

УДК 548.3

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-6-3-15

ЧАСТОТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП И КЛАССОВ СИММЕТРИИ В СТРУКТУРНОЙ МИНЕРАЛОГИИ. НОВЫЕ ДАННЫЕ

Николай Николаевич Еремин^{1✉}, Татьяна Александровна Еремина²,
Ольга Александровна Гурбанова³

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; neremin@mail.ru✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Шэньчжэньский совместный университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай; t_eremina@list.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; gur_o@mail.ru

Аннотация. Проведен статистический анализ распределения кристаллических структур 6006 минералов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам. Задокументированы важные изменения по сравнению с аналогичными выборками начала XXI века. Сделан вывод о полной заселенности 32 классов симметрии структурами минералов. Отмечено уменьшение числа пустых пространственных групп в структурной минералогии до 34. Впервые сделан вывод о полной заселенности неорганическими кристаллами пространственных групп симметрии.

Ключевые слова: частотное распределение, кристаллические структуры минералов, неорганические кристаллы, пустые пространственные группы, распространенные пространственные группы, сингония, класс симметрии

Для цитирования: Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Гурбанова О.А. Частотное распределение пространственных групп и классов симметрии в структурной минералогии. Новые данные // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 6. С. 3–15.

SPACE GROUPS AND SYMMETRY CLASSES FREQUENCY DISTRIBUTION IN STRUCTURAL MINERALOGY. NEW DATA

Nikolay N. Eremin^{1✉}, Tatiana A. Eremina², Olga A. Gurbanova³

¹ Lomonosov Moscow State University; Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Moscow, Russia; neremin@mail.ru✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Shenzhen MSU-BIT University, Shenzhen, China; t_eremina@list.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; gur_o@mail.ru

Abstract. A statistical analysis of the distribution of crystal structures of 6006 minerals by syngonies, symmetry classes and space groups was carried out. Important changes were recorded compared to similar samples of the early 21st century. A conclusion was made about the complete occupancy of 32 symmetry classes by mineral structures. A decrease in the number of empty space groups in structural mineralogy to 34 was noted. For the first time, a conclusion was made about the complete occupancy of space symmetry groups by inorganic crystals.

Keywords: frequency distribution, crystal structures of minerals, inorganic crystals, empty space groups, common space groups, syngony, symmetry class

For citation: Eremin N.N., Eremina T.A., Gurbanova O.A. Space groups and symmetry classes frequency distribution in structural mineralogy. New data. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 6: 3–15. (In Russ.).

Математика — это язык, на котором написана
книга природы.
(Г. Галилей)

Введение. Несмотря на обязательное подчинение мотива распределения атомов в кристаллической структуре одной из 230 групп симметрии, распределение конкретных структурных представителей по этим группам, классам и сингониям выглядит абсолютно неравномерным и нарушающим все статистические закономерности. Более того, эти распределения существенно отличаются между собой для органических соединений, неорганических кристаллов и минералов. На этот факт одним из первых еще в 1940-х годах на сравнительно небольшой выборке из 3063 структурных определений указал Новацкий

[Новацкий, 1949]. Им было отмечено резкое различие в симметрии пространственных групп для минералов и других неорганических соединений, с одной стороны, и для органических соединений, с другой. Если для минералов и неорганических соединений им было отмечено доминирование групп плотнейших упаковок, то для органических кристаллов отчетливо проявилось преимущество моноклинных пространственных групп с винтовыми осями 2₁ и их сочетаниями с плоскостями скользящего отражения и центрами инверсии. Это связано с тем, что для таких кристаллов характерны зигзагообразные це-

почки молекул, являющиеся основным структурным мотивом большинства органических соединений; их взаимная укладка соответствует принципу «выступ к впадине», сформулированному Китайгородским [Китайгородский, 1955] и развитому в работах Зорского [Зоркий, Олейников, 2001]. Опираясь на этот принцип, можно выделить пятнадцать наиболее вероятных для органических кристаллов пространственных групп низшей категории.

Статистический анализ минералов и неорганических кристаллов продолжился в работах Маккея [Mackay, 1967], Баура и Касснера [Baur, Kassner, 1992], Доливо-Добровольского [Доливо-Добровольский, 1987, 2002], Блатова с коллегами [Блатов и др., 1993, 1997], Николаева [Николаев, 2000], Урусова и Надежиной [Урусов, 2002; Урусов и Надежина, 2006, 2009] и других исследователей. Такой анализ кристаллических структур природных химических соединений в сравнении с синтетическими представляет собой особый интерес, поскольку все минералы являются наиболее стабильными веществами, прошедшими за геологическое время своего существования многочисленные стадии весьма жесткого так называемого «естественного отбора минеральных видов». Поэтому их число сильно ограничено (по крайней мере, на два порядка) относительно выборки возможных и уже полученных в лабораториях синтетических химических соединений; следовательно, статистика распределения минералов по классам и пространственным группам может быть весьма своеобразна. И действительно, симметрийная статистика минералов и неорганических соединений существенно отличается друг от друга. Как оказалось, для минералов наиболее предпочтительными являются (так же, как и для органических кристаллов) моноклинные классы симметрии, тогда как для неорганических кристаллов — ромбические. Такое различие можно объяснить тем, что подавляющая часть минералов регистрируется преимущественно в самой поверхностной оболочке Земли — Земной коре, что приводит к включению в структуру минералов таких низко-симметричных летучих комплексов как вода, углекислота, гидроксил-ион, неизбежно смещающие максимум распространенности для минералов относительно неорганических кристаллов в сторону моноклинных и триклинических классов. Также важно, что в структурах минералов значимую роль играют относительно слабые водородные связи. Это приводит к усложнению химического состава и заметному ограничению полей устойчивости таких минералов. А нестабильные или малоустойчивые кристаллические постройки отличаются как раз относительно низкой симметрией. Таким образом, данные Новацкого, полученные на крайне ограниченной выборке минералов, оказались не совсем достоверными.

Вместе с тем, со времени последних подробных и надежных статистических анализов [Николаев, 2000; Урусов, 2002; Урусов, Надежина, 2006] прошло уже два десятилетия. За это время число офи-

циально зарегистрированных минеральных видов сильно увеличилось и перевалило за шесть тысяч. Поэтому имело смысл провести новый подробный статистический анализ распределения кристаллических структур минералов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам, опираясь на современную базу данных минеральных видов, утвержденных Международной минералогической ассоциацией (IMA).

Методика расчета. Прежде чем перейти к подробному анализу относительной распространенности в структурной минералогии точечных классов симметрии и пространственных групп, требуется сделать несколько предварительных замечаний.

Первая remarque относится к разногласиям в отечественной литературе относительно числа и названий сингоний. Заметим, что термин «сингония» в переводе с греческого дословно обозначает одинаковые угловые соотношения между координатными направлениями (*syn* — вместе, *gonia* — угол). Следовательно, классы симметрии должны разделяться на сингонии в соответствии с выбранной кристаллографической системой координат. В свете современного знания о структуре кристаллов за направления координатной системы выбираются трансляции ячейки Браве в стандартной установке. В зависимости от соотношения между степенями эквивалентности трансляционных векторов и углами между направлениями можно выделить лишь шесть различных случаев [Сингония..., 2022]: $a \neq b \neq c$, $a \neq \beta \neq \gamma$ (триклиническая сингония); $a \neq b \neq c$, $a = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ (моноклинная сингония в классической установке); $a \neq b \neq c$, $a = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ромбическая сингония); $a = b \neq c$, $a = \beta = \gamma = 90^\circ$ (тетрагональная сингония); $a = b \neq c$, $a = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (гексагональная сингония); $a = b = c$, $a = \beta = \gamma = 90^\circ$ (кубическая сингония).

Заметим, что название «ромбическая сингония» связано с поперечным сечением в виде ромба простых форм, присутствующих в огранке этих классов (ромбическая бипирамида, ромбическая призма и др.). Поэтому весьма часто используемый в научных публикациях термин «орторомбическая сингония», являющийся по существу механическим переводом с английского языка слова *orthorombic*, выглядит как искусственный американский наподобие «Москай» вместо Москвы или «Бейонга» вместо Пекина.

Также заметим, что координатный репер гексагональной сингонии объединяет классы симметрии как с осями 3-го, так и с осями 6-го порядков. Тем не менее, в многочисленной русскоязычной минералогической и кристаллографической литературе (в том числе современной, см., например [Словохотов, 2020]) часто встречается седьмая — тригональная сингония (с главной осью 3-го порядка). В этом случае разбиение на сингонии выполняется в зависимости от набора элементов симметрии, описывающих кристалл на макроскопическом уровне.

Дополнительную путаницу в этот вопрос вносит то обстоятельство, что в англоязычной литературе

термину «сингония» соответствует сразу три определения: «*crystal family*», «*crystal system*» и «*lattice system*» (до 2002 г. — «*Bravais systems*»). Согласно определению два кристалла относятся к одному «*crystal family*» если они описываются пространственными ячейками одной метрики (отличающимися только центрировками). В трехмерном пространстве насчитывается шесть различных случаев [Crystal..., 2019]. К одной «*lattice system*» относятся кристаллы с одинаковой симметрией узла решетки. В трехмерном пространстве насчитывается семь таких случаев (добавляется ромбодрическая система) [Lattice..., 2025]. Термин «*crystal system*» объединяет кристаллы по набору макроскопических элементов симметрии. В трехмерном пространстве насчитывается семь случаев (добавляется тригональная система) [Crystal..., 2019]. Таким образом, пространственные группы гексагональной «*crystal family*» разделяются по порядку главной оси симметрии на две «*crystal systems*». Все группы с главной поворотной или инверсионной осью третьего порядка (соответствующие точечным классам 3, 3, 32, 3 m , 3 t) образуют тригональную «*crystal system*», при этом решетка Браве может быть примитивной или ромбодрической. Пространственные группы с главной поворотной или инверсионной осью шестого порядка (соответствующие точечным классам 6, 6, 6/ m , 622, 6 t , 6 t 2 и 6/ t mm) образуют гексагональную «*crystal system*» с примитивной гексагональной решеткой. Обратим внимание, что термин «тригональный» относится только к «*crystal system*», а не к «*lattice system*» [Hann, 2005].

Таким образом, говоря о внешней огранке кристалла и, ориентируясь на термин «*crystal system*», использование названия «тригональная сингония» вполне допустимо. Если же говорить о кристаллической структуре вещества, то классы симметрии с главной осью третьего и шестого порядков, имеющие одинаковую по метрике элементарную ячейку, должны относиться к одной, гексагональной, сингонии. Поэтому, во избежание путаницы в терминологии, в данной публикации будет говориться, что гексагональная сингония подразделяется на две подсингонии, различающиеся порядком главной оси симметрии (рис. 1).

Следующее предварительное замечание касается учета энантиоморфных пар пространственных групп. Заметим, что еще Новацкий в своей работе [1949] предложил частотный анализ относить не к 230, а к 219 пространственным группам, объединив 22 энантиоморфные группы в 11 пар. Такое объединение абсолютно оправдано, поскольку нарушение паритета в распространенности любого из энантиомеров некоторого вещества может быть вызвано только исключительными причинами или специально подобранными условиями [Урусов, 2012]. Даже с учетом этих обстоятельств, статистическая разница определений левых и правых форм для минералов не может превышать первых процентов.

А часто наблюдаемые неравноправия определения при структурном анализе левых и правых групп в большинстве случаев связаны с человеческим фактором. Так, кажущееся «неравноправие» двух энантиомеров убедительно демонстрируется на примере кристаллических структур теллура и селена, которые в базе данных Пирсона PCD (Pearson's Crystal Data) [Villars, 2022] отмечались 27 раз для теллура и 39 раз для селена. При этом все регистрации относились к группе P3₁21 (№ 152) и ни разу к группе P3₂21 (№ 154). При этом совершенно очевидно, что для синтетических неорганических веществ вероятности кристаллизации каждой из двух энантиоморфных модификаций совершенно одинаковы, и в многочисленных опытах должны образовываться рацемические (эквимолярные) смеси с соотношением обеих модификаций 1:1. Такие удивительные расхождения были объяснены в работе Брука и Дунитца [Brock, Dunitz, 1991] тем простым фактом, что более распространенная в энантиоморфной паре группа просто приводится в списке групп раньше и выбирается в процессе структурной расшифровки первой. Поэтому статистический анализ в настоящей работе будет относиться именно к 219 группам, что с нашей точки зрения намного более корректно.

Для проведения настоящего анализа была использована выборка 21.02.2025 г., содержащая 6006 минералов, одобренных и утвержденных номенклатурной комиссией международной минералогической ассоциации [IMA, 2025]. Большинство записей в базе данных однозначно фиксируют кристаллическую структуру в рамках одной пространственной группы. Однако в ряде случаев пространственная группа и даже сингония минерала не определена в базе данных однозначно. Например, для альстонита BaCa[CO₃]₂ приведены три возможные сингонии (триклинная, ромбическая и гексагональная) и лишь две возможные пространственные группы (C1 и P31 m). В подобных случаях использовались дробные вероятности. Запись альстонита была отнесена на 33,3 % к каждой сингонии и на 50 % к двум представленным группам. В случае обнаружения в списке групп нескольких клонов одной пространственной группы они подлежали объединению. Например, для волластонита CaSiO₃ представлено три записи пространственных групп P2₁/a, C1 1 и P1. Но поскольку две последние записи относятся к одной группе, то вклад от этого минерала в общий статистический анализ будет составлять 50 % как для группы № 2, так и для группы № 14. Однако, как будет показано ниже, такой метод оценки не оказал принципиального влияния на общую картину статистического распределения.

Распределение минералов по сингониям и классам симметрии. На рис. 2 приведено распределение минералов по сингониям в сравнении с выборками 2000 и 2002 годов, содержащих 3958 [Николаев, 2000] и 2820 [Урусов, 2002] записей, соответственно. Из 6006 записей в анализируемой базе данных [IMA,

Категория	НИЗШАЯ $a \neq b \neq c$			СРЕДНЯЯ $a=b \neq c$			ВЫСШАЯ $a=b=c$	
Сингония	Триклинная $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Моноклинная $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	Ромбическая $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Тетрагональная $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Гексагональная $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$		Кубическая $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
					Тетрагональная подсингония	Гексагональная подсингония		
C_n	C_1 	C_2 		C_4 	C_3 		C_6 	
C_{ni} (S_n)	C_1/S_2 	C_2/S_1 		C_4/S_4 	C_3h/S_6 		C_6h/S_3 	Обозначения Символ Шенфлиса
C_{nh}		C_{2h} 		C_{4h} 		C_{3h} 	C_{6h} 	
C_{nv}			C_{2v} 	C_{4v} 	C_{3v} 		C_{6v} 	
D_n			D_2 	D_4 	D_3 		D_6 	T
D_{nd}				D_{2d} 	D_{3d} 			T_d
D_{nh}			D_{2h} 	D_{4h} 		D_{3h} 	D_{6h} 	T_h
			$mm2$ 	$4mm$ 	$3m$ 		$6mm$ 	$m\bar{3}m$
			222 	422 	32 		622 	23
				$\bar{4}m2$ 	$\bar{3}m$ 			$\bar{4}3m$
								432

Рис. 1. Распределение 32 классов симметрии по категориям и сингониям

2025] однозначно привязано к определенной сингонии 5404 минерала, а неоднозначно — 5722 минерала. Как видно, добавление дробных неоднозначных определений абсолютно не повлияло на общую картину распределения по сингониям, и тем более на их ранги. Тем не менее, обратим внимание и на произошедшие изменения рангов по сравнению с выборкой 2002 г.: триклинная сингония сменила низший 6-й ранг на 4-й, обогнав и кубическую и тетрагональную сингонию. Также отметим увеличившийся разрыв между моноклинной (ранг 1) и ромбической (ранг 2) сингонией. Если в 2002 г. разница между ними составляла 9,5 %, то в настоящее время она выросла до 14,5 %. С другой стороны, если в 2002 г. разница между ромбической и гексагональной сингонией (ранг 3) была весьма существенна и составляла 180 минеральных видов (6,4 % выборки), то в 2025 г. разрыв сильно уменьшился и составил всего 61

минеральный вид (1,07 %). В целом, три сингонии улучшили свою долю в общей выборке относительно данных начала XXI в. (триклинная +2,7 %, моноклинная +3,1 %, гексагональная +3,5 %), тогда как три оставшиеся заметно потеряли в относительной распространенности (ромбическая -1,8 %, тетрагональная -4,1 %, кубическая -3,4 %) (рис. 3).

При составлении гистограммы, приведенной на рис. 3, использовались сводки из работ Вернадского [Вернадский, 1988], Новацкого [Nowacki, 1942], Шафрановского [Шафрановский, 1983], Николаева [Николаев, 2000] и Урусова [Урусов, 2002] в сравнении с результатами настоящего анализа. Анализируя эту гистограмму, можно сделать вывод, что, несмотря на более чем десятикратный рост числа минералов, их относительное распределение по сингониям изменилось непринципиально. Несколько выпадающие данные Новацкого связаны с тем, что

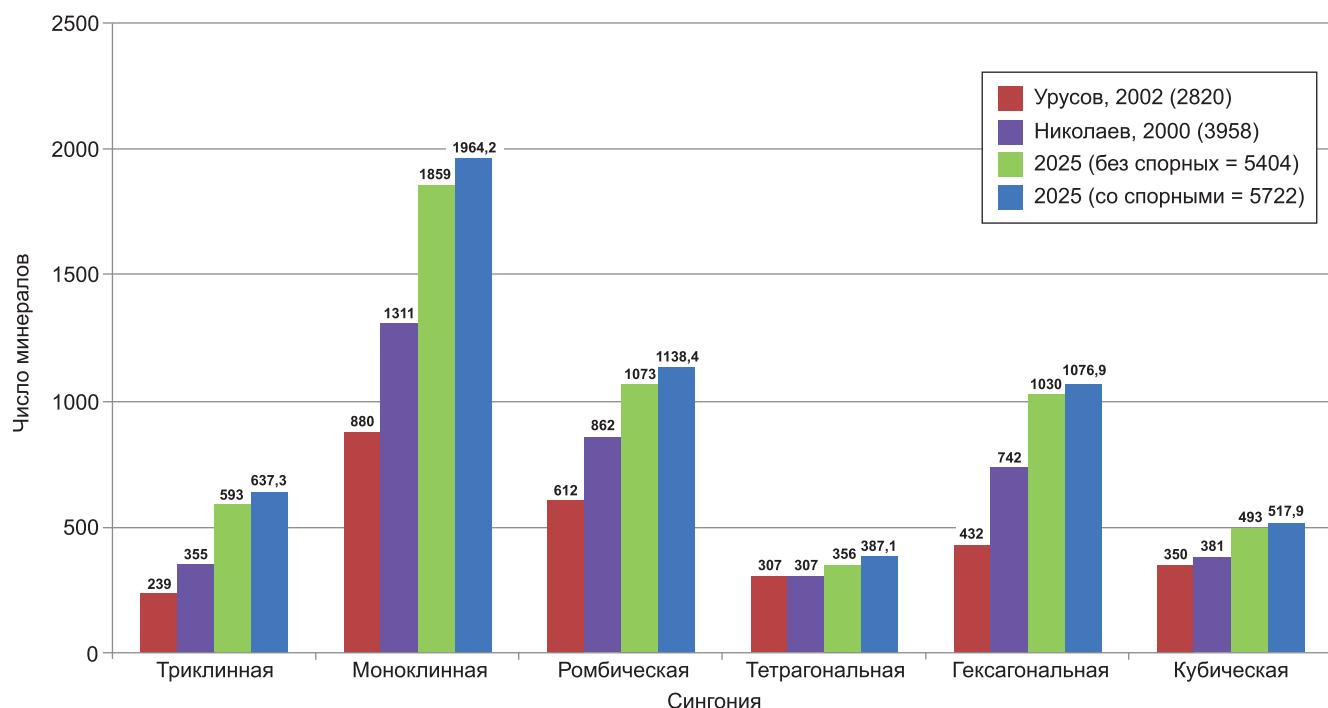


Рис. 2. Распределение минералов по сингониям в сравнении с данными Николаева [2000] и Урусова [2002]

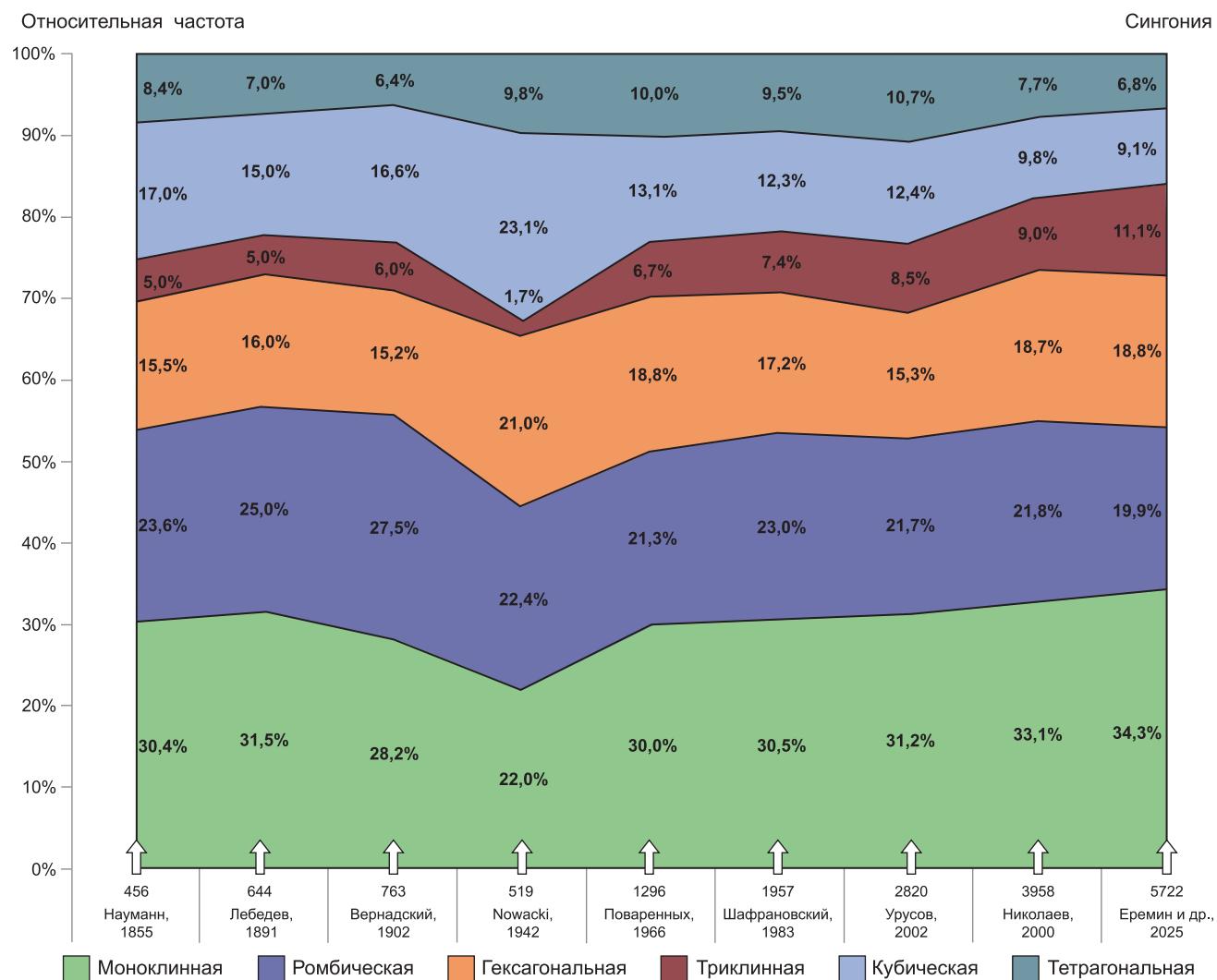


Рис. 3. Гистограмма изменения вклада каждой сингонии в общее число минеральных видов согласно наблюдениям в период с 1855 по 2025 гг.

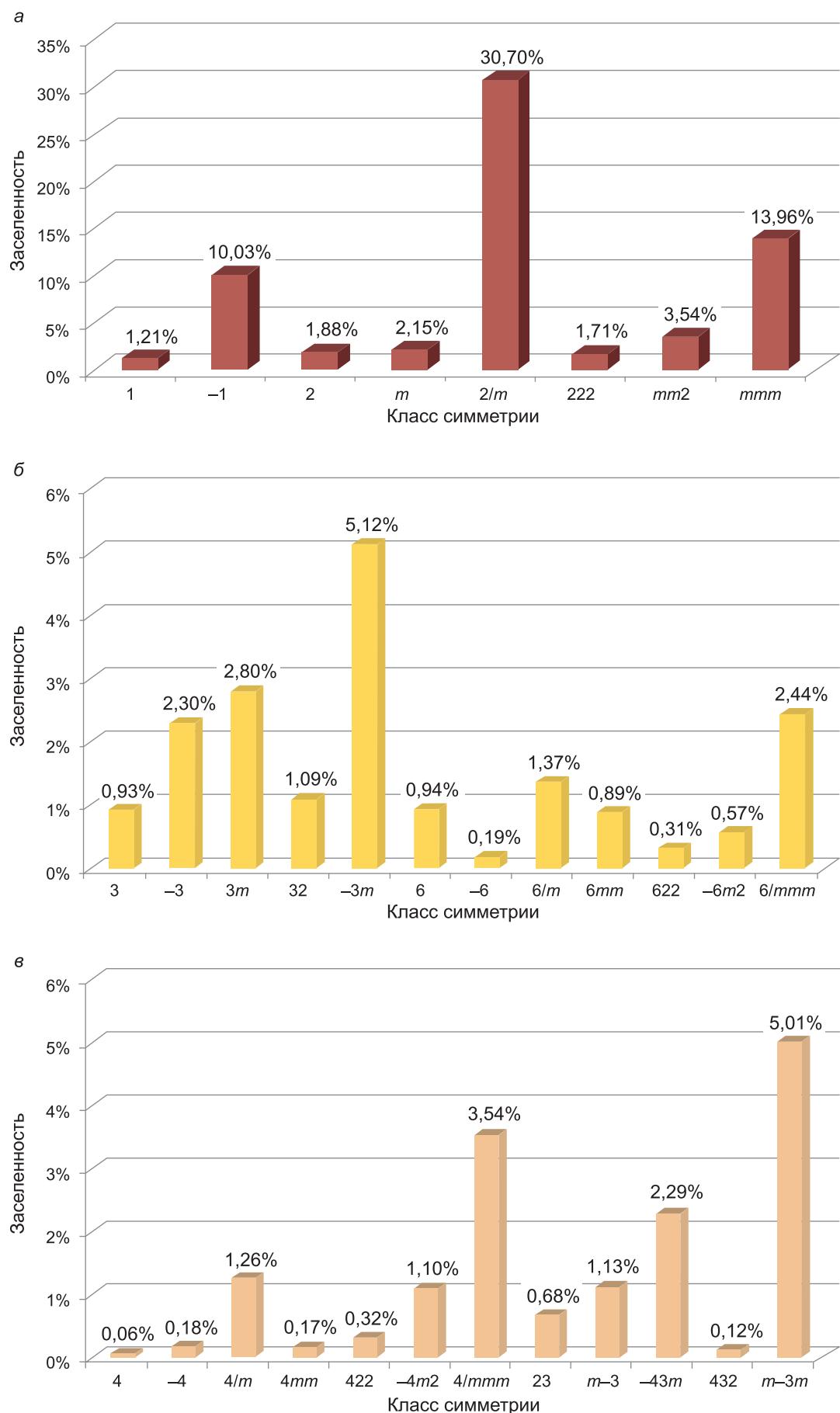


Рис. 4. Распределение 5293 минералов по классам симметрии: а — распределение минеральных видов по классам низшей категории, б — по классам гексагональной сингонии, в — по классам тетрагональной и кубической сингонии

он включил в свою выборку лишь около половины известных к 1942 г. минералов, причем преимущественно высокосимметричных.

Из 6006 записей отсутствует информация о классе симметрии в 713 случаях. Результаты распределения оставшихся 5293 минералов по классам симметрии приведены на рис. 4 и в табл. 1, в которой помимо процентной заселенности класса, указан также его коэффициент относительной распространенности k относительно среднего значения 5293/32. Как видно, распространенных классов с $k > 1$ оказалось всего семь, среди которых пять голоэдрических (плюс голоэдрический класс тригональной подсингонии). Отметим огромную распространенность моноклинного класса $2/m$ (30,7%, $k = 9,82$). Любопытно, что голоэдрический класс $6/mmm$ с величиной $k = 0,78$ не попал в число распространенных, проиграв внутри своей гексагональной сингонии и тригональной голоэдрии $3m$, и даже классу $3t$. Это может быть объяснено тем, что внутри гексагонального мотива кристаллы предпочтительнее выбирают классы с осями 3-го порядка, автоматически понижая распространенность голоэдрического. Этот факт еще раз демонстрирует близкую родственность групп с осями третьего и шестого порядков и обоснованность выделения шести, а не семи сингоний при анализе кристаллических структур.

К классам средней заселенности логично отнести 18 классов с величиной $k > 0,1$. Тогда у семи редких классов значения k будут меньше, чем 0,1. Заметим, что среди них ни одного класса низшей категории. Также отметим, что абсолютно пустых классов симметрии не зафиксировано, хотя тетрагональный осевой класс 4 крайне редко встречается в структурах минералов; его $k = 0,02$, что соответствует значению распространенности всего 0,06 %. Тем не менее, в этом классе зафиксировано две достоверные и однозначные записи ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — перклевеит-La и $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — перклевеит-Се).

Распределение минералов по пространственным группам. Всего из 6006 записей однозначно или неоднозначно пространственные группы были указаны для 5721 минерала. Результаты обработки этой выборки приведены в табл. 2. Согласно классификации, изложенной в [Урусов, Надежина, 2009], пространственные группы принято разделять на *распространенные* (с заселенностью $\geq 1\%$ по всей выборке структурных определений), *средней заселенности* (0,5–1%), *малозаселенные* (частота встречаемости менее 0,5%) и *пустые* (без структурных представителей). Очевидно, учитывая возросшую выборку, имеет также смысл ввести категорию «*редких групп*» (менее двух структурных регистраций), которые требуют повышенного внимания и возможной ревизии. Таких групп 29; их список приведен в табл. 3. Всего же из 219 групп 20 относятся к распространенным (на них приходится 64,9% всех регистраций), 20 — к группам средней заселенности (14,3%) и 116 малозаселенных групп (20,2%).

Таблица 1
Распределение 5293 минералов по классам симметрии

Ранг	Класс	Сингония	Заселенность, %	k	Классификация
1	$2/m$	моноклинная*	30,70	9,82	распространенный
2	$mmtt$	ромбическая*	13,96	4,47	
3	$\bar{1}$	1триклиновая*	10,03	3,21	
4	$\bar{3}m$	гексагональная*	5,12	1,64	
5	$m\bar{3}m$	кубическая*	5,01	1,60	
6	$mm2$	ромбическая	3,54	1,13	
7	$4/mmm$	тетрагональная*	3,54	1,13	
8	$3t$	гексагональная	2,80	0,90	
9	$6/mmm$	гексагональная*	2,44	0,78	
10	$\bar{3}$	гексагональная	2,30	0,74	
11	$\bar{4}3m$	кубическая	2,29	0,73	
12	t	моноклинная	2,15	0,69	
13	2	моноклинная	1,88	0,60	
14	222	ромбическая	1,71	0,55	
15	$6/m$	гексагональная	1,37	0,44	
16	$4/m$	тетрагональная	1,26	0,40	
17	1	триклиновая	1,21	0,39	средний
18	$m\bar{3}$	кубическая	1,13	0,36	
19	$\bar{4}m2$	тетрагональная	1,10	0,35	
20	32	гексагональная	1,09	0,35	
21	6	гексагональная	0,94	0,30	
22	3	гексагональная	0,93	0,30	
23	$6mm$	гексагональная	0,89	0,28	
23	23	кубическая	0,68	0,22	
25	$\bar{6}m2$	гексагональная	0,57	0,18	
26	422	тетрагональная	0,32	0,10	редкий
27	622	гексагональная	0,31	0,10	
28	$\bar{6}$	гексагональная	0,19	0,06	
29	$\bar{4}$	тетрагональная	0,18	0,06	
30	$4mm$	тетрагональная	0,17	0,05	
31	432	кубическая	0,12	0,04	
32	4	тетрагональная	0,06	0,02	

Примечание. * — голоэдрические классы.

В триклиновой сингонии всего две пространственные группы, причем обе распространенные. Группа $P1$ имеет вообще второй ранг среди всех пространственных групп (10,03 %), а группа $P1$ — восемнадцатый (1,21 %). Заметим, что доля группы $P1$ среди триклиновых минералов за 20 лет существенно уменьшилась (2002 г. — 16,3%; 2025 г. — 10,5%). Это связано, в том числе, и с возросшим качеством структурных расшифровок, позволяющих более надежно фиксировать в структурах центр инверсии. Так, еще

Таблица 2

Распределение минералов по пространственным группам симметрии

Ранг	Группа	№ группы	Число реги-стра-ций (<i>n</i>)	Класс	Частота (% от 5722)	Тип
1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	14	643,77	<i>2/m</i>	12,163 %	рас
2	<i>P</i> ₁ [—]	2	531,08	$\bar{1}$	10,034 %	
3	<i>C2/m</i>	12	409,57	<i>2/m</i>	7,738 %	
4	<i>B2/b</i>	15	328,80	<i>2/m</i>	6,212 %	
5	<i>Pnma</i>	62	283,68	<i>mmm</i>	5,360 %	
6	<i>P2</i> ₁ / <i>m</i>	11	160,32	<i>2/m</i>	3,029 %	
7	<i>R</i> ₃ [—] <i>m</i>	166	138,48	$\bar{3}m$	2,616 %	
8	<i>Fd</i> ₃ [—] <i>m</i>	227	97,33	$m\bar{3}m$	1,839 %	
9	<i>R</i> ₃	148	95,08	$\bar{3}$	1,796 %	
10	<i>R3m</i>	160	86,87	<i>3m</i>	1,641 %	
11	<i>P</i> ₆ ₃ / <i>mmc</i>	194	74,94	<i>6/mmm</i>	1,416 %	
12	<i>Fm</i> ₃ [—] <i>m</i>	225	74,28	$m\bar{3}m$	1,403 %	
13	<i>P</i> ₆ ₃ / <i>m</i>	176	70,50	<i>6/m</i>	1,332 %	
14	<i>P2/b</i>	13	68,50	<i>2/m</i>	1,294 %	
15	<i>P</i> ₃ [—] <i>m1</i>	164	65,33	$\bar{3}m$	1,234 %	
16	<i>Cmcm</i>	63	65,00	<i>mmm</i>	1,228 %	
17	<i>Pbca</i>	61	64,75	<i>mmm</i>	1,223 %	
18	<i>P</i> ₁	1	63,83	$\bar{1}$	1,206 %	
19	<i>Pbcn</i>	60	59,50	<i>mmm</i>	1,124 %	
20	<i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁ ₂ ₁	19	53,60	222	1,013 %	
21	<i>Bb</i>	9	52,11	<i>m</i>	0,985 %	
22	<i>P</i> ₂ ₁	4	50,96	2	0,963 %	
23	<i>P</i> ₆ ₃	173	48,08	6	0,908 %	
24	<i>I</i> ₄₃ <i>m</i>	217	48,00	$\bar{4}3m$	0,907 %	
25	<i>Pnnm</i>	58	45,17	<i>mmm</i>	0,853 %	
26	<i>P</i> ₆ ₃ <i>mc</i>	186	43,78	<i>6mm</i>	0,827 %	
27	<i>B</i> ₂	5	42,58	2	0,804 %	
28	<i>R</i> ₃ [—] <i>c</i>	167	41,33	$\bar{3}m$	0,781 %	
29	<i>Pmn</i> ₂ ₁	31	37,17	<i>mm2</i>	0,702 %	
30	<i>I</i> ₄ / <i>mmm</i>	139	37,03	<i>4/mmm</i>	0,700 %	
31	<i>Ia</i> ₃ [—] <i>d</i>	230	36,50	$m\bar{3}m$	0,690 %	
32	<i>Bm</i>	8	34,70	<i>m</i>	0,656 %	
33	<i>Pna</i> ₂ ₁	33	34,00	<i>mm2</i>	0,642 %	
34	<i>Pm</i> ₃ [—] <i>m</i>	221	32,73	$m\bar{3}m$	0,618 %	
35	<i>I</i> ₄ ₁ / <i>amd</i>	141	32,00	<i>4/mmm</i>	0,605 %	
36	<i>Pa</i> ₃ [—]	205	31,50	$\bar{m}3$	0,595 %	
37	<i>P</i> ₆ / <i>mcc</i>	192	30,50	<i>6/mmm</i>	0,576 %	
38	<i>Pmmn</i>	59	27,50	<i>mmm</i>	0,520 %	
39	<i>F</i> ₄₃ <i>m</i>	216	26,77	$\bar{4}3m$	0,506 %	
40	<i>P</i> ₃ [—]	147	26,50	$\bar{3}$	0,501 %	
41	<i>Cmca</i>	64	26,06	<i>mmm</i>	0,492 %	м/с
42	<i>R</i> ₃ <i>c</i>	161	25,00	<i>3m</i>	0,472 %	
43	<i>Pb</i>	7	24,00	<i>m</i>	0,453 %	
44	<i>I</i> ₄ / <i>m</i>	87	23,17	<i>4/m</i>	0,438 %	
45	<i>P</i> ₃	143	22,83	3	0,431 %	

Ранг	Группа	№ группы	Число реги-стра-ций (<i>n</i>)	Класс	Частота (% от 5722)	Тип
46	<i>Cmc</i> ₂ ₁	36	22,58	<i>mm2</i>	0,427 %	
47	<i>P</i> ₃₁ <i>c</i>	159	22,17	<i>3m</i>	0,419 %	
48	<i>P</i> ₂ ₁ ₃	198	22,00	23	0,416 %	
49	<i>P</i> ₄₃ <i>m</i>	215	21,67	<i>43m</i>	0,409 %	
50	<i>Pca</i> ₂ ₁	29	21,20	<i>mm2</i>	0,401 %	
51	<i>R</i> ₃	146	20,83	3	0,394 %	
52	<i>I</i> ₄ ₁ / <i>a</i>	88	20,83	<i>4/m</i>	0,394 %	
53	<i>I</i> ₄₂ <i>m</i>	121	20,00	$\bar{4}m2$	0,378 %	
54	<i>P</i> ₄ / <i>nmm</i>	129	19,08	<i>4/mmm</i>	0,361 %	
55	<i>P</i> ₃₂ ₁	150	18,58	32	0,351 %	
56	<i>Imma</i>	74	18,50	<i>mmm</i>	0,350 %	
57	<i>P</i> ₄ ₂ / <i>mnm</i>	136	18,17	<i>4/mmm</i>	0,343 %	
58	<i>P</i> ₄ / <i>ncc</i>	130	18,08	<i>4/mmm</i>	0,342 %	
59	<i>P</i> ₃ ₂₁ + <i>P</i> ₃ ₂₁	152, 154	17,77	32	0,336 % (11,75+6,02)	
60	<i>Pbcm</i>	57	17,70	<i>mmm</i>	0,334 %	
61	<i>Pbam</i>	55	16,33	<i>mmm</i>	0,309 %	
62	<i>I</i> ₄ ₁ / <i>acd</i>	142	16,17	<i>4/mmm</i>	0,305 %	
63	<i>I</i> ₄₂ <i>d</i>	122	15,50	$\bar{4}m2$	0,293 %	
64	<i>R</i> ₃₂	155	15,00	32	0,283 %	
65	<i>P</i> ₃ _c ₁	165	14,17	$\bar{3}m$	0,268 %	
66	<i>P</i> ₂ / <i>m</i>	10	14,00	<i>2/m</i>	0,265 %	
67	<i>P</i> ₄ / <i>mnm</i>	123	13,00	<i>4/mmm</i>	0,246 %	
68	<i>P</i> ₆ / <i>mnm</i>	191	13,00	<i>6/mmm</i>	0,246 %	
69	<i>I</i> ₄₃ <i>d</i>	220	13,00	$\bar{4}3m$	0,246 %	
70	<i>P</i> ₄ / <i>n</i>	85	12,92	<i>4/m</i>	0,244 %	
71	<i>Pmc</i> ₂ ₁	26	12,87	<i>mm2</i>	0,243 %	
72	<i>Fdd</i> ₂	43	12,33	<i>mm2</i>	0,233 %	
73	<i>Pccn</i>	56	12,25	<i>mmm</i>	0,231 %	
74	<i>P</i> ₄ ₁ ₂ ₂ + <i>P</i> ₄ ₃ ₂ ₂	92, 96	11,67	422	0,220 % (9,5+2,17)	
75	<i>P</i> ₆ ₂ <i>c</i>	190	11,50	$\bar{6}m2$	0,217 %	
76	<i>C</i> ₂₂₂ ₁	20	11,30	222	0,213 %	
77	<i>Fddd</i>	70	11,08	<i>mmm</i>	0,209 %	
78	<i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₂	18	11,00	222	0,208 %	
79	<i>Im</i> ₃ <i>m</i>	229	10,75	$m\bar{3}m$	0,203 %	
80	<i>P</i> ₄ ₂ ₁ <i>m</i>	113	10,50	$\bar{4}m2$	0,198 %	
81	<i>P</i> ₆ ₃ / <i>mcm</i>	193	10,50	<i>6/mmm</i>	0,198 %	
82	<i>P</i> ₄₃ <i>n</i>	218	10,42	$\bar{4}3m$	0,197 %	
83	<i>Pmma</i>	51	10,00	<i>mmm</i>	0,189 %	
84	<i>P</i> ₆ [—]	174	10,00	$\bar{6}$	0,189 %	
85	<i>P</i> ₆ ₂ <i>m</i>	189	9,83	$\bar{6}m2$	0,186 %	
86	<i>I</i> ₄ [—]	82	9,50	$\bar{4}$	0,179 %	
87	<i>Immm</i>	71	9,33	<i>mmm</i>	0,176 %	
88	<i>Ccca</i>	68	9,00	<i>mmm</i>	0,170 %	
89	<i>Ibam</i>	72	9,00	<i>mmm</i>	0,170 %	
90	<i>P</i> ₆ ₂₂	182	8,83	622	0,167 %	
91	<i>Pnna</i>	52	8,50	<i>mmm</i>	0,161 %	
92	<i>Fd</i> ₃	203	8,17	$m\bar{3}$	0,154 %	
93	<i>Pcca</i>	54	8,11	<i>mmm</i>	0,153 %	

Ранг	Группа	№ группы	Число регистраций (n)	Класс	Частота (% от 5722)	Тип	Ранг	Группа	№ группы	Число регистраций (n)	Класс	Частота (% от 5722)	Тип
94	<i>Ccsm</i>	66	8,00	<i>mmm</i>	0,151 %		140	<i>Cmma</i>	67	2,78	<i>mmm</i>	0,052 %	
95	<i>P31m</i>	162	8,00	$\bar{3}m$	0,151 %		141	<i>C222</i>	21	2,75	222	0,052 %	
96	<i>Fd3c</i>	228	8,00	$m\bar{3}m$	0,151 %		142	<i>P4₂/m</i>	84	2,50	$4/m$	0,047 %	
97	<i>I2₁3</i>	199	7,50	23	0,142 %		143	<i>P4₂m</i>	111	2,50	$\bar{4}m2$	0,047 %	
98	<i>Ia3</i>	206	7,17	$m\bar{3}$	0,135 %		144	<i>P4₂/nnm</i>	134	2,50	$4/mmm$	0,047 %	
99	<i>Pmmm</i>	47	7,00	<i>mmm</i>	0,132 %		145	<i>P622</i>	177	2,50	622	0,047 %	
100	<i>P31m</i>	157	6,83	$3m$	0,129 %		146	<i>I4₁32</i>	214	2,50	432	0,047 %	
101	<i>Pnn2</i>	34	6,50	$mm2$	0,123 %		147	<i>P4₂c</i>	114	2,33	$\bar{4}m2$	0,044 %	
102	<i>P4₂/n</i>	86	6,50	$4/m$	0,123 %		148	<i>P4/mbm</i>	127	2,33	$4/mmm$	0,044 %	
103	<i>P4₂/mbc</i>	135	6,33	$4/mmm$	0,120 %		149	<i>Pm3</i>	200	2,25	$m\bar{3}$	0,043 %	
104	<i>P2</i>	3	6,00	2	0,113 %		150	<i>Ibca</i>	73	2,17	<i>mmm</i>	0,041 %	
105	<i>Pmna</i>	53	6,00	<i>mmm</i>	0,113 %		151	<i>Pba2</i>	32	2,00	$mm2$	0,038 %	
106	<i>P3m1</i>	156	6,00	$3m$	0,113 %		152	<i>P4₁ + P4₃</i>	76, 78	2,00	4	0,038 % (2,0+0,0)	
107	<i>P6m2</i>	187	6,00	$\bar{6}m2$	0,113 %		153	<i>P4c2</i>	116	2,00	$\bar{4}m2$	0,038 %	
108	<i>Pn3</i>	201	5,50	$m\bar{3}$	0,104 %		154	<i>P4₂/mmc</i>	131	2,00	$4/mmm$	0,038 %	
109	<i>P3₁ + P3₂</i>	144, 145	5,33	3	0,101 % (3,5+1,83)		155	<i>P4₂/mcm</i>	132	2,00	$4/mmm$	0,038 %	
110	<i>Cmmm</i>	65	5,29	<i>mmm</i>	0,100 %		156	<i>P6/m</i>	175	2,00	$6/m$	0,038 %	
111	<i>Imm2</i>	44	5,25	$mm2$	0,099 %		157	<i>F23</i>	196	1,87	23	0,035 %	
112	<i>P6₂22 + P6₄22</i>	180, 181	5,17	622	0,098 % (4,83+0,33)		158	<i>P4₂/nmc</i>	137	1,75	$4/mmm$	0,033 %	
113	<i>I4/mcm</i>	140	5,17	$4/mmm$	0,098 %		159	<i>P6₁ + P6₅</i>	169, 170	1,60	6	0,030 % (1,6+0,0)	
114	<i>Pma2</i>	28	5,00	$mm2$	0,094 %		160	<i>Pnc2</i>	30	1,50	$mm2$	0,028 %	
115	<i>Aba2</i>	41	5,00	$mm2$	0,094 %		161	<i>Cmm2</i>	35	1,50	$mm2$	0,028 %	
116	<i>Im3</i>	204	5,00	$m\bar{3}$	0,094 %		162	<i>Iba2</i>	45	1,50	$mm2$	0,028 %	
117	<i>Pban</i>	50	4,78	<i>mmm</i>	0,090 %		163	<i>P4/nnc</i>	126	1,50	$4/mmm$	0,028 %	
118	<i>P4/mcc</i>	124	4,50	$4/mmm$	0,085 %		164	<i>P4₂/nbc</i>	133	1,50	$4/mmm$	0,028 %	
119	<i>Pn3m</i>	224	4,50	$m\bar{3}m$	0,085 %		165	<i>F43c</i>	219	1,50	$\bar{4}3m$	0,028 %	
120	<i>Amm2</i>	38	4,25	$mm2$	0,080 %		166	<i>Fmmm</i>	69	1,45	$4/mmm$	0,028 %	
121	<i>Ama2</i>	40	4,10	$mm2$	0,077 %		167	<i>I4m2</i>	119	1,33	$\bar{4}m2$	0,025 %	
122	<i>Ima2</i>	46	4,08	$mm2$	0,077 %		168	<i>Pm3n</i>	223	1,33	$m\bar{3}m$	0,025 %	
123	<i>P222₁</i>	17	4,03	222	0,076 %		169	<i>P3c1</i>	158	1,25	3m	0,024 %	
124	<i>P4₁22 + P4₃22</i>	91, 95	4,00	422	0,076 % (2,0+2,0)		170	<i>F222</i>	22	1,00	222	0,019 %	
125	<i>P4bm</i>	100	4,00	$4mm$	0,076 %		171	<i>Ccc2</i>	37	1,00	$mm2$	0,019 %	
126	<i>P4/mnc</i>	128	4,00	$4/mmm$	0,076 %		172	<i>Abm2</i>	39	1,00	$mm2$	0,019 %	
127	<i>I23</i>	197	4,00	23	0,076 %		173	<i>Fmm2</i>	42	1,00	$mm2$	0,019 %	
128	<i>P31c</i>	163	3,83	$\bar{3}m$	0,072 %		174	<i>I4₁22</i>	98	1,00	422	0,019 %	
129	<i>P222</i>	16	3,50	222	0,066 %		175	<i>I4₁cd</i>	110	1,00	$4mm$	0,019 %	
130	<i>Pmm2</i>	25	3,50	$mm2$	0,066 %		176	<i>P4₁b2</i>	117	0,83	$\bar{4}m2$	0,019 %	
131	<i>P4mm</i>	99	3,50	$4mm$	0,066 %		177	<i>P4/m</i>	83	0,83	$4/m$	0,016 %	
132	<i>P3₁12 + P3₂12</i>	151, 153	3,45	32	0,065 % (3,45+0,0)		178	<i>P2₃</i>	195	0,58	23	0,011 %	
133	<i>P4₁32 + P4₃32</i>	213, 212	3,33	432	0,063 % (2,17+1,17)		179	<i>P4₂</i>	77	0,50	4	0,009 %	
134	<i>P6₃cm</i>	185	3,33	$6mm$	0,063 %		180	<i>I4</i>	79	0,50	4	0,009 %	
135	<i>Pm</i>	6	3,25	m	0,061 %		181	<i>I422</i>	97	0,50	422	0,009 %	
136	<i>I222</i>	23	3,00	222	0,057 %		182	<i>F4₁32</i>	210	0,50	432	0,009 %	
137	<i>P4m2</i>	115	3,00	$\bar{4}m2$	0,057 %		183	<i>P4nc</i>	104	0,333	$4mm$	0,006 %	
138	<i>P312</i>	149	3,00	32	0,057 %		184	<i>P432</i>	207	0,333	432	0,006 %	
139	<i>P6c2</i>	188	3,00	$\bar{6}m2$	0,057 %		185	<i>I2₁2₁2₁</i>	24	0,25	222	0,005 %	

Примечание: рас — распространенный, сред — средний, м/з — малозаселенный, ред — редкий.

Таблица 3

Минералы «редких» пространственных групп

Ранг	Группа	№ группы	Число регистраций (n)	Минерал (вероятность)
157	$F23^*$	196	1,87	тулутит (1,0), берцелианит (0,333), гидроксиальцио- мейт (0,333), борнит (0,2)
158	$P4_2/nmc^*$	137	1,75	цироит (1,0), кокцинит (0,5), метацейнерит (0,25)
159	$P6_1^* + P6_5^*$	169, 170	1,60	нагельшмидтит (1,0), трине- фелин (0,5), ватерит (0,1)
160	$Pnc2$	30	1,50	терскит (1,0), арменит (0,5)
161	$Cmm2$	35	1,50	сегелерит (1,0), кеншоит (0,5)
162	$Iba2^*$	45	1,50	строналсит (1,0), банальсит (0,5)
163	$P4/nmc^*$	126	1,50	абернатиит (0,5), чернико- вит (0,5), цейнерит (0,5)
164	$P4_2/nbc^*$	133	1,50	денингит (1,0), меланофло- гит (0,5)
165	$F\bar{4}3c$	219	1,50	рудабаньянит (1,0), борацит (0,5)
166	$Fmmm$	69	1,45	стилбит-Са (0,5), баррерит (0,5), стеллерит (0,33), гра- фит (0,11)
167	$I\bar{4}m2$	119	1,33	гарронит-Са (0,5), джасмун- дит (0,5), мошелит (0,33)
168	$Pm\bar{3}n$	223	1,33	вольфрам (0,5), меланофло- гит (0,5), содалит (0,33)
169	$P3c1^*$	158	1,25	эринит (1,0), берборит (0,25)
170	$F222^*$	22	1,00	псевдограндрифит (1,0)
171	$Ccc2^*$	37	1,00	искандаровит (1,0)
172	$Abm2^*$	39	1,00	смирнит (1,0)
173	$Fmm2^*$	42	1,00	агриньеит (1,0)
174	$I4_122^*$	98	1,00	поттсит (1,0)
175	$I4_1cd^*$	110	1,00	кингслейт (1,0)
176	$P\bar{4}b2^*$	117	0,83	сферобисмоит (0,5), сурик (0,333)
177	$P4/m^*$	83	0,83	швертманит (0,5), маннандит (0,333)
178	$P23^*$	195	0,58	носеан (0,333), лазурит (0,25)
179	$P4_2$	77	0,50	пинноит (0,5)
180	$I4$	79	0,50	пийпит (0,5)
181	$I422$	97	0,50	эканит (0,5)
182	$F4_132^*$	210	0,50	сахаит (0,5)
183	$P4nc^*$	104	0,33	везувианит (0,333)
184	$P432^*$	207	0,33	палладсейт (0,333)
185	$I2_12_12_1^*$	24	0,25	веберит (0,25)

Примечание. Звездочкой отмечены группы, относившиеся к категории «пустых» по данным [Урусов, Надежина, 2006].

в 1999 г. Марш в своем обзоре [Marsh, 1999] указал на то, что около 20 % содержащихся в Кембриджском банке структурных данных расшифровок с группой $P1$ должны описываться группой более высокой симметрии. Заметим, что почти половина из этих случаев была объяснена Маршем даже не ошибками структурных расшифровок, а просто потерей черты над единицей при публикации символа $P1$. Успешное решение этой чисто технической проблемы путем перехода от печатных машинок к компьютерной верстке в XXI в. весьма наглядно отражается в возрастании относительной доли центросимметричной группы $P1$ у триклинических минералов.

В моноклинной сингонии тринацать пространственных групп. Из них 5 распространенных, причем все они относятся к классу $2/m$, при этом группа $P2_1/c$ (№14) является абсолютным рекордсменом (12,16 % всех регистраций), а группа $C2/m$ — третья по распространенности (7,74 %). Еще 4 группы относятся к группам средней заселенности, а оставшиеся четыре группы — малозаселенные.

В ромбической сингонии 59 пространственных групп. Из них 5 распространенных. Безусловный лидер сингонии — группа $Pnma$ — 5,36 % регистраций. Четыре группы относятся к среднезаселенным, а 38 — к малозаселенным. Девять групп являются редкими, а три ($Pcc2$, Pnn , $Pccm$) — пустыми.

Наиболее многочисленная по числу групп (65) тетрагональная сингония является, тем не менее, самой малозаселенной. В ней находится 20 пустых групп (25 в 2002 г.), 12 редких (20 в 2002 г.) и 31 малозаселенная группа. Только две группы — $I4/mmm$ (30-й ранг, 0,70 %) и $I4_1/amd$ (35-й ранг, 0,61 %) относятся к среднезаселенным.

Из 52 групп гексагональной сингонии семь пустых (10 в 2002 г.) и три редкие (9 в 2002 г.). Тридцать одна группа относится к малозаселенным, еще пять — к группам средней заселенности. Отметим, что из шести распространенных групп четыре описывают симметрию плотнейших упаковок различной слойности ($R3m$, $R\bar{3}m$, $P6_3/mmc$ и $P\bar{3}m$) [Еремин, Еремина, 2018]. Это неудивительно, поскольку факты повышенной распространенности структурных мотивов минералов, построенных на основе плотнейших упаковок, отмечались неоднократно [Белов, 1947, 1976, Lima de Faria, 2012, Еремин и др., 2024, 2025].

36 кубических пространственных групп распределились по распространенности следующим образом: две распространенные (из них группа $Fm\bar{3}m$ (№ 225, ранг 12) описывает симметрию кубической ПУ), пять — средней заселенности, семнадцать — малозаселенных, шесть редких (8 в 2002 г.) и столько же пустых (10 в 2002 г.).

Таким образом, на начало 2025 г. из 219 пространственных групп абсолютно пустыми являются 36 групп (34 с учетом энантиоморфных пар, см. табл. 4), что заметно меньше, чем в 2006 г. — 57 (54) и, тем более, в выборке 1966 г. (112) [Поваренных,

1966]. Обратим также внимание, что во всех энантиоморфных парах распространность групп с меньшим номером заметно выше (см. табл. 2, 4), что подтверждает озвученную выше гипотезу об определяющей роли человеческого фактора в структурных определениях таких кристаллов.

Из 29 (30 с учетом энантиоморфной пары $P6_1 + P6_5$) отмеченных в табл. 3 редких групп 21 группа числилась в работе [Урусов, Надежина, 2006] пустой. Таким образом, можно сказать, что за два десятилетия произошло существенное сокращение пустых пространственных групп в структурной минералогии. Анализируя данные табл. 3, можно увидеть, что с большой долей вероятности покинули категорию пустых групп по меньшей мере 20 групп, имеющих ранги от 157 до 175. Остальные десять групп не имеют структур минералов, расшифрованных в рамках этой группы с вероятностью более, чем на 1/2. В подавляющем большинстве случаев такая вероятность в реальности значительно меньше половины, поскольку альтернативами этих групп предлагаются более распространенные конкуренты. Так, отмеченные в [Урусов, Надежина, 2006] как заселенные единственными представителями группы $P4_2$ (пинноит) и $I4$ (пийпит), имеют в качестве альтернативных моделей структурных расшифровок минералов более распространенные группы $P4_2/n$ (ранг 102) и $P4/n$ (ранг 70) соответственно, что заставляет относить эти две группы и остальные с рангами 176–185 к потенциально пустым.

Любопытно посмотреть заселенность 34(36) пустых минералогических пространственных групп неорганическими соединениями. В работе [Урусов, Надежина, 2009] абсолютно незаселенными неорганическими соединениями группами признавались четыре: $P422$ (№ 89), $P4_22$ (№ 93), $P4_2cn$ (№ 101) и $P6$ (№ 168). Они выделены в табл. 4 жирным шрифтом. Все группы из табл. 4 были проанализированы с помощью базы данных Пирсона PCD

версии 2022–23 гг. [Villars, 2022]. Использованная версия базы содержала 379 736 записей для примерно 210 000 различных химических формул. Как видно из табл. 4, в настоящий момент в группе $P422$ зафиксировано четыре синтетических соединения, причем для двух ($Al_{72.8}Ga_{39.2}Y_{28}$ и $Cu_2La_2O_{15}Sr_6Ti_2$) выполнена достоверная структурная расшифровка. Группа $P4_22$ с различной долей достоверности заселена тремя представителями. В группе $P4_2cn$ — две достоверно решенные структуры ($Ge_{13}Pt_4Yb_3$ и $Mg_{11.92}Ni_{2.32}Sn_{1.76}$). И, наконец, в группе $P6$ отмечено целых 28 соединений, в том числе шесть с полной структурной расшифровкой.

Единственная структурная расшифровка отмечена в группе $I432$ (№ 211) [Соколова и др., 1993]. В цитируемой работе изучались продукты прокаливания ромбического минерала царегородцевита $N[CH_3]_4AlSi_5O_{12}$. При $T=970^{\circ}C$ было зафиксировано образование кубической фазы с симметрией $I432$. Фаза была интерпретирована как структура с цеолитоподобным каркасом, в котором произошло разрушение сложных катионов тетраметиламмония и последующая статистическая локализация атомов углерода в каналах структуры. Поскольку структура была решена до $R_w=4.1\%$, то корректность модели и достоверность полученных результатов сомнению не подвергаются.

Любопытно также проследить уже неоднократно отмеченное выше неравнoprавие энантиоморфных пар: в группе $P6_2$ (№ 171) отмечено 4 соединения, тогда как в группе $P6_4$ (№ 172) — ни одного. Также формально пустой осталась группа $P6_522$ (№ 179), тогда как у ее энантиомера — группы $P6_122$ (№ 178) отмечено целых 102 соединения. Таким образом, можно сделать вывод, что на текущий момент абсолютно пустых групп в неорганической кристаллохимии не осталось. А число пустых групп в структурной минералогии заметно сократилось с 54 (57) в 2002 г. до 34 (36). Возможно, к ним стоит

Пустые пространственные группы в структурной минералогии на начало 2025 г.
и их заселенность неорганическими соединениями

Группа (№)	PCD, 2023	Группа (№)	PCD, 2023	Группа (№)	PCD, 2023	Группа (№)	PCD, 2023
$Pcc2$ (27)	7	$P6_522$ (179)	0	$P\bar{4}n2$ (118)	52	$P4_2nm$ (102)	37
$P4$ (75)	42	$Fm\bar{3}$ (202)	91	$P4_2/nm$ (138)	85	$P4_2bc$ (106)	21
$P422$ (89)	4	$I432$ (211)	1	$P6_4$ (172)	0	$I4_1md$ (109)	119
$P4_212$ (94)	19	$Pnnn$ (48)	43	$P6mm$ (183)	31	$I\bar{4}c2$ (120)	35
$P4cc$ (103)	4	$I4_1$ (80)	35	$P4_232$ (208)	38	$P6$ (168)	28
$I4mm$ (107)	256	$P42_12$ (90)	23	$Pn\bar{3}n$ (222)	134	$P6_122$ (178)	102
$P\bar{4}2c$ (112)	37	$P4_2cn$ (101)	2	$Pccm$ (49)	30	$P6cc$ (184)	16
$P4/nbm$ (125)	201	$P4_2mc$ (105)	15	$P\bar{4}$ (81)	54	$F432$ (209)	7
$P6_2$ (171)	4	$I4cm$ (108)	54	$P4_22$ (93)	3	$Fm\bar{3}c$ (226)	426

Примечание. Жирным шрифтом выделены группы, считавшиеся в работе [Урусов, Надежина, 2009] абсолютно незаселенными.

отнести дополнительно еще десять потенциально пустых групп с рангами 176–185.

Выводы. Таким образом, в результате проведенного статистического анализа распространенности кристаллических структур минералов по классам симметрии и пространственным группам можно сделать следующие выводы.

1. Существенно выросший за два десятилетия банк данных структурных регистраций не оказал принципиального влияния на вклады каждой из шести сингоний в общее число минеральных видов. Тем не менее, по сравнению с выборкой 2002 г. произошли определенные изменения рангов: в частности, триклинная сингония сменила 6-ой ранг на 4-ый, обогнав и кубическую и тетрагональную сингонию.

2. Распределение 5293 минералов по классам симметрии показало, что лишь семь классов обладают повышенной распространенностю. Явным лидером является голоэдрический моноклинный класс $2/m$ на долю которого приходится более 30 % всех кристаллических структур минералов. А из семи выявленных распространенных классов пять являются голоэдрическими (при этом отмечены все сингонии, кроме тетрагональной, а гексагональная сингония представлена голоэдрией тригональной подсингонии). Голоэдрический класс $6/mmm$ гексагональной подсингонии не попал в число распространенных. Этот факт еще раз демонстрирует близкую родственность групп с осями третьего и шестого порядков и обоснованность выделения шести, а не семи сингоний при анализе кристаллических структур.

3. Из 219 пространственных групп абсолютно пустыми относительно минеральных представителей являются 36 групп (34 с учетом энантиоморфных пар), что заметно меньше, чем в 2006 г. — 57 (54). Заметим, что все эти пустые для структурной минералогии группы в настоящее время заселены неорганическими соединениями (тогда как в 2006 г. отмечалось 4 абсолютно пустые группы). Это позволяет сделать вывод о полной заселенности неорганическими кристаллами пространственных групп симметрии согласно новым данным.

Прогнозируя дату (год, и, возможно, даже век) полной заселенности минеральными представителями всех пространственных групп симметрии, можно проявить определенный вполне обоснованный пессимизм. Несмотря на отмеченное заметное сокращение числа пустых групп, уменьшение произошло, в основном, за счет групп и классов низкой симметрии. Этот факт подчеркивает заметно увеличившуюся в последние десятилетия долю структурных расшифровок редких, метастабильных и «хроноксенных» фумарольных минералов, обладающих пониженной собственной симметрией. Отсутствие или редкость многих гексагональных и особенно

тетрагональных пространственных групп объясняется наличием намного более распространенных их псевдосимметричных подгрупп ромбической, моноклинной и тригональной симметрии. Таким образом, если принять во внимание, что число ежегодных регистраций новых минеральных видов имеет тенденцию на стабилизацию (если не на уменьшение), то вероятность появления нового минерала из топологически «малокомфортной» пространственной группы оказывается крайне малой величиной. Особый скепсис вызывают тетрагональные группы симметрии, которые даже с энергетической точки зрения всегда будут проигрывать своим гексагональным и псевдогексагональным аналогам. Этот факт наглядно проявляется при сравнительной распространенности и устойчивости координационных полиэдров с треугольными гранями относительно четырехугольных. Таким образом, объяснение резкой неравноценности пространственных групп в отношении их распространенности в обязательном порядке затрагивает и анализ условий устойчивости кристаллической структуры с позиций минимума энергии межатомных взаимодействий. Представленный в работе статистический геометрический анализ является лишь следствием этого энергетического естественного отбора. С точки зрения энергетической устойчивости кристаллической структуры существенный выигрыш достигается про локализации атомов или молекулярных группировок в равновесных инвариантных позициях, в которых симметрия сил, действующих на объект в этих точках, автоматически равна нулю, поскольку такие позиции описываются одним из центросимметричных точечных классов. В этом состоит объяснение высокой распространенности именно голоэдрических пространственных групп.

Также необходимо отметить, что представленная статистика никоим образом не противоречит неоднократно высказываемому тезису о более высокой устойчивости высокосимметричных минералов [Шафрановский, 1983]. Действительно, симметричная статистика учитывает лишь формальное количество отдельных минеральных видов, что приводит к уравниванию редчайших представителей с широко распространенными в природе породообразующими минералами. Корректное введение некоторой весовой функции, учитывающей объемные пропорции минералов в Земной коре, как было указано в [Урусов, 2002], наглядно продемонстрирует справедливость тезиса о стремлении кристаллического вещества к максимально высокой симметрии в процессах равновесного минералообразования.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственной темы МГУ № ААА-А16-116033010121-7. Часть работы выполнено в рамках темы государственного задания ИГЕМ РАН № 124022400142-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: АН СССР, 1947. 237 с.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.С. Широко встречающиеся пространственные группы-топологический аспект проблемы. 1. Триклинина и моноклинина сингония // Кристаллография. 1993. Т. 38, № 6. С. 149–157.
- Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.С. Частотное распределение пространственных групп. Топологический аспект проблемы. 2. Ромбическая система // Кристаллография. 1997. Т. 42, № 5. С. 773–779.
- Вернадский В.И. Кристаллография. Избранные труды / Под ред. В.С. Уруса. М.: Наука, 1988. 341 с.
- Доливо-Добровольский В.В. О распределении минеральных видов по классам симметрии // ЗВМО. 1987. № 1. С. 7–17.
- Доливо-Добровольский В.В. Симметрийная статистика тетрагональных минералов // ЗВМО. 2002. № 1. С. 3–8.
- Еремин Н.Н., Еремина Т.А. Неорганическая кристаллохимия. Кн. 1. М.: КДУ, 2018. 394 с.
- Еремин Н.Н., Гурбанова О.А., Подображеных А.Д. и др. Важнейшие структурные типы в неорганической химии и минералогии: новые данные // Литосфера. 2024. Т. 24, № 2. С. 214–225.
- Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Гурбанова О.А. Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии — ответ природы пятому правилу Л. Полинга // Литосфера. 2025. Т. 25, № 2. С. 196–211.
- Зоркий П.М., Олейников П.Н. Кристаллохимические классы «кембриджских» кристаллических структур: статистический анализ топологических особенностей // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42(1). С. 31–39.
- Новацкий В. Приложение к переводу книги П. Ниггли «Стереохимия». М., 1949. 364 с., ил.
- Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: АН СССР, 1955. 558 с.
- Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 95 с.
- Поваренных А.С. О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам // Минерал. сб. Львовского гос. ун-та. 1966. № 20(3). С. 341–351.
- Словохотов Ю.Л. Основы кристаллохимии. М.: КДУ, 2020. 606 с.
- Соколова Е.В., Рыбаков В.Б., Паутов Л.А., Пущаровский Д.Ю. Структурные изменения царегородцевита // Доклады РАН. 1993. Т. 332, № 3. С. 309–311.
- Урусов В.С., Надежина Т.Н. Пустые и редкие пространственные группы в структурной минералогии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2006. № 5. С. 52–59.
- Урусов В.С., Надежина Т.Н. Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50, № 7. С. 26–43.
- Урусов В.С. Принцип минимума структурной диссиметризации и его нарушение редкими новыми минералами // Доклады РАН. 2002. Т. 386, № 3. С. 379–383.
- Урусов В.С. Симметрия-диссимметрия в эволюции мира. От рождения Вселенной до развития жизни на Земле. М.: URSS, Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. 258 с.
- Шафрановский И.И. Статистические закономерности и обобщающий закон в распределении минералов по их симметрии // ЗВМО. 1983. Т. 2, № 112. С. 177–184.
- Baur W.H., Kassner D. The perils of Cc: comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population // Acta Cryst. 1992. B48. № 4. P. 356–369.
- Brock P., Dunitz J.D. Space-group frequencies // Acta Cryst. 1991. A47. № 6. P. 854.
- Hann T., editor International tables for crystallography. Vol. A. Space group symmetry, fifth edition. Springer, 2005. 910 p.
- Lima de Faria J. The close packing in the classification of minerals // Eur. J. Miner. 2012. Vol. 24. P. 163–169.
- Mackay A.L. The statistics of the distribution of crystalline substances among the space groups // Acta Cryst. 1967. Vol. 22. P. 329–330.
- Marsh R.E. P1 or P1? Or something else? // Acta Cryst. 1999. B55. № 6. P. 931–936.
- Nowacki W. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierten Verbindungen. I. Die Verteilung der Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen // Helvetica Chimica Acta. 1942. Vol. 25, № 5. P. 863–878.
- Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2022/23, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

ГИПЕРССЫЛКИ НА ИНТЕРНЕТ РЕСУРСЫ

Сингония кристаллов: Большая Российская энциклопедия, 2022. <https://bigenc.ru/c/singoniiia-kristallov-279f2a?ysclid=m7kqriy6pu398407775>

Crystal family. From Online Dictionary of Crystallography: The International Union of Crystallography, 2019. https://dictionary.iucr.org/Crystal_family

Lattice system. From Online Dictionary of Crystallography: The International Union of Crystallography, 2025. https://dictionary.iucr.org/Lattice_system

Crystal system. From Online Dictionary of Crystallography: The International Union of Crystallography, 2019. https://dictionary.iucr.org/Crystal_system

IMA Mineral List with Database of Mineral Properties. 2025. <https://rruff.info/ima/>

Статья поступила в редакцию 08.05.2025, одобрена после рецензирования 23.05.2025, принята к публикации 26.12.2025