

УДК 548.736

В.С. Урусов, Т.Н. Надежина

“ПУСТЫЕ” И РЕДКИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ В СТРУКТУРНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Одна из основных естественно-научных концепций — концепция симметрии — является особенно органичной для структурной кристаллографии и, в частности, для структурной минералогии. Однако несмотря на всестороннюю и глубокую разработку учения о симметрии кристаллов, в нем до сих пор остаются своего рода “белые пятна” и неясные места. Так, уже давно [2] привлекает к себе внимание такая особенность симметрии кристаллов, как чрезвычайно резко выраженная неравномерность распределения кристаллических структур по 230 пространственным группам (или по 219, если учитывать только одну из каждой 11 пар энантиоморфных пространственных групп). Действительно, на долю одной лишь пр.гр. $P2_1/c$ (14) приходится не менее 10% изученных кристаллических структур минералов и не менее 26% органических кристаллов, а около 20 пространственных групп описывают 60–70% всех кристаллических структур, в частности, структур минеральных видов. В то же время имеются пространственные группы, в которых минералы не кристаллизуются вовсе.

Таким образом, кристаллические структуры предпочитают лишь определенные из возможных способов симметричной реализации и упорно избегают некоторых других. Это обстоятельство до сих пор не имеет сколько-нибудь полного объяснения, хотя попытки найти его предпринимались неоднократно. Например, в работе [3] относительная устойчивость минералов с голоэдрическими структурами объяснялась тем, что “голоэдрии являются неполярными точечными группами и при данном типе решеток содержат большое число особых точек”. В таких точках градиент потенциального поля становится равным нулю, что соответствует так называемой потенциальной яме, в которой атомы попадают в стабильное (равновесное) положение. В работах [4, 5] распространенность голоэдрических структур связывалась с повышенным числом в них так называемых автосимметричных гиттер-комплексов (АГК), которые представляют собой пространственные группы правильных систем точек (решеточных комплексов), совпадающие с симметрией самой пространственной группы. Действительно, существует хорошая корреляция между числом АГК и числом минеральных видов в соответствующих классах симметрии (одной из 32 групп кристаллографической симметрии) [5]. В работе одного из авторов настоящей статьи [9] указывались некоторые существенные кристаллохимические условия заселения правильных систем точек, которые привели к формулировке ряда правил их заселенности. Однако в целом проблема еще далека от окончательного решения и остается одной из кристаллографических загадок. В частности,

если до некоторой степени понятно, почему определенные пространственные группы особенно благоприятны для появления в них кристаллических структур минералов, то в гораздо меньшей степени известны причины отсутствия таких возможностей для большого числа других пространственных групп симметрии.

Прежде чем приступить к поискам решения указанной выше проблемы, необходимо провести новую ревизию фактических данных, свидетельствующих о реальности избегания кристаллическими структурами некоторых вполне определенных законов пространственной симметрии в расположении атомов. Кристаллические структуры природных химических соединений — минералов (точнее, минеральных видов) — могут представлять особый интерес для такого анализа, поскольку их общее число ограничено (менее 4000, в том числе около 3000 структурно изученных), и кроме того, распространены минералы являются наиболее стабильными веществами, прошедшими все стадии “естественного отбора” [8, 10]. Поэтому мы поставили перед собой задачу провести новый подробный статистический анализ распределения кристаллических структур минералов среди пространственных групп симметрии, используя современные банки структурных данных и минералогические справочники.

Табл. 1 и 2 и рис. 1 и 2 отражают часть результатов нашего анализа данных, содержащихся в банке структурных данных MinCryst, с учетом поправок, внесенных при использовании 9-го издания известного справочника Г. Штрунца [23], в котором имеются весьма полные указания на данные структурных расшифровок того или иного минерала, а также сведений из наиболее поздней версии базы данных по структурам неорганических кристаллов ICSD. Всего в анализ было включено примерно 2800 минеральных видов.

Критический анализ и сравнение различных данных позволили провести ревизию и отбраковку целого ряда недостоверных и противоречивых сведений. Так, в данных банка MinCryst для более 200 минералов приводится не одна, а несколько различных пространственных групп, что затрудняет систематику. В частности, это характерно для таких таксонов минеральных семейств, как “цеолит”, “перовскит”, “пироксен” и др., которые в статистике не учитывались как самостоятельные минеральные виды. Не вполне ясно, как в такой систематике относиться и к многочисленным данным по симметрии политипных модификаций внутри одного и того же минерального вида. Это приводит к частичному искажению статистики за счет появления таких названий минеральных видов, как мусковит, биотит или анальцит, сразу в нескольких разных пространственных группах. То же относится и к целому

Таблица 1

“Пустые” пространственные группы структурной минералогии

Пр.гр.	Пр.гр.	Пр.гр.	Пр.гр.	Пр.гр.	Пр.гр.
$P222_1$ (17)	$Pccm$ (49)	$P4nc$ (104)	$P\bar{4}n2$ (118)	$P3c1$ (158)	$F23$ (196)
$F222$ (22)	$P4$ (75)	$P4_2mc$ (105)	$I\bar{4}c2$ (120)	$P6$ (168)	$Pm\bar{3}$ (200)
$I2_12_12_1$ (24)	$I4_1$ (80)	$P4_2bc$ (106)	$P4/nbm$ (125)	$P6_1^*$ (169)	$P432$ (207)
$Pcc2$ (27)	$P\bar{4}$ (81)	$I4mm$ (107)	$P4/nnc$ (126)	$P6_2^{**}$ (171)	$P4_232$ (208)
$Ccc2$ (37)	$P4/m$ (83)	$I4cm$ (108)	$P4_2/mmc$ (131)	$P622$ (177)	$F432$ (209)
$Abm2$ (39)	$P422$ (89)	$I4_1md$ (109)	$P4_2/nbc$ (133)	$P6_122^{***}$ (178)	$F4_132$ (210)
$Fmm2$ (42)	$I4_122$ (98)	$I4_1cd$ (110)	$P4_2/nmc$ (137)	$P6cc$ (184)	$I432$ (211)
$Iba2$ (45)	$P4_2cm$ (101)	$P\bar{4}2m$ (111)	$P4_2/ncm$ (138)	$P6_3/mcm$ (193)	$Pn\bar{3}n$ (222)
$Pmmm$ (47)	$P4cc$ (103)	$P\bar{4}b2$ (117)	$P3m1$ (156)	$P23$ (195)	$Fm\bar{3}c$ (226)

* Также $P6_5$ (170); ** также $P6_4$ (172); *** также $P6_322$ (179). В скобках — номер пр.гр.

Таблица 2

Минеральные виды “редких” пространственных групп

№ Пр. гр.	Пр. гр.	Название минерала	Химическая формула
3	$P2$	Томаскларкит-(Y)	$Na(Y, REE)[(HCO_3)(OH)_3] \cdot 4H_2O$
6	Pm	Кимрит Клинобарилит	$Ba[Al_2Si_2O_8] \cdot H_2O$ $BaBe_2Si_2O_7$
10	$P2/m$	Гулсит Тодорокит	$(Fe, Mg)_2(Fe^{3+}, Sn, Mg)[BO_3]O_2$ $(Na, Ca, K, \square)(Mn, Mg, Al)_6O_{12} \cdot 3-4H_2O$
16	$P222$	Хайкоцит	$Cu_8Fe_{10}S_{16}$
21	$C222$	Годлевскит	$(Ni_{8,7}Fe_{0,3})S_8$
23	$I222$	Царегородцевит Станноидит	$N(CH_3)_4[Si_2(Si_{0,5}Al_{0,5})O_6]_2$ $Cu_8(Fe, Zn)_3Sn_2S_{12}$
25	$Pmm2$	Дискразит Сажинит-(Ce)	Ag_3Sb $Na_2Ce[Si_6O_{14}(OH)] \cdot 6H_2O$
30	$Pnc2$	Терскит	$Na_4ZrH_4[Si_6O_{18}]$
32	$Pba2$	Миниюлит	$KAl_2[F(PO_4)_2] \cdot 4H_2O$
38	$Amm2$	Марикопаит Шортит	$(Pb_{3,5}\square_{0,5})Ca[Al_6Si_{18}O_{50}] \cdot 16H_2O$ $Na_2Ca_2[CO_3]_3$
41	$Aba2$	Либигит	$Ca_2[(UO_2)(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$
44	$Imm2$	Гемиморфит	$Zn_4[(OH)_2Si_2O_7] \cdot H_2O$
65	$Cmmm$	Уиксит Зорит	$K_2[(UO_2)_2Si_5O_{13}] \cdot 3H_2O$ $Na_6Ti_5[(Si_6O_{17})_2(O, OH)_5] \cdot 11H_2O$
69	$Fmmm$	Стеллерит	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$
72	$Ibam$	Пинчит Палермоит	$Hg_5^{2+}O_4Cl_2SrLi_2Al_4[(PO_4)(OH)_4]$ $(Sr, Ca)(Li, Na)_2Al_4[OH]_4(PO_4)_4$
73	$Ibca$	Анальцим-1 O	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$
77	$P4_2$	Пинноит	$Mg[B_2O(OH)_6]$
79	$I4$	Пийпит	$K_2Cu_2[O(SO_4)_2]$
84	$P4_2/m$	Высоцкит	$(Pd, Ni)S$
96	$P4_32_12$	Липскомбит	$(Fe, Mn)^{2+}Fe^{3+}_2[OH(PO_4)_2]$
97	$I422$	Эканит	$Ca_2Th[Si_4O_{12}]$
99	$P4mm$	Диаболеит Гематофанит	$Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$ $Pb_4Fe^{3+}_3O_8Cl$
112	$P\bar{4}2c$	Реньерит	$(Cu, Zn)_{11}Fe_4(Ge, As)_2S_{16}$
114	$P\bar{4}2_1c$	Кальборсит	$K_6B[(Al_4Si_6O_{20})]Cl(OH)_4$

№ Пр. гр.	Пр. гр.	Название минерала	Химическая формула
115	$P\bar{4}m2$	Моусонит Чаткалит	$Cu_{12}Fe_4Sn_2S_{16}$ $Cu_{12}Fe_2Sn_4S_{16}$
119	$I\bar{4}m2$	Жасмундит	$Ca^{181}Ca_{10}^{161}[SO_2(SO_4)_4]$
124	$P4/mcc$	Туркестанит	$K_{<1}(Ca,Na)_2Th[Si_8O_{20}] \cdot nH_2O$
132	$P4_2/mcm$	Ситинакит	$KNa_2Ti_4[(SiO_4)_2]O_5(OH) \cdot 4H_2O$
140	$I4/mcm$	Роджианит	$Ca_2[BeAl_2Si_4O_{13}(OH)_2] \cdot 2,5H_2O$
144	$P3_1$	Стилвеллит-(Ce)	$(Ce, La)BO[SiO_4]$
145	$P3_2$	Парахинит Шелдрицит	$PbCu_3[(OH)_2TeO_6]$ $NaCa_3[(CO_3)_2F_3] \cdot H_2O$
151 153	$P3_112$ $P3_212$	Парагонит-3Т	$NaAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2$
156	$P3m$	Чвилеваит	$Na(Cu,Fe,Zn)_2S_2$
162	$P\bar{3}m$	Розиялит Лейзингит	PbS_2O_6 $(Cu^{2+}, Mg, Zn)_2(Mg, Fe) \cdot TeO_6 \cdot 6H_2O$
174	$P\bar{6}$	Ридерит-(Y) Лауреит	$Na_{15}(Y, REE)_2[Cl(CO_3)_9(SO_3)F]$ $Pb_7F_{12}Cl_2$
175	$P6/m$	Тяньшанит	$K(Na, K, \square)_9Ca_2Ba_6Mn^{2+}_6Ti_6[B_{12}Si_{36}O_{114}]O_9(O, OH, F)_2$
187	$P\bar{6}m2$	Оффретит Траскит	$KCaMg[Al_5Si_3O_{36}] \cdot 15H_2O$ $Ba_{24}(Ca, Ba, Sr)_2(Fe^{2+}, Mn)_6Ti_6[(Si_2O_6OH)_{12}(Si_{12}O_{30}(OH)_6)Cl_9] \cdot 12H_2O$
197	$I23$	Силленит Пахасапаит	$\gamma-Bi^{3+}_2O_3$ $(Ca, Li, K, \square)_{24}Li_8[Be_{24}(PO_4)_{24}] \cdot 38H_2O$
199	$I2_13$	Хсиангуалит	$Ca_3Li_2[Be_3Si_3O_{12}]F_2$
212 213	$P4_332$ $P4_132$	Маггемит Титаномаггемит Чолоаит	$(Fe^{3+}, \square)_3O_4$ $Fe^{3+}(Fe^{3+} Ti^{4+}, Fe^{2+}, \square)_2O_4$ $(Cu, Sb)_3(Pb, Ca)_3[Te_6O_{18}]Cl$
214	$I4_132$	Петцит Фишессерит	Ag_3AuTe_2 Ag_3AuSe_2
219	$F\bar{4}3c$	β -борацит β -эрикаит β -чамберсит	$Mg_3[B_3B_4O_{12}]OCl$ $Fe_3[B_3B_4O_{12}]OCl$ $Mn_3[B_3B_4O_{12}]OCl$
223	$Pm\bar{3}n$	β -меланофлогит	SiO_2 + газовые молекулы
228	$Fd\bar{3}c$	Натрофосфат	$Na_7[(PO_4)_2](F, OH) \cdot 19H_2O$

ряду менее распространенных минералов. Например, берборит $Be_2[BO_3](OH)H_2O$ представлен политипными модификациями $1T$ (пр.гр. $P3$), $2T$ (пр.гр. $P3c1$) и $2H$ ($P6_3$), кронштедтит $(Fe^{2+}, Fe^{3+})_6[(Si, Fe^{3+})_4O_{10}](OH)_8$ имеет $1M$ (пр.гр. $P31m$)-, $2T$ (пр.гр. $P31c$)-, $3T$ (пр.гр. $P3_1$)-, $6R$ (пр.гр. $R3$)-, $6H$ (гекс.)-, $2H_1$ (пр.гр. $P6_3cm$)-, $2H_2$ (пр.гр. $P6_3$)-, $1M$ (пр.гр. Cm)-, $2M_1$ (пр.гр. Cc)- и $9R$ (триг.)-модификации; цирконолит $(Ca, Y)Zr(Ti, Mg, Al)_2O_7$ представлен модификациями $3O$ (пр.гр. $Acam$), $2M$ (пр.гр. $C2/c$), $3T$ (пр.гр. $P3_121$). Две модификации андорита имеют не только слегка отличающийся химический состав, но и собственные названия и различные пространственные группы: андорит-IV = кватрандорит $Pb_9Ag_{7,5}Sb_{23}S_{48}$ (пр.гр. $P2_1$, $P2/c$ или Pc), а андорит-VI = сенандорит $Pb_{10}Ag_{12}CuSb_{37}S_{72}$ (пр.гр. $Pn2_1a$). В этом случае в статистику попадают сведения только о струк-

туре сенандорита, поскольку для кватрандорита однозначно пространственная группа не установлена.

На рис. 1 и 2 показано распределение пространственных групп для всех семи сингоний по трем основным рубрикам: заселенные, редкие и пустые. На рис. 1 эти деления пространственных групп даны в форме гистограммы и на рис. 2 в виде круговой диаграммы. Можно видеть, что последние две рубрикации составляют значительную долю всех пространственных групп во всех случаях, кроме триклинной и моноклинной сингоний.

В табл. 1 приведен итоговый список пространственных групп, которые являются "пустыми", т.е. не используются кристаллическими структурами минералов. Всего их оказалось 56 (с учетом энантиоморфных пар), что составляет около 1/4 полного числа пространственных групп. Из них только 13 центросимметричные, а 23 — чисто осевые (без плоскостей симметрии)

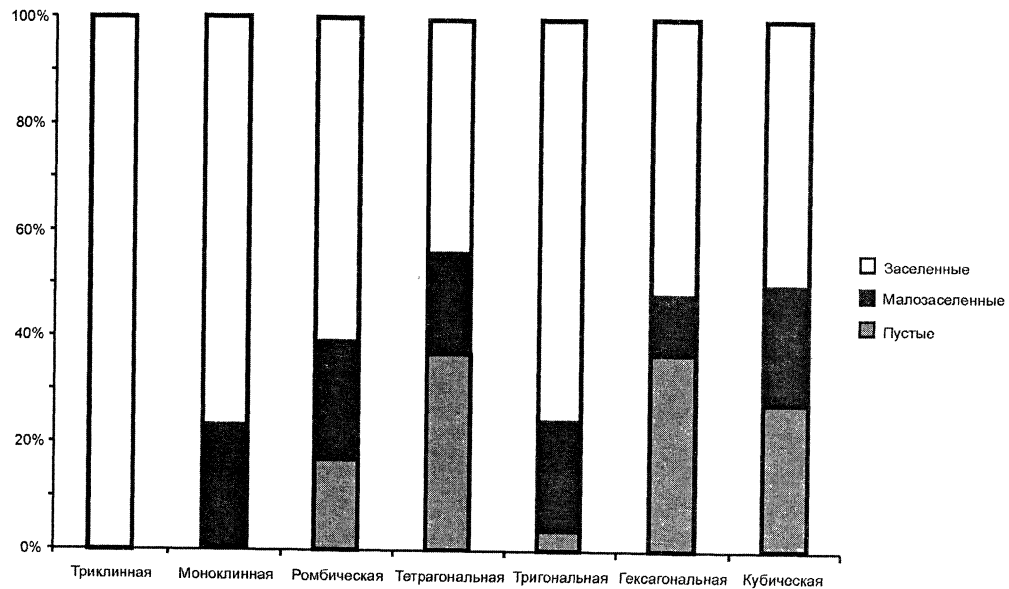


Рис. 1. Гистограмма распределения пространственных групп в отдельных сингониях по трем рубрикам: заселенные, редкие и пустые

группы. Они принадлежат ко всем сингониям, кроме триклинной и моноклиной.

Интересно отметить, что сорок лет назад, в 1966 г., когда в статистике участвовало почти вдвое меньшее число минеральных видов (1308), число “пустых” пространственных групп равнялось 112 [7]. Таким образом, за этот период почти половина “пустых” групп перешла в разряд малораспространенных, или редких. В статистике 1982 г. [11] указывались заселенности только 10 наиболее распространенных групп. Отчасти по этой причине мы концентрируем свое внимание, наоборот, на наименее заселенных пространственных группах.

В табл. 2 дается список 45 “редких” пространственных групп, которые представлены 1–2 минеральными видами. Следует также отметить, что имеется еще около 25 пространственных групп, в которых находится только 3–4 минеральных вида, и по крайней мере часть из них после более внимательной ревизии может перейти в предыдущий перечень. Итак, в общей сложности более 100 пр.гр. (т.е. почти половина всех пространственных групп) либо совсем не принимают участие в построении кристаллических структур минералов, либо участвуют чрезвычайно редко.

В триклинной сингонии две пространственные группы, в которых размещается большое число минеральных видов, причем в пр.гр. $P\bar{1}$ их во много раз больше, чем в $P1$. Кроме того, надо указать на неоднократные обнаружения фактов пропуска центра симметрии в структурных расшифровках триклинных кристаллов, так что почти 20% структур, отнесенных к пр.гр. $P1$, скорее всего имеют centrosymmetrical пр.гр. $P\bar{1}$ [21]. Правда, примерно половина из этих неверных отнесений связана просто с пропуском черточки над 1 в символе пространственной группы. Остальные ошибки чаще всего происходят из-за излишней осторожности авторов при уточнении структуры в нецентросимметричной группе симметрии. Достаточно

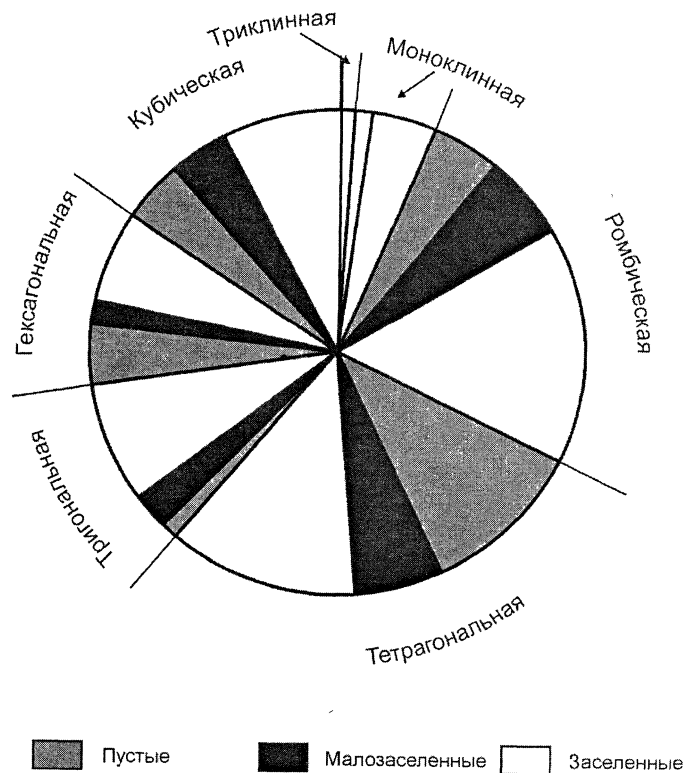


Рис. 2. Круговая диаграмма распределения пространственных групп по трем рубрикам в пределах каждой из сингоний: заселенные, редкие и пустые

часто в оригинальных работах и банках данных указываются нестандартные пр.гр. $C\bar{1}$, $C1$, $A1$, L , $L\bar{1}$: на сей раз это связано с практическими задачами удобства описания структуры конкретного минерала. Например, в целях сравнения с моноклиными полевыми шпатами (санидин, ортоклаз, пр.гр. $C2/m$) для максимального микроклина и альбита также выбирается базоцентрированная ячейка $C\bar{1}$ с близкими параметрами и одинаковым числом молекулярных единиц Z в элементарной ячейке [1].

В моноклинной сингонии 13 пространственных групп. Среди них отсутствуют полностью “пустые” и лишь 3 являются “редкими”, т.е. имеют малое число (не более двух) минеральных видов: это группы с P -ячейкой и либо с поворотной осью 2 ($P2$), либо с зеркальной плоскостью m (Pm), либо с их сочетанием ($P2/m$). Статистика отчетливо показывает, что структуры минералов гораздо чаще “выбирают” винтовую ось 2₁, чем простую поворотную 2. В самом деле, если пр.гр. $P2$ весьма редкая и содержит только один минеральный вид (табл. 2), то в пр.гр. $P2_1$ кристаллизуется заметное число минеральных видов — более 40. И если в пр.гр. $P2/m$ всего 2 минеральных вида (табл. 2), то в пр.гр. $P2_1/m$ их существенно больше — около 60.

Подобным образом плоскости скользящего отражения (c , a , b) намного более предпочтительны по сравнению с зеркальной плоскостью m . Действительно, если “редкая” пр.гр. Pm содержит только один минеральный вид (табл. 2), то в пр.гр. Pc (Pa , Pb) присутствует 16 минеральных видов. Наконец, пр.гр. $P2_1/c$, в которой оба элемента симметрии обладают трансляционной компонентой, является самой распространенной в структурной минералогии: к ней принадлежит около 300 минеральных видов, что составляет более 10% всех прочно установленных сейчас кристаллических структур минералов.

Здесь, однако, нельзя не упомянуть, что некоторые из моноклинных пространственных групп оказываются весьма часто “под подозрением”. Например, более 10% кристаллических структур, относимых к пр.гр. Cc , на самом деле имеют более высокую симметрию: $C2/c$, $Fdd2$ или $R\bar{3}c$ [18].

Для структур с моноклинной сингонией исследователи также часто прибегают к нестандартному выбору ячеек Браве. Так, например, дифракционная картина целзиана указывает на объемноцентрированную ячейку с пр.гр. $I2/c$ (8) [1]. Около 10 минеральных видов описываются пр.гр. $I2/m$ (12, $C2/m$), и еще около 15 — пр.гр. $I2/c$ (15, $P2_1/c$).

В ромбической сингонии 59 пространственных групп, из них 10 “пустых” (табл. 1) и 16 редких (табл. 2). Стоит отметить, что и первые, и вторые принадлежат ко всем трем кристаллическим классам ромбической сингонии (mmm , $mm2$ и 222). Здесь мы сталкиваемся со случаями, когда в одной и той же редкой пространственной группе кристаллизуется несколько разновидностей одного минерального вида с одинаковой кристаллической структурой, формально признанных в качестве самостоятельных минеральных видов. Например, пр.гр. Pbn (50) содержит три близкородственных минеральных вида: ретциан $CeMn_2[AsO_4(OH)_4]$ и два его TR-аналога: ретциан-(La) $(LaMn_2[AsO_4(OH)_4])$ и ретциан-(Nd) $(NdMn_2[AsO_4(OH)_4])$. Подобная картина наблюдается, например, и в пр.гр. $Pcca$ (54), в которой формально сосуществуют 4 минеральных вида, самостоятельность каждого из которых определяется только количественным соотношением редкоземельных элементов и примесей в позиции Zn: нордит-(La)

$(LaSrNa_3Zn[Si_6O_{17}])$, манганонордит $(Ce,La)SrNa_3(Mn,Zn,Fe)[Si_6O_{17}]$, ферронордит $(Ce,La)SrNa_3(Fe,Mn,Zn)[Si_6O_{17}]$. Сходная ситуация наблюдается и в пр.гр. $Ccca$ (68): карфолит, феррокарфолит, магнезиокарфолит $(Mn,Fe)Al_2[Si_2O_6](OH)_4$. Подобные случаи в нашей систематике с полным основанием должны были бы попасть в группу редких пространственных групп, хотя по принятым нами чисто формальным признакам они отсутствуют в табл. 2.

В тетрагональной сингонии наибольшее число пространственных групп — 65, из которых 25 “пустых” (табл. 1) и около 20 “редких” (табл. 2), что составляет около 70% таких пр.гр. Этот пример особенно ярко демонстрирует резкое предпочтение одних пространственных групп перед другими. В частности, только в 8 пространственных группах, из которых 5 голоэдрических, кристаллизуется более 60% всех минеральных видов тетрагональной сингонии. Однако 5 других голоэдрических пр.гр. ($P4/nbm$ (125), $P4/nnc$ (126), $P4_2/mmc$ (131), $P4_2/nbc$ (133), $P4_2/nct$ (138)) мы относим к категории пустых (табл. 1). Стоит отметить, что всего несколько лет назад симметричная статистика тетрагональных минералов [5] относилась к незанятым минеральными представителями только три из них ($P4/nbm$, $P4_2/mmc$, $P4_2/nct$). Причина такого расхождения кроется в несовпадении сведений из базы данных MinCryst и справочника Г. Штрунца [23] для целого ряда кристаллических структур. В частности, денингиту $CaMn[Te_2O_5]_2$ MinCryst приписывает пр.гр. $P4_2/nbc$, а по структурной расшифровке, к которой отсылает справочник [23], — пр.гр. $P4_2/n$. Еще несколько примеров: цейнерит $Cu(H_2O)_8[UO_2(AsO_4)]_2 \cdot H_2O$ — $P4_2/nmc$ и $P4/nnc$, лопарит-(Ce) $(Na,Ce)TiO_3$ — $I4/mcm$ и $Pm3m$, лазулит $(Mg,Fe)Al_2[PO_4]_2(OH)_2$ — $I4_122$ и $P2_1/c$ соответственно. Возможно, что в некоторых случаях, например для лопарита со структурой перовскитового типа, существуют обе полиморфные модификации. Однако в тех парах, где одна из групп очень редкая, предпочтение отдавалось более распространенной пространственной группе.

Во всяком случае эти данные указывают, что далеко не всегда голоэдрия обеспечивает заселенность соответствующей пр.гр. Например, “пустая” пр.гр. $P4/nbm$ отличается от второй по распространенности пр.гр. $P4/nmm$ только заменой зеркальной плоскости m на плоскость скользящего отражения b . На этом примере можно видеть, что рост числа элементов симметрии с трансляционной составляющей еще не является достаточным критерием (признаком) “удобства” пространственной группы для заселения предоставляемых ею позиций атомами кристаллической структуры.

В гексагональной и тригональной сингониях тенденция избирательности заселения групп сохраняется. Что касается 25 пространственных групп тригональной сингонии, то максимальное число структур минеральных видов попадает в пр.гр. $R\bar{3}$ и $R3m$, тогда как две пространственные группы — пустые (табл. 1), а 5 — редкие (табл. 2). Кроме того, имеется еще несколько

групп ($P\bar{3}1m$, $P\bar{3}1c$), в которых присутствует не более трех минеральных видов. Заселенность минеральными видами тригональных пространственных групп сильно зависит от взаимного расположения элементов симметрии в символе группы, на что указывает сравнение следующих пар пр.гр.: $P3_12$ (153) — пустая, $P3_221$ (154) — 6 минеральных видов; $P3m1$ (156) — пустая, $P31m$ (157) — 7 минеральных видов; $P\bar{3}1m$ (162) — 3 минеральных вида, $P\bar{3}m1$ (164) — 26 минеральных видов.

В гексагональной сингонии 27 пространственных групп. Из них “пустых” 8, а редких 4, что составляет 44%, т.е. почти в два раза меньше, чем в случае тетрагональных пространственных групп. Важно отметить среди “пустых” относительно большое число аксиальных пространственных групп как с одной осью высшего порядка (6 , 6_5 , 6_2 , 6_4 , кроме 6_3), так и с дополнительными осями 2-го порядка. Имеется еще 6 пространственных групп, в которых всего 3—4 минеральных вида. Вновь наблюдается сильная зависимость частоты заселения групп от взаимного расположения элементов симметрии. Так, в пр.гр. $P6_3cm$ (185) находятся только две политипные модификации известных минеральных видов (кронстедтит- $2H_1(Fe^{2+}, Fe^{3+})_6[(OH)_8(Si, Fe^{3+})_4O_{10}]$, лизардит- $2H_1Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$), тогда как в пр.гр. $P6_3mc$ (186) число минеральных видов приближается к 20 и среди них такие широко известные, как бромеллит, кадмоселит, гринокит, хёгбомит, муассанит, вюрцит, цинкит. В другой паре пр.гр. $P6c2$ (188) — пр.гр. $P62c$ (190) первая представлена лишь 3-мя минеральными видами, относящимися к одному структурному типу: баризит $BaZr[Si_3O_9]$ — бенитоит $BaTi[Si_3O_9]$ — пабстит $BaSn[Si_3O_9]$, а вторая — 5-ю разными минеральными видами: бастнезит-(Ce), депожолсит, флейшерит, джогаит, реддерит. Примеры можно было бы продолжить и дальше, но ограничимся наиболее убедительным: пр.гр. $P6_3/mcm$ (193) — “пустая” (табл. 1), а ее “соседка” — пр.гр. $P6_3/mmc$ (194) является “рекордсменкой” заселенности в гексагональной сингонии: в ней насчитывается 70 природных соединений.

Аналогичная тенденция наблюдается и в кубической сингонии. Из 36 пространственных групп кубической сингонии 10 являются полностью пустыми (табл. 1) и 8 заняты только 1—2 минеральными видами (табл. 2), что составляет половину всего набора этих групп. Таким образом, ситуация с заселенностью кубических пространственных групп полностью отражает общую закономерность. Среди пустых и редких групп значительную часть (7 и 4 соответственно) составляют чисто аксиальные (без центров симметрии) группы симметрии. Однако среди них имеются и такие голоэдрические пр.гр., как $Pn\bar{3}n$ (222) и $Fm\bar{3}c$ (226), отсутствие в которых минеральных видов понять значительно труднее.

Значение статистических исследований, с нашей точки зрения, состоит не только в том, что они ставят задачи весьма общего кристаллографического и кристаллохимического характера, решение которых может

сильно продвинуть теорию, но и в том, что они позволяют решать ряд конкретных вопросов, в частности в случае нарушения статистических закономерностей заставляют искать их причины и проверять их на возможность ошибочного отнесения структуры минерала к той или иной пространственной группе симметрии.

Приведем несколько примеров такого критического анализа структурных данных. Как было показано выше (табл. 1), “осевая” пр.гр. $F4_132$ не характерна для минералов и была установлена, правда, неоднократно [12, 13], лишь для сахаита $Ca_3Mg(BO_3)_2(CO_3)(H_2O)_{0,36}$, что вызвало у первого автора этой статьи сомнение в правильности ее определения. Первое изучение кристаллической структуры сахаита было выполнено на основе данных рентгеноструктурного анализа образца минерала из месторождения Солонго в Бурятии. По данным [13], систематические погасания 83 независимых ненулевых отражений однозначно свидетельствовали о пр.гр. $Fd\bar{3}m$, хотя предпочтение было отдано все же пр.гр. $F4_132$, в которой была ранее решена [12] структура синтетического сахаита $Ca_{48}Mg_{16}(BO_3)_{32}(CO_3)_{16} \cdot 2H_2O$.

Чтобы разрешить эти сомнения, недавно было сделано новое уточнение [14] структуры сахаита для того же образца (дифрактометр “Bruker Smart CCD”, MoK_α -излучение, графитовый монохроматр, 210 и 220 наблюдаемых и независимых отражений соответственно с $I > 1,96 \sigma(I)$, $R = 0,047$). На этот раз для сахаита с развернутой кристаллохимической формулой $Ca_{48}[Mg_{13,2}(Fe, Mn)_{2,8}(CO_3)_{16}\{Al[SiO_{3,75}(OH)_{0,25}\}_4\}(BO_3)_{28}[H_2O_{3,3}(HCl)_{3,3}]$ однозначно была установлена часто собираемая минералами пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Из приведенной формулы следует, что часть треугольников BO_3 замещена на тетраэдрическую пентагруппу $\{Al[SiO_3(O, OH)]_4\}$. Новые данные позволили установить также структурную и кристаллохимическую связь сахаита с тригональным (псевдокубическим) харкеритом (пр.гр. $R\bar{3}m$) $Ca_3Mg(CO_3)(BO_3)\{Al_{0,25}[Si(O, OH)_4]\} \times n(H_2O, Cl)$, предложить несколько схем изоморфизма минералов сахаит-харкеритового ряда и даже выявить их структурное родство с кубическими (пр.гр. $Fd\bar{3}$) боратосульфатами семейства тихита $Na_{12}Mg_2(BO_3)_4(SO_4)$.

К настоящему времени изучено значительное число природных (миларит, осумилит, согдианит, плудерит, дарапиозит, ренерит, арменит, ягит, меррихуит и др.) и синтетических соединений, кристаллизующихся в структурном типе миларита. Многочисленность этого семейства минералов, описываемого общей формулой: $A_2^{[6]}B_2^{[9]}C^{[12]}D^{[18]}T(2)_3^{[4]}[T(1)_{12}^{[4]}O_{30}]$, где $A = Mg, Ca, Fe, Ni, Zr$; $B = K, Na, Mg, H_2O$ (или H_3O); $C = K, Na, Ca, Ba$; $D = H_2O$; $T(2) = Al, Be, Mg, Fe, Li$; $T(1) = Si, Al$, определяется широким спектром изоморфных катионных замещений при сохраняющейся устойчивой структурной единице — двухэтажном кольце $[Si_{12}O_{30}]$. Большинство из этих минералов имеет пр.гр. $P6_3/mcc$ или $P6_3/mmc$. Исключение представляют только структуры реддерита (пр.гр. $P6_2c$) и ромбического (псевдогексагонального, пр.гр. $Pnc2$) арменита с упорядочением атомов кремния и алюминия в двухэтажном кольце.

Поэтому первоначально расшифровка структуры [6] нового природного представителя группы миларита с развернутой кристаллохимической формулой $(\text{Mn}_{0,75}\square_{0,25})_2^{[6]}(\text{K}_{0,58}\text{Na}_{0,42})_2^{[9]}\text{K}^{[12]}\square^{[18]}\text{Zn}_3^{[4]}\text{[Si}_{12}\text{O}_{30}]$ велась в этой наиболее предпочтительной для структурного типа миларита пр.гр. $P\bar{1}$ (дифрактометр “Синтекс”, MoK_α -излучение, 598 независимых ненулевых отражений с $I \geq 1,96 \sigma I$, $R_{\text{изо}} = 0,069$, $R_{\text{анизо}} = 0,033$). Однако недопустимо короткое расстояние $\text{Mn}-\text{Mn}$, возникающее при интерпретации соответствующих максимумов пиков электронной плотности, заставило авторов [6] понизить симметрию и выбрать нецентросимметричную пр.гр. $P6cc$. Тем не менее желательно провести новое уточнение этой структуры, поскольку это единственный пример появления такой пространственной группы в полной коллекции структур минералов. Если подтвердится правильность указанного выше выбора пространственной группы, появятся веские основания для утверждения этой разновидности группы миларита в качестве нового минерального вида.

Везувиан — один из наиболее сложных по химическому составу и структуре минерал с обобщенной кристаллохимической формулой $\text{X}_{19}^{[7-9]}\text{Y}_{13}^{[5-6]}\text{T}_5\text{Z}_{18}^{[4]}\text{O}_{68}\text{W}_{10}$, где полиэдры X с КЧ = 7+9 заполняются главным образом Са; пятивершинники и октаэдры Y заселены Al, Mg, Fe, Ti, Cu; в тетраэдры Z входит Si; позиции T вакантны или заняты В (в них также может входить небольшое количество Al или Fe^{+3}); в позиции W размещаются F, Cl, O, или OH^- [19, 20]. Тетрагональная структура везувианов описывается либо высокосимметричной пр.гр. $P4/nnc$ (высокотемпературные, так называемые высокие везувианы), либо менее симметричными пр.гр. $P4/n$ и $P4nc$ (низкотемпературные, так называемые низкие везувианы) [15—17]. Если существование структур с первыми двумя группами не вызывает сомнения, то третья — нецентросимметричная

пространственная группа ($P4nc$) — не характерна для минералов (табл. 2) и неорганических веществ [18] (в банке ICSD имеется только одно сообщение о синтетическом неорганическом соединении с этой пр.гр., основанное на не очень точных электронно-микроскопических данных). Поскольку такая пространственная группа встречена лишь для некоторых разновидностей везувиана, имеет смысл рассмотреть аргументы в пользу ее реализации подробнее.

По данным электронной микроскопии и микродифракции [24] везувиан имеет доменную структуру. В средней структуре высокого везувиана с пр.гр. $P4/nnc$ содержится приблизительно равное количество доменов, обладающих разными схемами катионного упорядочения [15]. В большинстве структурных работ для низкосимметричных везувианов указывается пр.гр. $P4/n$. Пр.гр. $P4nc$ встречается только в трех работах [16, 17, 22], фиксирующих экспериментально отражения hkl малой интенсивности (в частности, учитываемые в работе [16] интенсивности отражений 230, 104, 223 составляют лишь около 1% от интенсивности отражения 004, принятого за 100%). Предположение о существовании нецентросимметричной пр.гр. $P4nc$ подтверждается наличием у некоторых везувианов слабого пьезоэффекта и положительного сигнала ГВГ (генератора второй оптической гармоники).

Точка зрения о возможности существования в везувианах пр.гр. $P4nc$ основывается также и на некоторых теоретических соображениях, показывающих, что как будто не существует ни геометрических, ни энергетических причин, почему пр.гр. $P4/n$ более предпочтительна в структуре везувиана, чем пр.гр. $P4nc$. Более того, по мнению авторов работы [24], нет низкосимметричных везувианов со 100%-ным упорядочением доменов, соответствующих только одной из трех указанных пространственных групп. Учитывая сказанное выше, полагаем, что пр.гр. $P4nc$ все же остается незаполненной минералами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брэгг Л., Кларингбул Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967.
2. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. Т. 2. М., 1979.
3. Галиулин Р.В., Сигарев С.Е. Об устойчивости минералов с голоэдрическими федоровскими группами // Докл. АН СССР. 1987. № 1. С. 99—100.
4. Доливо-Добровольский В.В. О распределении минеральных видов по классам симметрии // ЗВМО. 1987. № 1. С. 7—17.
5. Доливо-Добровольский В.В. Симметричная статистика тетрагональных минералов // Там же. 2002. № 1. С. 3—8.
6. Надежина Т.Н., Соколова Е.В., Белаковский Д.И. Кристаллическая структура $\text{K}(\text{K}_{0,58}\text{Na}_{0,42})_2\text{Zn}_3\text{Mn}_{1,5}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ — нового природного представителя структурного типа миларита // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 4. С. 865—868.
7. Поваренных А.С. О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам // Минерал. сб. Львовского гос. ун-та. 1966. № 20. Вып. 3. С. 341—351.
8. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М., 1975.
9. Урусов В.С. Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1991. № 4. С. 3—19.
10. Урусов В.С. Естественный отбор минеральных видов // Сорос. образов. журн. 1998. № 4. С. 50—56.
11. Шафрановский И.И., Фекличев В.Г. Симметричная статистика минералов // Минер. журн. 1982. Т. 4. № 6. С. 31—36.
12. Чичагов А.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура сахаита $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{VO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 3. С. 576—579.
13. Якубович О.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура природного сахаита $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{VO}_3)_2(\text{H}_2\text{O}_{0,36})$ // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1103—1106.
14. Якубович О.В., Стилл Я.М., Гавриленко П.Г., Урусов В.С. Кристаллическая структура сахаита из Солонго в связи с кристаллохимической интерпретацией минералов серии сахаит—харкерит // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 226—234.

15. *Allen F.M., Burnham Ch.W.* A comprehensive structure model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // *Can. Mineral.* 1992. Vol. 30. P. 1–18.
16. *Armbruster T., Gnos E.* $P4/n$ and $P4nc$ long-range ordering in low-temperature vesuvianites // *Amer. Mineral.* 2000. Vol. 85. N 3–4. P. 563–569.
17. *Armbruster T., Gnos E.* “Rod” polytypism in vesuvianite: crystal structure of a low-temperature $P4nc$ vesuvianite with pronounced octahedral cation ordering // *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 2000. Vol. 80. P. 109–116.
18. *Baur W., Kassner D.* The perils of Cc: Comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population // *Acta Cryst.* 1992. Vol. B48. P. 356–369.
19. *Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S.* The chemistry of vesuvianite // *Can. Mineral.* 1992. Vol. 30. N 1. P. 19–48.
20. *Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S.* “Excess” group cations in the crystal structure of vesuvianite // *Ibid.* 1994b. Vol. 32. N 3. P. 497–504.
21. *Marsch R.E.* $P1$ or $P\bar{1}$? Or something else? // *Acta Cryst.* 1999. Vol. B55. P. 931–936.
22. *Ohkawa M., Yoshiasa A., Takeno S.* Structural investigation of high- and low-temperature vesuvianites // *Mineral. J.* 1994. Vol. 17. P. 1–20.
23. *Strunz H., Nickel H.* *Strunz Mineralogical Tables.* 9 ed. Stuttgart, 2001.
24. *Veblen D.R., Wiechmann M.J.* Domain structure of a low symmetry vesuvianite from Crestmore, California // *Amer. Mineral.* 1991. Vol. 76. P. 397–404.

Поступила в редакцию
21.03.2006