

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ФЕДОТОВИТА $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ И ПИЙПИТА $K_4Cu_4O(SO_4)_4 \cdot (Na, Cu)Cl$

© 2023 г. А. П. Шаблинский^{1, 2, *}, С. К. Филатов³, Я. П. Бирюков¹,
А. А. Юрьев^{1, 3}, Л. П. Вергасова⁴

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
буль. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В работе представлены результаты исследования термического поведения минералов федотовита $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ и пийпита $K_4Cu_4O(SO_4)_4 \cdot (Na, Cu)Cl$ в широком интервале температур. Проведено уточнение кристаллической структуры голотипного образца пийпита при комнатной температуре. Описаны механизмы термического расширения минералов в зависимости от кристаллического строения.

Ключевые слова: сульфаты, пийпит, федотовит, термическое расширение, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665123600206, **EDN:** OAXWEZ

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее результативных методов для поиска и создания материалов основан на использовании подхода “от минералов к материалам” [1–4], который показал свою высокую эффективность и результативность для различных классов соединений. Использование в качестве архетипов новых материалов природных аналогов, образующихся в широком спектре геохимических обстановок, позволяет избежать применения дорогостоящего и весьма затратного по времени метода проб и ошибок при поиске новых соединений. Одной из таких “природных лабораторий” по созданию широкого спектра минералов, синтетические аналоги которых обладают рядом перспективных физических свойств, являются фумаролы вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) [5, 6].

В эксгальационных отложениях вулкана Толбачик часто обнаруживаются новые минеральные виды, среди которых преобладают сульфаты. В частности, нашей научной группой установлены следующие новые природные сульфаты: ивсит $Na_3H(SO_4)_2$ [7], беломаринаит $KNaSO_4$ [8], петровит $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ [9] и добровольскийит $Na_4Ca(SO_4)_3$ [10]. Наиболее полный список новых минеральных видов, открытых на вулкане Толбачик, приведен в работе [6].

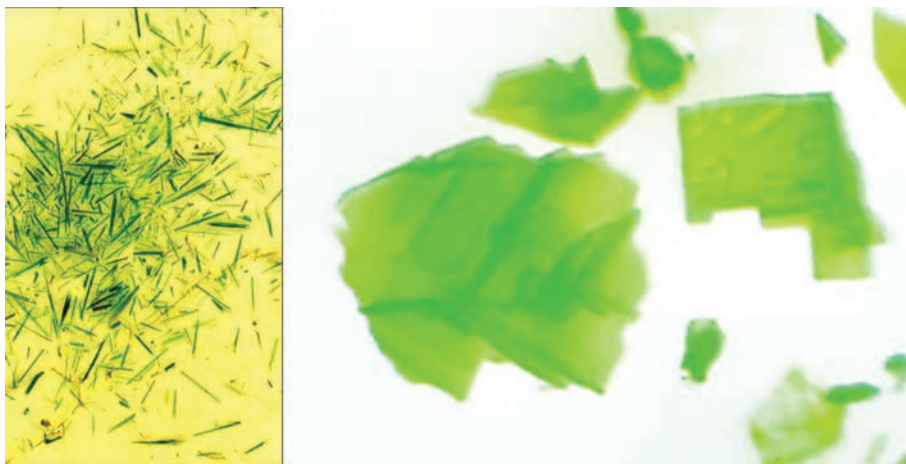


Рис. 1. Фотографии пийпита (слева) и федотовита (справа).

В настоящей работе было исследовано термическое поведение минералов федотовита и пийпита на голотипных образцах [11, 12]. Химический состав голотипных образцов изучался ранее [11, 12]. Эмпирическая формула федотовита — $(K_{1.65}Na_{0.28})_{1.93}(Cu_{2.85}Zn_{0.02}Pb_{0.11})_{2.88}S_{3.05}O_{13}$. Эмпирическая формула пийпита с голотипного образца ранее была уточнена некорректно, поскольку кристаллическая структура минерала не была решена. В настоящей работе формула пийпита впервые была рассчитана корректно по имеющимся данным химического анализа, приведенным в [11], как $K_{4.03}(Cu_{3.92}Zn_{0.07}Pb_{0.01})_{4.00}S_{4.05}O_{18} \cdot (Na_{0.34}Cu_{0.22})_{0.56}(Cl_{0.80}F_{0.30})_{1.10}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Минералы были впервые обнаружены на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения. Отбор гомогенных проб проводился вручную под биноклем МБС-9. Пийпит представляет собой щетковидные скопления несовершенных кристаллов длиннопризматического и игольчатого габитуса. Цвет изменяется от изумрудно-зеленого до темно-зеленого и даже черного (рис. 1). Кристаллы могут достигать в длину до 3 см, а в поперечном сечении до 1 мм. Федотовит представляет собой пластинчатые до слюдоподобных кристаллы зеленого цвета с размером сечения до 5 мм (рис. 1).

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku Miniflex II с монохроматизированным излучением CuK_{α} ($2\theta = 5^{\circ}–60^{\circ}$, шаг 0.02° , скорость 2 град/мин).

Порошковая терморентгенография проводилась в атмосфере воздуха на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_{α} -излучение, шаг 0.02° , интервал углов по 2θ составлял $10^{\circ}–100^{\circ}$ для съемки пийпита и $10^{\circ}–60^{\circ}$ для съемки федотовита). Температурный интервал составлял $25–600^{\circ}C$ с шагом $10^{\circ}C$ для федотовита и $25–600^{\circ}C$ с шагом $30^{\circ}C$ для пийпита. Параметры элементарной ячейки при каждой температуре были рассчитаны в программе Toras. Фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы Theta To Tensor [13].

Рентгеноструктурный анализ монокристалла пийпита выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX, оснащенный CCD (ПЗС) детектором с использованием монохроматического MoK_{α} -излучения; шаг по ω составлял 0.5 , экспозиция 60 с. Данные были обработаны в программных комплексах APEX и SADABS, введены поправки на фак-

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия эксперимента для пийпита

Химическая формула	$K_4Cu_4O_4(SO_4)_4 \cdot NaCl$
M_r	221.31
Сингония, пространственная группа	Тетрагональная, $I4$
Температура, К	293
$a, c, \text{\AA}$	13.626(2), 4.9592(15)
$V, \text{\AA}^3$	920.8(3)
Z	8
Излучение	MoK_{α}
μ, mm^{-1}	6.59
Размер кристалла, мм	$0.05 \times 0.02 \times 0.01$
Дифрактометр	Bruker Smart APEX
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 3\sigma(I)$] рефлексы	5282, 2613, 2400
R_{int}	0.018
$(\sin \theta / \lambda)_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0.918
$R[F > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.042, 0.068, 3.33
Число рефлексов	2613
Число параметров	75

Таблица 2. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) в пийпите

	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0.40800(3)	0.05626(3)	0.20747(17)	0.01318(9)
K1	0.80943(7)	0.12796(7)	0.2495(2)	0.0253(2)
S1	0.73475(6)	-0.05770(6)	-0.2686(2)	0.01411(17)
Na1	0.5	0.5	0.2634(5)	0.0138(5)
Cl1	0	0	0.2620(8)	0.0446(9)
O1	0.5	0	0.4600(8)	0.0136(10)
O2	0.7163(2)	0.0462(2)	-0.2087(7)	0.0254(8)
O3	0.8369(2)	-0.0840(3)	-0.2285(8)	0.0288(9)
O4	0.6714(3)	-0.1203(2)	-0.0969(7)	0.0264(9)
O5	0.7108(3)	-0.0781(3)	-0.5570(6)	0.0259(9)

тор Лоренца, поляризацию, поглощение и фоновое излучение. Кристаллографические данные и условия эксперимента, координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений, анизотропные параметры атомных смещений и избранные длины связей приведены в табл. 1–4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура федотовита расшифрована и уточнена в работе [14]. Она состоит из слоев $Cu_3(SO_4)_3$, между которыми расположены катионы калия. Атомы меди в слое имеют квадратичную CuO_4 и пентагональную CuO_5 координации, связанные между собой по вершине так, что три полиэдра меди сходятся в одной вершине. Связываясь по ребрам с SO_4 тетраэдрами, они образуют слои $Cu_3(SO_4)_3$. Наличие

Таблица 3. Анизотропные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) пийпита

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01477(17)	0.01525(17)	0.00952(15)	0.00118(12)	−0.00071(17)	0.00010(17)
K1	0.0190(3)	0.0291(4)	0.0278(4)	−0.0015(3)	0.0013(3)	−0.0041(4)
S1	0.0125(3)	0.0181(3)	0.0117(3)	0.0020(2)	−0.0011(3)	0.0013(3)
Na1	0.0203(7)	0.0203(7)	0.0009(9)	0	0	0
Cl1	0.0240(5)	0.0240(5)	0.086(3)	0	0	0
O1	0.017(2)	0.015(2)	0.0092(11)	0.0009(19)	0	0
O2	0.0225(13)	0.0152(11)	0.0386(17)	0.0006(10)	−0.0039(13)	0.0000(12)
O3	0.0206(13)	0.0339(16)	0.0319(16)	0.0112(11)	−0.0057(12)	0.0005(14)
O4	0.0406(19)	0.0178(13)	0.0209(12)	−0.0025(13)	0.0137(13)	−0.0019(11)
O5	0.0222(14)	0.0423(19)	0.0132(11)	0.0107(14)	0.0006(11)	0.0007(12)

Таблица 4. Избранные длины связей ($\text{\AA}$) и баланс валентности для пийпита

Связь	Длина, $\text{\AA}$	BV	Связь	Длина, $\text{\AA}$	BV
Cu1—O1 ⁱⁱⁱ	1.911(4)	0.534	Na1—O3 ^{xi}	2.493(5)	0.155
Cu1—O1	1.934(4)	0.502	Na1—O3 ^{xii}	2.493(5)	0.155
Cu1—O5 ^{iv}	2.033(6)	0.384	Na1—O3 ⁱⁱ	2.493(5)	0.155
Cu1—O4 ⁱ	2.055(5)	0.362	Na1—O3 ^{xiii}	2.493(5)	0.155
Cu1—O2 ⁱⁱ	2.312(5)	0.181	Na1—Cl1 ^x	2.460(7)	0.421
$\langle Cu1—O \rangle_5$	2.05	1.96	Na1—Cl1 ^{ix}	2.500(7)	0.421
K1—O4 ⁱⁱ	2.752(6)	0.187	$\langle Na1—\phi \rangle_6$	2.49	1.46
K1—O2	2.815(5)	0.158	S1—O3	1.460(5)	1.558
K1—O3 ^{vii}	2.824(6)	0.154	S1—O4	1.473(6)	1.504
K1—O5 ^{viii}	2.836(6)	0.149	S1—O2	1.475(5)	1.496
K1—O3 ^{viii}	2.999(6)	0.096	S1—O5	1.487(6)	1.448
K1—O2 ^{vi}	3.182(5)	0.059	$\langle S1—O \rangle_4$	1.47	6.01
K1—Cl1 ^v	3.132(2)	0.191			
$\langle K1—\phi \rangle_7$	2.93	0.99			

Коды симметрии: (i) $-x+1, -y, z$; (ii) $-y+1/2, x-1/2, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x-1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y, z+1$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $x, y, z+1$; (vii) $y+1, -x+1, z$; (viii) $y+1, -x+1, z+1$; (ix) $x+1/2, y+1/2, z-1/2$; (x) $x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (xi) $x-1/2, y+1/2, z+1/2$; (xii) $-x+3/2, -y+1/2, z+1/2$; (xiii) $y+1/2, -x+3/2, z+1/2$; (xiv) $y+1/2, -x+1/2, z+1/2$.

“дополнительных” атомов кислорода, т.е. не связанных с серой, в кристаллической структуре федотовита позволяет описать структуру в терминах оксоцентрированных полиэдров. В этом случае структура также состоит из слоев, основными структурными единицами которых наряду с тетраэдрами SO_4 являются димеры O_2Cu_6 , вытянутые вдоль оси b , состоящие из связанных по ребрам тетраэдров OSu_4 (рис. 2).

Термическое расширение федотовита. До 200°C термическое расширение федотовита подобно термическому расширению изоструктурных соединений, соответствующих минералам пуниниту $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ [15] и эвхлорину $NaKCu_3O(SO_4)_3$ [16]. Термическое расширение монотонно возрастает по всем трем направлениям, при этом оно максимально вдоль оси a , так как в плоскости cb расположены слои $Cu_3(SO_4)_3$, между которыми находятся катионы калия (рис. 3). В температурном интервале $200-$

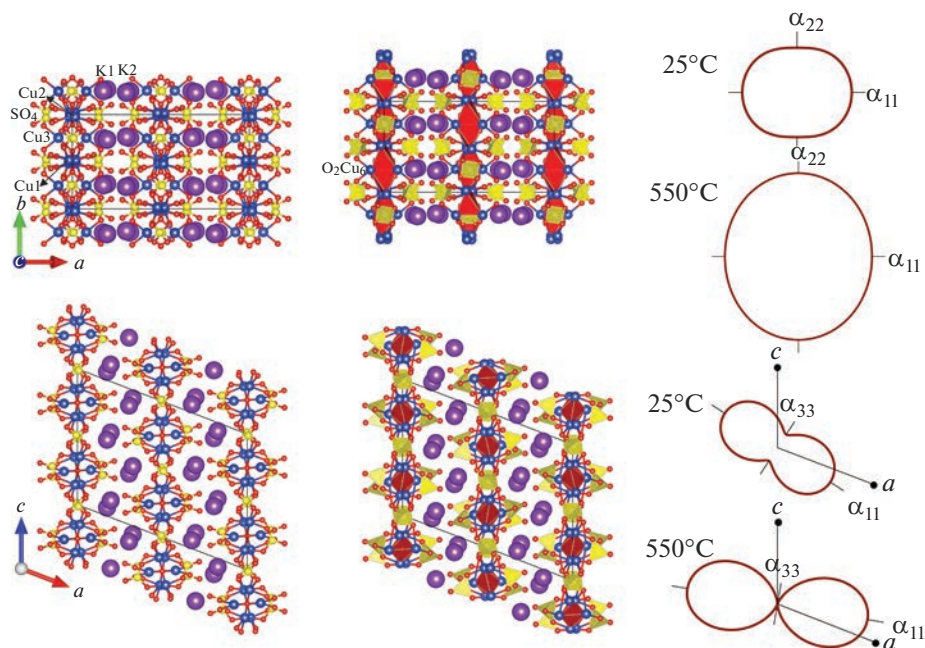


Рис. 2. Кристаллическая структура федотовита в проекциях ab и ac в катионоцентрированных и оксоцентрированных полиэдрах в сопоставлении с сечениями тензора термического расширения.

$250^\circ C$ происходит резкое уменьшение параметра a , и зависимость объема от температуры ведет себя точно так же. После температуры $250^\circ C$ параметр a снова резко возрастает. Параметр b монотонно возрастает и наблюдается лишь незначительный перегиб при температуре $220^\circ C$. Параметр c же незначительно возрастает до температуры $200^\circ C$ после чего уменьшается. Угол β возрастает во всем температурном интервале, но при температуре $\sim 200^\circ C$ происходит сильный перегиб.

Традиционно такие перегибы связывают с процессами порядок–беспорядок [17], но в данном случае они могут свидетельствовать о переходе федотовита в суперионное состояние за счет миграции ионов калия в межслоевом пространстве. Расчет возможности миграции ионов калия в кристаллической структуре методом перколяции с помощью построения карт валентных усилий в программе BondStr [18], показывает возможность миграции ионов калия при довольно высокой разности потенциалов 4.04 eV. При повышении температуры миграция ионов в федотовите может происходить за счет увеличения теплового движения атомов, а значение энергии активации также снижается за счет увеличения межслоевого расстояния (увеличение параметра a). Сходные перегибы наблюдаются также и для изоструктурных с федотовитом пунинита и эвхлорина [15, 16]. Однако для этих минералов резкого перегиба на зависимости параметра a от температуры не наблюдается, по всей видимости из-за присутствия в кристаллической структуре значительного количества ионов натрия, изоморфно замещающих калий. Натрий намного меньше по ионному радиусу и атомной массе, чем калий, что безусловно приводит к снижению энергии активации миграции ионов натрия относительно миграции ионов калия, но из-за этого же может не так ярко проявляться на зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки и ко-

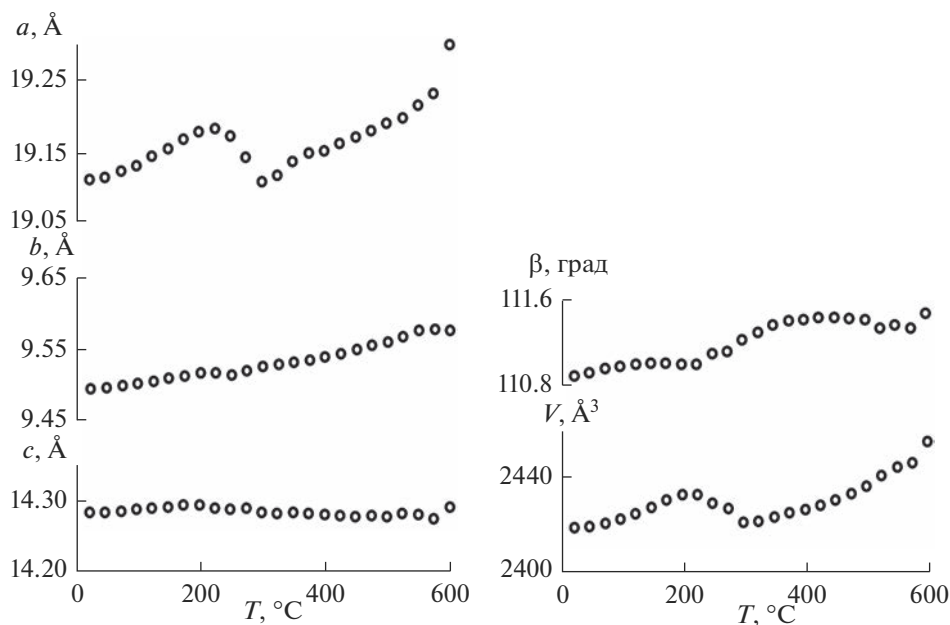


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки федотовита от температуры.

эфициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 5, 6.

Кристаллическая структура пийпита была впервые уточнена на образце, обнаруженном на вулкане Везувий [19], а нами она была уточнена на голотипном образце. Она состоит из вытянутых вдоль оси c цепочек $Cu_2O(SO_4)_2$, состоящих из связанных по ребрам и вершинам полиэдров CuO_5 , которые соединены также тетраэдрами SO_4 (рис. 4). Эту цепочку удобнее описывать в терминах оксоцентрированных полиэдров,

Таблица 5. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки федотовита и пийпита

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$				
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$\beta(t)$ (град)	$V(t)$ (Å ³)
Интервал	25–200 °C				
Федотовит	$19.098(3) + 0.00019(5)t + 0.0000009(2)t^2$	$9.491(1) + 0.00006(2)t + 0.0000003(1)t^2$	$14.278(1) + 0.00006(2)t - 0.0000005(1)t^2$	$110.899(2) - 0.0006(1)t$	$2418.58(6) + 0.018(1)t - 0.00031(5)t^2$
Интервал	325–575 °C				
	$19.040(5) + 0.000151(2)t + 0.00000029(2)t^2$	$9.509(1) - 0.000042(7)t + 0.00000028(1)t^2$	$14.297(2) - 0.000071(1)t + 0.00000005(1)t^2$	$111.408(8) - 0.00004(1)t$	$2433.71(7) - 0.112(3)t + 0.00024(4)t^2$
Интервал	30–450				
Пийпит	$13.568(6) + 0.00063(6)t + 0.0000005(1)t^2$		$4.954(4) + 0.00013(4)t - 0.00000007(7)t^2$		$912.0(1) + 0.11(1)t + 0.0006(3)t^2$

Таблица 6. Главные значения тензора термического расширения федотовита при некоторых температурах

α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура, $^\circ\text{C}$					
	25	125	225	325	425	575
α_{11}^*	17.91(6)	20.61(2)	23.71(5)	18.49(4)	21.53(8)	26.11(2)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	12.21(4)	12.71(9)	13.22(3)	15.01(4)	20.92(8)	29.72(2)
α_{33}^*	4.51(2)	0.33(2)	−4.26(9)	−2.91(7)	−2.24(9)	−1.25(8)
$\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c) (^\circ)$	33.1	24.5	20.5	9.6	9.7	9.8
α_β	4.61(1)	4.61(1)	4.61(1)	−0.39(2)	−0.39(2)	−0.39(2)
α_ν	34.6(9)	33.6(3)	32.6(9)	30.6(4)	40.2(1)	54.5(4)

* α_{11} и α_{33} — наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения в моноклинных кристаллах.

что допустимо из-за наличия не связанных с серой атомов кислорода в кристаллической структуре. В соответствии с [20], это цепочка OSu_2 , состоящая из тетраэдров OSu_4 , соединенных последовательно таким образом, что поделенные ребра находятся в *транс*-положении, т.е. не имеют общих вершин. Подобные цепочки часто встречаются в минералах вулканических эксгаляций, таких как копарсит, ключевскит и алюмоключевскит. Между цепочками располагаются щелочные металлы (K и Na), а также ионы хлора, которые формируют полиэдры NaO_4Cl_2 и KO_6Cl с длинами связей 2.46–2.50 и 2.75–3.18 Å соответственно.

Термическое расширение пийпита изучалось ранее [21]. Коэффициенты термического расширения были аппроксимированы полиномами второй степени: $\alpha_a = 47.2 \times 10^{-6} + 53.0 \times 10^{-9}t$, $\alpha_c = 16.3 \times 10^{-6}$, $\alpha_\nu = 105.2 \times 10^{-6} + 129 \times 10^{-9}t$. По описанию, термическое расширение вдоль оси *c* приблизительно в три раза меньше, чем в плоскости *ab*, что объяснялось расположением цепочек $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ вдоль оси *c*.

Новые данные подтвердили полученные ранее результаты (рис. 5). Поскольку в структуре есть атомы кислорода не связанные с серой, то ее можно описать в терминах оксоцентрированных полиэдров. Как говорилось выше, в кристаллической структуре пийпита можно выделить оксоцентрированные цепочки OSu_2 , состоящие из связанных по ребру полиэдров OSu_4 , вытянутые вдоль оси *c*. Наличие таких прочных цепочек, связанных по ребрам, безусловно также объясняет, почему термическое расширение вдоль главного направления (оси *c*) в три раза меньше, чем перпендикулярно к нему. Таким образом, оксоцентрированный подход к описанию кристаллической структуры пийпита возможно является даже более наглядным, чем катионоцентрированный с точки зрения прочностных физических свойств. Незначительные перегибы на зависимостях параметров элементарной ячейки при температуре 180 $^\circ\text{C}$ также могут свидетельствовать о миграции ионов калия при повышении температуры. Расчет возможности миграции ионов калия в кристаллической структуре пийпита методом перколяции с помощью построения карт валентных усилий в программе BondStr [18], показывает возможность миграции ионов калия при разности потенциалов 1.47 eV, что делает этот минерал перспективным твердотельным электролитом, а учитывая наличие в структуре переходного металла Cu^{2+} , то возможно и перспективного катодного материала для K-ионных аккумуляторов. Параметры аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки для пийпита и коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 5, 7.

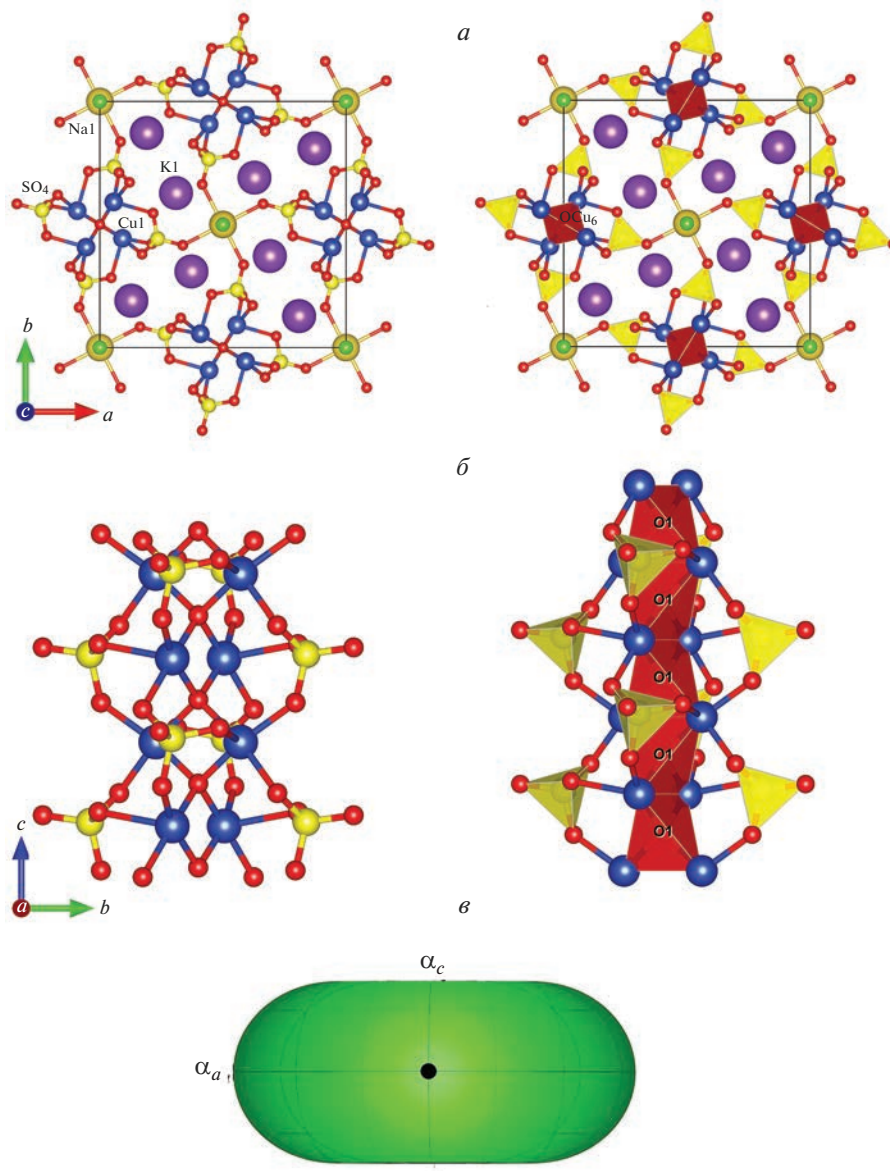


Рис. 4. Кристаллическая структура пийпита: (а) — в проекции ab в терминах катионоцентрированных (слева) и оксоцентрированных (справа) полиэдров, (б) — цепочки $Cu_2O(SO_4)_2$ в катионоцентрированных и оксоцентрированных полиэдрах, (в) — фигура тензора термического расширения при температуре 300°C.

Результаты исследований также подтвердили выявленный раньше переход пийпита в другую фазу при температуре 450°C через двухфазную область, предшествующий появлению на дифрактограмме пиков фазы тенорита CuO . Но достоверно установить, является ли эта фаза полиморфной модификацией или фазами разложения пийпита не удалось. Эта работа будет продолжена.

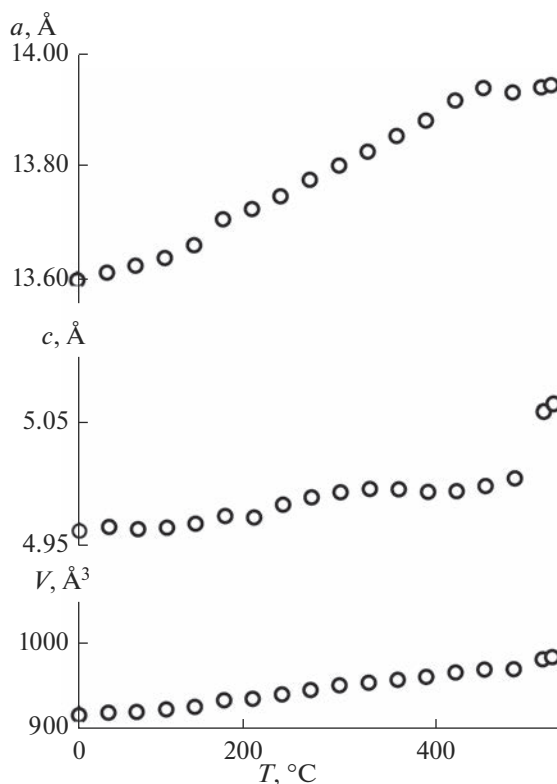


Рис. 5. Зависимости параметров элементарной ячейки пийпита от температуры.

Таблица 7. Главные значения тензора термического расширения пийпита при некоторых температурах

α (10^{-6}C^{-1})	Температура, °C				
	30	100	200	300	
α_a	48.2(4)	52.9(3)	59.5(1)	66.0(2)	72.4(3)
α_c	25.7(2)	23.7(4)	20.9(2)	18.1(2)	15.2(5)
α_V	122(4)	129.6(9)	140.0(4)	150.1(6)	160.0(9)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые измерено термическое расширение минерала федотовита и приведена его трактовка. До температуры 200°C структура имеет наибольшее расширение вдоль оси a , перпендикулярно плоскости слоев $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3$. После чего в температурном интервале 200–250°C наблюдаются большие перегибы на зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры, вызванные, по всей видимости, миграцией ионов калия в межслоевом пространстве. Выше этой температуры максимальное расширение так же происходит вдоль оси a , то есть перпендикулярно плоскости слоев $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3$.

Впервые уточнена кристаллическая структура голотипного образца пийпита, а также впервые корректно рассчитана его эмпирическая формула $K_{4.03}(Cu_{3.92}Zn_{0.07}Pb_{0.01})_{2.00}S_{4.05}O_{18} \cdot (Na_{0.34}Cu_{0.22})_{0.56}(Cl_{0.80}F_{0.30})_{1.10}$. Исследование термического расширения подтвердило в общих чертах полученные ранее результаты [21]. Расширение вдоль оси c приблизительно в три раза превышает расширение в плоскости ab , за счет того, что в этом направлении располагаются цепочки $Cu_2O(SO_4)_2$. Если рассматривать кристаллическую структуру в оксоцентрированном подходе, то в данном направлении располагаются прочные оксоцентрированные цепочки OSu_2 , состоящие из связанных по ребру полиэдров OSu_4 , что также объясняет такую анизотропию термического расширения.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-77-00069. Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krivovichev S.V. Minerals as advanced materials I. 2008.
2. Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biagioni C. Producing highly complicated materials. Nature does it better // Rep. Prog. Phys. 2020. V. 93. 106501.
3. Siidra O.I., Vladimirova V.V., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Ugolkov V.L. $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, the first copper jychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior // Inorg. Chem. 2020. V. 59(4). P. 2136–2143.
4. Yakubovich O.V., Khasanova N., Antipov E.V. Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications // Minerals. 2020. V. 10. P. 524–554.
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксплазионной минерализации // Вулканол. Сейсмол. 2016. № 2. С. 3–17.
6. Пеков И.В., Асаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Янакурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геол. Геоф. 2020. Т. 61. С. 826–843.
7. Филатов С.К., Карпов Г.А., Шаблинский А.П., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Антонов А.В. Ивсит $Na_3H(SO_4)_2$ – новый минерал вулканических эксталазий из фумарол Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИвС ДВО РАН // ДАН. 2016. Т. 468. С. 690–693.
8. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprikina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.V. Belomarinite $KNa(SO_4)$: A new sulfate from 2012–2013 Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Min. Mag. 2019. V. 83. P. 569–575.
9. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Min. Mag. 2020. V. 84. P. 691–698.
10. Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. Dobrovolskyite, $Na_4Ca(SO_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Min. Mag. 2021. V. 85. P. 233–241.
11. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Пийпит $K_2Cu_2O(SO_4)_2$ – новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. 1984. Т. 275. С. 714–717.
12. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Федотовит $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ – новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 961–964.
13. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta-ToTensor-TTT) // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
14. Starova G.L., Filatov S.K., Fundamensky V.S., Vergasova L.P. The crystal structure of fedotovite, $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ // Min. Mag. 1991. V. 55. P. 613–616.
15. Некрасова Д.О. Новые сульфатные неорганические соединения с переходными металлами: Кристаллохимия и физические свойства: дис. ... канд. геол.-минер. наук. Санкт-Петербург. 2022.
16. Siidra O.I., Borisov A.S., Lukina E.A., Depmeier W., Platonova N.V., Colmont M., Nekrasova D. Reversible hydration/dehydration and thermal expansion of euchlorine, ideally $KNaCu_3O(SO_4)_3$ // Phys. Chem. Minerals. 2019. V. 46. P. 403–416.

17. Бокий Г.Б. Учение о дальтонидах и бертолидах в свете атомной теории структуры кристаллов // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. № 6. С. 1150–1161.
18. Rodríguez-Carvajal J. (2004) The program BondStr and its GUI GBondStr. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/plotr/BondStr/Bond_Str.htm
19. Effenberger H., Zemann J. The crystal structure of caratiite // Min. Mag. 1984. V. 48. P. 541–546.
20. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб. 2001. 200с.
21. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л. Недра, 1990. 288 с.