

STRUKTURA 2020

virtuální, 25. 11. - 27. 11. 2020

Session I, Wednesday, November 25

L1

Database of organic and organometallic structures

DATABÁZE ORGANICKÝCH A ORGANOMETALICKÝCH STRUKTUR

J. Hašek

Biotechnologický ústav AV ČR, Průmyslová 595, 252 50 Vestec
hasekj@seznam.cz

Cambridgeská strukturální databáze organických a organometalických struktur (CSD) je dostupná pro nekomerční uživatele v ČR již od roku 1973. Nyní (v roce 2020) obsahuje více než milion experimentálně stanovených struktur pečlivě verifikovaných Cambridgeským Krystalografickým Datovým Centrem (CCDC). Většina těchto struktur byla stanovena pomocí rtg difrakce (>95 %), zbytek pomocí neutronové a elektronové difrakce a pomocí NMR. CSD nabízí kromě vyhledávacího modulu QUEST a zobrazovacího modulu MERCURY řadu dalších licencovaných a nelicencovaných programů obsahujících sofistikované algoritmy pro hromadné zpracování, statistickou analýzu, porovnávání a zobrazování struktur. Program GOLD pro molekulární modelování, program DASH pro rafinaci struktur z práškových dat, program IsoStar pro 3D zobrazování mezimolekulárních interakcí, atd. Stručný přehled je dostupný například v [1] a [2].

Přístup k CSD zajišťuje pro sdružení institucí v ČR "Regional affiliated center of CCDC". Pokud neznáte jméno správce licence ve Vaší instituci zjistíte to dotazem na adrese hasekj@seznam.cz. Současná CSD multilicence dostupná v ČR (ENTERPRISE) vám zajišťuje v rámci vašeho "campusu" přístup ke strukturální databázi a ke všem programům uvedeným na adrese <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-enterprise/>

Vždy respektujte to, že v této licenci platí zákaz použití CSD pro práce pro komerční subjekty. Komerční subjekty musí požádat o licenci samostatně přímo od CCDC. Preferovaná citace CSD je:

The Cambridge Structural Database, C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, Acta Cryst. B72, 171-179 (2016). DOI: 10.1107/S2052520616003954

Použití většiny programů je do značné míry intuitivní a pokud vložíte jméno programu do prohlížeče získáte obvykle četné informace, příklady použití a videa. Pokud je třeba, oficiální detailní informace lze nalézt v manuálech pro použití CSD na adrese <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/ccdcresources/>

Náročnější uživatelé si mohou stáhnout a nainstalovat aktuální verzi PYTHONu umožňujícího programování složitějších funkcí programů v systému CSD. Pro běžného uživatele to však není třeba.

Ne všechny programy licencované v balíku ENTERPRICE se nainstalují automaticky. Pokud se zabýváte modelováním možných ligandů do molekul proteinů (například navrh inhibitoru enzymů nebo drug design), stáhněte a nainstalujte si též program CROSSMINER spolupracující s generátorem konformerů a databázemi organických molekul a proteinových struktur (6 GB). Pochopení funkce programu usnadní přednášky, které jsou dostupné na

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-discovery/components/CSD-CrossMiner/>

Inspirativní články založené na využití CSD lze nalézt v publikacích v seznamu na:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/ResearchAndConsultancy/CCDCResearch/CCDCPublications/Pages/CCDCPublications.aspx>

Pro učitele mohou být zajímavé stránky <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/educationalresources/>

Webináře v roce 2020 lze nalézt na <https://info.ccdc.cam.ac.uk/whatsupwebinaraccess?>

Informace o budoucích akcích, přednáškách, webinářích CCDC můžete získat pokud se zaregistrujete na <https://www.ccdc.cam.ac.uk/News/>.

Nové informace o CSD najdete například na adresách .. <https://email.seznam.cz/#search/prefix%3Acasd/193876> <https://email.seznam.cz/#inbox/194314>

Získání podrobných informací a diskuse s vývojáři CCDC budou možné v Praze na Světovém kongresu IUCr v Kongresovém Centru Praha v termínu 14-22.8.2021 <https://iucr2021.org/>

1. J. Hašek, *Chem. Listy* **105**, 467-475 (2011).
2. J. Hašek, *Materials Structure*, **25**, 182-183 (2018)



L2

LATTICE PARAMETERS FROM ELECTRON DIFFRACTION: VAIN(?) STRUGGLE AGAINST IMAGE DISTORTIONS

L. Palatinus, P. Brázda, Y. Krysiak

*Institute of Physics of the CAS, Na Slovance 2, Prague 8, Czechia
palat@fzu.cz*

Transmission electron microscope is an electron optical system. The imperfections of its elements introduce aberrations in the images obtained by the TEM. In electron diffraction experiments, the main concern is about the geometrical distortions that change the positions of the objects in the image. These geometrical distortions cause the shift of the positions of the recorded reflections, leading to problems in the analysis of the diffraction data, in particular in the determination of lattice parameters of the investigated material.

To characterize the distortions in a general manner, we expand the geometrical distortions into a series of circular harmonics. Be (x,y) the undistorted coordinates in the diffraction pattern and (x', y') the distorted coordinates (Fig.1), then we define the relationship as:

$$\begin{aligned} x' &= x + (\Delta r \cos \varphi - \Delta t \sin \varphi) \\ y' &= y + (\Delta r \sin \varphi + \Delta t \cos \varphi) \end{aligned}$$

where r and t are the radial and tangential components of the distortion, and are parameterized in terms of the polar coordinates r, φ of the point (x,y) (Fig. 1):

$$\begin{aligned} \Delta r &= \sum_{n=0}^N \left(\cos(n(\varphi - \varphi_{r,n})) \sum_{m=1}^M \rho_{n,m} r^m \right) \\ \Delta t &= \sum_{n=0}^N \left(\sin(n(\varphi - \varphi_{t,n})) \sum_{m=1}^M \tau_{n,m} r^m \right) \end{aligned}$$

And $\varphi_{r,n}, \varphi_{t,n}, \rho_{n,m}$ and $\tau_{n,m}$ are the parameters of the distortions. Such an expansion includes naturally all commonly known geometrical distortions like the spiral,

barrel-pincushion or elliptical distortion (Fig. 2) but it in-

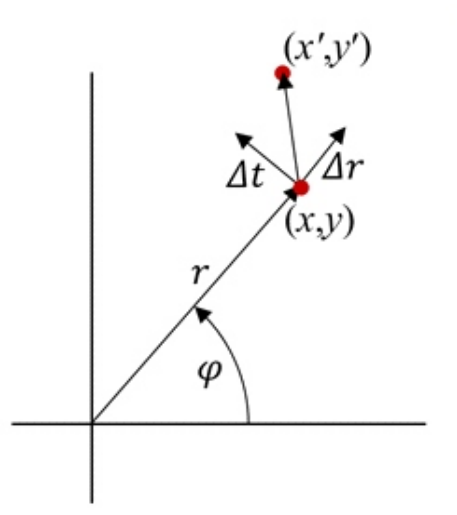


Figure 1. Decomposition of the distortion vector into radial (r) and tangential (t) components.

cludes also other distortions.

Traditionally, the distortions are determined by recording a single oriented diffraction pattern of a known material and comparing the recorded reflection positions with the expectation. However, such a measurement provides only a limited amount of data and limited accuracy. Instead, we use a full 3D electron diffraction (3D ED) data set, which typically comprises over a hundred diffraction patterns recorded at a range of orientations of the crystal [2]. The refinement of distortions against such data yields an

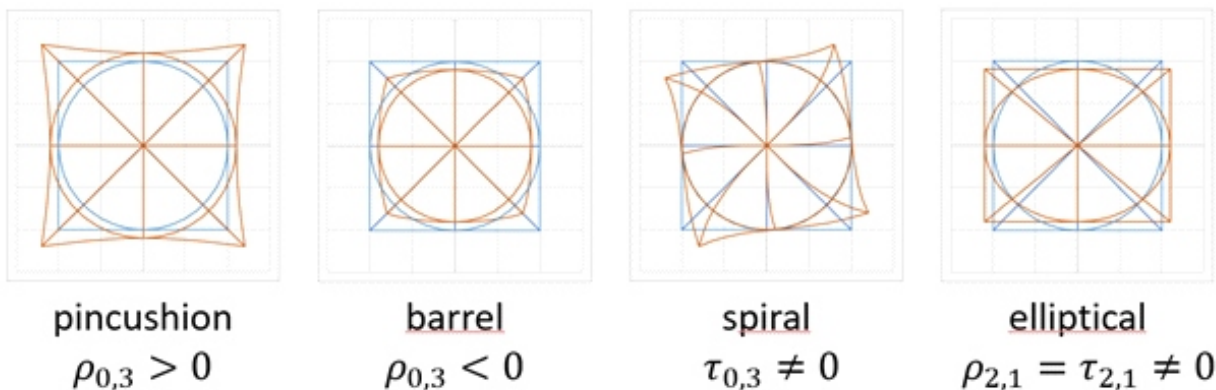


Figure 2. Examples of the typical distortions. Each figure shows, how the distortion deforms an object composed of a square, circle and a cross. Undistorted object in blue, distorted object in orange. Label below the figure is the name usually given to this distortion. The lower line indicates, which coefficient of the general expansion are non-zero for each distortion.

Table 1. Lattice parameters obtained with three different approaches to the refinement. RMSD is the root mean square deviation (in reciprocal Angstroms) of the predicted and measured reflection positions.

	a	b	c				RMSD
Known and fixed lattice parameters, no distortions	8.369	10.721	5.115	90	90	90	0.0108
Unrestrained cell refinement, no distortions	8.266	10.600	5.155	89.948	90.050	89.473	0.0050
Unrestrained cell refinement, optimized distortions	8.352	10.743	5.115	90.01	90.00	89.85	0.0041

unprecedented accuracy of the determined distortion coefficients. We can distinguish three cases:

- Known lattice parameters, unknown distortion coefficients: In such a case the distortion coefficients can be determined with very good accuracy. These coefficients can be then used in the analysis of other data sets. Refinement of the distortion coefficients also proved a better prediction of reflection positions on the diffraction images, leading to a more accurate intensity extraction.
- Unknown lattice parameters, known distortion coefficients: The lattice parameters can be refined against reflection positions corrected for the (previously determined) distortions. The accuracy of the lattice parameters is then dramatically improved (see below).
- Unknown lattice parameters, unknown distortions: This is the most complicated situation and in the most general case it is not possible to refine reliably the lattice parameters and distortion coefficients simultaneously. The correlations can partly be suppressed by using the information about lattice

symmetry (i.e. Bravais class), or by combining data from more than one crystal.

The parametrization of the distortions and the refinement of the distortion coefficients was implemented in the computer program PETS for analysis of 3D ED data [3]. As illustrated in Table 1, the use of distortions in the refinement of the lattice parameters can dramatically improve the accuracy of the lattice parameters as well as the accuracy of the prediction of the reflection positions.

To characterize the distortions in a general manner, we expand the geometrical distortions into a series of circular harmonics. Be (x,y) the undistorted coordinates in the diffraction pattern and (x', y') the distorted coordinates (Fig.1), then we define the relationship as:

1. Capitani et al., *Ultramicroscopy* **106**, (2006), 66-74.
2. Gemmi, et al., *ACS Cent. Sci.* **5**, (2019), 1315-1329.
3. Palatinus et al., *Acta Crystallogr. B* **75**, (2019), 512-522.

This research was supported by the Czech Science Foundation, project number 19-08032S.

L3

Crystal structure prediction

PREDIKOVÁNÍ KRISTALOVÝCH STRUKTUR

Jan Drahoš

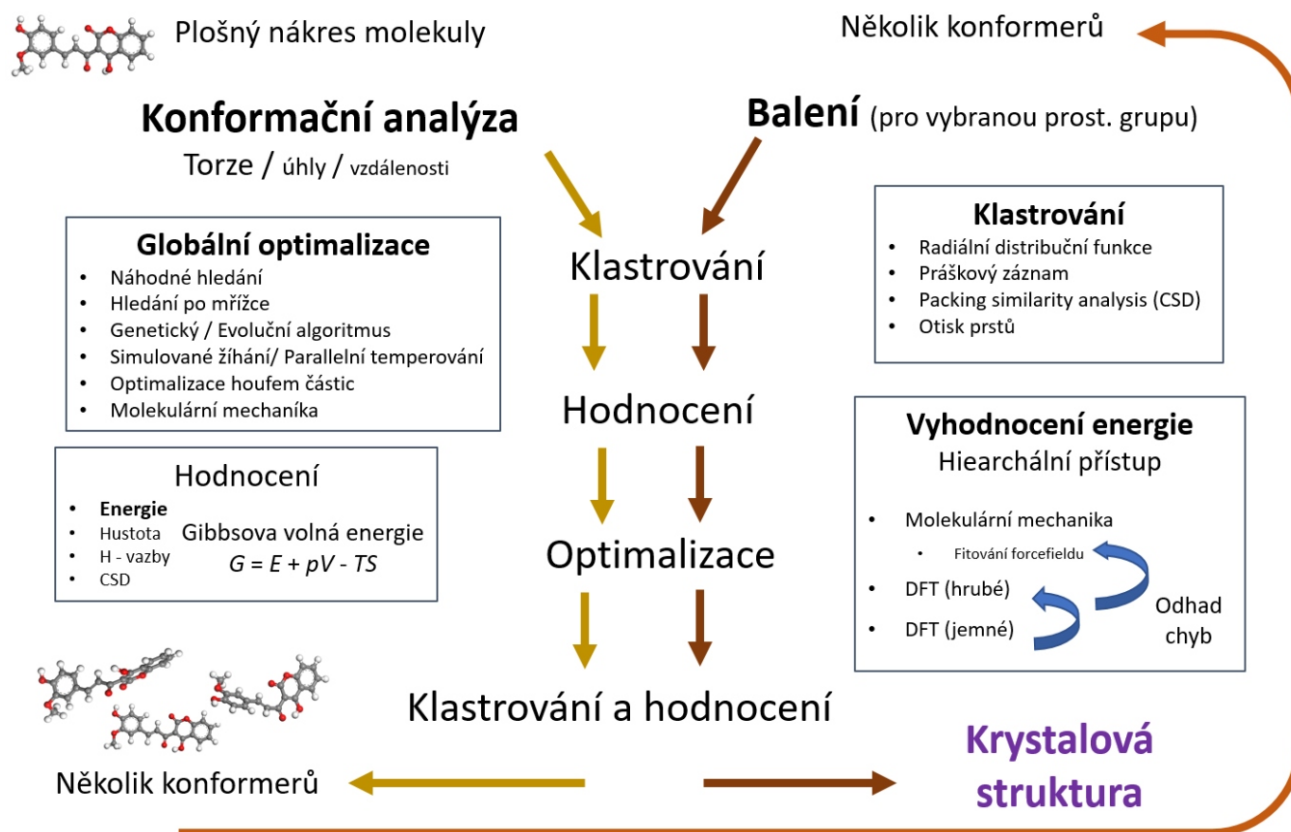
*Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Na Slovance 1999/2,
Prague 8 182 21 Czech Republic
draho@fzu.cz*

Keywords: crystal structure prediction, DFT, molecular mechanics, global optimization

Predikování krystalových struktur látek, založené pouze na znalosti základních stavebních jednotek (atomů či molekul), bylo cílem fyziků od padesátých let. Ještě v roce 1988 popsal John Maddox, jako editor časopisu Nature, stav oboru touto výstižnou větou: “*One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition.*” [1]. Jako taková se predikce krystalových struktur začíná formovat okolo přelomu tisíciletí, kdy byl také vyhlášen první “blind test” [2]. Úspěchy tohoto oboru

byli podmíněny prudkým rozvojem a nyní i cenovou dostupností výpočetní techniky. Jde o hledání kompromisů mezi přesností popisu meziatomových sil a jejich výpočetní náročností. Problém nalezení globálního minima se řeší chytrými algoritmy, jako jsou evoluční algoritmy, různé metody simulovaného žitání či relativně nové mechanismy jako „Particle swarm optimization“ (optimalizace hejnem částic) [3]. Pro porovnání energií mezi jednotlivými kandidáty se využívá nejčastěji DFT či molekulární mechanika (MM).

Významnou událostí jsou tzv. blind testy pořádané organizací CCDC. Účastníci dostanou plošný náčrtek několika málo organických molekul a jejich cílem je správně předpovědět krystalovou strukturu daných



Obrázek 1. Schématické znázornění procesu hledání/předpovídání krystalové struktury organické molekuly.

molekul. Tato struktura je už vyřešena pomocí klasických difrakčních dat, ale ještě nebyla veřejně publikována. První blind test běžel v roce 1999 [2] a pár let později byl zas otevřen další [4-8]. Poslední, sedmý, blind test byl spuštěn letos v říjnu [9]. Cílem této události je získat aktuální přehled o úspěšnosti a problémech daného oboru. Od šestého blind testu účastníci poslali seřazený list 100 možných předpověděných krystalových struktur pro danou molekulu, v předešlých ročnících to byli pouze 3. Pro zajímavost, v šestém blind testu jeden účastník předpověděl správnou krystalovou strukturu jedné molekuly s využitím pouze 26 procesorových hodin a naopak tým, který na danou strukturu použil 30 000 000 procesorových hodin, byl neúspěšný.

Nalezení vhodného kandidáta na pravděpodobnou krystalovou strukturu je jako hledání jehly v kupce sena. Počet možných kombinací je veliký a na cestě k úspěšnému nalezení globálního minima stojí řada lokálních minim. S úspěchem se využívají algoritmy globální optimalizace. Kromě, krystalografům dobře známých, jako je simulované žhání či paralelní temperování, které se využívají při řešení struktury v přímém prostoru, se používá řada dalších přístupů. Některé z nich se inspirovali přírodou, jako jsou evoluční algoritmy [10], či optimalizace houfem částic [11] nebo „ant colony optimization“ [12], jiné vycházejí z pravděpodobného tvaru potenciální plochy jako metadynamika [13], „basin hopping“ [14], „minima hopping“ [15], a další.

Z komerčních programů můžeme jmenovat například Materials studio či Grace. Pro akademické uživatele jsou zdarma dostupné například tyto programy:

XtalOpt [16] – volně stažitelný, pro platformy Windows, Linux, Mac, používá evoluční algoritmus, pro vyhodnocení energií externě volá Gulp (MM), Vasp (DFT), Quantum Espresso (DFT), Castep (DFT) nebo Siesta (DFT).

Calypso [17] – po registraci, Linux, používá optimalizaci houfem částic, externě volá Gulp (MM), Vasp (DFT), Quantum Espresso (DFT), Castep (DFT), Siesta (DFT), nebo CP2K (DFT+MM)

Uspex [18] po registraci, Linux, používá evoluční algoritmus, ale umožňuje také optimalizaci hejnem částic, metadynamikou nebo s využitím náhodného vzorkování, externě volá Lammmps (MM), Gulp (MM), Vasp (DFT), Quantum Espresso (DFT), Castep (DFT), Siesta (DFT) nebo CP2K (DFT+MM).

Základní postup při predikování krystalové struktury je naznačen na Obr. 1. Pro látky pro jejichž popis nevyužíváme molekuly, ale jen samostatné atomy, začínáme v pravém sloupci od části „balení“. Pro molekulární látky začínáme tzv. konformační analýzou, kdy se pomocí změny volných paramterů dané molekuly snažíme najít její tvar (tvary) s co nejmenší energií. Je sice pravděpodobné, že v krystalu tvar molekuly nebude úplně odpovídat tvaru molekuly s nejmenší energií ve volném prostoru, ale zároveň síly mezi molekulami nejsou v krystalických látkách veliké a dá se najít určité množství tvarů, které se od „ideálního“ tvaru liší jen o určité množství energie. Pro výběr vhodných kandidátů pro krystalickou formu můžeme použít několik nástrojů. Co je pro nás důležité, je jejich výpočetní náročnost. Geometrická optimalizace je náročnější než jen výpočet energie pro daný tvar a ten může

být zase výpočetně náročnější než třeba porovnávání torzních úhlů. Řekněme, že pro naši molekulu jsme nage-nerovali velký počet náhodných konformerů, jejich počet, dále můžeme zredukovat na základě podobnosti torzních úhlu. Pro tento menší počet můžeme spočítat energii pomocí MM. Pro několik konformerů s nejmenší energií můžeme použít výpočet energie pomocí náročnějších, ale přesnějších výpočtů („hrubé“ DFT). Na základě hodnot energií získaných pomocí MM a hrubého DFT můžeme stanovit nepřesnost určení energií MM oproti hrubé DFT a stanovit okno propustnosti konformerů do dalšího kola. Tím může být jemnější (přesnější) nastavení DFT nebo se můžeme pustit do geometrické optimalizace. Ta může být opět provedena v několika kolech. Po jejím provedení můžeme opět přejít ke klastrování a spojit pod jeden konformery s velmi podobným tvarem. Opět provedeme energetické hodnocení a můžeme se pustit do umísťování nejpravděpodobnějších konformerů do krystalu.

Při umísťování konformerů do krystalu se s úspěchem využívá krystalové symetrie a je možné si vybrat jen několik nejpravděpodobnějších prostorových grup, v kterých budeme hledat. Vybrané konformery je buď možné umísťovat jako fixní nebo jim nechat nějaké stupně volnosti. Mřížkové parametry je možné v první přiblížení nastavit tak, aby byli molekuly blízko sebe, ale nepřekrývali se. Hledání krystalické formy s nejmenší energií je pak obdobné hledání vhodných konformerů. Ke klastrování se v tomto případě dá využít i třeba podobnost práškových záznamů. Pro stabilitu dané krystalické formy je podstatná Gibbsova volná energie G , která je daná součtem krystalové energie E , součinu tlaku p s objemem V a záporně vzatý součin entropie S s teplotou T , viz rovnice (1). Člen $p \cdot V$ se dá snadno spočítat, ale jeho vliv je při atmosférických tlacích malý. Výrazný problém je vyjádření entropie. Tento člen se proto často zanedbává.

$$G = E + pV - ST$$

Kromě predikování krystalových struktur ab-initio je možné využít výpočetní metody také jako doplněk k neúplným či nekvalitním difrakčním datům. Např. v práci [19] je popsáno predikování struktury s využitím neúplných difrakčních dat měřených na vzorku za vysokých tlaků v diamantové cele. V tomto případě tedy šlo o predikci s malým množstvím experimentálních dat. Prakticky tyto data nemusí být difrakční a může jít i o jiné experimentální výsledky. Pro difrakční komunitu může být energetický výpočet nápomocný např. při lokalizaci vodíkových atomů, stabilizaci zpřesňování atomových pozic, či

lokalizaci dvou podobně difrakčujících prvků. Energetický výpočet by také mohl urychlit konvergenci řešení struktur z práškových dat.

1. J. Maddox: Crystals from first principles, *Nature*, **335** (1988), 6187.
2. J. P. M. Lommerse. *et al*, *Acta Cryst.* **B56**, 697-714, [10.1107/S0108768100004584](https://doi.org/10.1107/S0108768100004584)
3. J. Kennedy; R. Eberhart,: Particle swarm optimization, *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, (1995), 5263228.
4. W. D. S. Motherwell. *et al*, *Acta Cryst.* **B58**, 647-661, [10.1107/S0108768102005669](https://doi.org/10.1107/S0108768102005669).
5. G. Day. *et al*, *Acta Cryst.* **B61**, 511-527, [10.1107/S0108768105016563](https://doi.org/10.1107/S0108768105016563).
6. G. Day, *et al*, *Acta Cryst.* **B65**, 107-125, [10.1107/S0108768109004066](https://doi.org/10.1107/S0108768109004066).
7. D. Bardwell, *et al*, *Acta Cryst.* **B67**, 535-551, [10.1107/S0108768111042868](https://doi.org/10.1107/S0108768111042868).
8. A.M. Reilly *et al*. *Acta Cryst.* **B72**, 439-459, 2016 [10.1107/S2052520616007447](https://doi.org/10.1107/S2052520616007447).
9. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/initiatives/cspblindtests/csp-blind-test-7/>
10. Carlos M. Fonseca, Peter J. Fleming, *Evolutionary Computation*, **3** (1995), pp.1-16.
11. https://cs.wikipedia.org/wiki/Optimalizace_hejnem_%C4%8D%C3%A1stic
12. M. Dorigo., C. Blum, *Theoretical Computer Science*, **344** (2005), pp. 243-278.
13. Alessandro Barducci, Massimiliano Bonomi, Michele Parrinello, *Comput. Mol. Sci.*, **1** (2011), pp. 826–843.
14. G. G. Rondina and J. L. F. Da Silva, *J. Chem. Inf. Model*, **53** 9 (2013), pp. 2282–2298.
15. S. Goedecker, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004), 9911; <https://doi.org/10.1063/1.1724816>
16. <http://xtopt.github.io/>
17. <http://www.calypso.cn/>
18. <https://uspex-team.org/en>
19. N. Tsujimoto, D.. Adachi, R. Akashi, S. Todo, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. Materials*, **2** (2018), 053801.



L4

SUBFAMILY D NON-MDO SIX-LAYER POLYTYPES OF CRONSTEDTITE

J. Hybler

*Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Na Slovance 2,
CZ-182 21 Praha 8, Czech Republic, hybler@fzu.cz*

Keywords: cronstedtite; 1:1 layer silicates; $6T_1$, $6T_3$, $6R_1$, $6R_2$; twinning.

The layered 1:1 silicate cronstedtite ($\text{Fe}^{2+}_{3-x}\text{Fe}^{3+}_x(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$, $(0.5 < x < 0.85)$) belongs to the serpentine-kaoline group. It forms relatively numerous polytypes generated by stacking 1:1 structure building layers – equivalents of OD packets with the trigonal protocell $a = 5.5$, $c = 7.1$ Å. Polytypes are subdivided into four OD subfamilies, or Bailey's groups A, B, C, D according to different stacking rules. Cronstedtite occurs rarely in low temperature hydrothermal deposits [1], in certain meteorites (CM chondrites) [2], and presumably on asteroids. Synthetic micrometer-size crystals were prepared by Pignatelli and her co-workers [1,3].

The data collected by four circle single-crystal X-ray diffractometer with area detector processed by an appropriate software provide precession-like reciprocal space sections (RS sections in the following). Similar RS sections are obtained by electron diffraction tomography (EDT), for small crystals [1]. Distributions of so called subfamily reflections along the reciprocal lattice rows $[2l]^*$ / $[11l]^*$ / $[2l]^*$ in $(l_{\text{hex}})^*$ / $(hhl_{\text{hex}})^*$ / $(2hl_{\text{hex}})^*$ RS planes is used for subfamily determination. Similarly, distributions of characteristic reflections along $[10l]^*$ / $[01l]^*$ / $[1l]^*$ rows in $(h0l_{\text{hex}})^*$ / $(0kl_{\text{hex}})^*$ / $(hl_{\text{hex}})^*$ planes allow determination of particular polytypes. For this purpose, graphical identification diagrams simulating distribution of reflections along named rows are used [1]. Modern diffractometers allow checking of many specimens and generation of RS section in a reasonable time.

Lot of specimens of cronstedtite from various terrestrial localities and synthetic run products were studied by the author [1, 4, 5, 6]. RS sections were recorded, and selected ones were published.

This contribution is focused on the polytypes of the OD subfamily D. Its stacking rule is characterized by alternating 180° rotations of consecutive layers, combined by $\pm b/3$ (of the orthohexagonal cell) or zero shifts. The sample studied originate from the locality Ouedi Beht, El Hammam, Morocco, about 80 km SEE from Rabat (GPS $33^\circ 33' 15.19''\text{N}$, $5^\circ 49' 53.68''\text{W}$). The most common polytypes in the occurrence however, are quite common two-layer $2H_1$ and $2H_2$, occurring either isolated or in mixed crystals. Much more rarely, six-layer polytypes were found. They usually occur in complex mixed crystals containing more polytypes, up to six! Diffraction patterns of such crystals are thus confusing. Fortunately, in many cases polytypes were isolated mechanically by cleaving crystals into smaller fragments, later studied separately. In some cases, the cleaving procedure was repeated until the fragment containing one polytype was isolated.

Hall *et al.* [7] theoretically derived 24 possible sequences of layer stacking for six-layer polytypes of the subfamily D serpentine minerals, valid also for cronstedtite. Their diffraction patterns were modelled by the author, identification diagrams were constructed, and compared with real RS sections obtained from the experiments. This simulation revealed, that five pairs of sequences (No. 4+6, 7+18, 8+10, 9+13, 11+12) provided identical theoretical diffraction patterns. Polytypes really found in the Ouedi Beht occurrence correspond to following sequences: 1 (Hall's $6T_1$), 5 (proposed $6T_3$), 8+10 ($6T_5$), 11+12 ($6T_4$) (trigonal polytypes), 22 (Hall's $6R_1$), 23 (Hall's $6R_2$) (rhombohedral polytypes). The sequence 24 was declared by Hall *et al.* [7] as rhombohedral ($6R_3$). Modelling of the structure, however, excluded the rhombohedral cell, thus the real symmetry is also trigonal and proposed symbol is $6T_6$. This polytype was also discovered in the occurrence.

The hexagonal polytype $6H_2$ corresponding to the sequence 14 was found, too. However, the identical diffraction pattern can be produced by the obverse-reverse twin of the rhombohedral polytype $6R_2$ (sequence 23).

With exception of $6R_1$, all six-layer polytypes mentioned above are so-called non-MDO (Maximum Degree of Order), or non-standard ones. In these polytypes, all triples, quadruples, ... n -tuples of consecutive layers are not equivalent.

The study presents a nice example, how different diffraction patterns can be produced by cleaved fragments of one complex crystal.

1. J. Hybler, M. Klementová, M. Jarošová, I. Pignatelli, R. Mosser-Ruck, S. Ďurovič, *Clay. Clay Miner.*, 66, (2018), 379–402. DOI: 10.1346/CCMN.2018.064106.
2. I. Pignatelli, E. Mugnaioli, Y. Marrocchi, *Eur. J. Mineral.*, (2018), DOI: 10.1127/ejm/2018/0030-2713.
3. I. Pignatelli, E. Mugnaioli, J. Hybler, R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, N. Michau, *Clay. Clay Miner.*, 61, (2013), 277.
4. J. Hybler, J. Sejkora, V. Venclík, *Eur. J. Mineral.*, (2016), DOI: 10.1127/ejm/2016/0028-2532.
5. J. Hybler, *Eur. J. Mineral.*, (2016), DOI: 10.1127/ejm/2016/0028-2541.
6. J. Hybler, J. Sejkora, Z. Dolníček, M. Števkó, accepted in *Clay. Clay Miner.*, DOI: 10.1007/s42860-020-00102-9 CLAY-D-20-00085R1.
7. S. H. Hall, S. Guggenheim, P. Moore, S.W. Bailey, *Can. Mineral.* 14, (1976), 314-321.

The study was supported by the project No. LO1603 under the Ministry of Education, Youth and Sports National sustainability programme I of Czech Republic. Author also thanks Martin Števkó for providing samples from Morocco.