,03 \text{ \AA}$ ,  $\gamma_k = 127,72^\circ$ . На рис. 1, *a* показана проекция позиций катионов на плоскость  $xz$  и сетка узлов — точек пересечений координатных плоскостей подрешетки (0.0.10) и (10.0.2). Вдоль оси  $y$  узлы подрешетки разделены расстоянием в  $2,03 \text{ \AA}$ , так что занятый атомом узел чередуется с вакантным. С учетом того, что наиболее легкий катион Cu и наполовину заполняющий позиции катион Sb (в центре ячейки и серединах  $c$ -трансляций) "выпадают" из упорядочения данными плоскостями, остальные 100 катионов ячейки достаточно близки к соответствующим узлам подрешетки (см. рис. 1, *a*).

В более легкой по массе анионной матрице самыми плотнозаполненными плоскостями оказались ( $\bar{1}4.0.8$ ), (10.0.2), (020) (см. табл. 1), определяющие анионную подъячейку с 216-ю узлами в элементарной ячейке:  $\det\{\bar{1}4.0.8|10.0.2|020\} = 216$ . Анионов же в ячейке 132, что существенно превышает число доступных к заполнению узлов этой подрешетки — с учетом чередования вакансий и занятых вдоль  $y$ -оси — 108. На рис. 1, *b* в независимой части ячейки отмечены пары, из которых только один атом обеспечен узлом. За исключением их и позиций, занятых частично анионом кислорода, упорядочение достаточно хорошее. Параметры анионной подрешетки на вышеназванных плоскостях таковы:  $a_a = 4/54a + 7/54c = 4,46$ ,  $b_a = 1/54a - 5/54c = 3,94$ ,  $c_a = b/2 = 2,03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 130,14^\circ$  [6].

Зафиксировав факт наличия в структуре рукселита хорошо выраженных "скелетных" подрешеток катионов и анионов, отражающих характер их раздельного упорядочения псевдогексагональными подрешетками, отметим, что это есть результат дальнедействующих "механических" сил, обеспечивающих кристаллизацию [10], и он не исключает локальных образований, инициированных химическими связями между атомами. Имея в виду трактовку структуры рукселита как сочетания фрагментов со стандартной атомной конфигурацией типа PbS [7], проведем поиск этих фрагментов в катионной и анионной матрицах рукселита. Будем опираться на гипотезу, что для сульфидов наших катионов структура типа PbS, т.е. структура с взаимной октаэдрической координацией катионов анионами и наоборот, а также с трехслойной плотнейшей

Структурно исследованный минерал рукселит (rouxelite)  $\text{Cu}_2\text{HgPb}_{22}\text{Sb}_{28}\text{S}_{64}(\text{O},\text{S})_2$  ( $C2/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 43,113$ ,  $b = 4,059$ ,  $c = 37,874 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117,35^\circ$ ,  $V = 5887 \text{ \AA}^3$  [7]) имеет 27 разных кристаллографических позиций для катионов и 33 позиции для анионов. Из первых большая часть занята единственным сортом катионов — Cu, Hg, Pb, Sb — и только в четырех уточнении зафиксирована смесь (Pb+Sb). В упрощенной процедуре кристаллографического анализа найти кристаллографические плоскости, наиболее плотно упакованные тяжелыми катионами, можно по экспериментальной порошковой дифрактограмме, приведенной в [8]. Она также соответствует и расчетной, выполненной по координатам только катионов структуры (табл. 1). Как и обычно для таких "таблетчатых" структур с зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной к короткой трансляции ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ), в число наиболее

Рис. 1.  $\text{Cu}_2\text{HgPb}_{22}\text{Sb}_{28}\text{S}_{64}(\text{O},\text{S})_2$ : позиции катионов и сетка узлов катионной подрешетки, образованной плоскостями (10.0.2), (0.0.10), (020); Pb, Hg, Sb, Cu — в порядке уменьшения размеров кружков (а); позиции анионов и сетка узлов анионной подрешетки, образованной плоскостями (10.0.2), (14.0.8), (020); атомы кислорода — малые кружки (б); пустые и зачерненные — два уровня по у-координате



(по геометрии) кубической упаковкой тех и других наиболее предпочтительна. В этом предположении зеркальные плоскости симметрии и трансляция  $\sim 4 \text{ \AA}$ , им перпендикулярная, будут сохранившимся реликтом идеальной симметрии  $Fm\bar{3}m$ , а именно плоскостями "m", перпендикулярными диагоналям граней кубической  $F$ -ячейки, причем длина центрирующей грань трансляции как раз порядка  $4 \text{ \AA}$  [ 11 ]. Индексы таких зеркальных плоскостей в ячейке PbS будут  $\{220\}$ , а если спроектировать на эту плоскость позиции катионов (или анионов), получим двухслойную укладку прямоугольных сеток атомов с параметрами  $a_F$  и  $a_F/\sqrt{2}$ , центрирующих друг друга [ 11 ].

На рис. 2, а фрагменты такой геометрии в катионной матрице выделены и это значит, что в направлении оси  $b$  структуры пройдут стержни с такими сечениями, в которых геометрия расположения катионов будет как в структуре PbS в направлении [ 110 ]. На рис. 1, б то же самое сделано и в анионной матрице. Взаимное расположение обеих матриц обеспечивает октаэдрическое окружение катионов в объеме стержней двух ориентаций, т.е. действительно в них имеет место геометрия структурного типа PbS.

Между стержнями находятся пограничные зоны (зоны "турбулентности"), где и сосредоточены все существенные отклонения атомов от упорядочения соответствующими подрешетками. Тем не менее близость атомов к узлам своих подрешеток в этих зонах в  $xz$ -проекции указывает на то, что смещения атомов по сравнению со структурой типа PbS в основном ограничены их перестановками по оси  $y$  с уровня 0 на 1/2 и наоборот. На рисунках 2, а, б стержневые фрагменты структуры Q, H и двумерный слой L по [ 7 ] выделены как на катионной, так и на анионной матрицах структуры рукселита. Отличие нашей интерпретации в том, что слой L разбит на стержни, разделенные зонами, в которых находятся "нестандартные" анионы (S, O).

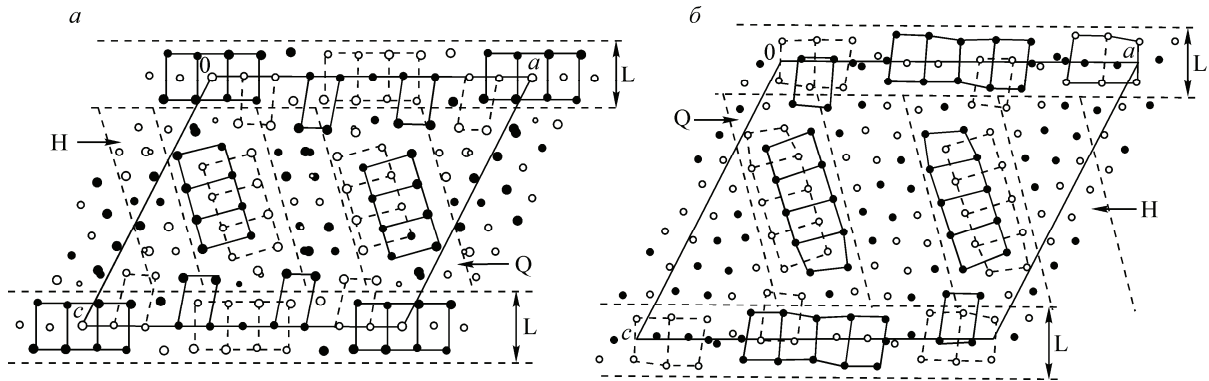


Рис. 2.  $\text{Cu}_2\text{HgPb}_{22}\text{Sb}_{28}\text{S}_{64}(\text{O},\text{S})_2$ : фрагменты структуры с расположением катионов по типу PbS выделены сплошными и штриховыми линиями (два уровня по  $y$ -координате) (а); пунктирными линиями выделены фрагменты H, L, Q в соответствии с [ 7 ]; то же самое для позиций анионов (б).

В структуре фельберталита (felbertalite)  $\text{Cu}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_8\text{S}_{19}$  ( $C2/m$ ,  $z=2$ ,  $a=27,64$ ,  $b=4,05$ ,  $c=20,74 \text{ \AA}$ ,  $\beta=131,26^\circ$ ,  $V=5887 \text{ \AA}^3$  [ 12 ]) катионы занимают 8 кристаллографических позиций: 4Bi, 3Pb и Cu, анионы — 10. Принимая во внимание, что вклад в интенсивности рефлексов у "тяжелых" катионов будет определяющим, катионную подрешетку структуры можно вычислить из порошковой рентгенограммы (табл. 2). Рефлексы (203),  $(\bar{8}03)$  и (020) определяют основу "катионного" скелета с 60 узлами в элементарной ячейке на 12Pb, 16Bi и 4Cu ( $\det\{\bar{8}03|203|020\}$ ). На рис. 3, а в проекции на плоскость симметрии  $m$  обозначены позиции катионов, сетки узлов подрешетки и фрагменты упаковки катионов по типу структуры PbS. Параметры катионной подъячейки:  $a_k = 1/10a - 4/15c = 4,25$ ,  $b_k = 1/10a - 1/15c = 3,82$ ,  $c_k = b/2 = 2,03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$ ,  $\gamma_k = 117,76^\circ$ . Избыток катионов (32) по отношению к числу узлов подрешетки, доступных к заполнению (30), приводит к тому, что самые легкие катионы  $\text{Cu}^+$  собраны в пары с весьма коротким межатомным расстоянием  $\text{Cu}-\text{Cu} = 2,89 \text{ \AA}$ , а центр этой "гантели" совпадает с узлом подрешетки.

Анионная подрешетка фельберталита (рис. 3, б) построена на плоскостях  $(\bar{8}03)$ , (204) и (020)

Т а б л и ц а 2

Относительные интенсивности  $I_{hkl}$  порошковой рентгенограммы фельберталита (нормированные на 100;  $I > 20$ ) и относительные плотности заполнения анионами плоскостей ( $hkl$ )  $\rho_a$  ( $\rho_a > 50$ ) [ 12 ]

$hkl$	$d_{hkl}$	$I_{hkl}$	$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho_a$
203*	3,76	78	$\bar{8}03^*$	3,38	72
$\bar{3}13$	3,49	67	$\bar{3}14$	3,18	59
$\bar{6}06$	3,43	48	204*	3,05	78
$\bar{8}03^*$	3,38	52	$\bar{6}07$	2,96	91
$\bar{3}14$	3,18	25	510	2,90	58
$\bar{6}07$	2,96	28	10.0.0	2,08	68
510	2,90	100	020*	2,03	100
$\bar{1}\bar{1}.1.7$	2,09	25			
10.0.0	2,08	20			
020*	2,03	33			

на основании ранее сделанных нами расчетов [ 13 ]. Ее параметры:  $a_a = 3/38a + 4/19c = 3,36$ ,  $b_a = 2/19a - 1/19c = 3,72$ ,  $c_a = b/2 = 2,03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 114,74^\circ$ . Из 38 доступных к заполнению узлов анионной подрешетки ( $\det\{204|\bar{8}03|020\} = 76$ ) все заняты анионами S (см. рис. 3, б). Совмещая катионные и анионные фрагменты подрешеток, соответствующих по геометрии структурному типу PbS, убеждаемся, что вдоль оси  $a$  структуры фельберталита чередуются двумерные фрагменты-слои со структурой типа PbS (взаимное октаэдрическое окружение катионов анионами и наоборот), разделенные узкими прослойками, в которых катионы и анионы нарушают геометрию этого типа структуры, но только в пределах вариации  $y$ -координаты, которая при данных значениях координат  $x$  и  $z$  может быть либо 0, либо 1/2. Таким образом, кристаллографический анализ не только подтвердил сделанную в [ 13 ] трактовку, но и обнаружил взаимосогласованное расположение слоев типа PbS, поскольку катионы и анионы всей структуры подчинены

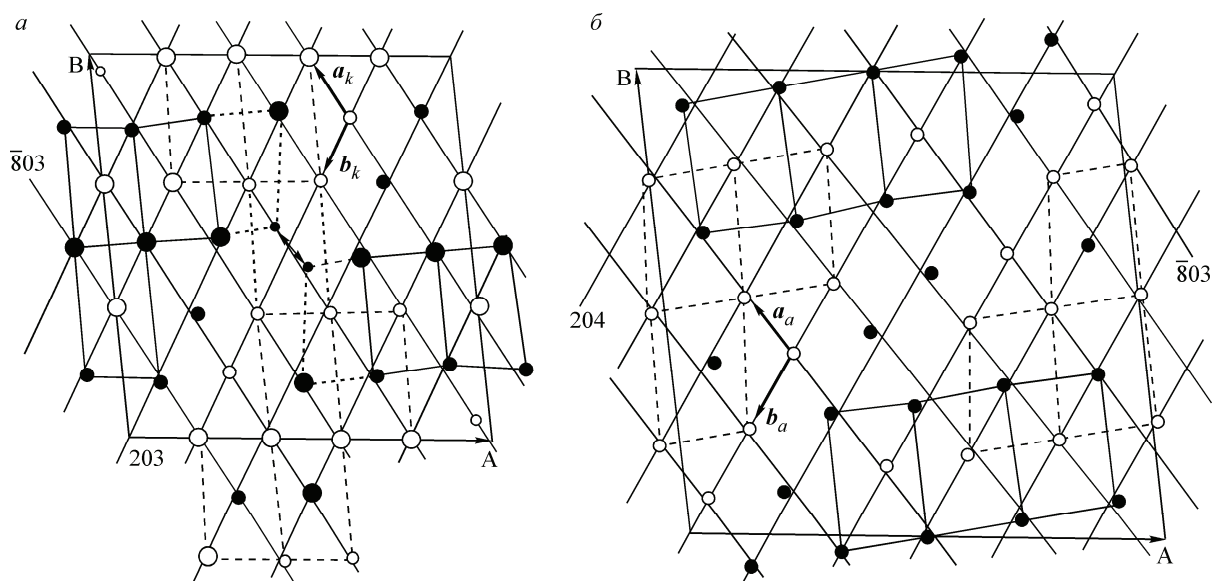


Рис. 3.  $\text{Cu}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_8\text{S}_{19}$ : позиции катионов, сетка узлов катионной подрешетки с выделенными фрагментами по типу PbS (а); позиции анионов, сетка узлов анионной подрешетки и фрагменты с геометрией типа PbS (б) (обозначения как на рис. 1 и 2)  
 $A = -a - c = 20,93 \text{ \AA}$ ;  $B = c$ ;  $\Gamma = 96,9^\circ$

своим единым подрешеткам с возможностью ограниченной вариации позиций атомов за счет вакантных узлов подрешеток.

В заключение заметим, что самое интенсивное отражение структуры (510) свидетельствует о высокой степени упорядочения всех атомов (см. табл. 2). В структурном типе PbS катионы и анионы совместно образуют кубическую примитивную решетку с параметром, равным половине истинного. Плоскости  $(5\bar{1}0)$ ,  $(510)$  и  $(\bar{6}07)$  ( $\det = 70$ ) воспроизводят такую подрешетку в структуре фельбергалита с параметрами:  $a_p = 1/10a - 1/2b + 3/35c = 2,90$ ,  $b_p = 1/10a + 1/2b + 3/35c = 2,90$ ,  $c_p = 1/7c = 2,96 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_p = \beta_p = 90,89^\circ$ ,  $\gamma_p = 88,51^\circ$ .

Факт, что и при изменившемся соотношении числа катионов и анионов (32 катиона, 38 анионов), при весьма сложном составе геометрия атомных позиций структурного типа PbS искажается незначительно, свидетельствует о высокой энергетической стабильности этого "силового скелета".

Еще один сульфид сложного состава  $\text{Hg}_3\text{Pb}_{16}\text{Sb}_{18}\text{S}_{46}$ , минерал марруччиит (maruccsiite), частично уже был нами рассмотрен [14] ( $C2/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 48,32$ ,  $b = 4,117$ ,  $c = 24,056 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118,24^\circ$ ,  $V = 4192 \text{ \AA}^3$  [15]).

Из расчетной порошковой рентгенограммы, наиболее интенсивные линии которой приведены в табл. 3, можно предположить, что катионный каркас тяжелых атомов Hg, Pb, Sb имеет подрешетку на плоскостях  $(803)$ ,  $(\bar{6}07)$ ,  $(020)$  — первые две в области ожидаемых параметров для данных атомов ( $d_{hkl} \sim 3,5 \text{ \AA}$ ), третья, зеркальная плоскость, концентрирующая все атомы структуры. Число узлов в объеме элементарной ячейки ( $\det\{|\bar{6}07|803|020\} = 148$ ), с учетом половинной занятости оно равно числу катионов в ней (74). Параметры катионной подрешет-

Т а б л и ц а 3

Относительные интенсивности  $I_{hkl}$  порошковой рентгенограммы марруччиита (нормированные на 100;  $I > 40$ ) и рассчитанные только для анионов амплитуды плотноупакованных кристаллографических плоскостей  $F'_a$  (нормированные на 100;  $F'_a > 40$ )

$hkl$	$d_{hkl}$	$I_{hkl}$	$hkl$	$d_{hkl}$	$F'_a$
$803^*$	3,49	100	$803$	3,49	61
$\bar{1}4.04$	3,43	59	$\bar{6}07$	3,43	44
$\bar{6}07^*$	3,43	64	$\bar{1}6.0.3^*$	3,00	58
$\bar{3}14$	3,39	41	$\bar{6}08$	2,98	56
$\bar{1}15$	3,01	40	$\bar{1}1.1.1$	2,92	49
$\bar{1}\bar{1}12$	2,99	43	$713$	2,78	60
$\bar{1}1.1.1$	2,92	86	$\bar{1}16$	2,73	44
$11.1.0$	2,81	48	$10.0.4^*$	2,73	53
$020^*$	2,06	78	$020^*$	2,06	100



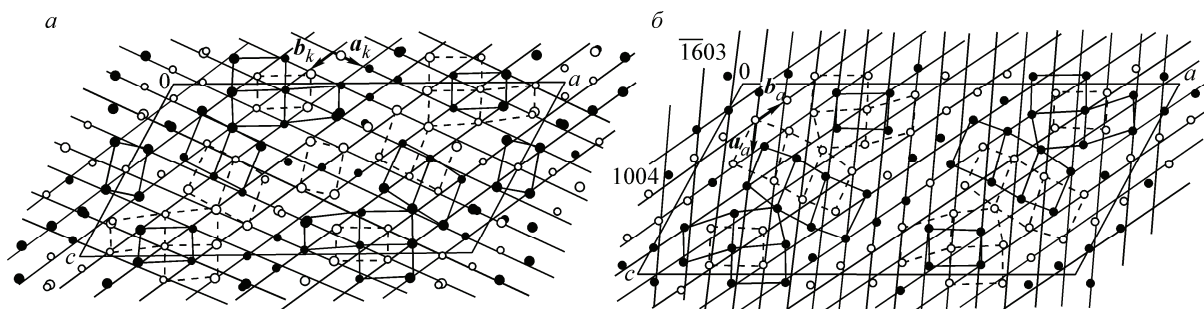


Рис. 4.  $\text{Hg}_3\text{Pb}_{16}\text{Sb}_{18}\text{S}_{46}$ : позиции катионов, сетка узлов катионной подрешетки и выделенные фрагменты с геометрией типа PbS (а); позиции анионов, сетка узлов анионной подрешетки и фрагменты с геометрией типа PbS (б) (обозначения как на рис. 1 и 2)

ки:  $a_k = 7/74a + 3/37c = 4,01$ ,  $b_k = -3/74a + 4/37c = 3,94$ ,  $c_k = b/2 = 2,06 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$ ,  $\gamma_k = 119,46^\circ$ . На рис. 4, а в проекции на зеркальную плоскость симметрии показаны узлы подрешетки и реальные позиции катионов, имеющих два уровня по координате  $y$ . Здесь также выделены области, соответствующие по геометрии взаимному расположению катионов по типу PbS (с учетом небольших деформаций). Как и в случае рукселита, они представляют сечения модуль-стержней, параллельных оси  $y$  — строительных элементов структуры в концепции Э. Маковицкого [ 6 ].

В расположении анионов в структуре марруччиита нет признаков одной (преобладающей) подрешетки. В качестве координатных плоскостей были взяты  $(16.0.\bar{3})$ ,  $(10.0.4)$  и  $(020)$ , поскольку первые две определяют "диагональную" плоскость  $(\bar{6}07)$ , которая также в числе интенсивных и, кроме того, служит координатной плоскостью катионной подъячейки (см. табл. 3). На рис. 4, б представлены сетка узлов подъячейки, реальные позиции анионов и зоны с PbS-типом взаимного расположения анионов. Сопоставление рисунков 4, а и 4, б показывает, что анионная матрица согласуется с более упорядоченной катионной в том числе и в областях фрагментов с PbS-типом структуры. Параметры анионной подрешетки:  $a_a = 3/94a + 8/47c = 3,61$ ,  $b_a = 2/47a - 5/47c = 3,98$ ,  $c_a = b/2 = 2,06 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$ ,  $\gamma_a = 131,2^\circ$ . На 94 доступных к заполнению узлов приходится 92 аниона.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллографический анализ трех типичных представителей многочисленного семейства сульфидов подтвердил ранее полученные факты независимого псевдотрансляционного упорядочения позиций катионов и анионов, образующих в структурах "силовые скелеты" в форме подрешеток с геометрией, близкой к гексагональной. Более тяжелые катионы упорядочены в большей степени, чем анионы, чья геометрия более гибкая и вынуждена подстраиваться к катионной.

Во всех структурах отмечены области с относительным расположением атомов, характерным для структурного типа PbS, причем эти области в катионных и анионных матрицах в основном перекрываются. В зонах контактов этих областей, как правило, сосредоточены существенные нарушения регулярности: максимальные отклонения атомов от узлов подрешеток, избыточные атомы, позиции с изоморфным замещением. Имеет место хорошая корреляция кристаллографического описания рассмотренных структур с разработанной Э. Маковицким с соавторами концепцией сборки их из фрагментов "архетипов" (PbS, SnS, ZnS [ 6 ]).

Как и в других "таблетчатых" структурах сульфидов [ 2—5 ], основным структурообразующим фактором служит система зеркальных плоскостей симметрии, перпендикулярная короткой ( $\sim 4 \text{ \AA}$ )  $b$ -трансляции. Она идеально упорядочивает позиции атомов по данному направлению и, вероятно, более правильно считать ее не реликтом симметрии "архетипа" (PbS), а начальным этапом упорядочения (кристаллизации). Существующие в предкристаллизационной

фазе разориентированные фрагменты с взаимной октаэдрической координацией катионов и анионов выстраиваются этой системой плоскостей в единые двумерные образования. Кристаллографический анализ показывает, что стыковка данных фрагментов, обладающих общей системой зеркальных плоскостей, происходит не произвольно, а в нескольких возможных вариантах, так что атомные сетки в зеркальных плоскостях становятся едиными по всему кристаллу. Диагностическим признаком этого для моноклинных кристаллов служат интенсивные отражения типа ( $h0l$ ) в области  $d_{hkl} \sim 2\text{--}3,5 \text{ \AA}$ , из которых можно получить информацию об упорядочении катионов, чьи вклады в интенсивность для данных структур преобладают.

Установить факт упорядочения анионов можно, проанализировав порошкограмму, рассчитанную только по координатам анионов. Как и в более простых структурах, независимое упорядочение анионов имеет место и вносит свой вклад в организацию рассмотренных структур.

Нужно также отметить, что отклонения атомов от узлов подрешеток в "турбулентных" зонах означает, что их позиции определяются не только плоскостями, создающими "силовой скелет", но и другими, менее значимыми для всей структуры, в том числе и в некоторых случаях несоразмерными с трансляционной решеткой основных атомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mořlo Y., Makovicky E., Mozgova N. et al. // *Europ. J. Mineralogy*. – 2008. – **20**. – P. 7 – 46.
2. Borisov S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // *Found. Phys. Lett.* – 2002. – **15**, Issue 1. – P. 543 – 548.
3. Borisov S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // *Z. Kristallogr.* – 1998. – **B213**. – S. 253 – 258.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – **52**, № 3. – С. 533 – 539.
5. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Журн. структур. химии*. – 2012. – **53**, № 4. – С. 744 – 750.
6. Makovicky E., Topa D. // *Canad. Mineral.* – 2009. – **47**. – P. 3 – 24.
7. Orlandi P., Meerschaut A., Mořlo Y. et al. // *Canad. Mineral.* – 2005. – **43**. – P. 919 – 933.
8. *American Mineralogist Crystal Structure Database* // Mineralogical Society of America
9. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // *Кристаллография*. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
10. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Кристаллография*. – 2012. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Кристаллография*. – 2011. – **57**, № 5. – С. 735 – 739.
12. Topa D., Makovicky E., Balić-Zunić T. et al. // *Europ. J. Mineral.* – 2000. – **12**. – P. 845 – 833.
13. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2011. – **8**, № 1. – С. 31 – 35.
14. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Журн. структур. химии*. – 2009. – **50** (приложение). – С. S111 – S116.
15. Laufek F., Sejkora J., Fejfarova K. et al. // *Acta Crystallogr. E*. – 2007. – **63**. – P. 190.