

Важнейшие структурные типы в неорганической химии и минералогии: новые данные

Н. Н. Еремин, О. А. Гурбанова, А. Д. Подображных, Н. А. Ионидис,
Л. В. Шванская, Т. А. Еремина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
кафедра кристаллографии и кристаллохимии, 119234, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
e-mail: neremin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2023 г., принята к печати 13.03.2024 г.

Объект исследования. Структурные типы с различными стехиометрическими соотношениями между химическими элементами. **Цель.** Анализ распространенности структурных типов с различными стехиометрическими соотношениями между химическими элементами, а именно простые вещества, бинарные соединения, тройные соединения со стехиометрией ABX_3 , тройные соединения со стехиометрией AB_2X_4 . **Общие положения.** Анализ проводился с помощью актуальных на сегодняшний момент баз структурных данных неорганических соединений ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) и PCD (Pearson's Crystal Data), определено количество записей с наиболее распространенными структурными типами по состоянию на 2013 и 2023 г., приведены их классификационные обозначения в разных базах данных и годах, проанализированы ранги структурных типов по минералам и неорганическим соединениям. Для всех рассмотренных структурных типов указаны минералы, кристаллизующиеся в этих структурных типах, по данным ICSD 2023, с выборкой только по числу зарегистрированных в IMA минералов (International Mineralogical Association – Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification) по состоянию на март 2023 г. Также для всех кристаллизующихся в рассмотренных структурных типах минералов приведены русскоязычные названия минералов в соответствии с базой данных WWW-МИНКРИСТ. **Выводы.** Для каждого стехиометрического соотношения определены наиболее вероятные причины его реализации в тех или иных структурных типах. Исходя из кристаллохимических принципов обсуждена “популярность” структурных типов среди неорганических соединений и минералов и указаны факторы, оказывающие наибольшее влияние на это.

Ключевые слова: структурный тип, минералы, неорганические соединения, ранги структурных типов

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-116033010121-7 “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии”

Major structural types in inorganic chemistry and mineralogy: New data

Nikolay N. Eremin, Olga A. Gurbanova, Andrey D. Podobrazhnykh, Nikita A. Ionidis,
Larisa V. Schvanskaya, Tatiana A. Eremina

Department of Crystallography and Crystal Chemistry, Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory, Moscow 119234, Russia, e-mail: neremin@mail.ru

Received 05.10.2023, accepted 13.03.2024

Research subject. Structural types with different stoichiometric correlations between chemical elements. **Aim.** To analyze the prevalence of structural types with different stoichiometric correlations between chemical elements, such as simple substances with binary compounds, triple compounds with stoichiometry ABX_3 , triple compounds with stoichiometry AB_2X_4 . **Key points.** The analysis was conducted using the databases of inorganic compounds ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) and PCD (Pearson's Crystal Data). The number of entries with the most typical structural types for 2013 and 2023 are determined. Their classifications in various databases for different years are given. The ranks of structural types for minerals and inorganic compounds are analyzed. The minerals crystallized in all the considered structural

Для цитирования: 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>

For citation: Eremin N.N., Gurbanova O.A., Podobrazhnykh A.D., Ionidis N.A., Schvanskaya L.V., Eremina T.A. (2024) Major 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>

© Н.Н. Еремин, О.А. Гурбанова, А.Д. Подображных, Н.А. Ионидис, Л.В. Шванская, Т.А. Еремина, 2024

types are indicated according to the 2023 ISCD data, sampling only by the number of minerals registered in IMA (International Mineralogical Association – Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification) for March 2023. The Russian names of minerals are presented in accordance with the database WWW-MINCRIST for the minerals crystallizing in all the structural types under consideration. *Conclusions.* The most probable causes for the realization of each stoichiometric correlation in various structural types are determined. The prevalence of certain structural types among inorganic compounds and minerals, as well as the underlying reasons, are discussed based on the principles of crystal chemistry.

Keywords: structural type, minerals, inorganic compounds, ranks of structural types

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”

ВВЕДЕНИЕ

*Природа выбирает лишь простейшие пути
и простейшие соединения.*

А.Е. Ферсман

Термин “структурный тип” (СТ) в современной кристаллохимии является одним из наиболее сложных и с трудом поддающихся строгому определению понятием, как неоднократно отмечалось многими учеными (Бокий, 1971; Пирсон, 1977; Кузьмичева, 2002; Урусов, 2009). Многочисленные дискуссии по этому вопросу в Международном союзе кристаллографов и работа его специально номенклатурной подкомиссии в 1990 г. (Lima-de-Faria et al., 1990) позволили предложить разумные критерии определения степени структурного подобия между химическими соединениями и рекомендации, позволяющие относить различные кристаллические структуры к одному СТ, несмотря на очевидные различия в их геометрических метриках (пространственные группы симметрии, координаты атомов и параметры элементарных ячеек). Согласно рекомендациям этой подкомиссии, главным признаком отнесения кристаллической структуры к тому или иному СТ является сохранение основных черт топологии базового структурного прототипа, т. е. мотива и способа сочетания друг с другом его важнейших структурных единиц (полиэдров, кластеров атомов и др.) с сохранением размерности, кратности, разветвленности, периодичности, сочлененности и связности. Совершенно очевидно, что такое современное (и нестрогое) определение понятия СТ, безусловно, приводит к сложностям при отнесении нового, особенно низкосимметричного, соединения к одному из уже существующих СТ. Так, псевдосимметричные соотношения связывают некий наиболее симметричный прототип с его многочисленными производными, симметрия которых обычно ниже, чем у исходной структуры, за счет потери части элементов симметрии. Тем не менее в определенных границах искажений

топология структуры остается неизменной и СТ сохраняется. Дополнительные сложности возникают также при образовании так называемых производных структур, где одна правильная система точек в исходном прототипе разделяется на несколько, занятых атомами различной химической природы, что почти всегда приводит к понижению симметрии. Вследствие этого наблюдается неизбежное различие статистических выборок при использовании различных баз структурных данных, кроме того, это провоцирует многих экспериментаторов на иногда необоснованные заявки “об отнесении расшифрованной ими кристаллической структуры к новому СТ”.

Тем не менее очевидно, что, несмотря на все сложности определения этого понятия, на массив существующих кристаллических структур оказывает огромное направленное воздействие общий кристаллохимический принцип, известный под названием правила парсимонии Л. Полинга (Pauling, 1929), который также принято называть принципом экономичности, по Н.В. Белову. В сборнике, посвященном современной трактовке этого правила (Hawthorne, 2006), было сделано следующее уточнение: “число топохимически различных окружений в структуре стремится быть малым”. Это значит, что любой химический элемент в структуре стремится занять минимальное число кристаллохимически неэквивалентных позиций и окружить себя (по возможности) одинаковой или близкой первой координационной сферой. В цитируемой работе (Hawthorne, 2006) делается вывод, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее различных структурных фрагментов разумным образом ограничено минимально возможным при данном стехиометрическом соотношении количеством. Следовательно, кристаллизующееся химическое соединение выберет наиболее подходящий для заданного соотношения компонент СТ, причем, по возможности, максимально простой.

Важным фактором устойчивости структурного типа также является наличие плотнейшей упаков-

ки (ПУ) как критерия наиболее экономичного заполнения пространства. Это обеспечивает повышенную распространенность СТ, описываемых либо просто с позиций ПУ, либо как ПУ с заполнением всех октаэдрических или тетраэдрических пустот такой упаковки или их части (формулы A , AX , AX_2 , A_2X_3 , A_2X и т. д.) (Lima-de-Faria, 2012). В этой работе при анализе представительной (но неполной даже на тот момент) выборки из 3248 кристаллических структур минералов было показано, что 14% (457) из этих структур обоснованно описываются с позиций ПУ. При этом 322 описания соответствовали строгому определению ПУ, а для 135 описаний минералов потребовалось некоторое расширение этого понятия (например, использование совместной упаковки, образованной атомами различной химической природы).

Приведенные факты созвучны давнему наблюдению А.В. Шубникова, который еще в первой четверти XX в. отмечал, что вещества с относительно более простыми соотношениями стехиометрических индексов в кристаллохимических формулах (например, AB , AB_2 , A_2B_3), в которых атомы занимают высокосимметричные позиции с небольшими кратностями, встречаются значительно чаще, чем вещества с большими отношениями индексов (например, AB_{12} , A_3B_8), в которых атомы находятся в позициях с высокой кратностью и низкой симметрией (Шубников, 1922). Из этого следует, что по крайней мере для простых соединений высокосимметричные пространственные группы должны быть более распространенными, чем низкосимметричные. Как известно, именно это заключение составляет существо классического закона Федорова (1914 г.) – Грота (1921 г.): “С упрощением состава связано повышение симметрии”.

Развитие идей Федорова – Грота – Шубникова продолжилось и в последующих работах советских и российских кристаллохимиков. Так, Ю.А. Пятенко (1965) пришел к выводу, что атомы одного и того же химического элемента в стабильной структуре проявляют тенденцию распределяться по минимальному числу правильных систем точек (ПСТ). В простейшем случае большинства простых элементов (формула A) атомы заселяют только одну из PST, с чем связана высокая симметрия (кубическая или гексагональная) структур простых веществ. В.В. Доливо-Добровольский (1987) показал на примере 157 структурных типов бинарных соединений, что частота их встречаемости уменьшается с возрастанием кратности и понижением симметрии заполненных позиций Уайкоффа. Так, кратности позиций, равные 1, 2, 3, 4, 6 и 8, встречаются почти в 90% случаев, тогда как кратности, равные 12 или больше, – только в остальных 10% случаев для бинарных соединений. При этом относительный максимум встречаемости (36%) приходится на кратности 3 и 4. Это, как было отмечено С.К. Фи-

латовым (1990), может быть дополнительной причиной наблюдаемой относительной редкости триклинных кристаллов, имеющих слишком малые (не больше 2) кратности позиций при низкой величине их точечной симметрии. В.С. Урусов в 1991 г. (1991), опираясь на упомянутые работы, смог сформулировать четыре важнейших кристаллохимических правила заселенности правильных систем точек, которые были впоследствии подтверждены В.Н. Сережкиным с соавторами (2007) статистическим анализом более 12 млн позиций атомов в структурах различных соединений.

Тем не менее данные правила, безусловно, нельзя трактовать как полную невозможность образования усложненных стехиометрических соотношений. В настоящее время для поиска устойчивых кристаллических структур химических соединений промежуточного состава с помощью современных методов, основанных на поиске энергетического минимума кристаллической структуры, используют методику расчета так называемой “энергетической выпуклой оболочки” (англ. *convex hull*). Для ее построения определяются энтальпии образования структур с различным соотношением крайних миналов M и N . Энтальпии образования ΔH всех структур с промежуточной стехиометрией наносятся на диаграмму “состав – энергия”. При этом энтальпии образования стабильных модификаций крайних миналов M (в этом примере CaO) и N (Al_2O_3) на диаграмме приравниваются к нулю (рис. 1). Отрицательное значение ΔH указывает на то, что структура промежуточного состава не будет распадаться на составляющие миналы M и N . Термодинамически устойчивыми при этом будут все промежуточные соединения, находящиеся на нижней выпуклой оболочке (сплошная линия на рис. 1), а структуры, чья отрицательная энергия ΔH находится выше сплошной линии, будут считаться метастабильными. Как видно в приведенном примере из работы (Marchenko et al., 2022), самой энергетически выгодной (не только при 100 ГПа, но и при всех других давлениях нижней мантии Земли) стабильно оказывается структура с соотношением компонентов 1:1 СТ марокита, что приводит к простейшему составу $CaAl_2O_4$.

Резюмируя, можно сказать, что, несмотря на уникальность каждой возможной химической формулы, число реализуемых в лабораториях (а тем более в природе) СТ остается весьма небольшой величиной относительно количества известных на сегодняшний день неорганических соединений (и тем более минералов, при кристаллизации которых дополнительно действует жесточайший “естественный отбор”) (Урусов, 2010)).

В настоящей работе проведен анализ распространенности различных СТ, обеспечивающих различные стехиометрические соотношения между химическими элементами, с помощью ряда акту-

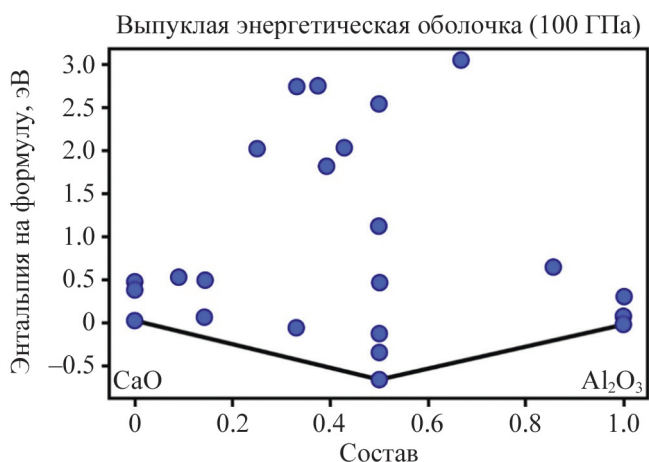


Рис. 1. Демонстрация правила парсимонии Полинга при построении энергетической выпуклой оболочки для различных составов в системе CaO–Al₂O₃ (Marchenko et al., 2022).

Fig. 1. Demonstration of Pauling's parsimony rule in constructing the energy convex hull for various compositions in the CaO–Al₂O₃ system (Marchenko et al., 2022).

альных на сегодняшний момент баз структурных данных и сделаны выводы о причинах повышенной распространенности и “популярности” некоторых их них среди неорганических соединений и минералов.

БАЗЫ ДАННЫХ

При проведении статистического анализа были использованы две известные и наиболее популярные базы данных неорганических структур: ICSD и PCD.

База данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database – www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icسد.html) является одной из крупнейших в мире коллекций достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. Она была создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ, Германия. Обновления базы проводятся дважды в год, когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников с обязательной верификацией. Заметим, что самые старые записи относятся еще к структурным расшифровкам отца и сына Бреггов 1913 г. На весну 2023 г. база содержала 281 626 структурных записей неорганических соединений, отнесенных к 10 640 структурным типам. При проведении анализа нами использовались выборки базы по состоянию на 2013 и 2023 г.

База данных неорганических соединений PCD (Pearson's Crystal Data – www.crystalimpact.com/

pcd) (Villars, 2022) – это результат сотрудничества Material Phases Data System (MPDS), Витцнау, Швейцария; Japan Science and Technology Corporation (JST), Токио, Япония; ASM International, Materials Park, Огайо, США. Проанализированная версия базы выпуска 2022–2023 гг. имеет 379 736 записей для примерно 210 000 различных химических формул, представляющих 44 219 прототипов. При пополнении базы редакторы анализируют кристаллографические данные оригинальным программным комплексом ESDD (Evaluation, Standardization and Derived Data), содержащим около 60 различных модулей.

Количество записей в базе PCD учитывает следующие уровни структурных исследований в публикациях:

- есть координаты атомов и набор данных, определяющих прототип, 44 219 записей;
- есть координаты атомов, прототип присвоен, 200 497 записей;
- есть часть координат атомов (без протонов), 1036 записей;
- координаты атомов и прототип присвоены редакторами, координаты атомов не опубликованы авторами, 110 764 записей;
- координаты атома отсутствуют, прототип присвоен для производной структуры, 1556 записей;
- нет координат атома, прототип не присвоен, 21 664 записей.

В этой базе данных принято собственное обозначение структурного типа (код Пирсона). Краткая запись образована строчной буквой латинского алфавита, прописной буквой латинского алфавита и цифрой. Строчная обозначает сингонию, прописная – тип ячейки Браве. Цифры обозначают число атомов в элементарной ячейке. В детализированной записи добавляется номер пространственной группы и перечисляются позиции Уайкоффа, занятые атомами. В случае если одна и та же позиция Уайкоффа занимает несколько раз, это отражается в надстрочном индексе над позицией. Например, структурный тип галита NaCl будет записан как cF8(225)Fmm-ba (Еремин, Еремина, 2018). Отметим и недостаток такой номенклатуры: структуры, относящиеся к одному структурному классу, но не являющиеся изоструктурными, например пирит FeS₂ и уголекислота CO₂, обозначаются одним и тем же кодом cP12(205)Pa3-ca (Ворошилов, Павлишин, 2011). Данное обстоятельство с учетом приведенного подхода к внесению данных в эту базу, приводит к различиям числа записей по базам ICSD и PCD.

Также необходимо иметь в виду, что число записей в базах чаще всего не соответствует количеству различных соединений, поскольку одна и та же кристаллическая структура может быть депонирована в конкретной базе большим числом структурных записей (съемка при различных тем-

пературах и давлениях, повторные расшифровки и т. д.). Следует отметить изменение и названий ряда структурных типов, разбиение их на несколько новых, что приводит к значительной разнице в количестве определяемых структурных типов в базах.

В табл. 1 приведены первые 15 рангов важнейших СТ простых веществ и неорганических соединений. Сортировка осуществлялась по числу записей представителей этого СТ в базе данных PCD 2023.

В табл. 2 приведены первые 15 рангов важнейших СТ минералов. Сортировка проводилась по числу зарегистрированных в ИМА минералов (International Mineralogical Association – Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (Burke, 2006), www.cnmnc.units.it, 5903 названия на март 2023 г.) этого СТ по данным ICSD 2023 г. Русскоязычные названия минералов представлены в соответствии с базой данных WWW-МИНКРИСТ, www.mincrist.iem.ac.ru/rus (Чичагов и др., 2001).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Простые вещества

Для простых веществ ПУ характерны для большинства металлов, структуры которых не подчиняются ковалентному правилу октета Юм-Розери. Отметим, что правило Юм-Розери навязывает определенный СТ лишь внутри конкретной группы элементов Периодической системы, следовательно, число изоструктурных простых веществ в этом случае не может превышать 3–4 (например, As–Sb–Bi или C(алмаз)–Si–Ge– α -Sn). СТ α -C(графит) вообще выражен одним представителем. В этом отношении простые вещества с металлической ненаправленной связью, тяготеющие к образованию

ПУ, образуют значительно более наполненные СТ. Так, ранг кубической ПУ (СТ Cu) равен 10, причем как для минералов (14) так и для неорганических соединений (2980 записей, естественно, с учетом интерметаллидов).

Для гексагональной ПУ (СТ Mg) ранг по минералам равен 14 (12 самородных элементов). По неорганическим соединениям ранг понижается до 31 (847 записей ICSD 2023). Другие ПУ (4- и 9-слойные) представлены значительно скромнее.

Бинарные соединения

Существенно большее число топологических возможностей и стехиометрических соотношений предоставляют бинарные и тройные соединения химических элементов. Причины распространённости и критерии устойчивости основных СТ бинарных соединений с простейшей стехиометрией АХ были проанализированы в работе (Eremin et al., 2020). В частности, широкое распространение соединений со СТ NiAs (см. табл. 2, ранг 39 по Пирсону, 1153 неорганических записей на 2023 г; ранг 6 по минералам) объясняется возможностью организации в этой топологии катион-катионных взаимодействий, что немаловажно для обобщенных валентных соединений (Партэ, 1993). Для остальных наиболее распространенных СТ – NaCl (см. табл. 1, ранг 4), ZnS (ранг 12) и CsCl (ранг 13) – определяющими параметрами становятся степень ковалентности химической связи и геометрический фактор (отношение радиусов ионов). Учитывая, что кислород имеет ионный радиус $\approx 1.36 \text{ \AA}$, в случае ПУ из его ионов в октаэдрические (КЧ = 6), тетраэдрические (КЧ = 4) и тригональные (КЧ = 3) пустоты такой упаковки могут входить катионы с радиусами от 0.2 до 1.0 $\text{\AA}$ (т. е. большинство металлических

Таблица 1. Важнейшие СТ неорганических соединений и простых веществ

Table 1. The most important ST of inorganic compounds and elements

Ранг	Обозначение (PCD, 2023)	Число записей (PCD, 2023)	Обозначение (ICSD, 2023)	Число записей (ICSD, 2013)	Число записей (ICSD, 2023)
1	MgAl ₂ O ₄ , cF56, 227	10 960	Spinel#MgAl ₂ O ₄	3438	4722
2	GdFeO ₃ , oP20, 62	9749	Perovskite#GdFeO ₃	2628	4274
3	CaTiO ₃ , cP5, 221	7888	Perovskite#CaTiO ₃	1676	2444
4	NaCl, cF8, 225	7762	NaCl	3555	3896
5	CaF ₂ , cF12, 225	5194	Fluorite#CaF ₂	946	1113
6	MgCu ₂ , cF24, 227	4142	Laves(cub)#MgCu ₂	2262	2606
7	CeAl ₂ Ga ₂ , tI10, 139	3791	ThCr ₂ Si ₂ #CeGa ₂ Al ₂ #BaAl ₄	2140	2477
8	LaAlO ₃ , hR30, 167	3401	Perovskite#LaAlO ₃	NdAlO ₃ , 1043	1561
9	Ca ₂ Nb ₂ O ₇ , cF88, 227	3305	Pyrochlore- α #Ca ₂ Nb ₂ O ₇	NaCa(Nb ₂ O ₆)F, 733	1026
10	Cu, cF4, 225	2980	fcc(ccp)#Cu# γ -Mn	1194	1387
11	NaFeO ₂ , hR12, 166	2578	α -NaFeO ₂	900	1184
12	ZnS, cF8, 216	2229	Sphalerite#ZnS(cF8)	834	918
13	CsCl, cP2, 221	2164	CsCl	1212	1186
14	Cu ₃ Au, cP4, 221	2139	Auricupride#AuCu ₃	1193	1260
15	BaTiO ₃ , tP5, 99	2138	Perovskite#PbTiO ₃ (disordered)	PbTiO ₃ , 287	627

Таблица 2. Таблица рангов среди минералов, данные из базы ISCD2023

Table 2. Table of the mineral ranks from the ISCD2023 database

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
1	1	Spinel#MgAl ₂ O ₄	AB ₂ X ₄	44	Аренсит, борнхардтит, бруногайерит, кадмоиндит, карролит, хромит, кохромит, кулсонит, купроиридсит, купрокалининит, купродсит, купрошпинель, филипстадит, флетчерит, флоренсовит, франклинит, ганит, галаксит, грейгит, герцинит, индит, якобит, калининит, линнеит, магнезиохромит, магнизиокулсонит, добрелит, магнизоферрит, магнетит, маланит, манганохромит, полидимит, кандилит, рингвудит, зигенит, шпинель, термонатрит, треворит, тирреллит, трюстедтит, виоларит, вуорелайненит, цинкохромит, ульвошпинель	Ahrens site, Bornhardtite, Brunogeierite, Cadmoindite, Carrollite, Chromite, Cochromite, Coulsonite, Cuproiridsite, Cuprokalininite, Cuprodosite, Cuprospinel, Filipstadite, Fletcherite, Florensovite, Franklinite, Gahnite, Galaxite, Greigite, Hercynite, Indite, Jacobsite, Kalininite, Linnaeite, Magnesiochromite, Magnesio-coulsonite, Daubréelite, Magnesioferrite, Magnetite, Malanite, Manganochromite, Polydymite, Qandilite, Ringwoodite, Siegenite, Spinel, Thermonatrite, Trevorite, Truestedite, Tyrrellite, Violarite, Vuorelainenite, Zincochromite, Ulvoespinel
2	86	Apatite(HE, P63/m)#Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	A ₃ B ₅ XY ₁₂	34	Эолосит, альфорсит, бритолит-(Ce), караколит, чезанит, хло-рапатит, хлорэллестадит, фторапатит, фторбритолит-(Y), фторкальциобритолит, флюорэллестадит, фторфосфогедифан, гедифан, гидроксил-апатит, гидроксил-эллестадит, гидроксил-пироморфит, джонбаумит, маттхеддлеит, миметит, мореландит, парафинюкит, фосфогедифан, печкаит, плинусит, пироморфит, стронадельфит, свабит, тоберморит, тритомит-(Ce), тритомит-(Y), турнорит, ванадинит, стронциоапатит, флюорбритолит-(Ce)	Aiolosite, Alforsite, Britholite-(Ce), Caracolate, Cesanite, Chlorapatite, Chlorellestadite, Fluorapatite, Fluorbritholite-(Ce), Fluorbritholite-(Y), Fluor-calcio-britholite, Fluorellestadite, Fluorphospho-hedyphane, Fluorstrophite, Hedyphane, Hydroxylapatite, Hydroxyllestadite, Hydroxylpyromorphite, Johnbaumite, Mattheddleite, Mimetite, Morelandite, Parafiniukite, Phosphohedyphane, Pieczkaite, Pliniusite, Pyromorphite, Stronadelphite, Svabite, Tobermorite, Tritomite-(Ce), Tritomite-(Y), Turneureite, Vanadinite

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continuation

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
3	4	NaCl	AX	32	Алабандин, алтаит, бромаргирит, бунзенин, карсбергит, кароббиит, хлораргирит, киноварь, клаусталит, колорадоит, кубоаргарит, галенит, грайсит, галит, хаулеит, кейлит, хамрабаевит, известь, манганозит, монтепонит, нинингерит, ниобокарбид, ольдгамит, осборнит, периклаз, шапбахит, сильвин, танталкарбид, тиманнит, уакитит, виллиомит, вюстит	Alabandite, Altaite, Bromargyrite, Bunsenite, Carlsbergite, Carobbiite, Chlorargyrite, Cinnabar, Clausthalite, Coloradoite, Cuboargyrite, Galena, Griceite, Halite, Hawleyite, Keilite, Khamrabaevite, Lime, Manganosite, Montepoonite, Niningerite, Niobocarbide, Oldhamite, Osbornite, Periclase, Schapbachite, Sylvite, Tantalcarbide, Tiemannite, Uakitite, Villiaumite, Wuestite,
4	54	Pyrite#FeS ₂ (сP12)	AX ₂	23	Ауростибит, катьерит, кобальтин, эрликманит, фукучилит, геверсит, гауерит, инсизваит, ирарсит, жоллифеит, крутовит, лаурит, масловит, негевит, пенроузит, платарсит, пирит, сперрилит, трогталит, уранинит, ваесит, крутаит, герсдорфит	Aurostibite, Cattierite, Cobaltite, Erlichmanite, Fukuchilite, Gersdorffite, Geversite, Hauerite, Insizwaite, Irsarsite, Jolliffeite, Krutaite, Krutovite, Laurite, Maslovite, Negevite, Penroseite, Platarsite, Pyrite, Sperryite, Trogtalite, Uraninite, Vaesite
5	33	Garnet#Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	A ₂ B ₃ C ₃ X ₁₂	21	Альмандин, андрадит, берцелиит, кальдерит, эрингаит, голдманит, гроссуляр, генри-термьерит, керимасит, кимцент, кноррингит, меджорит, манганберцелиит, мензерит-(Y), моримотоит, паленцо-наит, пироп, шорломит, спессартин, уваровит	Almandine, Andradite, Berzeliite, Calderite, Eringaite, Goldmanite, Grossular, Henritermierite, Kerimasite, Kimzeyite, Knorringite, Majorite, Manganberzeliite, Menzerite-(Y), Morimotoite, Palenzonaite, Pyrope, Schorlomite, Spessartine, Uvarovite, Elbrusite
6	39	Nickeline#NiAs	AX	20	Ачавалит, брейтгауптит, краунингшилдит, фребольдит, джайпурит, котульскит, куфарит, миллерит, никелин, нигглиит, плюмбопалладинит, пирротин, седрхолмит, соболевскит, соросит, сти-стаит, штумпфлит, сад-бериит, троилит, юань-джиангит	Achavalite, Breithauptite, Crowningshieldite, Frebaldite, Jaipurite, Kotulskite, Kufahrite, Millerite, Nickeline, Niggliite, Plumbopalladinite, Pyrrhotite, Sederholmite, Sobolevskite, Sorosite, Stistaite, Stumpflite, Sudburyite, Troilite, Yuanjiangite

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continuation

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
8	48	Zircon#ZrSiO ₄	ABX ₄	17	Черновит-(Y), хроматит, коффинит, дрейерит, гафнон, претулит, скиавинатоит, стетиндит, торит, узкфилдит-(Ce), узкфилдит-(La), узкфилдит-(Nd), узкфилдит-(Y), ксенотим-(Y), ксенотим-(Yb), циркон, бехиерит	Behierite, Chernovite-(Y), Chromatite, Coffinite, Dreyerite, Hafnon, Pretulite, Schiavinatoite, Stetindite-(Ce), Thorite, Wakefieldite-(Ce), Wakefieldite-(La), Wakefieldite-(Nd), Wakefieldite-(Y), Xenotime-(Y), Xenotime-(Yb), Zircon
7	12	Sphalerite#ZnS(cF8)	AX	16	Браунеит, халькопирит, колорадоит, кубанит, гириит, хаулеит, маршит, метациннабарит, мгриит, маерсит, нантокиит, цинсунит, рудавшевскийит, сфалерит, штиллеит, тиманнит	Browneite, Chalcopyrite, Coloradoite, Cubanite, Geerite, Hawleyite, Marshite, Metacinnabar, Mgrite, Miersite, Nantokite, Qingsongite, Rudashevskyite, Sphalerite, Stilleite, Tiemannite
9	60	Olivine#Mg ₂ SiO ₄	AB ₂ X ₄	16	Кальциооливин, хризоберил, фаялит, форстерит, глаукохроит, каренвебберит, кирштейнит, либенбергит, литиофилит, монтичеллит, натрофилит, симферит, синхалит, тефроит, трифилин, маричит	Calcio-olivine, Chrysoberyl, Fayalite, Forsterite, Glaucokroite, Karenwebberite, Kirschsteinite, Liebenbergite, Lithiophilite, Maricite, Monticellite, Natrophilite, Simferite, Sinhalite, Tephroite, Triphylite
10	10	fcc(ccp)#Cu#γ-Mn	N	14	Алюминий, атокиит, церий, медь, евгениит, золото, иридий, свинец, никель, палладий, платина, родий, серебро, рустенбургит	Aluminium, Atokite, Copper, Cerium Eugenite, Gold, Iridium, Lead, Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium, Rustenburgite, Silver
11	5	Fluorite#CaF ₂	AX ₂	13	Берцелианит, церианит-(Ce), дамянит, флюорит, фторокронит, франкдиксонит, кишонит, стронциофлюорит, торианит, уранинит, ворланит, тажеранит, халениусит-(La)	Berzelianite, Cerianite-(Ce), Damiaoite, Fluorite, Fluorocronite, Frankdicksonite, Kishonite, Strontiofluorite, Tazheranite, Thorianite, Uraninite, Vorlanite
12	92	Stannite#Cu ₂ FeSnS ₄	ABC ₂ X ₄	13	Бриартит, фаматинит, окартит, идаит, люзонит, перминжатит, пиркитасит, ричардсит, станнин, великит, кестерит, черниит, феррокестерит	Briartite, Cernyite, Famatinite, Ferrokesterite, Hocrartite, Idaite, Kesterite, Luzonite, Permingerite, Pirquitasite, Richardsite, Stannite, Velikite

Таблица 2. Окончание

Table 2. Ending

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
13	31	hcr#Mg	N	12	Алларгентум, кадмий, гарутиит, гексаферрум, осмий, рутениридосмин, рутений, шахнерит, серебро, титан, вейшанит, цинк	Allargentum, Cadmium, Garutiite, Hexaferrium, Osmium, Rutheniridosmine, Ruthenium, Schachnerite, Silver, Titanium, Weishanite, Zinc
14	53	Pyroxene#Diopside#CaMg(SiO ₃) ₂	ABC ₂ X ₆	11	Клиноэнстатит, диопсид, энстатит, меджорит, мервинит, монтичеллит, пижонит, серендибит, черничит, акрманит, ортоэнстатит	Akermanite, Clinoenstatite, Diopside, Enstatite, Majorite, Merwinite, Monticellite, Orthoenstatite, Pigeonite, Serendibite, Tschernichite
15	3	Perovskite#CaTiO ₃	ABX ₃	10	Гольдшмидтит, химанит-(Ce), изолуешит, лопарит-(Ce), луешит, нейборит, параскандолит, перовскит, роалдит, таусонит	Goldschmidtite, Heamanite-(Ce), Isolueshite, Loparite-(Ce), Lueshite, Neighborite, Parascandolaite, Perovskite, Roaldite, Tausonite

ионов, за исключением самых крупных). Если допустить совместную упаковку кислорода с крупными катионами (например, с кальцием в перовските), то для таких катионов возможны и большие КЧ. Это обеспечивает огромные возможности для построения кислородных соединений (кислород является самым распространенным анионом в земной коре) с разнообразными по размеру положительно заряженными ионами. Отметим, что для соединений с несколькими сортами катионов существенную роль также начинает играть фактор толерантности (приспособляемости разных полиэдров друг к другу по размеру) (Еремин и др., 2020).

Среди соединений со стехиометрией AX₂ лидируют СТ флюорита CaF₂ (см. табл. 1, ранг 5) и СТ фаз Лавеса MgCu₂ (ранг 6). Однако среди минералов на первую позицию в силу склонности многих халькофильных анионов в полианионных структурах образовывать молекулярные гантели типа S–S выходит СТ пирита FeS₂ (см. табл. 2, ранг 54 по неорганическим соединениям и ранг 4 по числу минералов).

Тройные соединения со стехиометрией ABX₃

Среди тройных соединений с простой стехиометрией ABX₃ (AX + BX₂) по распространенности можно выделить несколько топологических кон-

струкций, которые реализованы в огромном числе неорганических соединений.

1. СТ перовскита CaTiO₃, более 1600 записей в базе ICSD (Zagorac et al., 2019) по состоянию на 2013 г., 2400 – на 2023 г. Этот СТ можно описать следующим образом: каркас из связанных вершинами октаэдров BO₆ (КЧ = 6) образует кубооктаэдрические полости, которые заселяются крупными катионами А (КЧ = 12). Идеализированная структура является кубической, однако допускается понижение симметрии без смены координационных чисел (например, в модификациях BaTiO₃ (Kwei et al., 1993)). Простота топологии (рис. 2а), согласованность баланса валентных усилий, возможность отклонения мостикового угла от 180°, наличие позиций как для крупного катиона, так и для более мелкого делают этот структурный тип исключительно популярным и наполненным по числу конкретных представителей, в том числе из минерального мира (собственно перовскит, таусонит и т. д.).

2. СТ LaAlO₃, в базе ICSD 2013 г. назывался NdAlO₃, более 1000 записей в базе ICSD по состоянию на 2013 г., 1600 – на 2023 г. В этой топологии вершинно-связанные октаэдры в ромбоэдрической ячейке, располагаясь по антикорундовому мотиву, также формируют кубооктаэдрические полости для более крупного А-катиона. По существу, эта конструкция также может быть отнесена к СТ перовскита, но испытывавшему некоторые ром-

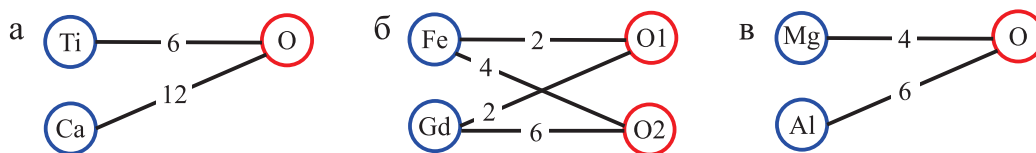


Рис. 2. Графы связности для структурного типа перовскита CaTiO_3 (а), GdFeO_3 (б) и шпинели MgAl_2O_4 (в).

Fig. 2. Graphs of connectivity for the structural type of perovskite CaTiO_3 (a), GdFeO_3 (б) and spinel (в).

бездрические искажения (часто несущественные) вдоль оси третьего порядка. Поэтому разделение на эти два структурных типа хотя и оправданно с точки зрения симметрии, но является топологически весьма условным.

3. По числу актуальных записей в используемых базах данных самым распространенным является СТ GdFeO_3 , более 2500 записей в базе ICSD на 2013 г., 4200 – на 2023 г. В этом СТ сохраняется “перовскитовое” вершинное сочленение BO_6 -октаэдров (КЧ = 6), однако сильные отклонения мостиковых углов от 180 приводят к понижению КЧ “А” с 12 до 8 и разделению кислородной позиции на две кристаллографически неэквивалентные (см. рис. 2б). Уменьшение разницы в этом СТ между КЧ катионных полиэдров (8 и 6) относительно базовой структуры перовскита (12 и 6) приводит к тому, что различие между ионными радиусами катионов “А” и “В” может быть не столь велико по сравнению с двумя описанными СТ.

Тройные соединения со стехиометрией AB_2X_4

Среди соединений с другой простой стехиометрией AB_2X_4 ($\text{AX} + \text{B}_2\text{X}_3$) с огромным отрывом лидирует СТ шпинели, который является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 3400 структурных расшифровок по состоянию на 2013 г., 4700 – на 2023 г.). Для сравнения, второй по распространенности СТ оливина насчитывает в 4 раза меньше структурных записей, остальные СТ в этой стехиометрии (например, туннельные постшпинелевые фазы типа марокита, СТ фенакита и многие другие) еще больше проигрывают этому главному представителю AB_2X_4 .

В чем заключаются причины большого разнообразия и особой привлекательности этой конструкции для химических элементов? В этом кубическом (либо псевдокубическом) СТ катионы “В” по особому “шпинелевому” закону заселяют половину октаэдрических пустот, а катионы “А” – одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки (чаще всего из ионов кислорода). Как видно из описания, в такой ПУ заселены и тетраэдрические, и октаэдрические пустоты, что позволяет использовать катионы различного размера и валентности. При этом фактор приспособляемости

сти навязывает этой топологии некоторое расширение тетраэдров и сжатие октаэдров (Еремин и др., 2020). Это обеспечивает возможность неупорядоченного распределения катионов по окта- и тетраэдрическим позициям с образованием нормальных шпинелей $\text{A}^{(4)}\text{B}_2^{(6)}\text{X}_4$, полностью обращенных шпинелей $\text{B}^{(4)}\text{V}^{(6)}\text{A}^{(6)}\text{X}_4$ и шпинелей с любой промежуточной степенью обращения δ , которая определяется как доля заселенности тетраэдрической позиции трехвалентным катионом “В”. Таким образом, даже в рамках одного химического состава могут реализовываться совершенно различные по физическим характеристикам соединения. Кислородным шпинелям особенно свойственны катионы с ионными радиусами $r = 0.6\text{--}0.9 \text{ \AA}$, многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по окта- и тетраэдрическим позициям. На это распределение дополнительно накладывается эффект предпочтения некоторых d -элементов октаэдрической координации: во всех случаях, кроме электронных конфигураций d^5 и d^{10} , ионы переходных металлов предпочтительно выбирают октаэдрические позиции, так как значения энергии предпочтения октаэдрической конфигурации $\Delta E_{\text{окт}}$ для них отрицательны. Действительно, Zn (d^{10}) в нормальных структурах ганита ZnAl_2O_4 и франклинита ZnFe_2O_4 проявляет свое предпочтение к тетраэдрической координации, тогда как $\text{Ni}^{2+}(d^8)$, $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ и $\text{V}^{2+}(d^3)$ с наибольшими абсолютными значениями $\Delta E_{\text{окт}}$, наоборот, почти всегда занимают октаэдрические позиции. Примерами могут служить нормальные структуры хромитов $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ и обращенная структура треворита NiFe_2O_4 . В более сложных случаях вопрос катионного распределения решается рассмотрением соотношения между значениями $\Delta E_{\text{окт}}$ 2- и 3-валентных катионов. Так, обращенную структуру магнетита можно объяснить отсутствием предпочтения к октаэдрической координации у $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ и наличием таковой у $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ (Еремин и др., 2020).

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей Полинга в его современной трактовке. Примечательно, что для рассматриваемого СТ шпинели сумма валентных усилий от

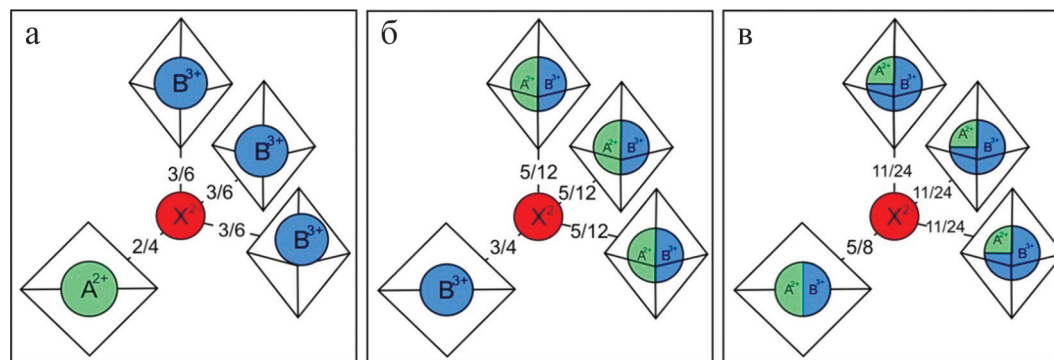


Рис. 3. Иллюстрация точного выполнения второго правила Полинга для шпинелей двухвалентных анионов с различной степенью обращения.

а – нормальная шпинель ($\delta = 0\%$); б – обращенная шпинель ($\delta = 100\%$); в – частично-обращенная шпинель ($\delta = 50\%$).

Fig. 3. Illustration of the exact fulfillment of Pauling's second rule for spinels of divalent anions with different degrees of inverted.

а – normal spinel ($\delta = 0\%$); б – inverted spinel ($\delta = 100\%$); в – partially inverted spinel ($\delta = 50\%$).

катионов, сходящихся на ионе кислорода, будет в точности равна его валентности при любой степени обращенности δ (рис. 3).

Таким образом, СТ шпинели в силу исключительно удобной и относительно простой топологии (см. рис. 2в), допустимости вхождения большого числа химически различных элементов во все структурные полиэдры, возможности даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разнообразной степенью δ , а также строгого соблюдения баланса валентных усилий при любом значении δ оказался максимально выгодным с точки зрения реализуемых в материаловедении и природе простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бокий Г.Б. (1971) Кристаллохимия: 3-е изд. М.: Наука, 400 с.
- Ворошилов Ю.В., Павлишин В.И. (2011) Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов. Киев, КНТ, 568 с.
- Доливо-Добровольский В.В. (1987) О распределении минеральных видов по классам симметрии. *Зап. ВМО*, **116**(1), 7-17.
- 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. М.: КДУ; Добросвет, 494 с.
- Кузьмичева Г.М. (2002) Кристаллохимические закономерности в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Основные кристаллические структуры соединений. М.: МИТХТ, 88 с.
- Партэ Э. (1993) Некоторые главы структурной неорганической химии. (Пер. с англ. А.В. Аракчеевой; под ред. Д.Ю. Пушаровского). М.: Мир, 142 с.
- Пирсон У. (1977) Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1. М.: Мир, 420 с.
- Пятенко Ю.А. (1965) О некоторых аспектах кристаллохимического подхода к выводу формул минералов. *Зап. ВМО*, **94**(6), 655-664.
- Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. (2007) О влиянии химической природы атомов на симметрию их позиций в структуре кристаллов. *Докл. РАН*, **413**(1), 60-65. <https://doi.org/10.1134/S0012501607030037>
- Урусов В.С. (1991) Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек. *Вестн. МГУ. Сер. Геол.*, **4**, 3-19.
- Урусов В.С. (2009) Структурный тип и родственные ему понятия кристаллохимии. *Кристаллография*, **54**(5), 795-804. <https://doi.org/10.1134/S106377450905006X>
- Урусов В.С. (2010) Естественный отбор минеральных видов. *Зап. РМО*, **139**(1), 89-110. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080179>
- Филатов С.К. (1990) Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 288 с.
- Чичагов А.В., Варламов Д.А., Диланян Р.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л., Ушаковская Т.В. (2001) МИНКРИСТ – кристаллографическая база данных для минералов: локальный и сетевой (WWW) варианты. *Кристаллография*, **46**(5), 950-954.
- Шубников А.В. (1922) Основной закон кристаллохимии. *Изв. АН. Сер. 6*, **16**(1-18), 515-524.
- Burke E.A.J. (2006) International Mineralogical Association. *Elements*, **2**, 388.
- Eremin N.N., Artamonova A.A., Gostishcheva N.D., Kochetkova E.M., Mezheva A.A. (2020) On the Crystal Chemical Flexibility of the NiAs Structure Type. *Crystrallogr. Rep.*, **65**(2), 191-196. <https://doi.org/10.1134/S1063774520020078>

- Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.-W. (1993) Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *Phys. Chem.*, **97**, 2368-2377.
- Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169.
- Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthe E. (1990) Nomenclature of inorganic structure types. Report of the International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Nomenclature Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Cryst. Section A. Foundations of Crystallography*. **46**(1), 1-11. <https://doi.org/10.1107/S0108767389008834>
- Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. (2022) Stable compounds in the CaO–Al₂O₃ system at high pressures. *Phys. Chem. Minerals*, **49**, 44. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01221-6>
- Pauling L. (1929) The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026.
- Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Release 2022/23. (Ed. by P. Villars, K. Cenzual). Materials Park, Ohio, USA: ASM Int.
- Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S. (2019) Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *J. Appl. Cryst.*, **52**, 918-925. <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
- Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers. Structure topology. L., Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 301 p.
- Kuzmicheva G.M. (2002) Crystal chemical patterns in the Periodic Table of Elements D.I. Mendeleev. Basic crystal structures of compounds. Tutorial. Moscow, MITHT, 88 p. (In Russ.)
- Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.-W. (1993) Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *Phys. Chem.*, **97**, 2368-2377.
- Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169.
- Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthe E. (1990) Nomenclature of inorganic structure types. Report of the International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Nomenclature Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Cryst. Section A. Foundations of Crystallography*. **46**(1), 1-11. <https://doi.org/10.1107/S0108767389008834>
- Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. (2022) Stable compounds in the CaO–Al₂O₃ system at high pressures. *Phys. Chem. Minerals*, **49**, 44. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01221-6>
- Parthé E. (1993) Some chapters of structural inorganic chemistry. Moscow, Mir Publ., 142 p. (In Russ.)
- Pauling L. (1929) The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026.
- Pearson W. (1977) Crystal chemistry and physics of metals and alloys. Pt 1. Moscow, Mir Publ., 420 p. (In Russ.)
- Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Release 2022/23. (Ed. by P. Villars, K. Cenzual). Materials Park, Ohio, USA: ASM Int.
- Pyatenko Yu.A. (1965) On some aspects of the crystal chemical approach to the derivation of mineral formulas. *Zap. VMO*, **94**(6), 655-664. (In Russ.)
- Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. (2007) The effect of the chemical nature of atoms on their site symmetry in the crystal structure. *Dokl. RAN*, **413**(1), 60-65. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0012501607030037>
- Shubnikov A.V. (1922) The fundamental law of crystal chemistry. *Izv. AN., ser. 6*, **16**(1-18), 515-524. (In Russ.)
- Urusov V.S. (1991) Crystal chemical conditions for the population of regular point systems. *Vestn. MGU. Ser. Geol.*, **4**, 3-19. (In Russ.)
- Urusov V.S. (2009) The structural type and related concepts of crystal chemistry. *Kristallografiya*, **54**(5), 795-804. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S106377450905006X>
- Urusov V.S. (2010) Natural selection of mineral species. *Geology of Ore Deposits*, **52**(8), 852-871 (translated from *Zap. RMO*, **139**(1), 89-110).
- Voroshilov Yu.V., Pavlishin V.I. (2011) Foundations of crystallography and crystal chemistry. X-ray diffraction of crystals. Kyiv, KNT Publ., 568 p. (In Russ.)
- Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S. (2019) Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *J. Appl. Cryst.*, **52**, 918-925. <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
- Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers. Structure topology. L., Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 301 p.

REFERENCES