

НЕТИПИЧНАЯ ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ В МИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
пр. Октября 48, г. Гомель, 246746 Белоруссия; ya.shablowsky@yandex.ru*

SPECIAL SPATIAL SYMMETRY OF MINERAL STRUCTURES

Ya.O. Shablowsky

*Gomel State Technical University, pr. Oktyabrya 48, Gomel, 246746 Belorussia;
ya.shablowsky@yandex.ru*

На формирование структур минералов влияют не только энергетические, но и кристаллохимические барьеры – ограничения возможностей выбора позиций структурных единиц в кристаллической решетке, обусловленные особенностями ее фёдоровской группы. Принадлежность структур термодинамически нестабильных минеральных фаз к приоритетным (наиболее вероятным) кристаллохимическим типам способна обеспечить их кинетическую устойчивость. В то же время, кристаллизация структуры редкого типа возможна лишь при условии ее энергетической устойчивости, поскольку редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры. Феномен редких фёдоровских групп стабилен, т.к. обусловлен фундаментальными кристаллохимическими причинами. Особенно отчетливо он проявляется при каркасном строении кристаллической решетки: в минеральных фазах наиболее вероятны 24 различных типа трехмерно-периодических каркасных структур. В минералах каркасного строения возможен эффект гиперсимметрии, т.е. стабильность структуры, содержащей химически идентичные, но симметрично независимые структурные единицы. Проявление этого эффекта следует ожидать в каркасных структурах, соответствующих фёдоровским группам $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $P222$, $C222$, $F222$, $I222$, $P23$, $F23$, $I23$, $P432$, $P4_232$, $F432$, $P422$, $I422$, $P4_222$, $P6_222$ или $P6_422$. В частности, такой структурный эффект свойственен кубической модификации лазурита, структуре которой соответствует фёдоровская группа $P23$.

Библ. 27.

Ключевые слова: структура минерала, пространственная симметрия, фёдоровская группа, каркасная структура, гиперсимметрия.

Formation of mineral structures is affected both by energetic and crystal chemical barriers: limitations of possible choice of positions of structural units in a crystal lattice caused by features of its Fedorov group. The correspondence of structures of thermodynamically instable mineral phases to priority (most likely) crystal chemical types provides for their kinetic stability. At the same time, crystallization of rare structure is possible only upon conditions of its energetic stability, because the rarity of the Fedorov group indicates its low «crystal chemical feasibility» of the corresponding structure. The phenomenon of rare Fedorov groups is stable, since it is caused by fundamental crystal chemical reasons. It is most striking in a framework structure of a crystal lattice, because the mineral phases can contain 24 various types of 3D-periodical framework structures. The minerals with framework structure can exhibit the effect of supersymmetry, i.e., stability of the structure with

chemically identical but symmetrically independent structural units. This effect may be typical of framework structures corresponding to Fedorov groups $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $P222$, $C222$, $F222$, $I222$, $P23$, $F23$, $I23$, $P432$, $P4_232$, $F432$, $P422$, $I422$, $P4_222$, $P6_222$ and $P6_422$. In particular, this structural effect is typical of cubic modification of lazurite with Fedorov group $P23$.

Refereces. 27.

Key words: mineral structure, spatial symmetry, Fedorov group, framework structure, supersymmetry.

Введение

Хорошо известно, что на минералогенезис существенно влияет стремление минеральной фазы к компактному заполнению предоставленного пространства. На макроуровне такое стремление проявляет себя известным законом агрегации минеральных индивидов (Войтеховский, 1992) и определяет результат конкуренции структурных форм природного соединения при совместном их росте (Ракин, 2015). На микроуровне та же тенденция обуславливает решеточное строение минералов (Войтеховский, 1998; Макагонов, 2015). В свою очередь, особенностями кристаллической решетки минерала предопределяются все его физико-химические свойства. В более строгих терминах (Юшкин и др., 1987), эти свойства подчинены пространственной решеточной симметрии, характер которой является ключевым фактором кристаллизационных и рекристаллизационных процессов.

Набор возможных структур минералов ограничен в силу дискретной вариативности пространственной симметрии этих структур, описываемой фёдоровскими группами (Юшкин и др., 1987). Это фундаментальное ограничение – один из законов минералообразования (Филатов и др., 2018), однако при его применении в минералогической практике следует учитывать, что с точки зрения кристаллохимии различные фёдоровские группы далеко не равноценны. Основным проявлением указанной неравноценности служит феномен редких фёдоровских групп (Шабловский, 2019). В настоящей работе этот феномен исследован в контексте специфических эффектов пространственной симметрии, наблюдаемых у некоторых редких минералов каркасного строения.

Кристаллохимия каркасных структур

Классическим примером минералов каркасного строения являются цеолиты, полевые шпаты

и подобные им минеральные фазы, образованные кислородными тетраэдрами с общими вершинами (Krivovichev, 2005). Особую разновидность составляют минералы из семейства «туннельных» оксидов и гидроксидов Mn, где каркас выстроен из октаэдров и имеет широкие каналы, например, голландит, псиломелан (романешит) и т.д. (Feng et al., 1999). В последние два десятилетия особую актуальность приобрели характерные для цирконо-, титано- и ниобосиликатов окта-тетраэдрические структуры, построенные на объединении тетраэдров и октаэдров в трехмерные микропористые или нанопористые каркасы (Krivovichev, 2005; Николаев, Кривовичев, 2017).

Недавно обнаружено, что редкие степановит $\text{NaMgFe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ и жемчужниковит $\text{NaMg}(\text{Al,Fe})(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ обладают каркасным строением принципиально нового для минералогии типа (Huskić et al, 2016). Речь идет о структуре типа «кристаллической губки» – трехмерно-регулярной микропористой твердой фазе. Такая структура свойственна металлоорганическим каркасным соединениям, иногда называемым металлоорганическими координационными полимерами. К настоящему времени синтезировано более 12000 соединений этого класса, что позволило уверенно констатировать, что каркасные соединения разной химической природы изоретикулярны, т.е. имеют одинаковую топологию (Yaghi et al., 2019). Другими словами, структурное разнообразие таких соединений конечно и ограничено. Для минералов также имеет место упомянутый феномен изоретикулярности каркасных структур.

Согласно современным представлениям (Попов, 2018) кристаллическое состояние возникает при выстраивании атомных группировок в структуры с дальним порядком. Результат такого выстраивания определяется сложной совокупностью факторов (Иванов, 2016), однако в любом случае формирующаяся при кристаллизации либо рекристаллизации структура должна соответствовать какой-либо из фёдоровских групп. По этой причине вариативность минеральных структур определяют

кристаллохимические барьеры – ограничения возможностей выбора позиций структурных единиц в кристаллической решетке, обусловленные особенностями ее фёдоровской группы.

Именно кристаллохимические барьеры диктуют «структурные предпочтения» минеральных фаз, т.е. частотность реализации фёдоровских групп в кристаллических структурах. Общая схема проведения вероятностного анализа такой частотности известна (Shmueli, Weiss, 1995). В ее основе лежит априорное допущение возможности формального перехода от рассматриваемой кристаллической структуры к эквивалентной ей полиэдрической сетке, вершины которой отвечают структурным единицам кристалла, а все ребра, соответствующие ковалентным связям либо иным структурным контактам, равноценны. Между тем, в природных полиэдрических системах разные структурные контакты часто различаются по своей значимости (Krivovichev, 2012). Адаптировать стандартную методологию вероятностного кристаллографического анализа к исследованию каркасных трехмерно-периодических структур позволили следующие корректировки.

1. Приоритетными факторами устойчивости трехмерно-периодической структуры, стабилизирующими ее за счет антиравенств межатомных сил, являются центросимметричность структуры и (или) наличие у нее кристаллографических осей второго и (или) третьего порядка.

2. Для построения минимального набора порождающих элементов фёдоровской группы использован следующий алгоритм (Лорд, Банару, 2012; Банару, 2018): из набора порождающих элементов, отраженных в международном обозначении фёдоровской группы, извлекаются центрирующие трансляции, затем операции вращений со сдвигом, порождающие трансляции вдоль соответствующих направлений, и, наконец, все вращения, ими не порожденные.

3. Элементы симметрии группы, накладывающиеся друг на друга, взаимно усиливают создаваемые кристаллохимические барьеры с кратностью, определяемой типом ячейки (удвоение для базоцентрированных и объемноцентрированных ячеек, учетверение для гранецентрированных ячеек) и порядком подгруппы соответствующего элемента. Элементы симметрии, не накладывающиеся друг на друга (допускается простое пересечение элемента, содержащего трансляцию), создают кристаллохимические барьеры независимо.

4. Регулярное пространственное разбиение каркасного типа содержит координационные многогранники одного или нескольких видов, а также полостной многогранник, изоморфный атомной конфигурации, образующей полость каркаса. Симметрия полостного многогранника должна допускать его сопряжение с кристаллической решеткой, поэтому полостной многогранник должен обладать кристаллографической симметрией либо иметь октаэдрическую симметрию W – зеркальные или инверсионные оси симметрии восьмого порядка.

Проведенный анализ частотности каркасных кристаллических структур дал следующие результаты.

Высшая симметрия $Pm\bar{3}m$ в каркасной структуре реализуется в случае, когда координационный многогранник представляет собой куб либо октаэдр. Тогда полостной многогранник есть соответственно усеченный кубооктаэдр («большой ромбокубооктаэдр») либо усеченный куб. В остальных случаях множество допустимых каркасных полостей не содержит многогранники тетраэдрического, кубического и октаэдрического типов, призмы и антипризмы, т.к. при некубической симметрии координационного многогранника соответствующий полостной многогранник не может обладать ни трехмерной, ни двумерной изометрией. Возможны 11 типов симметрии неизометрических полостных многогранников, причем относительные вероятности их реализации в каркасных структурах находятся в следующем соотношении:

$$m\bar{3}m : 3m : 4mm : \bar{6}m2 : W : m : \bar{4}2m : mmm : 422 : 32 : \bar{3}m = 14 : 12 : 7 : 6 : 4 : 4 : 3 : 2 : 1 : 1 : 1. \quad (1)$$

Полостные многогранники иной симметрии в трехмерно-периодических каркасных структурах невозможны.

При проявлении гиперкоординационных эффектов (неразграниченность первой и второй координационных сфер, нечетная координация и т.д.) кристаллохимически предпочтительны ацентричные тригонально-планальные структуры $P3m1$, $P\bar{6}m2$ и $P6_3mc$, для которых получена следующая оценка их относительной частотности:

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P6_3mc = 32.31 : 10.20 : 1 \quad (2)$$

В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных структур выражается следующим соотношением:

$$P6_3/mmc : Fm\bar{3}m : I4_1/amd : Fddd : Cmcm : R\bar{3}m : G_1 : G_2 : I4/m : R\bar{3} : G_3 : P\bar{3}m1 = \\ = 20.48 : 10.34 : 4.09 : 3.38 : 3.30 : 2.90 : 1.74 : 1.69 : 1.60 : 1.54 : 1.24 : 1. \quad (3)$$

Здесь G_1 соответствует группе $P6_322$, $P4_2/mnm$, $P3_{1,2}21$, $Cmca$, $Fdd2$ либо $C2/m$; G_2 соответствует группе $P6_222$, $I4/mmm$ либо $Pmna$; G_3 соответствует группе $P4/mmm$ либо $P4/m\bar{3}m$.

Четыре симморфные фёдоровские группы, напротив, являются пустыми, т.е. не реализуются в структурах минералов. Речь идет о гексагональных группах $P6$, $P622$, $P6/m$ и $P\bar{6}$.

Группы $P6$, $P622$ и $P6/m$ не содержат продольных плоскостей симметрии, поэтому для реализации в каркасных структурах поворотной гексагональной симметрии указанных трех типов полостной многогранник должен представлять собой гексагональную призму, что невозможно (см. (1)). Узлы решетки, отвечающей группе $P\bar{6}$, располагаются в параллельных плоских сетках, перпендикулярных находящимся в межузловых положениях тригональным осям, и обладают только плоскостной трансляционной инвариантностью (Шабловский, 2019). Инверсионная гексагональная ось тождественна зеркальной тригональной оси, поэтому осевая трансляционная инвариантность узлов решетки с симметрией $\bar{6} \equiv 3/m$ может быть обеспечена лишь в том случае, если отдельный узел такой решетки обладает собственной поперечной зеркальной симметрией, что противоречит базовому предположению об отсутствии какой-либо собственной симметрии у узлов решетки.

Для фёдоровских групп, не названных выше, рассчитанная частотность их реализации в каркасных структурах в пределах принятой погрешности округления (до двух десятичных знаков) совпала с рассчитанной нами ранее (Шабловский, 2019) частотностью реализации тех же групп в структурах «обычных» минералов.

Феномен изоретикулярности каркасных кристаллических структур обусловлен тем, что конечность числа формально возможных фёдоровских групп «усугубляется» резко выраженной неравномерностью вероятности реализации этих групп в кристаллических структурах. Принадлежность структур минеральных фаз к приоритетным (наиболее вероятным) кристаллохимическим типам способна обеспечить кинетическую стабильность этих фаз даже при отсутствии у них термодинамической устойчивости. И наоборот, низкая вероят-

ность реализации фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры или, в иной терминологии (Ракин, 2015), на пониженную «конкурентоспособность» данной структурной формы, проявляющейся лишь при отсутствии возможности образования в данной минералообразующей системе более «кристаллохимически целесообразных» структурных форм. Ранее (Урусов, Надежина, 2006; Урусов, 2014) редкость фёдоровской группы малоизученной кристаллической структуры даже было предложено расценивать как весомое основание для более тщательного анализа такой структуры.

Вышеизложенное побуждает вернуться к вопросу о кристаллических структурах степановита и жемчужниковита. По предварительным данным (Huskić et al, 2016), степановит имеет структуру $R3c$, а жемчужниковит – структуру $P3c1$. Тригональность этих минералов не вызывает сомнений. Вместе с тем, в свете результатов проведенного анализа высока вероятность, что степановит в действительности имеет структуру $R\bar{3}m$ либо $R\bar{3}$, а жемчужниковит – структуру $P3_{1,2}21$ либо $P3m1$.

Гиперсимметрия каркасных структур

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, формирование трехмерной трансляционно-инвариантной структуры с пространственной симметрией фёдоровского типа является преобладающей тенденцией кристаллизационного (или рекристаллизационного) процесса. Вместе с тем, известны кристаллические фазы с «нефёдоровской» регулярностью структуры. Такие фазы часто называют несоразмерными и описывают в рамках представлений о модулированной кристаллической решетке (van Smaalen, 2012).

Модель одномерно модулированной кристаллической решетки вполне плодотворна (по крайней мере, для объяснения свойств некоторых сегнетоэлектриков). В то же время, принципиальная возможность двумерной модуляции кристаллической структуры неочевидна, а попытки формального применения представлений о трехмерной модуляции кристаллической структуры вообще заводят

в тупик. Наглядным примером является проблема полиморфизма лазурита.

Кристаллическая структура лазурита характеризуется крупными полостями в алюмосиликатном каркасе (Таусон и др., 1998). Лазурит юго-западного Прибайкалья (в особенности, из Похабинского месторождения) существует в виде кубической модификации со специфической структурой, которая была истолкована как несоразмерная трехмерно-модулированная (Болотина, 2006). Между тем, гипотетическая трехмерно-модулированная кристаллическая структура не удовлетворяет фундаментальным условиям равновесия упругой среды (Таусон и др., 2009). Кроме того, экспериментальное исследование показало (Сапожников и др., 1994): кристаллохимический эффект, истолкованный как модуляция структуры лазурита, легко устраняется отжигом минерала в течение 24 ч при 600 °С. Эти обстоятельства побуждают предположить наличие у каркасной структуры лазурита гиперсимметрии, проявляющейся в случае симметричной независимости химически идентичных структурных единиц.

В общем случае атомы кристаллизующегося вещества предпочтительно занимают наиболее симметричные позиции фёдоровской группы структуры, в которой кристаллизуется вещество. Однако если структуре свойственна сильно выраженная кристаллохимическая разнородность ее структурных единиц (как это имеет место в случае каркасного строения), то химически идентичные атомные комплексы в такой структуре могут занимать одновременно несколько различных позиций, незначительно отличающихся энергетически и не взаимосвязанных операциями симметрии фёдоровской группы структуры в целом. Эти структурные единицы гиперсимметричны: для их взаимного преобразования (виртуального пространственного совмещения) необходимы операции симметрии, не входящие в фёдоровскую группу кристалла.

Изначально гиперсимметрия была обнаружена в органических молекулярных кристаллах (Zorky, 1996), в которых ее проявления обусловлены спецификой моноклинной симметрии. Возможность гиперсимметрии структур кристаллов иного строения вытекает из кристаллографической теоремы (Болдырев, 1907): две конгруэнтные области кристаллического пространства можно совместить посредством N зеркальных отражений, причём $N \leq 4$.

Если $N = 1$, то плоскость зеркального отражения тождественна плоскости симметрии. При $N \geq 2$

отдельная зеркальная плоскость – часть составной геометрической абстракции, моделирующей конгруэнтное совмещение гомологичных областей кристаллического пространства. При этом существуют альтернативные возможности: 1) плоскости зеркального отражения не имеют общей точки; 2) плоскости зеркального отражения имеют общую точку, т.е. образуют связку.

Первая возможность соответствует преобразованиям симметрии с участием трансляции. Для нашего рассмотрения интерес представляет вторая из указанных возможностей, а именно, случай одновременного присутствия в кристаллической структуре нескольких взаимно перпендикулярных чётных кристаллографических осей.

Пусть кристалл обладает тетрагональной инверсионно-планальной симметрией, т.е. сочетанием плоскостей симметрии вдоль оси $\bar{4}$ с двумя осями 2, проходящими по биссектрисам углов между этими плоскостями. Оси 2 отображаются пересечениями зеркальных плоскостей, проходящих по биссектрисам углов между плоскостями симметрии, с поперечной зеркальной плоскостью M_h из тройки плоскостей, отображающих ось $\bar{4}$. Отображение всех трех кристаллографических осей даёт попарные сочетания плоскостей с матрицами

$$m_x = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, m_y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, m_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Одновременное наличие таких плоскостей по теореме (Болдырев, 1907) тождественно центру инверсии с матрицей преобразования

$$I = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Таким образом, при тетрагональной инверсионно-планальной симметрии имеем вдоль тетрагонального направления пучок плоскостей, перпендикулярных поперечной плоскости M_h . Другими словами, имеем связку плоскостей, подмножеством которой является связка плоскостей с матрицами (4), эквивалентная наличию в кристаллической структуре центра инверсии.

При аксиальной симметрии ромбического или кубического типа имеем три взаимно перпендикулярные оси 2 или 4, а при аксиальной симметрии средней категории помимо плоскостей с матрицами (4) в кристаллической структуре имеются добавочные продольные плоскости симметрии, распо-

ложенные между плоскостями, соответствующими матрицам m_x и m_y . Общее количество продольных плоскостей в последнем случае определяется порядком единичной кристаллографической оси, однако добавочные плоскости не влияют на основной результат: при аксиальной симметрии ромбического или кубического типа либо средней категории имеем связь трех плоскостей с матрицами (4), обусловленную наличием в кристаллической структуре взаимно перпендикулярных четных кристаллографических осей и эквивалентную наличием в этой структуре центра инверсии.

Сказанное означает, что в каркасных структурах, соответствующих фёдоровским группам $P\bar{4}2m$, $P4m2$, $I\bar{4}2m$, $I4m2$, $P222$, $C222$, $F222$, $I222$, $P23$, $F23$, $I23$, $P432$, $P4_232$, $F432$, $P422$, $I422$, $P4_222$, $P6_22$ или $P6_422$, возможно проявление гиперсимметрии. Элементы пространственной симметрии в этих фёдоровских группах образуют сочетания, геометрические образы которых совпадают с геометрическим образом центра инверсии. Его наличие стабилизирует атомную конфигурацию за счет антиравенств межатомных сил. Благодаря этому химически идентичные атомные комплексы могут участвовать в образовывании устойчивых каркасных структур, занимая в них одновременно несколько различных позиций, не взаимосвязанных операциями симметрии фёдоровской группы структуры. Именно такой структурный эффект свойственен кубической модификации лазурита, которой, по имеющимся данным (Болотина, 2006), соответствует фёдоровская группа $P23$.

Выводы

В минеральных фазах наиболее вероятны 24 типа симметрии трехмерно-периодических каркасных структур. Высшая симметрия $Pm\bar{3}m$ в каркасной структуре реализуется тогда, когда координационный многогранник представляет собой куб либо октаэдр. В этом случае полостной многогранник есть соответственно усеченный кубооктаэдр («большой ромбокубооктаэдр») либо усеченный куб. При некубической симметрии координационных многогранников возможны 11 типов симметрии неизометрических полостных многогранников; относительные вероятности их реализации в каркасных структурах выражаются соотношением (1). При проявлении гиперкоординационных эффектов кристаллохимически предпочтительны 3 ацентричные тригонально-планальные структуры, относительная частотность которых выражает-

ся соотношением (2). В отсутствие гиперкоординационных эффектов наиболее вероятны 20 структур, относительная частотность которых выражается соотношением (3).

Феномен изоретикулярности каркасных кристаллических структур обусловлен тем, что конечность числа формально возможных фёдоровских групп «усугубляется» резко выраженной неравномерностью вероятности реализации этих групп в кристаллических структурах. Низкая вероятность реализации фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры, т.е. на пониженную «конкурентоспособность» данной структурной формы, проявляющейся лишь при отсутствии возможности образования в данной минералообразующей системе более «кристаллохимически целесообразных» структурных форм. И наоборот, принадлежность структур термодинамически нестабильных минеральных фаз к приоритетным (наиболее вероятным) кристаллохимическим типам способна обеспечить кинетическую устойчивость этих фаз.

В каркасных структурах, соответствующих фёдоровским группам $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $P222$, $C222$, $F222$, $I222$, $P23$, $F23$, $I23$, $P432$, $P4_232$, $F432$, $P422$, $I422$, $P4_222$, $P6_22$ или $P6_422$, возможно проявление гиперсимметрии. Элементы пространственной симметрии в этих фёдоровских группах образуют сочетания, геометрические образы которых совпадают с геометрическим образом центра инверсии. Именно такой структурный эффект свойственен кубической модификации лазурита (пр. гр. $P23$).

Автор благодарен члену-корреспонденту РАН С.В. Кривовичеву, замечания которого помогли устранить некоторые неточности.

Литература

- Банару А.М.** (2018) Информационная энтропия фёдоровских групп. *Уральский геологический журнал* (3), 84–88.
- Болдырев А.К.** (1907) Основы геометрического учения о симметрии. *Записки минералогического общества*, **45**, 321–416.
- Болотина Н.Б.** (2006) Изотропный лазурит: кубический монокристалл с несоразмерной пространственной модуляцией структуры. *Кристаллография*, **51**(6), 1034–1042.
- Войтеховский Ю.Л.** (1992) К анализу свойства агрегативности горных пород. *Записки Российского минералогического общества*, **121**(2), 34–40.

- Войтеховский Ю.Л.** (1998) Минеральные полиэдры в структурах горных пород. *Записки Российского минералогического общества*, **127**(1), 17–31.
- Иванов О.К.** (2016) Факторы, определяющие кристаллизацию минералов. *Уральский геологический журнал*, **4**(112), 39–45.
- Лорд Э.Э., Банару А.М.** (2012) Число порождающих элементов пространственной группы кристалла. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, **53**(2), 81–91.
- Макагонов Е.П.** (2015) Эффективное покрытие пространства координационными сферами – основной принцип строения и конституции минералов. *Минералогия*, **1**(4), 3–18.
- Николаев А.И., Кривовичев С.В.** (2017) Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов. *Вестник Томского государственного университета. Химия*, **8**, 7–20.
- Попов В.А.** (2018) О современной парадигме минералогии как отражении законов анатомии кристаллов. *Минералогия*, **4**(2), 62–69.
- Ракин В.И.** (2015) Динамическая кристалломорфология. *Минералогия*, **1**(3), 70–76.
- Сапожников А.Н., Медведев А.Я., Иванов В.Г., Таусон В.Л., Матвеева Л.Н.** (1994) О поведении модулированной структуры прибайкальского лазурита при высокотемпературном обжиге. *Записки Российского минералогического общества*, **123**(2), 82–88.
- Таусон В.Л., Акимов В.В., Сапожников А.Н., Кузнецов К.Е.** (1998) Изучение условий устойчивости и структурно-химических превращений прибайкальского лазурита. *Геохимия*, **36**(8), 803–820.
- Таусон В.Л., Сапожников А.Н., Шинкарева С.Н., Лустенберг Э.Е.** (2009) Природа устойчивости несоразмерной трехмерной структурной модуляции в прибайкальском лазурите. *Геохимия*, **47**(8), 866–881.
- Урусов В.С., Надежина Т.Н.** (2006) «Пустые» и редкие пространственные группы в структурной минералогии. *Вестник МГУ, серия 4: Геология* (5), 52–60.
- Урусов В.С.** (2014) Правила четности и дисторсии координационных полиэдров в неорганической кристаллохимии. *Журнал структурной химии*, **55**(1), 94–110.
- Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С.** (2018) Общая кристаллохимия. С.-Петербург, СПбГУ, 277 с.
- Шабловский Я.О.** (2019) Редкие фёдоровские группы в структурной минералогии. *Минералогия*, **5**(2), 3–9.
- Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Янулов К.П.** (1987) Законы симметрии в минералогии. Л., Наука, 336 с.
- Feng Q., Kanoh H., Ooi K.** (1999) Manganese oxide porous crystals. *Journal of Materials Chemistry*, **9**(2), 319–333.
- Huskić I., Pekov I.V., Krivovichev S.V., Frišćić T.** (2016) Minerals with metal-organic framework structures. *Science Advances*, **2**(8), e1600621-1–e1600621-7.
- Krivovichev S.V.** (2005) Topology of microporous structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 57: Micro- and Mesoporous Mineral Phases, 17–68.
- Krivovichev S.V.** (2012) Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*, **68**(3), 393–398.
- Shmueli U., Weiss G.H.** (1995) Introduction to crystallographic statistics. Oxford, Oxford University Press, 184 p.
- van Smaalen S.** (2012) Incommensurate Crystallography. IUCr Monographs on Crystallography, No. 21. Oxford University Press, 284 p.
- Yaghi O.M., Kalmutzki M.J., Diercks C.S.** (2019) Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks. Weinheim, Wiley-VCH, 536 p.
- Zorky P.M.** (1996) Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. *Journal of Molecular Structure*, **374**(1–3), 9–28.

References

- Banaru A.M.** (2018) [Informational entropy of Fedorov groups]. *Ural'skiy Geologicheskii Zhurnal [Urals Geological Journal]* (3), 84–88. (in Russian)
- Boldyrev A.K.** (1907) [Basic principles of geometrical theory of symmetry]. *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **45**, 321–416. (in Russian)
- Bolotina N.B.** (2006) Isotropic lazurite: a cubic single crystal with an incommensurate three-dimensional modulation of the structure. *Crystallography Reports*, **51**(6), 968–976.
- Filatov S.K., Krivovichev S.V., Bubnova R.S.** (2018) [General crystallochemistry]. S.-Peterburg, SPbU, 277 p. (in Russian)
- Feng Q., Kanoh H., Ooi K.** (1999) Manganese oxide porous crystals. *Journal of Materials Chemistry*, **9**(2), 319–333.
- Huskić I., Pekov I.V., Krivovichev S.V., Frišćić T.** (2016) Minerals with metal-organic framework structures. *Science Advances*, **2**(8), e1600621-1–e1600621-7.
- Ivanov O.K.** (2016) [Factors of mineral crystallization]. *Ural'skiy Geologicheskii Zhurnal [Urals Geological Journal]*, **4**(112), 39–45. (in Russian)
- Krivovichev S.V.** (2005). Topology of microporous structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 57: Micro- and Mesoporous Mineral Phases. P. 17–68.
- Krivovichev S.V.** (2012). Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*, **68**(3), 393–398.
- Lord E.A., Banaru A.M.** (2012) [Number of generating elements in spatial group of a crystal]. *Moscow University Chemistry Bulletin*, vol. 2: Chemistry, **53**(2), 50–58.

- Makagonov E.P.** (2015) Effective coating of space by coordination spheres – the basic principle of structure and constitution of minerals. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **1**(4), 3–18. (in Russian).
- Nikolaev A.I., Krivovichev S.V.** (2017) [Natural materials and their synthetic analogs]. *[Tomsk State University Journal of Chemistry]*, Vestnik tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya. 8, 7–20. (in Russian)
- Popov V.A.** (2018) [About current paradigm of mineralogy as a reflection of crystal anatomy laws]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **4**(2), 62–69. (in Russian)
- Rakin V.I.** (2015) [Dynamic crystallomorphology]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **1**(3), 70–76. (in Russian)
- Shablovsky Ya.O.** (2019) [Rare Fedorov groups in structural mineralogy]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **5**(2), 3–9. (in Russian)
- Sapozhnikov A.N., Medvedev A.Ya., Ivanov V.G., Tauson V.L., Matveeva L.N.** (1994) [Behavior of the modulated structure of Baikal lazurite upon its high-temperature annealing]. *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **123**(2), 82–88. (in Russian)
- Shmueli U., Weiss G.H.** (1995) Introduction to crystallographic statistics. Oxford: Oxford University Press, 184 p.
- Tauson V.L., Akimov V.V., Sapozhnikov A.N., Kuznetsov K.E.** (1998) [Study of stability conditions and structural-chemical transformations of Baikal lazurite]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*, **36**(8), 803–820. (in Russian)
- Tauson V.L., Sapozhnikov A.N., Shinkareva C.N., Lustenberg E.E.** (2009) The nature of the stability of an incommensurate 3D structural modulation in Baikal lazurite: Experimental data at 550°C. *Geochemistry International*, **47**(8), 815–830.
- Urusov V.S., Nadezhina T.N.** (2006) [«Empty» and rare spatial groups in structural mineralogy] *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4: Geologiya [Moscow University Geology Bulletin]*, (5), 52–60. (in Russian).
- Urusov V.S.** (2014) Terms of parity and distortion of coordination polyhedra in inorganic crystal chemistry. *Journal of Structural Chemistry*, **55**(7), 1277–1292.
- van Smaalen S.** (2012) Incommensurate crystallography. IUCr Monographs on Crystallography, No. 21. Oxford University Press, 284 p.
- Voytekhovskiy Yu.L.** (1992) [Toward the analysis of the aggregativity of rocks]. *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **121**(2), 34–40. (in Russian)
- Voytekhovskiy Yu.L.** (1998) [Mineral polyhedra in the rock structures]. *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **127**(1), 17–31. (in Russian)
- Yaghi O.M., Kalmutzki M.J., Diercks C.S.** (2019) Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks. Weinheim, Wiley-VCH, 536 p.
- Yushkin N.P., Shafranovsky I.I., Yanulov K.P.** (1987) [Symmetry laws in mineralogy]. Leningrad, Nauka, 336 p. (in Russian)
- Zorky P.M.** (1996) Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. *Journal of Molecular Structure*, **374**(1–3), 9–28.

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2019 г.