

## Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии – ответ природы пятому правилу Л. Полинга

Н. Н. Еремин<sup>1,2</sup>, Т. А. Еремина<sup>1</sup>, О. А. Гурбанова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1А, e-mail: neremin@mail.ru

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35

Поступила в редакцию 13.12.2024 г., принята к печати 04.04.2025 г.

**Объект исследования.** Структуры ряда минералов с заполненными октаэдрическими, тетраэдрическими и тригональными пустотами в анионных упаковках. **Цель.** Анализ корреляции правила парсимонии Л. Полинга с минералогическим разнообразием. **Общие положения.** На примере взаимосвязи кристаллических структур оливина, норбергита, хондродита, гумита, клиногумита, CdI<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, рутила, брукита, анатаза, шпинели, диаспора, гетита, гроутита, стениерита, рамселлита, VO<sub>2</sub>, голландита, тодорокита, романешита, корунда, карелианита, эсколаита, гематита, тетрадимита, ильменита, кальцита, магнезита, сидерита, родохрозита, доломита, кутнагорита, анкерита, топаза, вюрцита, сфалерита, халькопирита, станнына, германита, энаргита, сульванита, пентландита, глэта (литаргита), LiOH, куприта, куперита, халькозина, BCl<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>As, ковеллина и домейкита продемонстрировано многообразие возможных топологических конструкций кристаллических структур с наличием в плотноупакованном мотиве анионов разнообразных пустот, которые могут заниматься катионами меньшего размера. Проанализированы октаэдрические мотивы различной стехиометрии отношения ионов, образующих упаковку, к заполненным пустотам, тетраэдрические мотивы с заполнением слоев одной четности и разных четностей, аниоцентрированные тетраэдрические мотивы, тригональные мотивы. **Выводы.** Дано объяснение кажущегося противоречия наблюдаемого топологического разнообразия мотивов и правила парсимонии Л. Полинга.

**Ключевые слова:** плотнейшие упаковки, кристаллические структуры, октаэдрические пустоты, тетраэдрические пустоты, тригональные пустоты, смешанные мотивы, правило парсимонии

### Источник финансирования

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МГУ № АААА-А16-116033010121-7. Часть работы выполнено в рамках темы № 124022400142–2 государственного задания ИГЕМ РАН

## Octahedral and tetrahedral patterns in structural mineralogy – nature’s answer to L. Pauling’s fifth rule

Nikolay N. Eremin<sup>1,2</sup>, Tatiana A. Eremina<sup>1</sup>, Olga A. Gurbanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, 1A Lenin Hills, Moscow 119991, Russia, e-mail: neremin@mail.ru

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, 35 Staromonety lane, Moscow 119017, Russia

Received 13.12.2024, accepted 04.04.2025

**Research subject.** Structures of minerals with filled octahedral, tetrahedral, and trigonal voids in anionic packages. **Aim.** Analysis of the correlation of L. Pauling’s rule of parsimony with variety of minerals. **Key points.** Using the example of the interrelation between following crystal structures: olivine, norbergite, chondrodite, humite, clinohumite, CdI<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, rutile, brookite, anatase, spinel, diaspore, goethite, groutite, stenierrite, ramsdellite, VO<sub>2</sub>, hollandite, todorokite, romanechite, corundum, karelianite, eskolaite, hematite, tetradymite, ilmenite, calcite, magnesite, siderite, rhodochrosite, dolomite, kutnohorite, ankerite, topaz, wurtzite, sphalerite, chalcopyrite, stannite, germanite, enargite, sulvanite, pentlandite,

**Для цитирования:** Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Гурбанова О.А. (2025) Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии – ответ природы пятому правилу Л. Полинга. *Литосфера*, **25**(2), 196–211. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-196-211>. EDN: YHDVSM

**For citation:** Eremin N.N., Eremina T.A., Gurbanova O.A. (2025) Octahedral and tetrahedral patterns in structural mineralogy – nature’s answer to L. Pauling’s fifth rule. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 196–211. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-196-211>. EDN: YHDVSM

litharge, LiOH, cuprite, cooperite, chalcocite,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{As}$ , covellite and domeykite, a variety of possible topological structures of crystal structures with the presence of various voids in a tightly packed motif of anions, which can be occupied by smaller cations, is demonstrated. Octahedral motifs of various stoichiometry of the ratio of ions forming the package to filled voids, tetrahedral motifs with layers of the same parity and different parity, anion-centered tetrahedral motifs, and trigonal motifs are analyzed. *Conclusions.* The explanation for the apparent contradiction between the observed topological diversity of polyhedral motifs and L. Pauling's fifth rule is given.

**Keywords:** close packing of atoms, crystal structures, octahedral voids, tetrahedral voids, trigonal voids, mixed patterns, motifs, Pauling's fifth rule

#### Funding information

The study was funded by the state budget research project No. AAAA-A16-116033010121-7 "New minerals and synthetic analogues: crystallogenes and features of crystal chemistry". Part of the work was carried out within the framework of topic No. 124022400142-2 of the state assignment of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

## ВВЕДЕНИЕ

*"Упаковки – это своеобразные "анионные" моря, в которых разыгрываются минералогические события, т. е. вся минералогическая игра сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки".*  
(Белов, 1947).

Анализ природы химического связывания в кристалле наглядно демонстрирует, что атомы в нем стремятся быть упакованными наиболее плотно, так как это приводит к наиболее коротким межатомным и межмолекулярным контактам и, следовательно, обеспечивает максимальную (по модулю) энергию сцепления. Такое стремление в явном виде реализуется в ионных, молекулярных и металлических кристаллах. В этой связи теория плотнейших упаковок (ПУ), зародившаяся еще во времена И. Кеплера, является одним из важнейших факторов распространенности структурного типа неорганического кристалла. Существуют две гомогенные плотнейшие упаковки, в которых позиции всех сфер симметрически эквивалентны: кубическая (КПУ) и гексагональная (ГПУ). Доля занятого соприкасающимися несжимаемыми сферическими атомами пространства во всех ПУ абсолютно одинакова ( $\approx 0.7405$ ), равно как и число ближайших соседей центрального шара (12).

Возникает логичный вопрос, в чем заключается кристаллохимическая разница между этими упаковками, заставляющая то или иное простое вещество (металл или инертный газ) делать свой собственный выбор? Оказывается, разница существует: слои ГПУ и КПУ значительно различаются между собой по симметрии. Если каждый шар КПУ, находясь между двумя неодинаково ориентированными слоями, обладает центром инверсии, то через слой ГПУ, находящийся между двумя одинаково расположенными слоями, проходит плоскость симметрии. Соответственно, координационные многогранники в первом случае представле-

ны архимедовым кубооктаэдром, а во втором – его гексагональным аналогом. Подобные симметрические различия проявляются и на больших расстояниях: плотность распределения занятого пространства и пустот в более далеких сферах вокруг шара ПУ несколько различна, т. е. различна так называемая локальная плотность упаковки. Так, в пределах сферы радиуса  $R = 2d$  ( $d$  – диаметр шара) в КПУ находятся 54 соседа, а в ГПУ 56. Кроме того, в первой из них эти соседи сгруппированы в четыре координационные сферы и образуют координационную последовательность  $12 + 6 + 24 + 12$ , тогда как во второй – в шесть координационных сфер с координационной последовательностью  $12 + 6 + 2 + 18 + 12 + 6$ . Подобное различие в числе соседей сохраняется и на больших расстояниях. В радиусе  $R = 3d$  вокруг центрального атома в КПУ находится 176 соседей, сгруппированных в 9 координационных сфер, а в ГПУ – только 158 соседей, но в 14 координационных сферах (Еремин, Еремина, 2018).

Полезным следствием теории ПУ является так называемое "правило 12 соседей" – эмпирическое обобщение, согласно которому ведущие атомы (ионы) структуры неорганического кристалла (Белов, 1947) стремятся окружить себя двенадцатью ближайшими одноименными соседями. Это правило также можно рассматривать и как стремление частиц в кристалле к предельно равномерному распределению в пространстве, при котором каждая из них имеет максимально допустимое число равноудаленных одинаковых соседей (Борисов, Подберезская, 1984).

Вместе с тем, если бы теорию ПУ можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения. Расширение сферы применения теории ПУ как наглядного геометрического способа описания структур, возможно в нескольких направлениях. Во-первых, ПУ может быть сложена ато-

мами разных сортов, близкими по размерным характеристикам. При этом атомы могут отличаться и по химическим свойствам, и даже по знаку заряда (например, в структуре перовскита  $\text{CaTiO}_3$ ). Во-вторых, ряд структур может быть описан в рамках теории ПУ в анионцентрированном аспекте (Кривовичев, Филатов, 2001), когда по закону ПУ в структуре располагаются катионы. В-третьих, помимо ионных или металлических структур, в которых сферичность составляющих их плотноупакованный мотив атомов весьма оправдана, в рамках этой теории прекрасно описываются структуры и с ковалентными связями, форма атомов в которых очень далека от сферической. В-четвертых, многообразие возможных топологических конструкций кристаллических структур обеспечивается наличием в плотноупакованном мотиве анионов разнообразных пустот, которые могут занимать катионами меньшего размера. Наиболее распространенные ближайшие окружения для катионов в существенно ионных неорганических кристаллах, в том числе в минералах – октаэдрические и тетраэдрические. Поэтому в таких кристаллах катионы чаще всего попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты ПУ анионов, либо в те, и в другие одновременно (Уэллс, 1987). Помимо этих пустот, определенную роль (особенно для боратов и карбонатов) играют тригональные пустоты, геометрическое место которых фиксируется в центре каждой грани любого тетраэдра либо октаэдра.

Отметим, что на разнообразие разрешенных кристаллических структур оказывает направленное воздействие общий кристаллохимический принцип известный под названием пятого правила Полинга (правила парсимонии) (Pauling, 1929; Hawthorne, 2006), существенно ограничивающий число возможных для заданной формулы уникальных структурных фрагментов. Тем не менее, анализ различных мотивов заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот кислородных упаковок, реализуемых в мире минералов, показывает значительное топологическое разнообразие. Проведенное Лима-де-Фариа изучение представительной выборки из 3248 кристаллических структур минералов (Lima-de-Faria, 2012) показало, что для 457 структур (около 14%) ПУ присутствует практически в неискаженном виде. При этом в 135 случаях фиксировалась совместная ПУ из атомов разных сортов.

Конечно, размеры катионов далеко не всегда точно отвечают размерам пустот в идеальной ПУ анионов. Обычно размер катиона больше геометрического предела, определенного первым правилом Полинга (Pauling, 1929):  $R_{\text{триг.}} = 0.155 R^-$ ,  $R_{\text{тетр.}} = 0.225 R^-$ ,  $R_{\text{окт.}} = 0.414 R^-$ , где  $R^-$  – радиус аниона, слагающего ПУ; следовательно, анионная упаковка несколько раздвигается, т. е. перестает быть плотнейшей в строгом математическом понима-

нии этого термина. Однако такие незначительные нарушения мотива сглаживаются так называемым принципом минимальной диссиметризации (Урусов, 2013). Действие этого принципа проявляется в том, что для конкретных искаженных кристаллических структур сохраняется возможность быть эффективно описанными с позиций ПУ; во всяком случае, до тех пор, пока геометрические искажения не превысят некоторую критическую величину.

В Земной коре самым распространенным анионом является ион  $\text{O}^{2-}$  с ионным радиусом около 1.36 Å. Размеры также весьма распространенных ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-$  очень близки к этой величине, что приводит к многочисленным примерам совместных ПУ этих атомов как, например, в топазе  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$  четырехслойная упаковка сложена всеми этими анионами. Также отметим, что в октаэдрические, тетраэдрические и тригональные пустоты упаковок анионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  могут входить, согласно первому правилу Полинга, подавляющее число элементов таблицы Менделеева (с диапазоном ионных радиусов от 0.2 до 1.0 Å). Для упаковок из более крупного аниона  $\text{S}^{2-}$  на первую роль выходят тетраэдрические мотивы, причем не только из-за увеличения размера аниона, а из-за большей ковалентности химической связи и, следовательно, тенденции к образованию  $sp^3$ -гибридных орбиталей, имеющих тетраэдрическую геометрическую форму. Следовательно, большинство соединений халькофильных элементов также великолепно описываются с позиций ПУ (Еремин и др., 2024).

## ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Мотивы с заполнением октаэдрических пустот чрезвычайно популярны в структурной минералогии. Поскольку на каждый шар любой плотнейшей упаковки приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты, то структурная формула кристалла с заполнением октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) пустот в общем виде может быть записана как  $\text{O}_{n-x}\text{T}_{2n-y}\text{X}_n$ . Здесь X – ион, образующий плотнейшую упаковку, а x и y обычно (но не обязательно) – простые целые числа, ограниченные неравенствами:  $0 \leq x \leq n$ ,  $0 \leq y \leq 2n$ . Отношение  $q = (n-x)/n$  дает долю занятых октаэдрических, а отношение  $t = (2n-y)/2n$  – долю занятых тетраэдрических пустот (Еремин, Еремина, 2018).

### Стехиометрия $q = 1$ , $t = 0$ (OX)

Полное заполнение октаэдрических пустот приводит в случае кубической плотнейшей упаковки к структурному типу (CT) NaCl, а в гексагональном варианте – к CT NiAs. Оба CT чрезвычайно популярны: по данным на 2023 г. по числу минеральных

видов СТ NiAs имел шестой ранг, а СТ NaCl – третий (Еремин и др., 2024). К этому структурному типу относится большое количество бинарных соединений: галогенидов – LiCl, KCl, AgCl, RbCl, оксидов двухвалентных металлов: MgO (периклаз), FeO (вюстит), CaO (известь) SrO, BaO, а также некоторые сульфиды, селениды, теллуриды, карбиды, нитриды, гидриды и другие соединения.

В СТ NiAs заполненные октаэдры соединяются гранями (рис. 1), что с одной стороны увеличивает электростатическое отталкивание между соседними катионами в случае высоко-ионных структур, а с другой стороны, обеспечивает возможность эффективного поликатионного взаимодействия. Это обеспечивает его особую популярность среди халькофильных соединений переходных металлов.

### Стехиометрия $q = 0.5, t = 0$ ( $OX_2$ )

Структуры с формулой  $OX_2$  могут быть получены из плотнейшей анионной упаковки путем заполнения половины октаэдрических пустот. Причем это заполнение может происходить различными способами. Например, пустоты могут быть заполнены сплошными слоями: слой заполненный, слой пустой (модификации  $CdI_2$ , брусит,  $Mg(OH)_2$ , см. рис. 1) либо состоять из одинаковых наполовину заполненных октаэдрических слоев. Такие слои в простейшем случае могут состоять из параллельных рядов: ряд – заполненный, ряд – пустой. Причем, ряды могут быть как прямыми (рутил  $TiO_2$  – марказит  $FeS_2$ , рис. 2а), так и зигзагообразными (брукит, анатаз,  $\alpha-PbO_2$ , колумбит  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_4$ , рис. 2б). Также могут быть реализованы прямые (гетит  $FeOOH$ , диаспор,  $AlOOH$  и др., рис. 2в) или зубчатые ленты (оливин  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ , норбергит

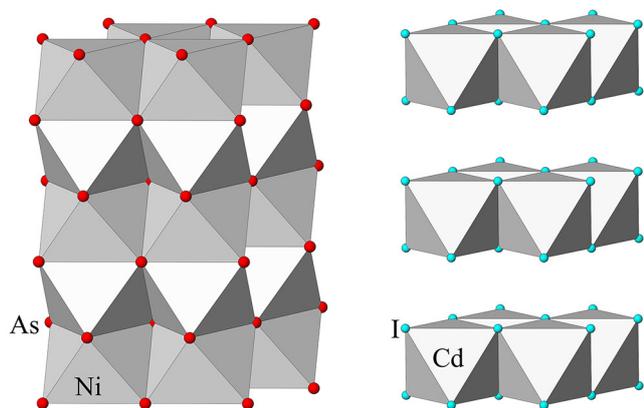


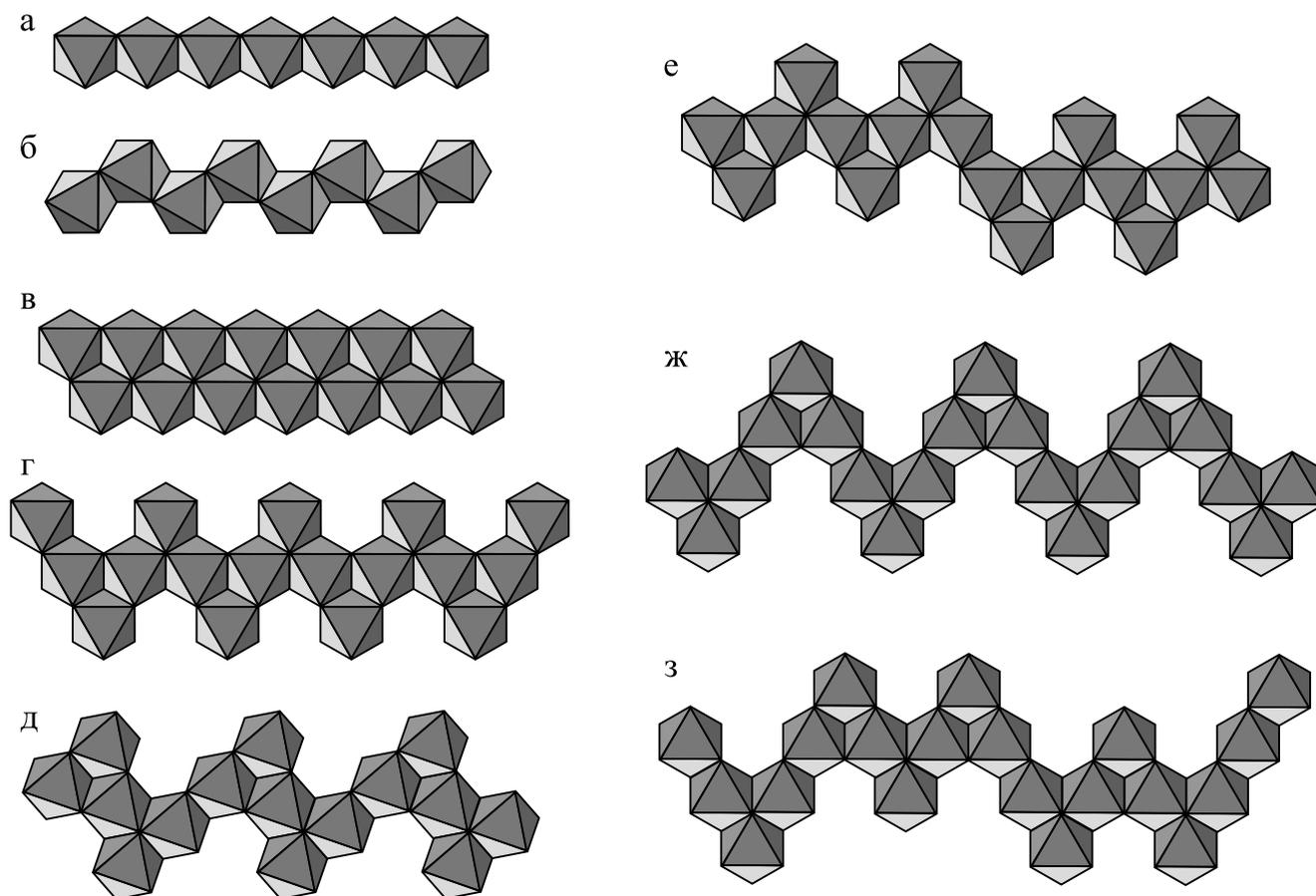
Рис. 1. Взаимосвязь структурных типов NiAs (никелин) и  $CdI_2$  ( $Mg(OH)_2$ , брусит).

Fig. 1. The relationship of the structural types NiAs (nickel) and  $CdI_2$  ( $Mg(OH)_2$ , brucite).

$Mg_3SiO_4(F, OH)_2$ , хондродит  $Mg_5[SiO_4]_2(F, OH)_2$  и др., рис. 2г–з). В этом структурно-гомологическом ряду силикатов, построенных из переменных количеств бруситовых и форстеритовых модулей, при равенстве числа соединений между октаэдрами в периоде повторяемости зигзага ленты в одном направлении ( $\uparrow$ ) и в противоположном ( $\downarrow$ ) структура будет обладать ромбической симметрией (норбергит, гумит). При неравенстве числа противоположных соединений симметрия закономерно понижается до моноклинной (клиногумит, хондродит). Аналогичная закономерность проявляется и у Mn аналогов этих минералов, образующих лейкофеницитовую серию, построенную из блоков гроути-та  $MnOOH$  и тефрита  $Mn_2SiO_4$  (Урусов, Еремин, 2010). Все эти топологические возможности приводят к большому многообразию структурных типов со стехиометрией  $OX_2$  (табл. 1).

Несколько иной способ заполнения половины октаэдрических пустот в ПУ реализован в исключительно распространенном СТ шпинели  $MgAl_2O_4$ . По данным на 2023 г. по числу минеральных видов он являлся абсолютным чемпионом, как по числу минералов, так и по числу зарегистрированных структурных расшифровок (Еремин и др., 2024). В основе этого СТ лежит трехслойная плотнейшая упаковка анионов, в которой заполнены  $1/2$  октаэдрических и  $1/8$  тетраэдрических пустот. Рассматривая полиэдрическую модель этого СТ можно обнаружить октаэдрические слои (перпендикулярные осям 3-го порядка), которые заполнены атомами Al по так называемому “шпинелевому” закону (рис. 3а). В этом слое заполнено  $3/4$  октаэдров. “Шпинелевые” слои переслаиваются с “антишпинелевыми” слоями, в которых заполнено  $1/4$  октаэдров (рис. 3б). Одиночные Al-октаэдры располагаются на треугольных “посадочных площадках”, образованных ребрами трех Al-октаэдров предыдущего “шпинелевого” слоя. Основаниями изолированных Mg-тетраэдров, расположенных в “антишпинелевых” слоях, служат треугольные грани пустых октаэдров из “шпинелевого” слоя. Вершины тетраэдров, противоположные их основаниям, являются общими для трех Al-октаэдров выше- и нижележащих “шпинелевых” слоев (см. рис. 3б).

Важной особенностью этого СТ является возможность образования так называемых “обращенных” шпинелей, в которых тетраэдрические позиции заняты не двухвалентным, а трехвалентным катионом. В этом случае кристаллохимическая формула будет выглядеть следующим образом:  $V^{IV}(AB)V^{IV}O_4$ . Такой предельный случай соответствует степени обращения  $\delta_{\square} = 100\%$ . Этот параметр указывает на долю катионов “В” в тетраэдрических позициях. При  $0 < \delta < 1$  шпинель будет называться смешанной или частично-обращенной. Некоторые соединения этого СТ приведены в табл. 2.



**Рис. 2.** Октаэдрические ряды и ленты, обеспечивающие стехиометрию  $q = 0.5$  ( $OX_2$ ):

- а – прямой ряд, реализуемый в СТ рутила  $TiO_2$  – марказита  $FeS_2$ ;  
 б – зигзагообразный ряд ( $\uparrow 1 \downarrow 1$ ), реализуемый в СТ брукита, анатаза,  $\alpha$ - $PbO_2$  и колумбита  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_4$ ;  
 в – лента из 2-х рядов, реализуемая в СТ диаспора  $AlOOH$  – гетита  $FeOOH$ ;  
 г – зигзагообразная лента ( $\uparrow 2 \downarrow 2$ ), реализуемая в СТ оливина  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ;  
 д – зигзагообразная лента ( $\uparrow 3 \downarrow 2$ ), реализуемая в хондродите  $Mg(OH)_2 \times 2Mg_2SiO_4$ ;  
 е – зигзагообразная лента ( $\uparrow 2 \downarrow 2 \uparrow 2 \downarrow 3$ ), реализуемая в клиногумите  $Mg(OH)_2 \times 4Mg_2SiO_4$ ;  
 ж – зигзагообразная лента ( $\uparrow 3 \downarrow 3$ ), реализуемая в норбергите  $Mg(OH)_2 \times Mg_2SiO_4$ ;  
 з – зигзагообразная лента ( $\uparrow 3 \downarrow 2 \uparrow 2 \downarrow 3 \uparrow 2 \downarrow 2$ ), реализуемая в гумите  $Mg(OH)_2 \times 3Mg_2SiO_4$ .

**Fig. 2.** Octahedral rows and ribbons with stoichiometry  $q = 0.5$  ( $OX_2$ ):

- а – a straight row in the rutile  $TiO_2$  ST – marcasite  $FeS_2$ ;  
 б – a zigzag series ( $\uparrow 1 \downarrow 1$ ) in brookite, anatase,  $\alpha$ - $PbO_2$  and columbite  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_4$  STs;  
 в – a tape of 2 rows in the diasporite  $AlOOH$  – goethite  $FeOOH$ ;  
 г – zigzag ribbon ( $\uparrow 2 \downarrow 2$ ) in olivine  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  ST;  
 д – zigzag ribbon ( $\uparrow 3 \downarrow 2$ ) in the chondrodite  $Mg(OH)_2 \times 2Mg_2SiO_4$ ;  
 е – zigzag ribbon ( $\uparrow 2 \downarrow 2 \uparrow 2 \downarrow 3$ ) in the clinohumite  $Mg(OH)_2 \times 4Mg_2SiO_4$ ;  
 ж – zigzag ribbon ( $\uparrow 3 \downarrow 3$ ) in the norbergite  $Mg(OH)_2 \times Mg_2SiO_4$ ;  
 з – zigzag ribbon ( $\uparrow 3 \downarrow 2 \uparrow 2 \downarrow 3 \uparrow 2 \downarrow 2$ ), in the humite  $Mg(OH)_2 \times 3Mg_2SiO_4$ .

Отдельно следует рассмотреть так называемые “туннельные” структуры. В них проявляются бесконечные вдоль одного из кристаллографического направления пустые каналы различной размерности. Пустые каналы чередуются с бесконечными в этом же направлении заполненными октаэдрическими рядами и лентами. Простейшие каналы размерностью  $1 \times 1$  и  $1 \times 2$  соответствуют уже рассмотренным СТ рутила (рис. 4а) и СТ диаспора

(рис. 4б). Сходный с простейшим  $1 \times 1$  каналом рутила, но квадратной формы канал реализуется в СТ ромбического  $VO_2$ , чья элементарная ячейка содержит 32 формульные единицы (Pierce, Goodenough, 1970). Чаще всего эти каналы не заполняются дополнительными ионами в силу своего небольшого размера.

В каналах большей размерности могут локализоваться крупные катионы, заменяя позиции ато-

Таблица 1. Мотивы заполнения октаэдрических (q), тетрагональных (t) и тригональных (tr) пустот в кристаллических структурах

Table 1. Motives for filling octahedral (q), tetragonal (t) and trigonal (tr) voids in crystal structures

СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива	СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива
NaCl, NiAs	1	–	Заполнение всех октаэдрических пустот	Вюрцит ZnS	–	1/2	Слой тетраэдров одной четности реализуют двухслойный мотив
CdI <sub>2</sub> , брусит, Mg(OH) <sub>2</sub>	1/2	–	Заполнение половины октаэдрических пустот полойно	Энартит Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	–	1/2	Сверхструктура к вюрциту по энгартивому закону
Рутил TiO <sub>2</sub> , марказит FeS <sub>2</sub>	1/2	–	Чередование заполненного и пустого прямого ряда, толщиной в 1 октаэдр	Сфалерит ZnS	–	1/2	Слой тетраэдров одной четности реализуют трехслойный мотив
Бруксит TiO <sub>2</sub> , анатаз TiO <sub>2</sub> , α-PbO <sub>2</sub> , колумбит (Fe, Mn)(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1/2	–	Чередование заполненного и пустого зигзагообразного (↑↓↑) ряда, толщиной в 1 октаэдр	Халькопирит CuFeS <sub>2</sub>	–	1/2	Сверхструктура к сфалериту с формированием “брукито-подобного” зигзагообразного мотива
Диаспор AlOОН, гетит FeOОН, гроунит MnOОН, стенирит СоOОН, рамелделит MnO <sub>2</sub>	1/2	–	Чередование заполненной и пустой прямой ленты, толщиной в 2 октаэдра	Германиит Cu <sub>3</sub> (Fe, Ge) <sub>4</sub>	–	1/2	Сверхструктура к сфалериту с формированием шпинелевого и антишпинелевого тетраэдрических мотивов
Оливин (форстерит) Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1/2	1/8	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑↓↑↓)	Станнин Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>	–	1/2	Сверхструктура к сфалериту с формированием отдельных энгартивых мотивов
Норбергит Mg(OH) <sub>2</sub> × Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1/2	1/12	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑↓↑↓)	Кубанит CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–	1/2	Чередование лент тетраэдров разной четности
Хондродит Mg(OH) <sub>2</sub> × 2Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1/2	1/10	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑↓↑↓)	Борнит Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	–	3/4	Полностью и наполовину заполненные слои разной ориентации
Гумит Mg(OH) <sub>2</sub> × 3Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1/2	3/28	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑↓↑↓)	Сульванит Cu <sub>3</sub> VS <sub>4</sub>	–	1/2	Чередование “шпинелевых” и “антишпинелевых” тетраэдрических слоев
Клиногумит Mg(OH) <sub>2</sub> × 4Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1/2	1/9	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑↓↑↓)	Ковеллин CuS	–	1/4 (1/16)	В ПУ блоке: два тетраэдрических слоя разной четности связаны слогем треугольников
Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1/2	1/8	Чередование шпинелевого слоя (75% заполненных октаэдров) и антишпинелевого (25% заполненных октаэдров)	Пентландит (Fe, Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1/8	1/2	Два “антишпинелевых” и два “шпинелевых” слоев тетраэдров разной четности
Марокит CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1/2	–	Туннельная структура с “каналом”, образованным шестью октаэдрами MnO <sub>6</sub>	ЛиОН	–	1/2	Послойное заполнение 1/2 тетраэдрических пустот в КПУ
Голландит Ba(Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>2+</sup> )O <sub>16</sub>	8/17	–	Туннельная структура с 2 × 2 “каналом”, образованным восемью октаэдрами MnO <sub>6</sub>	Глет (литаргит) PbO	–	1/2	В АЦ аспекте – послойное заполнение 1/2 тетраэдрических пустот в КПУ
Романешит Ba(Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> )O <sub>10</sub> × H <sub>2</sub> O	5/12	–	Туннельная структура с 3 × 2 “каналом”, образованным десятью октаэдрами MnO <sub>6</sub>	Куприт Cu <sub>2</sub> O	–	–	В АЦ аспекте – переслаивание “антишпинелевых” слоев тетраэдров ОС <sub>4</sub>

Таблица 1. Окончание  
Table 1. Ending

СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива	СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива
Тодорокит (Mn <sup>2+</sup> , Ca, Mg) Mn <sup>4+</sup> <sub>3</sub> O <sub>7</sub> × H <sub>2</sub> O	1/3	–	Туннельная структура с 3 × 3 “каналом”, образованным двенадцатью октаэдрами MnO <sub>6</sub>	Кулерит PtS	–	–	В АЦ аспекте – реберно-связанные колонки тетраэдров, соединяющиеся вершинами
Корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/3	–	Слой из октаэдров с заполнением 2/3 полиэдров по “корундовому” закону	β-халькозин Cu <sub>2</sub> S	–	(1/4)	Заполнение всех тригональных горизонтальных пустот
Тетрадимит Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	2/3	–	Слой из октаэдров с заполнением 2/3 полиэдров последно	BCl <sub>3</sub>	–	(1/24)	Заполнение 1/6 тригональных горизонтальных пустот
Кальцит CaCO <sub>3</sub>	1/3	–	“Антикорундовые слои” из изолированных октаэдров, соединенные карбонатными треугольными группировками	Домейкит Cu <sub>3</sub> As	1	1 (или 1/4)	Заполнение всех тетраэдрических (либо 1/4 наклонных тригональных) и октаэдрических пустот
Топаз Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	1/3	1/12	Чередование пустых октаэдрических рядов и “топазовых бордюров”	Арсенид натрия Na <sub>3</sub> As	–	1 (1/8)	Заполнение 1/2 тригональных горизонтальных пустот и всех тетраэдрических пустот

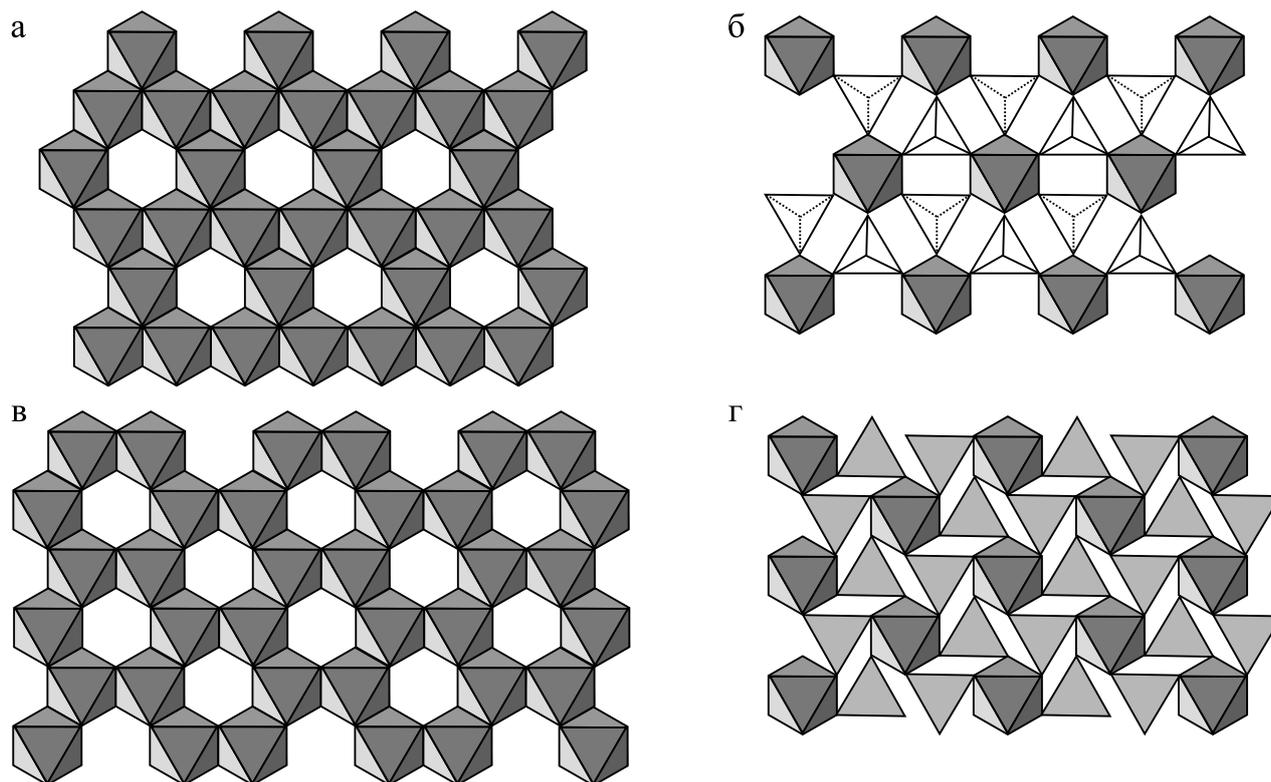
мов ПУ, и даже дополнительные структурные фрагменты, играющие роль прекурсоров. Весьма оригинальная схема сочленения шести октаэдров, допускающая образование “пустот”, достаточных для вхождения крупного катиона кальция реализуется в ромбическом минерале мароките CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ряде его изоструктурных аналогов – ферратах, галлатах и титанатах (рис. 4в). Как видно из рисунка, соотношение октаэдров и “пустот”, образованных шестью октаэдрами, равно 2:1. Таким образом, полностью заселенные “пустоты” обеспечивают формулу соединения АВ<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Заметим что эти СТ часто называют “постшпинелевыми фазами”, поскольку полиморфный переход в эти структуры из СТ шпинели неоднократно фиксировался при высокобарической обстановке мантии Земли (Iskrina et al., 2022). При таком переходе закономерно увеличивается КЧ крупного катиона в канале до 7.

“Канал” 2 × 2 реализуется в голландите Ba(Mn<sup>4+</sup><sub>7</sub>Mn<sup>2+</sup>)O<sub>16</sub> и других представителей его надгруппы. Наличие в этой структуре относительно крупного “канала”, в котором помещается крупный катион Ba<sup>2+</sup> (рис. 4г), приводит к тому, что данный СТ представляет определенный интерес как потенциальная матрица для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (Ma et al., 2021). На основе его каркаса создана широко известная минеральная матрица SYNROC (Abe et al., 2006), в полостях которой удерживаются крупные радиоактивные изотопы.

“Канал” 3 × 2 зафиксирован в романешите (псиломелане) Ba(Mn<sup>4+</sup><sub>3</sub>Mn<sup>3+</sup>)O<sub>10</sub> × H<sub>2</sub>O. В нем локализируются крупные катионы Ba<sup>2+</sup> и молекулы воды (рис. 4д). “Канал” 3 × 3 реализуется в тодороките (Mn<sup>2+</sup>, Ca, Mg)Mn<sup>4+</sup><sub>3</sub>O<sub>7</sub> × H<sub>2</sub>O (см. рис. 4). В отличие от предыдущих двух случаев внутри “канала” располагаются дополнительные полиэдры Mn<sup>2+</sup>, Ca, Mg. Еще больший по размеру 2 × 5 “канал” был зафиксирован в другой разновидности псиломелана Rb<sub>0.27</sub>MnO<sub>2</sub> (Tamada, Yamamoto, 1986). Еще раз подчеркнем, что в вышеперечисленных случаях выделение “каналов” является достаточно условным. Более корректно данные структуры должны быть описаны как совместные ПУ анионов и крупных катионов.

### Стехиометрия q = 2/3, t = 0 (O<sub>2</sub>X<sub>3</sub>)

Самый распространенный СТ в этой стехиометрии является СТ корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основу структуры составляет двухслойная ПУ из ионов кислорода. 2/3 октаэдрических пустот упаковки заполнены катионами Al<sup>3+</sup> таким образом, что в любом ряду октаэдрического слоя, перпендикулярного единственной оси 3-го порядка два заполненных октаэдра чередуются с одним пустым, формируя так называемый “корундовый” слой (см. рис. 3в). В вертикальном направлении (вдоль оси Z) также наб-



**Рис. 3.** Мотивы послойного заполнения октаэдрических пустот, обеспечивающие различные стехиометрические соотношения.

а – “шпинелевый” слой ( $q = 3/4$ ); б – “антишпинелевый слой” ( $q = 1/4$ ) с тетраэдрами  $MgO_4$ ; в – “корундовый” слой ( $q = 2/3$ ); г – “антикорундовый слой” ( $q = 1/3$ ) с карбонатными треугольными группировками.

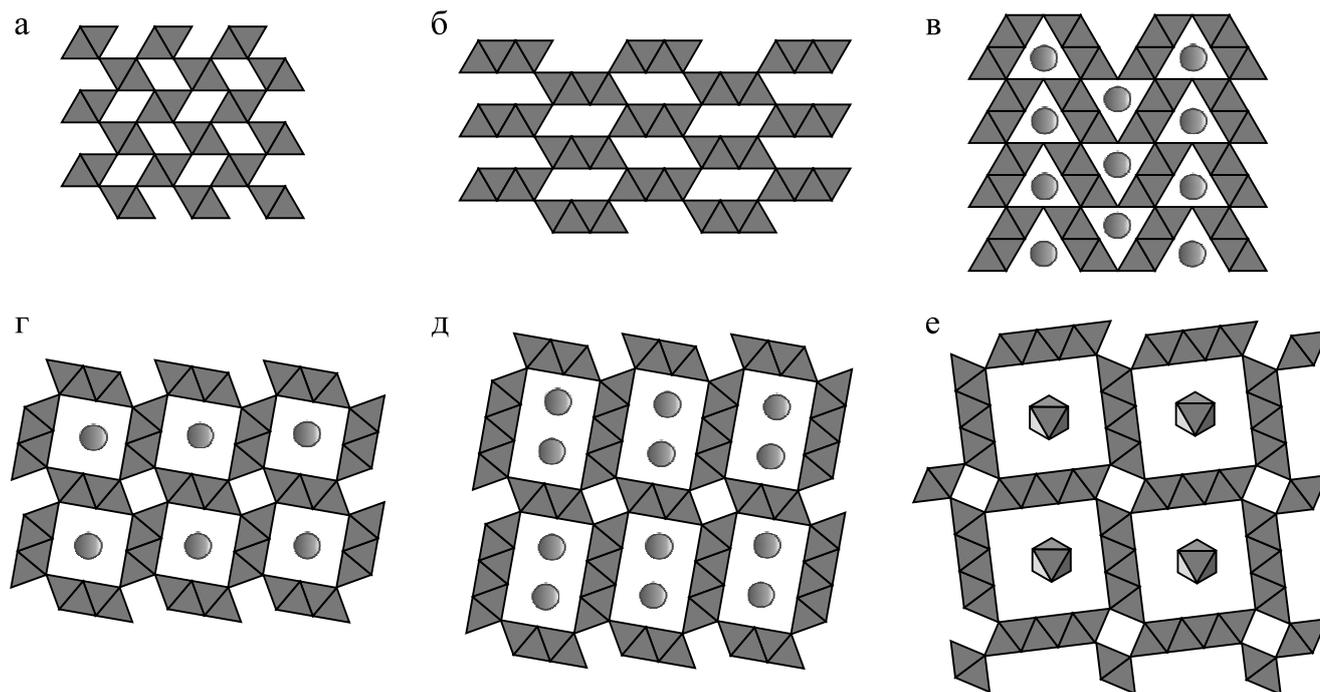
**Fig. 3.** Motives of layered filling of octahedral voids, providing various stoichiometric ratios.

а – “spinel” layer ( $q = 3/4$ ); б – “anti-spinel layer” ( $q = 1/4$ ) with  $MgO_4$  tetrahedra; в – “corundum” layer ( $q = 2/3$ ); г – “anticorruption layer” ( $q = 1/3$ ) with carbonate triangular groupings.

**Таблица 2.** Кристаллические структуры некоторых соединений структурного типа шпинели (Еремин и др., 2020)

**Table 2.** Crystal structures of some spinel structural type compounds (Eremin et al., 2020)

Соединение	Тетраэдр	Октаэдр	$a$ , Å	d
$CoAl_2O_4$	$Co^{II}-Al^{III}$	$Al^{III}-Co^{II}$	8.104	Частично-обращенная
$CuCr_2S_4$	$Cu^{II}$	$Cr^{III}$	9.820	Нормальная
$CuCr_2Se_4$	$Cu^{II}$	$Cr^{III}$	10.334	Нормальная
$CuCr_2Te_4$	$Cu^{II}$	$Cr^{III}$	11.260	Нормальная
$FeFe_2O_4$	$Fe^{III}$	$Fe^{III}-Fe^{II}$	8.3958	Обращенная
$GeCo_2O_4$	$Ge^{IV}$	$Co^{II}$	8.138	Нормальная
$MgAl_2O_4$	$Mg^{II}$	$Al^{III}$	8.075	Нормальная
$MgFe_2O_4$	$Mg^{II}-Fe^{III}$	$Fe^{III}-Mg^{II}$	8.378	Частично-обращенная
$MgIn_2O_4$	$In^{III}$	$In^{III}-Mg^{II}$	8.864	Обращенная
$MgIn_2S_4$	$Mg^{II}$	$In^{III}$	10.687	Нормальная
$SnZn_2O_4$	$Zn^{II}$	$Sn^{IV}-Zn^{II}$	8.610	Обращенная
$TiMg_2O_4$	$Mg^{II}$	$Ti^{IV}-Mg^{II}$	8.410	Обращенная
$TiZn_2O_4$	$Zn^{II}$	$Ti^{IV}-Zn^{II}$	8.456	Обращенная
$WNa_2O_4$	$W^{VI}$	$Na^I$	9.108	Нормальная



**Рис. 4.** “Каналы” различной размерности в кристаллических “туннельных” структурах.

а – СТ рутила (“канал”  $1 \times 1$ ); б – СТ диаспора (“канал”  $1 \times 2$ ); в – “канал”, образованный шестью октаэдрами в СТ марокита; г –  $2 \times 2$  “канал” в структуре голландита  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_7, \text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$ ; д –  $3 \times 2$  “канал” в структуре романешита  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_3, \text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{10} \times \text{H}_2\text{O}$ ;  $3 \times 3$  “канал” в структуре тодорокита  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ .

**Fig. 4.** “Channels” of various dimensions in crystalline “tunnel” structures.

а – ST rutile (“channel”  $1 \times 1$ ); б – ST diaspore (“channel”  $1 \times 2$ ); в – “channel” formed by six octahedra in ST marokite; г –  $2 \times 2$  “channel” in the structure of hollandite  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_7, \text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$ ; д –  $3 \times 2$  “channel” in the structure of romanechite  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_3, \text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{10} \times \text{H}_2\text{O}$ ;  $3 \times 3$  “channel” in the structure of todorokite  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ .

людается чередование двух заполненных и одного вакантного октаэдра. Отметим, что формирование таких колонок возможно только в двухслойной ПУ, в которой октаэдрические пустоты располагаются друг над другом и соединены общей гранью. Кристаллоструктурные данные некоторых представителей этой СТ приведены в табл. 3. Производным от СТ корунда является СТ ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ) где два слоя атомов Al заменяются на чередующиеся слои  $\text{Fe}^{2+}$  и Ti.

Альтернативная возможность обеспечения значения  $q = 2/3$  реализуется в СТ тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Основу структуры тетрадимита составляет совместная 9-слойная плотнейшая упаковка серы и теллура (с Te-Te-S последовательностью слоев), в которой ионы висмута также послойно занимают  $2/3$  октаэдрических пустот. При этом вакантным оказывается слой октаэдров, образованный только ионами Te.

#### Стехиометрия $q = 1/3$ , $t = 0$ ( $\text{OX}_3$ )

Среди СТ этой стехиометрии выделим кальцит  $\text{CaCO}_3$ . Основу его кристаллической структуры со-

ставляет двухслойная ПУ анионов кислорода,  $1/3$  октаэдрических пустот которой заполнена атомами Ca по “антикорундовому” или “карбонатному” мотиву, т. е. в любом ряду октаэдрического слоя две пустоты вакантны, а одна занята атомом Ca (см. рис. 3г). При этом каждый атом кислорода оказывается принадлежащим двум Ca-октаэдрам и одному  $\text{CO}_3$ -треугольнику. В возникших колонках из октаэдров, вытянутых вдоль главной оси упаковки, чередуются две незаселенные октаэдрические пустоты с одной заполненной. Общая горизонтальная грань каждой пары пустых октаэдров как раз и является изолированным  $\text{CO}_3$ -треугольником. Кристаллоструктурные данные некоторых соединений этого СТ приведены в табл. 4. Как видно этот СТ также весьма популярен в классах боратов и нитратов, допускающих тригональную координацию мелких катионов.

Альтернативой для  $q = 1/3$  является СТ топаза  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$ . Для этой структуры характерна 4-слойная ПУ, часто называемая топазовой, так как она впервые была обнаружена именно в этом минерале. Al занимает  $1/3$  октаэдрических пустот, а Si –  $1/12$  тетраэдрических. Характерная особен-

**Таблица 3.** Некоторые соединения структурного типа корунда  $Al_2O_3$  (Еремин и др., 2020)

**Table 3.** Some compounds of the structural type of corundum  $Al_2O_3$  (Eremin et al., 2020)

Соединение	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>z</i> (O)	<i>x</i> (X)
Корунд $Al_2O_3$	4.76	12.990	0.3150	0.3030
Эсколаит $Cr_2O_3$	4.9507	13.566	0.3477	0.3051
Гематит $Fe_2O_3$	5.04	13.750	0.3550	0.3020
Карелианит $V_2O_3$	4.952	14.002	0.3463	0.3150
$Rh_2O_3$	5.127	13.853	0.3480	0.2950
$Ga_2O_3$	4.9825	13.433	0.3554	0.3049
$In_2O_3$	5.487	14.510	0.3573	0.2980

**Таблица 4.** Некоторые соединения структурного типа кальцита  $CaCO_3$

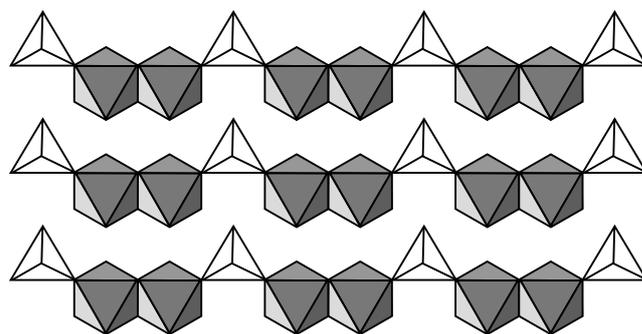
**Table 4.** Some compounds of the structural type of calcite  $CaCO_3$

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
$AlBO_3$	4.464	13.745
Кальцит, $CaCO_3$	4.989	17.062
Доломит, $CaMgCO_3$	4.801	16.107
Кутнагорит, $CaMnCO_3$	4.873	16.349
Анкерит, $Ca(Mg,Fe)CO_3$	4.817	16.079
$CdCO_3$	4.923	16.287
$CoCO_3$	4.662	14.963
Сидерит, $FeCO_3$	4.692	15.380
$InBO_3$	4.822	15.438
$LiNO_3$	4.692	15.215
$LuBO_3$	4.915	16.212
Магнезит, $MgCO_3$	4.633	15.013
Родохрозит, $MnCO_3$	4.768	15.635
$NaNO_3$	5.071	16.825
$NiCO_3$	4.612	14.735
$ScBO_3$	4.748	15.262
$VBO_3$	4.573	14.320
$ZnCO_3$	4.653	15.026

ность структуры заключается в том, что ПУ создается совместно кислородом и ионами  $OH^-$  и  $F^-$ . В структуре можно выделить чередующиеся пустые и заполненные на 2/3 прямые октаэдрические ряды. Двойки октаэдров заполненного ряда соединяются в бесконечный “бордюр” с помощью изолированных кремнекислородных тетраэдров (рис. 5).

#### ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Мотивы с заполнением только тетраэдрических пустот в полнейших упаковках менее распространены, чем октаэдрические. Это связано, во-первых, с малой геометрической вариативностью тетраэдра, избегающего, в силу своего меньшего размера, соединения по общим ребрам и тем более граням. Во-вторых, количество катионов, для которых геометрически более комфортна тетраэдриче-



**Рис. 5.** Мотив заполнения тетраэдрических и октаэдрических пустот с формированием “бордюра” в кристаллической структуре топаза  $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$ .

**Fig. 5.** The motive of filling tetrahedral and octahedral voids with the formation of a “border” in the crystal structure of topaz  $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$ .

ская пустота в случае кислородной ПУ, также весьма ограничено. Вариативность несколько увеличивается в том случае, когда ПУ сложена ионами большего, чем  $O^{2-}$ , размера, например,  $S^{2-}$ . Помимо геометрического фактора, в данном случае особую роль приобретает направленность межатомных взаимодействий, что, как уже отмечалось выше, приводит к высокой распространенности именно тетраэдрических мотивов для сульфидов и сульфоселей.

### Мотивы с заполнением слоев одной четности

В любой ПУ одна половина тетраэдров ориентирована относительно главной оси упаковки вершинами в одну сторону, а другая половина – в другую. Наиболее распространенным способом заполнения тетраэдрических пустот является заполнение слоев тетраэдров лишь одной ориентации относительно главной оси упаковки, что приводит к заполнению половины тетраэдрических пустот. Такое заполнение слоев одной ориентации часто называют заполнением слоев одинаковой четности. При этом тетраэдры, соединенные в слое по вершинам, полимеризуются в трехмерный каркас также по общим вершинам. Примерами таких каркасов могут служить структуры вюрцита  $ZnS$ , энаргита  $Cu_3AsS_4$ , сфалерита  $ZnS$ , станина  $Cu_2FeSnS_4$  (и изоструктурного ему бриартита  $Cu_2FeGeS_4$ ), халькопирита  $CuFeS_2$ , германита  $Cu_3(Fe,Ge)S_4$ . Но если в структурах вюрцита и энаргита (свехструктура к вюрциту), основанных на ГПУ, слои тетраэдров повторяются через один, то в структуре сфалерита, станина, халькопирита и германита тетраэдры реализуют уже трехслойный мотив (рис. 6). Отметим, что в системе вюрцит-сфалерит существуют и политипы различной слоистости, в которых чередуются сфалеритовые и вюрцитовые блоки по аналогии с политипами карборундов  $SiC$ . Применяя термины, заимствованные из октаэдрических мотивов, можно сказать, что в гетероатомных слоях энаргита  $Cu$ -тетраэдры располагаются по шпинелевому закону, а  $As$ -тетраэдры – по “энаргитовому” (или “псевдоантишпинелевому”), в котором наполовину заполненные ряды не смещены относительно друг друга (см. рис. 6в).

Халькопирит  $CuFeS_2$ , германит  $Cu_3(Fe,Ge)S_4$  и станин  $Cu_2FeSnS_4$  являются производными структурами (сверхструктурами) к сфалериту. В халькопирите можно выделить слои, в которых каждый сорт тетраэдров формирует “брукитоподобный” зигзагообразный мотив (см. рис. 6г). В структуре германита  $Cu_3(Fe,Ge)S_4$  тетраэдры  $Cu$  расположены по шпинелевому мотиву, а в гетероатомных слоях структуры тетраэдры  $Fe$  и  $Ge$  располагаются по антишпинелевому мотиву (см. рис. 6д).

В структуре станина  $Cu_2FeSnS_4$  отмечаются гетероатомные слои, в которых чередуются ряды чи-

сто медных и железно-оловянных тетраэдров. Любопытно, что выделенные отдельно тетраэдры  $FeS_4$  и  $SnS_4$  образуют уже упомянутый выше энаргитовый мотив (см. рис. 6е). При формировании трехмерного каркаса структуры станина к каждой тройке тетраэдров одного слоя в точке схождения трех вершин добавляется тетраэдр второго слоя недостающего химического сорта таким образом, чтобы получилась группа, состоящая из 2 тетраэдров  $CuS_4$ , одного тетраэдра  $FeS_4$  и одного тетраэдра  $SnS_4$  (см. рис. 6е).

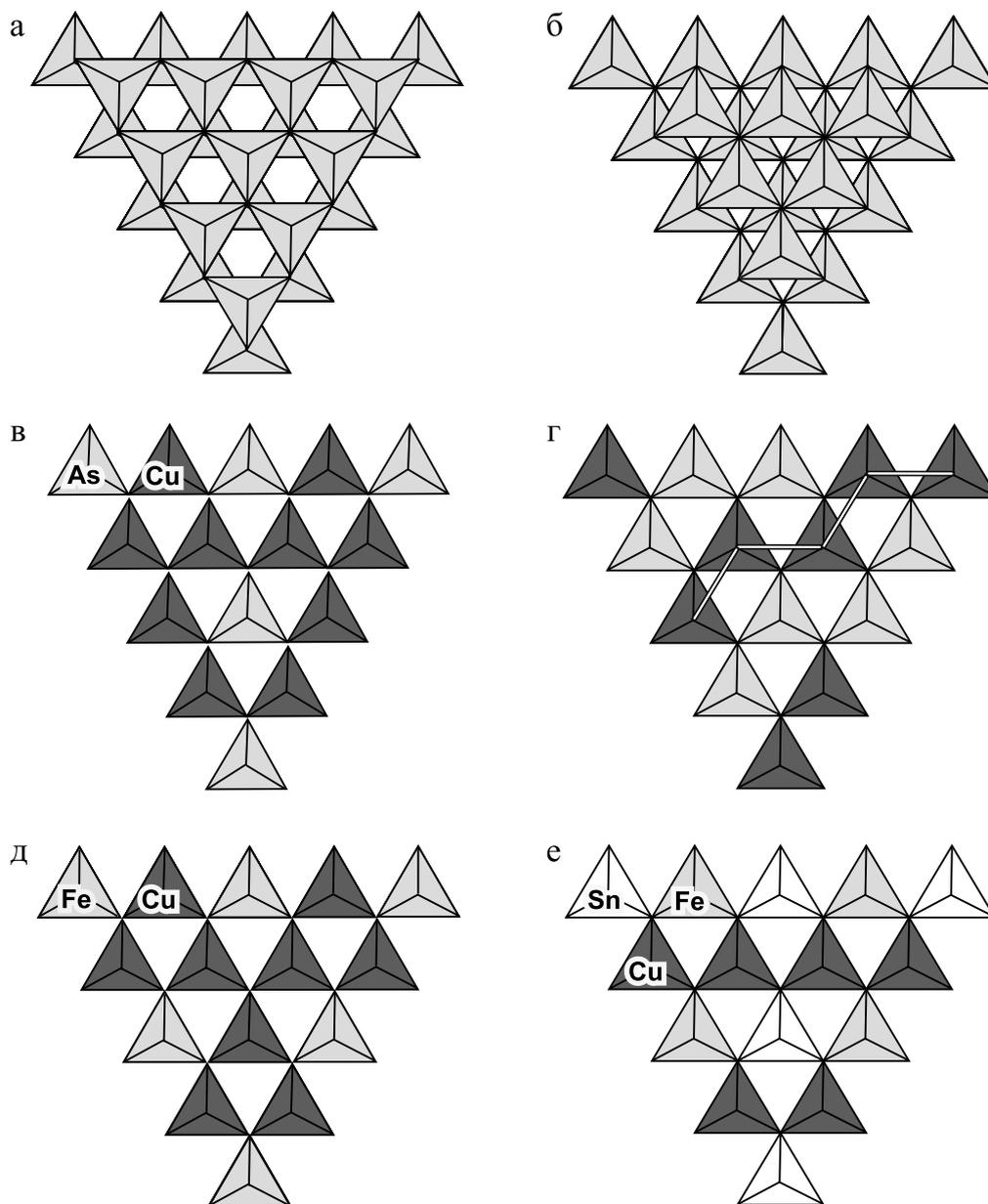
### Мотивы с заполнением слоев разной четности

Мотивы с заполнением тетраэдров различной ориентации реализуются в структурах кубанита и борнита. В кубаните  $CuFe_2S_3$ , чья структура построена на основе двухслойной ПУ серы, можно выделить однонаправленные ленты из пар железных тетраэдров, соединенных медным тетраэдром. В структуре такие ленты чередуются в шахматном порядке с инверсией ориентации тетраэдров, соединяясь по ребрам железных тетраэдров (рис. 7а). В структуре борнита  $Cu_3FeS_4$ , тетраэдрический мотив которой реализуется на основе трехслойной ПУ серы, можно выделить два вложенных друг в друга сфалеритовых слоя разной ориентации, соединенных по ребрам (рис. 7б). При этом если один полностью заполненный слой представлен исключительно медными тетраэдрами  $CuS_4$ , тогда как тетраэдры  $(Cu_{0.5},Fe_{0.5})S_4$  второго слоя заселяют его статистически лишь наполовину.

Красив и весьма оригинален мотив заполнения тетраэдрических пустот в сульваните  $Cu_3VS_4$ , структура которого также основана на трехслойной ПУ атомов серы. В ней атомы меди формируют однонаправленные тетраэдрические слои по шпинелевому закону, в которые вставлены изолированные тетраэдры ванадия противоположной ориентации, расположенные по антишпинелевому закону (рис. 7в).

Структуру ковеллина  $CuS$  можно рассматривать как два блока двухслойной плотнейшей упаковки атомов серы. Блок представляет собой два вюрцитовых слоя разной ориентации, упирающиеся вершинами в наполовину заполненный слой  $CuS_3$  треугольников, являющимися общими гранями пустых октаэдров анионной ПУ (рис. 7г).

Еще более сложный мотив реализуется в структуре пентландита  $(Fe,Ni)_9S_8$ . Атомы железа и никеля в этой структуре располагаются как в тетраэдрах, так и в октаэдрах. Тетраэдрический мотив в этой кристаллической структуре представляет собой как чередование двух разнонаправленных антишпинелевых и двух разнонаправленных шпинелевых тетраэдрических слоев. Причем антишпинелевые слои между собой дополнительно связываются одиночными октаэдрами  $(Fe,Ni)$



**Рис. 6.** Тетраэдрические мотивы с заполнением слоев одной четности в структурах: а – вюрцита, б – сфалерита, в – энаргита, г – халькопирита, д – германита, е – станнина.

**Fig. 6.** Tetrahedral motives with filling of layers of the same parity in structures: а – wurtzite, б – sphalerite, в – enargite, г – chalcopyrite, д – germanite, е – stannite.

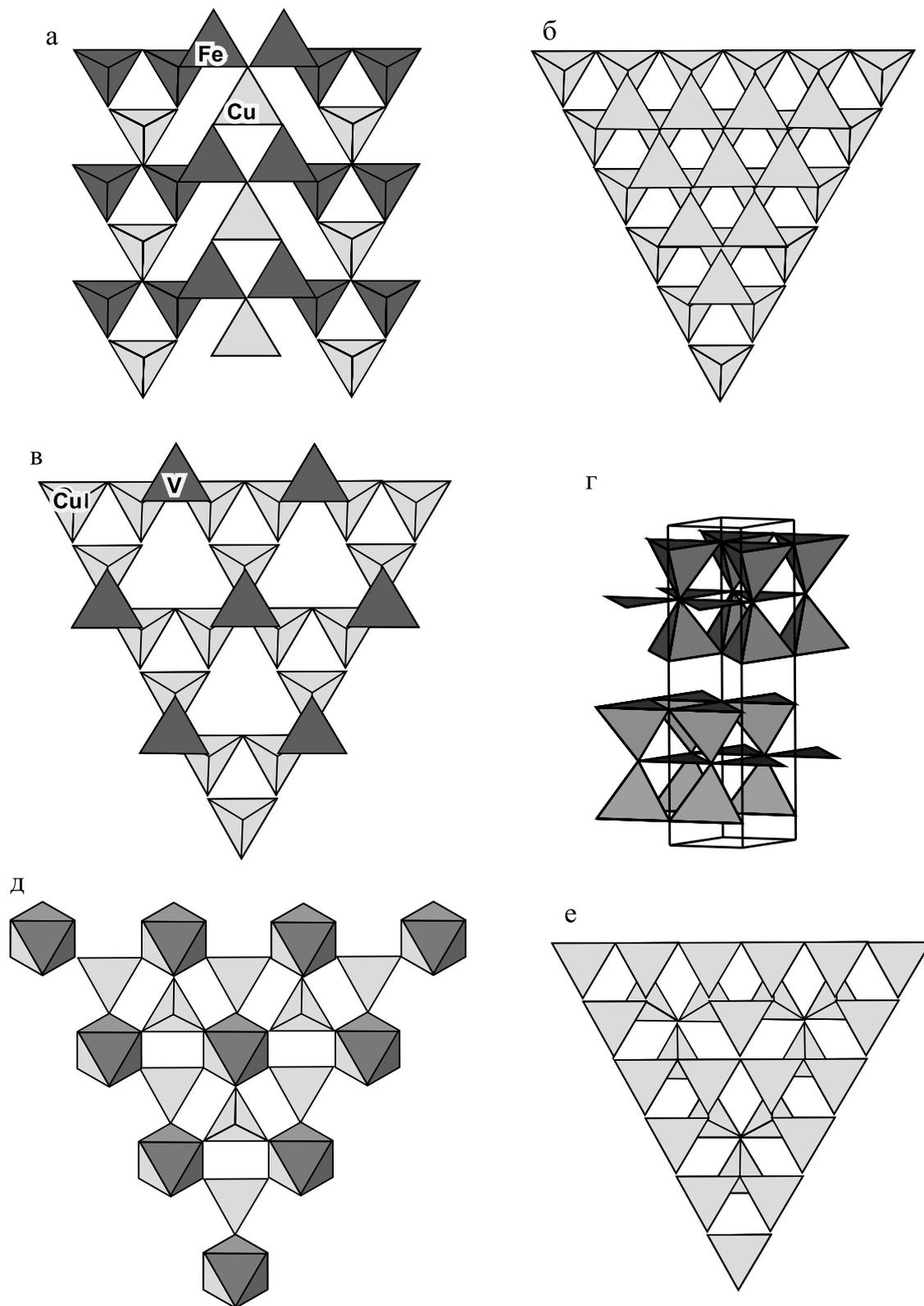
$S_6$ , расположение которых соответствует карбонатному мотиву. Такое чередование формирует из тетраэдров так называемую 8-лучевую звезду, являющуюся звездчатой формой октаэдра. Такие звезды и октаэдры формируют NaCl-подобную структуру.

Весьма специфичен и мотив заполнения тетраэдрических пустот в структуре LiOH, (фаза вычитания от структуры  $Li_2O$ , в которой заполнены все тетраэдрические пустоты в кубической ПУ): в ней перпендикулярно оси 4-ого порядка образуются

сплошные слои соединенных по ребрам тетраэдров, что понижает симметрию до тетрагональной (рис. 8а). Относительно же оси упаковки заполняются слои разной четности.

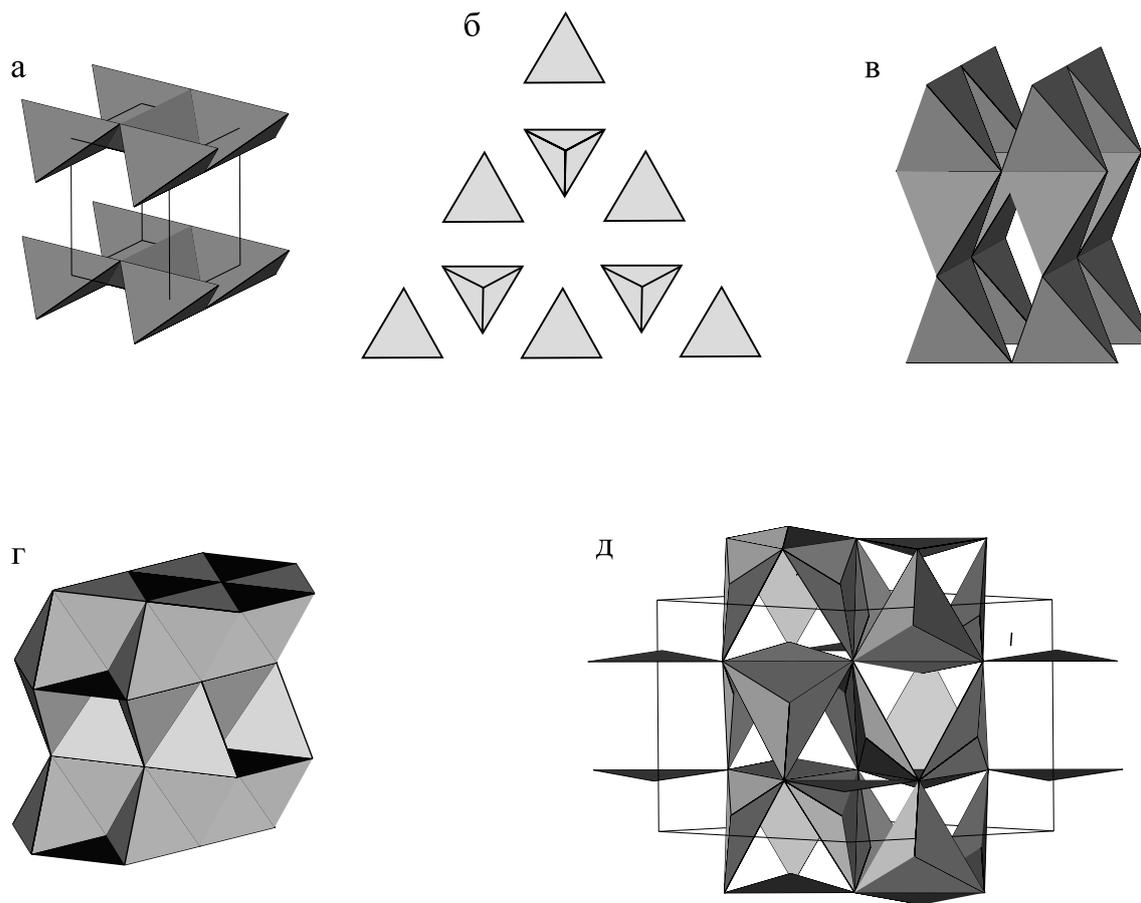
#### Анионоцентрированные тетраэдрические мотивы

Начиная с конца 60-х гг. прошлого века стала активно развиваться концепция анион-центрированных полиэдров, которая показала свою кристал-



**Рис. 7.** Тетраэдрические мотивы с заполнением слоев разной четности в структурах: а – кубанита, б – борнита, в – сylvанита, г – ковеллина, д, е – пентландита.

**Fig. 7.** Tetrahedral motives with filling of layers of different parity in the structures of: а – cubanite, б – bornite, в – sylvanite, г – covellite, д, е – pentlandite.



**Рис. 8.** Тетраэдрические и тригональные мотивы в структурах: а – LiOH (глетта), б – куприта, в – куперита, г – домейкита, д – Na<sub>3</sub>As.

**Fig. 8.** Tetrahedral and trigonal motives in the structures of: а – LiOH (litharge), б – cuprite, в – cooperite, г – domykite, д – Na<sub>3</sub>As.

лохимическую эффективность для описания химических соединений одновалентных меди и ртути, двухвалентных ртути, свинца, олова, цинка и ряда других элементов. В монографии (Кривовичев, Филатов, 2001) был проведен весьма подробный анализ случаев, в которых выделение именно анион-центрированных группировок является более обоснованным, чем стандартный катион-центрированный подход, именно:

1. Анионы, способные образовывать жесткие группировки с катионами являются мелкими, малополяризуемыми и обладают высокими величинами электроотрицательности.

2. В качестве анион-центрированных полиэдров выступают лишь тетраэдры XA<sub>4</sub>.

3. Катионы в таких тетраэдрах образуют А-Х связи с валентным усилием  $v = V(X)/4$ , где V(X) – валентность аниона X.

4. В анион-центрированных кристаллических структурах часто присутствуют несколько сортов анионов X1, X2, X3; при этом в анион-центриро-

ванном тетраэдре X1A<sub>4</sub> содержатся связи А-Х1, более прочные, чем связи А-Х2, А-Х3 и т. д.

В остальных случаях катион-центрированный подход является более оправданным, а концепция анион-центрированных полиэдров будет представлять собой лишь определенный “геометрический изыск”, даже если отношение числа катионов к числу анионов в формуле больше или равно единице.

Абсолютно не претендуя в рамках настоящей публикации на систематику исключительно изящной и многообразной топологии комплексов анион-центрированных тетраэдров, приведем лишь несколько примеров, дополняющих многообразие рассматриваемых тетраэдрических мотивов.

Структура глетта (или литаргита) PbO является антиизоструктурной к уже рассмотренной выше структуре LiOH (см. рис. 8а). Структуру куприта Cu<sub>2</sub>O можно представить как переслаивание антишпинелевых слоев тетраэдров ОСu<sub>4</sub> различной ориентации при допущении, что по зако-

ну плотнейшей упаковки располагаются атомы меди (рис. 8б). Структура куперита в анионоцентрированном аспекте представляет собой реберно-связанные колонки тетраэдров [SPT<sub>4</sub>], соединяющиеся между собой по вершинам (рис. 8в).

### ТРИГОНАЛЬНЫЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Тригональные мотивы наименее популярны в структурах, построенных на основе ПУ по причине исключительно малого количества катионов, удовлетворяющих по размерным характеристикам тригональным пустотам. На каждый атом ПУ приходится восемь тригональных пустот, являющихся гранями тетраэдров и октаэдров. Но если в КПУ все тригональные пустоты симметрией эквивалентны, то в ГПУ они представлены двумя неэквивалентными группами: две пустоты горизонтальны и обладают симметрией  $3m$ , то остальные шесть наклонны и их симметрия ниже ( $m$ ). В большинстве случаев заполняются более высокосимметричные тригональные пустоты. Например, в рассмотренном выше СТ кальцита CaCO<sub>3</sub> заполнена 1/6 часть горизонтальных пустот, тогда как наклонные тригональные пустоты остаются вакантными. Только горизонтальные тригональные пустоты заполняются также в структуре BCl<sub>3</sub>, β-халькозине Cu<sub>2</sub>S и в ряде других структур.

В качестве примера заполнения наклонных тригональных пустот можно привести структуру α-халькозина Cu<sub>2</sub>S, а также домейкита Cu<sub>3</sub>As, в которой атомы мышьяка образуют двухслойную ПУ, а медь занимает октаэдрические и часть наклонных тригональных пустот, хотя атомы меди немного “выходят” из плоскости треугольника. Поэтому структуру домейкита можно альтернативно описать как ПУ с полным заполнением тетраэдрических и октаэдрических пустот, в которой “тетраэдрические” атомы меди смещены из центра тетраэдров в сторону их граней (рис. 8г). Таким образом, в этой структуре практически реализуется редчайший случай объединения двух тетраэдров по общей грани, что невозможно в кислородных ПУ из-за сильного электростатического отталкивания.

Сходный мотив реализуется в структуре арсенида натрия Na<sub>3</sub>As, в которой атомы мышьяка располагаются по закону двухслойной ПУ; в этом случае часть атомов натрия локализуется в позициях всех тетраэдрических пустот этой ПУ. Дополнительные атомы натрия занимают не октаэдрические пустоты, как в домейките, а тригональные (являющиеся общими для двух пустых октаэдров ПУ) (рис. 8д). Безусловно, из-за близости радиусов Na и As в данном случае можно говорить лишь о размещении атомов в пространстве по закону ПУ, но никак не о ее реальном присутствии в этой кристаллической структуре.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышеперечисленные примеры показывают, что концепция ПУ разнообразных анионов является исключительно плодотворной как при описании известных кристаллических структур, так и при прототипировании новых вероятных структурных мотивов. Стремление химических соединений к образованию плотноупакованных мотивов на основе гомогенных ПУ для многочисленных стехиометрических соотношений, в сочетании с принципом минимальной диссимметризации, приводит к некоторому визуальному эффекту огромного многообразия топологических мотивов. Тем не менее, анализ представленных в работе многочисленных вариантов формирования кристаллических структур позволяет сформулировать следующие выводы и обобщения:

1. Многообразие полиэдрических мотивов определяется большим числом сочетаний различных по размерам и свойствам химических элементов, обеспечивающим для них в каждом конкретном случае минимум энергии межатомного взаимодействия. Заметим, что даже в этом случае направленное воздействие пятого правила Полинга на массив возможных комбинаций структурных фрагментов исключительно велико – при его отсутствии возможное число сочетаний нескольких элементов Периодической Системы дало бы цифру с огромным числом нулей.

2. На пятое правило Полинга накладывается совместное действие остальных 4-х правил, в первую очередь, правил электростатического и валентного баланса, также ограничивающее число допустимых топологических мотивов.

3. Сравнивая полиэдрические массивы между собой можно заметить, что октаэдрические мотивы, в целом, стараются подчиняться более “жестким группировкам” в кристаллических структурах; их топология часто также определяется разнообразными прекурсорами, роль которых иногда играют крупные атомы и ионы, искажающие геометрию ПУ.

Таким образом, лимитированное правилом парсимонии разнообразие минералогического мира проявляется именно в характере заполнения пустот различными катионами, что и зафиксировано в образной цитате Н.В. Белова, послужившей эпиграфом к настоящей работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н.В. (1947) Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 237 с.  
 Белов Н.В. (1976) Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 344 с.  
 Борисов С.В., Подберезская Н.В. (1984) Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск: Наука, 65 с.

- Еремин Н.Н., Гурбанова О.А., Подображных А.Д., Ионидис Н.А., Шванская Л.В., Еремина Т.А. (2024) Важнейшие структурные типы в неорганической химии и минералогии: новые данные. *Литосфера*, **24**(2), 214-225. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-214-225>
- Еремин Н.Н., Еремина Т.А. (2018) Неорганическая кристаллохимия. Кн. 1. М.: КДУ, 394 с.
- Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И. (2020) Структурная химия и кристаллохимия: электронное издание сетевого распространения. М.: КДУ, Добросвет, 494 с.
- Кривовичев С.В., Филатов С.К. (2001) Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: СПбГУ, 200 с.
- Урусов В.С., Еремин Н.Н. (2010) Кристаллохимия. Краткий курс. М.: Изд-во МГУ, 256 с.
- Урусов В.С. (2013) Симметрия-диссимметрия в эволюции мира: от рождения вселенной до развития жизни на Земле. М.: Либроком, 226 с.
- Уэллс А. (1987) Структурная неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 408 с.
- Abe H., Satoh A., Nishida K. et al. (2006) Electrochemical immobilization of Cs in single-crystalline Synroc. *J. Solid State Chem.*, **179**, 1521-1524. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.005>
- Iskrina A.V., Bobrov A.V., Spivak A.V. (2022) Post-spinel phases in the Earth's mantle. *Geochem. Int.*, **60**, 311-324. <https://doi.org/10.1134/S0016702922040024>
- Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers: Structure topology. Mineralogical society of Great Britain and Ireland, 301 p.
- Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2159>
- Ma J., Fang Z., Yang X. et al. (2021) Investigating hollandite-perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium. *J. Mater. Sci.*, **56**, 9644-9654. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05886-2>
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026.
- Pierce J.W., Goodenough J.B. (1972) Structure of orthorhombic  $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$ . *Phys. Rev.*, **B5**, 4104-4111.
- Tamada O., Yamamoto N. (1986) The crystal structure of a new manganese dioxide ( $Rb_{0.27}MnO_2$ ) with a giant tunnel. *Mineral. J.*, **13**(3), 130-140. <https://doi.org/10.2465/minerj.13.130>
- roc. *J. Solid State Chem.*, **179**, 1521-1524. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.005>
- Belov N.V. (1947) The structure of ionic crystals and metallic phases. Moscow, AN USSR, 237 p. (In Russ.)
- Belov N.V. (1976) Essays on structural mineralogy. Moscow, Nedra Publ., 344 p. (In Russ.)
- Borisov C.B., Podberezskaya N.V. (1984) Stable cationic frameworks in structures of fluorides and oxides. Novosibirsk, Nauka Publ., 65 p. (In Russ.)
- Eremin N.N., Gurbanova O.A., Podobrazhnykh A.D., Ionidis N.A., Shvanskaya L.V., Eremina T.A. (2024) The most important structural types in inorganic chemistry and mineralogy: New data. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 214-225. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-214-225>
- Eremin N.N., Eremina T.A. (2018) Inorganic crystal chemistry. B. 1. Moscow, KDU, 394 p. (In Russ.)
- Eremin N.N., Eremina T.A., Marchenko E.I. (2020) Structural chemistry and crystal chemistry: Electronic edition of network distribution. Moscow, KDU, Dobrosvet Publ., 494 p. (In Russ.)
- Iskrina A.V., Bobrov A.V., Spivak A.V. (2022) Post-spinel phases in the Earth's mantle. *Geochem. Int.*, **60**, 311-324. <https://doi.org/10.1134/S0016702922040024>
- Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers: Structure topology. Mineralogical society of Great Britain and Ireland, 301 p.
- Krivovichev S.V., Filatov S.K. (2001) Crystal chemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedra. St.Petersburg, SPSU, 200 p. (In Russ.)
- Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2159>
- Ma J., Fang Z., Yang X. et al. (2021) Investigating hollandite-perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium. *J. Mater. Sci.*, **56**, 9644-9654. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05886-2>
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026.
- Pierce J.W., Goodenough J.B. (1972) Structure of orthorhombic  $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$ . *Phys. Rev.*, **B5**, 4104-4111.
- Tamada O., Yamamoto N. (1986) The crystal structure of a new manganese dioxide ( $Rb_{0.27}MnO_2$ ) with a giant tunnel. *Mineral. J.*, **13**(3), 130-140. <https://doi.org/10.2465/minerj.13.130>
- Urusov V.S., Eremin N.N. (2010) Crystal chemistry. A short course. Moscow, MSU Publ., 256 p. (In Russ.)
- Urusov V.S. (2013) Symmetry-dissymmetry in the evolution of the world: From the birth of the universe to the development of life on Earth. Moscow, Librocom Publ., 226 p. (In Russ.)
- Wells A. (1987) Structural inorganic Chemistry. V. 1. Moscow, Mir Publ., 408 p. (In Russ.)

## REFERENCES

Abe H., Satoh A., Nishida K. et al. (2006) Electrochemical immobilization of Cs in single-crystalline Syn-