

УДК 548.3

К ВОПРОСУ О ПОЗИЦИЯХ СЕРЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТЕТРАЭДРИТА: ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ, ЭФФЕКТИВНЫХ РАЗМЕРОВ ИОНОВ И ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

© 2023 г. Н. Г. Любимцева^{1,*}, Е. И. Марченко²,
член-корреспондент РАН Н. Н. Еремин², академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 20.05.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принято к публикации 29.05.2023 г.

В настоящей работе проведен кристаллохимический анализ известных экспериментально расшифрованных кристаллических структур минералов группы тетраэдрита с целью выявления взаимосвязей заселенности анионных кристаллографических позиций в структурах с их эффективными размерами и параметрами элементарных ячеек. Для этого были проанализированы эффективные размеры позиций анионов 24g и 2a в 68 расшифрованных кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита по опубликованным данным. Анализ осуществлялся с помощью программного пакета TOPOSPro методом разбиения пространства на полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД). Впервые теоретически показано, что содержания крупного иона серы и ее дефицит влияют на параметр элементарной ячейки. Установлена линейная корреляция между объемом ПВД анионной позиции S^{2-} (24g) и параметром элементарной ячейки в минералах группы тетраэдрита, которая показывает, что анионная подструктура диктует структурный мотив в этом классе соединений. Выявлено, что изменение объемов ПВД анионов серы связано с различной заселенностью анионных позиций. Обнаружено, что практически во всех расшифрованных кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита на формулу (элементарную ячейку) соединения приходится менее 13 ионов серы. Сделан вывод, что рассчитанный объем ПВД анионной позиции 24g менее $22 \text{ \AA}^3$ указывает на существенный дефицит в анионной подструктуре. Показано, что, используя информацию об объемах ПВД всех анионных и катионных позиций в структуре, можно предсказать параметры элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита с точностью до $0.01 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: группа тетраэдрита, кристаллическая структура, кристаллохимия, изоморфизм, нестехиометрия, параметр элементарной ячейки

DOI: 10.31857/S2686739723601138, **EDN:** IRUFBN

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы тетраэдрита (блеклая руда), относящиеся к кубической сингонии с общей структурной формулой $A_6^{M(2)}(B_4C_2)^{X(3)}D_4^{S(1)}Y_{12}^{S(2)}Z$, где $A = Cu^+, Ag^+, \square$ (вакансия) и $(Ag_6)^{4+}$ кластеры; $B = Cu^+$ и Ag^+ ; $C = Zn^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^+$ и Fe^{3+} ; $D = Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+}$ и Te^{4+} ; $Y = S^{2-}$ и Se^{2-} ; $Z = S^{2-}, Se^{2-}$ и $\square$ (вакансия), являются наи-

более распространенными сульфосолями во многих гидротермальных месторождениях [1]. Как видно из формулы минералов этой группы, их характерной особенностью является реализация различных схем изовалентного и гетеровалентного изоморфизмов, что усложняет проведение их элементного анализа и оценки вклада каждого из компонентов в величину параметра их элементарной ячейки. Кроме того, в блеклых рудах установлены широкие вариации отношений $\Sigma Me:S$, $\Sigma Me:\Sigma PMe$ и $\Sigma Me^+:\Sigma Me^{++}$ и их отклонения от стехиометрических соотношений в идеализированной формуле, что обнаружено как в природных блеклых рудах, так и в синтетических [2]. Например, обобщенная эмпирическая формула для блеклой руды месторождения Дарасун по данным 459 РСМА выглядит так: $Me_{(9.38-10.56)}^+ Me_{(1.76-2.63)}^{++} PMe_{(3.42-4.41)} (S, Se)_{(12.38-13.47)}$ [3]. Как видно из формулы, коэффи-

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: luy-natalia@yandex.ru

коэффициенты элементов варьируют в пределах 1 атома на формулу, что превосходит ошибку метода определения химического состава минерала. Однако интервалы колебаний вышеуказанных отношений в природной блеклой руде и в ее синтетических аналогах отличаются: интервал колебаний у природных объектов несколько сдвинут в сторону большего насыщения серой (или соответственно меньшего количества металлов) [2, 4, 5]. Принимая во внимание возможную нестехиометричность блеклой руды, необходимо выявить корреляцию между ней и ее кристаллоструктурными параметрами, что поможет более качественно интерпретировать экспериментальные данные о химическом составе и порошковой дифракции.

Чтобы учесть все многообразие химической изменчивости и позиции атомов в элементарной ячейке блеклой руды, Комиссия по новым минералам Международной минералогической ассоциации предложила новую номенклатуру (IMA-CNMNC) [1]. На сегодняшний день в официальном списке IMA-CNMNC по Названию минералов в группе тетраэдрита выделено 10 подгрупп (серий), в которых насчитывается 45 минеральных видов (гипотетических конечных членов), из них 40 утвержденных и 5 предполагаемых, но пока не обнаруженных в природе и не утвержденных IMA-CNMNC (<https://www.mindat.org/min-29338.html>). Подгруппы выделены по преобладающему (>50%) химическому элементу в позициях А, В, D и Y, а названия минеральных видов даны по преобладающему химическому элементу в позициях С и Z (компонент С указывает на компонент, компенсирующий заряд, и добавляется после корневого названия группы через дефис в круглых скобках; при наличии в позиции Z вакансии в название минерального вида добавляется приставка “кено-”).

Параметры элементарной ячейки минералов группы тетраэдрита сильно зависят от химического состава [2]. Установлено уменьшение параметра элементарной ячейки a_0 от 10.32 до 10.19 Å при снижении количества Sb и одновременном возрастании содержания As. Наиболее обычные изоморфные двухвалентные металлы Zn и Fe, имея близкие ионные радиусы, одинаково влияют на ячейку блеклой руды: незначительно расширяют ее (на 0.031 Å на 1 атом Zn(Fe) в формуле). Вхождение крупного катиона Hg прямо пропорционально увеличивает размер элементарной ячейки. Содержание Bi в блеклой руде также увеличивает ее элементарную ячейку, а Te — незначительно уменьшает. При увеличении количества Ag в структуре блеклой руды наблюдаются два тренда: 1) параметры элементарной ячейки линейно увеличиваются с 10.3 до 11.0 Å; 2) параметры элементарной ячейки увеличиваются с 10.3 до

10.6 Å (до концентрации Ag примерно 4 атома¹ на формульную единицу) и далее уменьшаются до 10.4 Å, что связывают с образованием кластеров (Ag₆)⁴⁺ [1].

Делались попытки выявить количественную связь между параметром элементарной ячейки, составом и нестехиометрией блеклой руды [2, 4, 6]. Для вывода уравнений, связывающих эти величины, авторы учитывали влияние катионов As, Fe, Zn, Hg и Ag и отношения $\Sigma \text{Me}:\text{S}$ на параметр a_0 чистого тетраэдрита, равного 10.319 Å². Были установлены различия во влиянии нестехиометрии ($\Sigma \text{Me}:\text{S}$) блеклой руды на параметр ее элементарной ячейки: для синтетических блеклых руд вклад нестехиометрии в параметр a_0 оказался существенным (0.027 и 0.075) [4, 6], в то время как для природных блеклых руд этот вклад незначительный (0.007) [2].

Несмотря на многообразие работ по установлению связи величины параметра элементарной ячейки и основных изоморфных элементов в структуре блеклой руды, исследователи учитывали только катионные позиции и не рассматривали влияние анионных позиций на параметр a_0 .

“Долгоживущий” вопрос по кристаллохимии тетраэдрита: “сколько же ионов серы содержится в его формуле/элементарной ячейке?” Н.В. Белов утверждал, что в формуле тетраэдрита содержится двенадцать ионов серы, тогда как большинство исследователей считали, что ионов серы в формуле тринадцать [7]. В новой номенклатуре IMA-CNMNC и в последующих работах сообщается, что вакансии серы может появляться только на месте октаэдрических координированной серы ([1, 8–11] и др.). Однако в недавних исследованиях был зафиксирован дефицит серы в фрейбергитовой серии в ряду аргентотетраэдрит-кеноаргентотетраэдрит: до двух и более вакансий серы в формульной единице по данным РСМА, что обусловлено присутствием вакансий как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях [12].

Тем не менее в большинстве случаев для расчетов атомных содержаний элементов в химической формуле, а также при расшифровке кристаллических структур минералов группы тетраэдрита, используют формулу, где суммарное количество анионов в Y и Z позициях равно 13.

¹ По данным Мозговой и Цепина [2] перегиб в зависимости параметра a_0 от содержания серебра приходится на 3.7 атомов Ag в формуле.

² a_0 (Å) = 10.319 – 0.059K_{As} + 0.075(ΣMe:S) [6], где K_i – формульные коэффициенты соответствующих элементов, отношение ΣMe:S – мера нестехиометрии. a_0 (Å) = 10.319 + 0.017K_{Fe} + 0.027(ΣMe:S) [4]; a_0 (Å) = 10.319 + 0.031K_{Fe} + 0.028K_{Zn} + 0.096K_{Hg} + 0.007(ΣMe:S) – 0.040K_{As} + “Ag” [2], где “Ag” = K_{Ag}/(21.9 – 1.01K_{Ag}), когда содержание Ag менее 3.7 атомов в формуле, и “Ag” = 1/(1.66K_{Ag} – 1.28) при концентрациях Ag более 3.7 атомов в формуле.

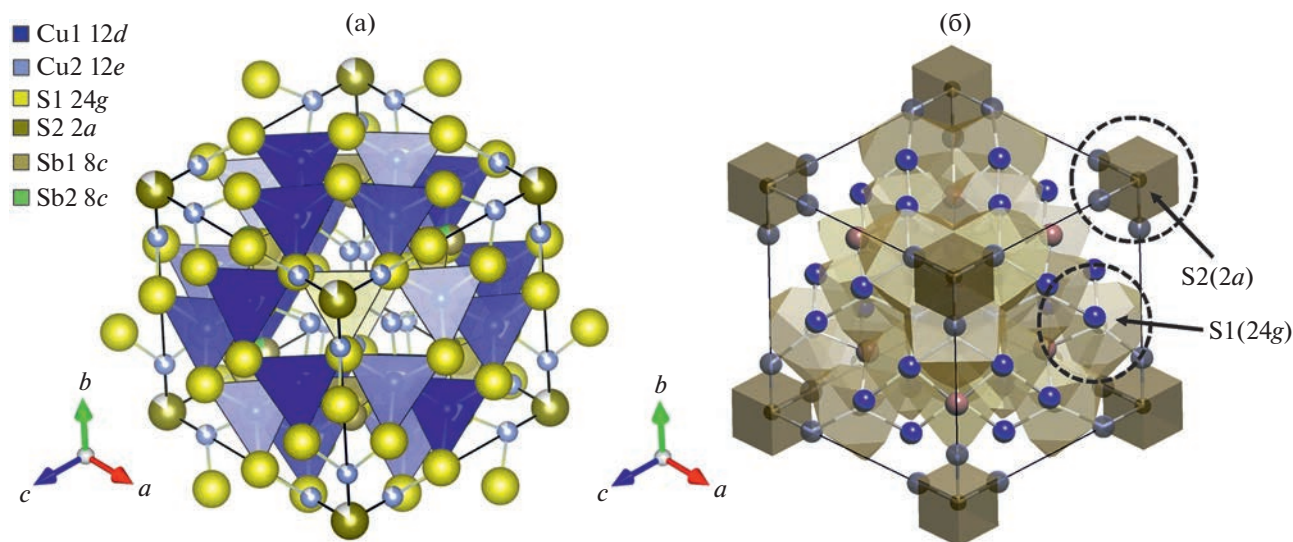


Рис. 1. Кристаллическая структура тетраэдрита: с полиэдрическим представлением позиции ионов Cu2 (а) и с полиэдрами Вороного-Дирихле для позиций 2а и 24g ионов серы (б).

Однако, как показывают некоторые экспериментальные данные по расшифровкам кристаллических структур тетраэдритов [13], в этих кристаллических структурах практически всегда наблюдаются нецелочисленные заселенности анионных позиций Y и Z в структуре. Поэтому необходимо разрабатывать инструменты, позволяющие правильно обрабатывать и интерпретировать данные элементного анализа и порошковой дифракции с целью установления релевантных формул минералов группы блеклой руды. В настоящей работе проведен кристаллохимический анализ известных экспериментально расшифрованных кристаллических структур минералов группы тетраэдрита с целью выявления взаимосвязей заселенности анионных кристаллографических позиций в структурах с их эффективными размерами и параметрами элементарных ячеек.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурном типе тетраэдрита в анионной подструктуре, представленной в большем количестве ионами серы, выделяют две кристаллографически независимые позиции Уайкоффа – 24g и 2a (рис. 1 а). По данным структурных расшифровок минералов группы тетраэдрита позиция 2a во многих случаях имеет частичную заселенность, в то время как позиция 24g в большинстве структурных расшифровок представляется полностью заселенной. Поскольку именно крупные анионы диктуют структурную метрику, логично предположить, что заселенность анионных позиций будет влиять на параметры элементарной ячейки в рассматриваемых структурах. Для выявления взаимосвязи параметров элементарной ячейки с за-

селенностью позиций серы были проанализированы эффективные размеры позиций анионов 24g и 2a (рис. 1 б) в 68 расшифрованных кристаллических структурах по литературным данным. Анализ осуществлялся с помощью программного пакета TOPOSPRO [14] методом разбиения пространства на полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД). Объемы ПВД соответствуют эффективным объемам ионов в кристаллических структурах, а радиусы сфер, объем которых равен объему соответствующего ПВД, будут представлять собой эффективные радиусы ионов в конкретной кристаллографической позиции. Таким образом, анализируя характеристики ПВД для одинаковых ионов в кристаллических структурах, можно сравнивать их эффективные размеры в разных соединениях. На рис. 1 а показана кристаллическая структура тетраэдрита в классическом полиэдрическом представлении, а на рис. 1 б показаны ПВД для анионов серы. Средний эффективный радиус S^{2-} в позиции 24g составляет 1.75 Å, что достаточно близко к значению ионного радиуса S^{2-} согласно таблице ионных радиусов (1.84 Å), в то время как средний радиус S^{2-} в позиции 2a значительно меньше и составляет 1.45 Å, что указывает на ее неполную заселенность.

В результате анализа объемов ПВД для различных кристаллографических позиций в 68 экспериментально расшифрованных структурах минералов группы тетраэдрита выявлена линейная корреляция между параметрами элементарной ячейки и объемом полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) для анионной позиции 24g (рис. 2 а): с увеличением объема ПВД от 17 до 22 Å³ параметры элементарной ячейки возрастают от 10.2 до 11.0 Å

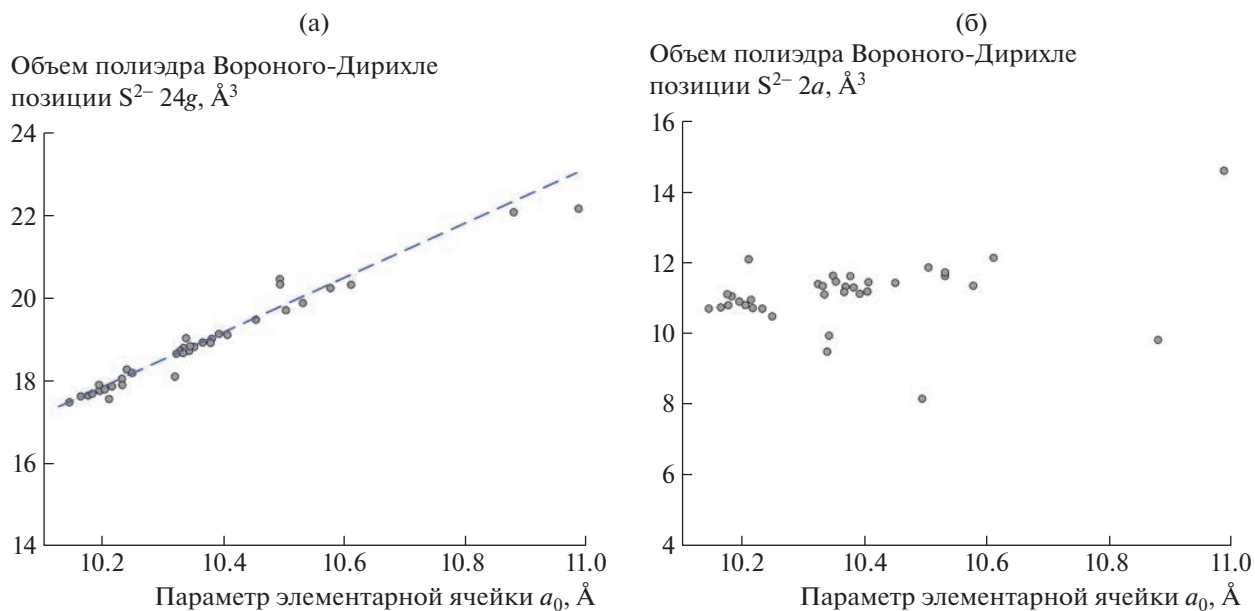


Рис. 2. Корреляции значений объемов полиэдров Вороного-Дирихле позиций 24g (а) и 2a (б) анионов S^{2-} в различных минералах группы тетраэдрита.

соответственно. Стоит отметить, что для позиции анионов 2a (рис. 2 б) и катионных позиций 12e, 12d и 8c достоверных корреляций с объемами ПВД обнаружено не было.

Можно предположить, что размер позиции 24g зависит от ее заселенности ионами серы в кристаллической структуре: чем выше заселенность ионами серы, тем больше будет параметр элементарной ячейки, и наоборот. Судя по разбросу параметров элементарной ячейки и объемам позиции 24g, в большинстве экспериментально расшифрованных структур тетраэдритов содержания серы в формуле не 13 атомов, а несколько меньше. Однако доказать это на основе существующих экспериментальных данных на сегодняшний день весьма затруднительно, поскольку в большинстве структур формула соединения пересчитана на 13 атомов серы. Лишь в трех расшифрованных структурах [13] на формулу приходится меньше 13 атомов серы. Стоит также отметить, что достоверный график зависимости параметра ячейки от содержания серы построить не представляется возможным, поскольку почти все анализы пересчитываются на 13 атомов серы. Однако можно сделать вывод, что объем позиции 24g менее $22 \text{ \AA}^3$ указывает на дефицит серы в анионной подструктуре и необходимость нормировать формулу на меньшее количество серы в структуре.

С применением алгоритма машинного обучения было показано, что параметры элементарных ячеек различных минералов группы тетраэдрита можно предсказать, лишь используя информацию о рассчитанных объемах ПВД для всех кристаллографически неэквивалентных позиций

анионов (2a и 24g) и катионов (12e, 12d, 8c) в кристаллических структурах. Для проведения подобного анализа данные об объемах ПВД нормировались, выставлялись весовые коэффициенты в функции в зависимости от значений объемов ПВД, с использованием встроенных инструментов алгоритмического языка Python строился алгоритм принятия решений для успешного предсказания параметра элементарной ячейки на основе экспериментальных данных. Все имеющиеся кристаллографические данные по 68 кристаллическим структурам были разделены на тестовый и тренировочный наборы в соотношении 80–20%. Тренировочный набор использовался для тренировки алгоритма машинного обучения (подбора коэффициентов нелинейной функции), а тестовый набор – для проверки корректности работы алгоритма. На рис. 3 показано сравнение экспериментально известных параметров элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита разного состава (ось абсцисс) и предсказанных значений параметров элементарных ячеек с помощью автоматического алгоритма с элементами машинного обучения (ось ординат) для тестовой выборки данных. Среднеквадратичная ошибка предсказания параметра элементарной ячейки алгоритмом составила 0.97, средняя абсолютная ошибка 0.01 Å. Таким образом, для конкретно выбранного образца минерала группы тетраэдрита возможны нецелочисленные заселенности как в катионных, так и в анионных подструктурах. Следовательно, традиционная нормировка формулы блеклой руды на 13 атомов серы в большинстве случаев не является корректной.

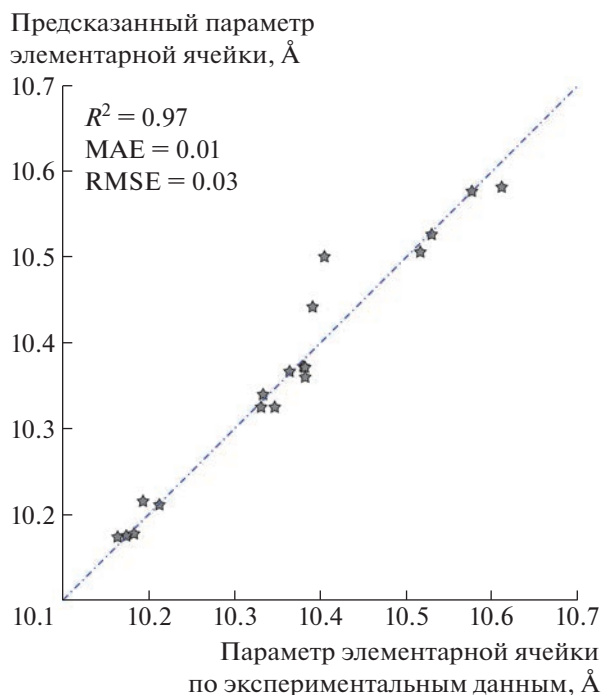


Рис. 3. Сравнение предсказанного моделью машинного обучения параметра элементарной ячейки с экспериментальными данными. На графике показаны структуры из тестовой выборки, которые использовались для проверки корректности работы алгоритма. R^2 — коэффициент детерминации, MAE — средняя абсолютная ошибка, RMSE — корень из средней квадратичной ошибки.

ВЫВОДЫ

Основываясь на имеющихся к сегодняшнему дню кристаллографических данных по структурам минералов группы тетраэдрита и данных кристаллохимического анализа полиэдров Вороного-Дирихле, проведенных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

1) Впервые теоретически показано, что содержания крупного иона серы и ее дефицит влияют на параметр элементарной ячейки. Существует линейная корреляция между объемом ПВД анионной позиции S^{2-} (24g) и параметром элементарной ячейки в минералах группы тетраэдрита, что показывает, что анионная подструктура диктует структурный мотив в этом классе соединений. Изменение объемов ПВД анионов серы связано с различной заселенностью анионных позиций.

2) Практически во всех расшифрованных кристаллических структурах минералов группы тетраэдрита на формулу соединения приходится не 13 ионов серы, а меньше (от 12 до 13 атомов на формулу), т.е. наблюдается некоторый дефицит по количеству ионов серы в элементарной ячейке.

3) Определение объема ПВД анионной позиции 24g позволяет определить корректность нор-

мировки формулы соединения на 13 атомов серы: значение менее $22 \text{ \AA}^3$ указывает на существенный дефицит в анионной подструктуре и необходимость пересчета формулы.

4) Зная лишь параметры элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита, определить количество вакансий в позициях серы на сегодняшний день затруднительно, что связано с недостатком корректных структурных расшифровок с кристаллографическими моделями, учитывающими нецелочисленные заселенности анионных позиций.

5) Предсказать параметры элементарных ячеек минералов группы тетраэдрита с точностью до $0.01 \text{ \AA}$ возможно, используя информацию об объемах ПВД *всех* анионных и катионных позиций в структуре.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта № 121041500220-0 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза” Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biagioni C., George L.L., Cook N.J., Makovicky E., Moëlo Y., Pasero M., Sejkora J., Stanley C.J., Welch M.D., Bosi F. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification // *American Mineralogist*. 2020. V. 105. № 1. P. 109–122. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7128>
2. Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды. (Особенности химического состава и свойств). Москва: Наука, 1983.
3. Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В. Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 1: Минеральные ассоциации и сростания, химический состав и его эволюция // *Геология рудных месторождений*. 2018. Т. 60. № 2. С. 109–140. <https://doi.org/10.7868/S0016777018020016>
4. Tatsuka K., Morimoto N. Tetrahedrite stability relations in the Cu–Fe–Sb–S system // *American Mineralogist*. 1977. V. 62. № 11–12. P. 1101–1109.
5. Бортников Н.С., Некрасов И.Я. Состав и фазовые взаимоотношения теннантита в системе Cu–Fe–As–S при 500°C // *Доклады АН СССР*. 1987. Т. 297. № 2. С. 449–451.
6. Luce F.D., Tuttle C.L., Skinner B.J. Studies of sulfosalts of copper: V. Phases and phase relations in the system Cu–Sb–As–S between 350° and 500°C // *Economic Geology*. 1977. V. 72. № 2. P. 271–289. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.72.2.271>

7. Белов Н.В., Победимская Е.А. Очерки по структурной минералогии. XXIV. Повторно о некоторых сульфидах и их аналогах // Минералогический сборник Львовского государственного университета им. И. Франко. 1973. Выпуск 1. № 27. С. 3–9.
8. Welch M.D., Stanley C.J., Spratt J., Mills S.J. Rozhdestvenskayaite $\text{Ag}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and argentotetrahedrite $\text{Ag}_6\text{Cu}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: two Ag-dominant members of the tetrahedrite group // *European Journal of Mineralogy*. 2018. V. 30. № 6. P. 1163–1172. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2773>
9. Biagioni C., Sejkora J., Moëlo Y., Makovicky E., Pasero M., Dolniček Z. Kenoargentotennantite-(Fe), IMA 2020-062. In: CNMNC Newsletter № 58 // *Mineralogical Magazine*. 2020. V. 84. P. 971–975. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.93>
10. Qu K., Sima X., Gu X., Sun W., Fan G., Hou Z., Ni P., Wang D., Yang Z., Wang Y. Kenoargentotetrahedrite-(Zn), IMA 2020-075. In: CNMNC Newsletter № 59 // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. P. 278–281. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.5>
11. Shu Z., Shen C., Lu A., Gu X. Chemical Composition and Crystal Structure of Kenoargentotetrahedrite-(Fe), $\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$, from the Bajiazi Pb–Zn Deposit, Liaoning, China // *Crystals*. 2022. V. 12. № 4. P. 467. <https://doi.org/10.3390/cryst12040467>
12. Sack R.O., Lyubimtseva N.G., Bortnikov N.S., Anikina E.Y., Borisovsky S.E. Sulfur vacancies in fahlores from the Ag–Pb–Zn Mangazeykskoye ore deposit (Sakha, Russia) // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2022. V. 177. № 8. P. 82. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01942-5>
13. Rozhdestvenskaya I.V., Zayakina N.V., Samusikov V.P. Crystal structure features of minerals from a series of tetrahedrite-freibergite // *Mineralogicheskij Zhurnal*. 1993. V. 15. P. 9.
14. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>

TO A QUESTION OF SULFUR SITES IN CRYSTAL STRUCTURES OF TETRAHEDRITE GROUP MINERALS: RELATIONSHIPS BETWEEN OCCUPANCY, EFFECTIVE ION SIZES, AND UNIT CELL PARAMETERS

N. G. Lyubimtseva^{a, #}, E. I. Marchenko^b,

Corresponding Member of the RAS N. N. Eremin^b, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov^a

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: luy-natalia@yandex.ru*

In this work, a crystal chemical analysis of the known experimentally deciphered crystal structures of tetrahedrite group minerals was carried out in order to reveal the relationships between the occupancies of anion crystallographic sites in the structures, their effective sizes and unit cell parameters. To achieve this aim, we analyzed the effective sizes of the 24g and 2a anion sites in 68 deciphered crystal structures of tetrahedrite group minerals according to the published data. The analysis was carried out using the TOPOSPro software package by partitioning the space into Voronoi–Dirichlet polyhedra (VDP). It has been shown theoretically for the first time that the content of a large sulfur ion and its deficiency affect the unit cell parameter. A linear correlation between the VDP volume of the anionic site of S^{2-} (24g) and the unit cell parameter in minerals of the tetrahedrite group was established, which shows that the anionic substructure dictates the structural motif in this class of compounds. It was found that the change in the VDP volumes of sulfur anions is associated with different occupancies of anionic sites. It is found that the formula (unit cell) of the compound contains fewer than 13 sulfur ions in almost all deciphered crystal structures of tetrahedrite group minerals. It was concluded that the calculated VDP volume of the 24g anionic position less than $22 \text{ \AA}^3$ indicates a significant deficit in the anionic substructure. It was shown that, using information about the VDP volumes of all anionic and cationic sites in the structure, it is possible to predict the unit cell parameters of minerals of the tetrahedrite group with an accuracy of $0.01 \text{ \AA}$.

Keywords: tetrahedrite group, crystal structure, crystal chemistry, isomorphism, nonstoichiometry, unit cell parameter