

УДК 548.313

Я.О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого
246746, г. Гомель, Беларусь, пр. Октября, 48
E-mail: ya-shablovsky@yandex.ru; shablov@gstu.by

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Выполнен кристаллохимический анализ точечной и пространственной гексагональной симметрии трехмерно-периодических решеточных структур. Установлены причины отсутствия в природе минералов со структурами, отвечающими семи аксиальным гексагональным пространственным группам. Выполненное корректирование набора возможных групп пространственной симметрии кристаллических структур позволяет уточнить существующие представления об определяющих факторах генезиса минеральных видов.

Введение. В современной минералогии нет единого мнения, ограничено ли число минеральных видов в природе [31]. Вместе с тем морфологическое и структурное многообразие минералов подчиняется универсальным закономерностям, не зависящим от числа известных минеральных видов [29]. Это фундаментальное обстоятельство является не только одним из основных факторов кристаллогенезиса [14, 19], но и определяет характер геофизических и геохимических трансформаций [2, 16], а также пути развития технологической минералогии [20]. Поэтому рядом авторов [11, 34—36] был проведен анализ накопленных данных об известных минеральных видах. Их статистические обобщения позволили уточнить представления о геохимических факторах минералогической онтогении [26], а также стимулировали пересмотр и существенное расширение перечня возможных внешних форм природных монокристаллов [4—6].

Наряду с геохимическими и кристалло-морфологическими аспектами исключительно важное значение имеет внутреннее строение минералов [15]. Его многообразие ограничено в силу ограниченности числа возмож-

ных групп пространственной симметрии кристаллических структур (федоровских групп) [18]. Независимо друг от друга Е.С. Федоров [37] и А. Шёнфлис [42] пришли к выводу о существовании 230 групп пространственной симметрии. Однако развитие минералогической кристаллографии показало, что минералы распределены по этим группам крайне неравномерно [21]. Именно, 24 пространственные группы охватывают свыше 70 % всех известных кристаллических структур. В то же время во всех кристаллографических сингониях, кроме триклинной, имеются не только "малозаселенные" пространственные группы, соответствующие структурам лишь одного или двух известных кристаллических веществ, но и "пустые" группы, для которых не обнаружено ни одного представителя.

Преимущественная "заселенность" центросимметричных и, в особенности, голоэдрических групп объясняется тем [8], что эти группы неполярны и при данном типе решеток содержат большое число особых точек, которые соответствуют потенциальным ямам, т. е. наиболее устойчивым положениям атомов. Наряду с этим, на рубеже XX—XXI вв. А.П. Хомяков констатировал "кубо-триклинную инверсию системы минеральных видов" [33] — изменение отношения числа триклинных ми-

нералов к числу кубических с 0,97 в 1995 г. до 1,06 в 2008 г. Общие закономерности, определяющие формирование кристаллических структур, известны [24], однако причины, по которым для ряда федоровских групп не удается найти ни одного представителя, пока ясны не в полной мере. Авторы [28] пришли к выводу, что истолковать закономерности заселенности пространственных групп симметрии можно лишь при совместном рассмотрении разных симметричных правил и ограничений. Соответственно, "незаселенность" групп разных сингоний обусловлена разными причинами. В данной статье описаны исследования гексагональных групп.

В общем случае трехмерная область обладает пространственной симметрией, если структура этой области допускает ее закономерное разбиение на конгруэнтные симметрично-равные фрагменты — стереоэдры [7, 10]. Из всех возможных стереоэдров гексагональной симметрией обладает только правильная шестигранная призма. Уже этот факт указывает на то, что проявления гексагональной симметрии в структурах минералов связаны со специфическими ограничениями, не свойственными другим видам симметрии. Ниже мы проанализируем упомянутые ограничения, что позволит объяснить отсутствие в природе минералов со структурами, отвечающими семи гексагональным федоровским группам.

Поворотная гексагональная симметрия. Особенность поворотной гексагональной симметрии состоит в том, что кристаллографическая ось 6 не является первичным элементом симметрии и реализуется лишь в определенном сочетании с другими элементами симметрии.

Чтобы убедиться в этом, вначале воспользуемся стандартной схемой рассуждений [1, 12]. Пусть поворотная ось симметрии r -го порядка перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 1). Если A — точка выхода этой оси, то согласно трансляционной инвариантности в каждой точке гомологичного ряда узлов A, A', A'', \dots выходит такая же ось. Поворот на угол $\varphi = 360^\circ/r$ вокруг оси в точке A переведет точку A' в положение B' , а такой же поворот вокруг идентичной оси в точке A' переведет точку A в положение B . Точки B, B', \dots должны образовать ряд гомологичных точек, параллельный ряду A, A', \dots . Поэтому на длину от-

резка BB' накладывается требование

$$\overline{BB'} = N\tau, \quad (1)$$

где N — целое число, $\tau = \overline{AA'} = \overline{AA''}$ — величина трансляции. С учетом геометрического соотношения

$$\overline{BB'} = \tau(1 - 2\cos\varphi),$$

из (1) следует, что

$$\cos\varphi = \frac{1-N}{2}. \quad (2)$$

Возможные для кристаллов значения r или, что то же, возможные значения угла φ определяются с учетом того, что отвечающие этим значениям φ целочисленные N должны удовлетворять требованию $-1 \leq \cos\varphi \leq 1$. Однако случаю $r = 6$ ($\varphi = 60^\circ$) соответствует $N = 0$, т. е. рассматриваемая трансляционно-инвариантная плоская сетка в таком случае вырождается ($\overline{BB'} = 0$).

Если же вместо плоской сетки рассмотреть трехмерную решетку, то поворот на угол φ , переводящий узел этой решетки в симметрично-эквивалентный ему узел, определится матрицей

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix},$$

где знаки "+" и "-" соответствуют простому повороту и повороту с отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Возможные для кристаллов значения угла φ определяют, исходя из требования целочисленности следа этой матрицы [3, 30]. Однако требование целочисленности следа матрицы симметричного преобразования распространяется только на примитивные решетки [13]. Гексагональная решетка к ним не относится.

В самом деле, федоровская группа кристаллического пространства должна однозначно воспроизводить структуру кристалла по заданному расположению структурных единиц в

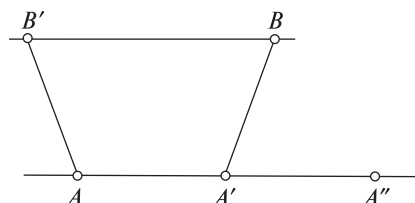


Рис. 1. Узлы плоской сетки, обладающей поворотной симметрией

Fig. 1. Lattice points of a flat net with rotational symmetry

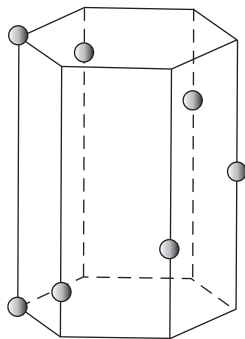


Рис. 2. Пространственное расположение точек, соответствующее винтовой оси b_1

Fig. 2. Spatial location of points corresponding to the spiral axis b_1

некоторой наперед выбранной ячейке разбиения. Сказанное означает, что ячейка (планигон либо стереоэдр) разбиения

кристаллического пространства должна быть фундаментальной областью федоровской группы — совокупностью таких точек, что никакие две из них не могут быть переведены друг в друга движением группы, но при этом всякая точка пространства каким-либо движением группы может быть переведена в точку этой совокупности. Планигон разбиения евклидовой плоскости на правильные шестиугольники и стереоэдр разбиения евклидова пространства на шестигранные призмы содержат несколько фундаментальных областей [9].

Этот математический факт означает непримитивность и неэнантиоморфность гексагонально-симметричной решетки. Иначе говоря, гексагональная ось симметрии кристаллических структур может обнаруживаться лишь в сочетании с неаксиальными элементами симметрии.

Таким образом, поворотная гексагональная симметрия в кристаллической структуре возможна только при наличии в этой структуре плоскости симметрии и (или) центра инверсии. Поэтому пространственная симметрия $P6$, $P622$ и $P6cc$ в кристаллических структурах минералов не встречается.

Винтовая гексагональная симметрия. Сочетание гексагональной оси с неаксиальными элементами симметрии в кристаллических структурах не обязательно, если эта ось является не поворотной, а винтовой. Формально можно выделить пять винтовых гексагональных осей (b_1 , b_2 , b_3 , b_4 и b_5), каждая из которых (кроме оси b_3) может притом быть правой либо левой. Правые оси b_1 , b_2 равнозначны соответственно левым осям b_5 , b_4 и наоборот, поэтому принципиально различны только оси b_1 , b_2 и b_3 . Пусть пространственному положению некоторого узла кристаллической решетки соответствует точка x . Размножение этой точки всеми движениями федоровской группы данной решетки (т. е. группы ее простран-

ственной симметрии) должно давать множество $\{x\}$ точек, конфигурации пустот между которыми относятся к одному из пяти типов [9]: тетраэдр, октаэдр, тетрагональная пирамида, тригональная либо тетрагональная призма. Сказанное означает, что множество $\{x\}$ должно быть образовано пересекающимися подмножествами, состоящими из трех либо четырех компланарных точек, каждая из которых одновременно принадлежит, по крайней мере, трем таким подмножествам. Однако разное произвольной точки гипотетической винтовой осью b_1 дает множество точек, заведомо не удовлетворяющее этому требованию (см. рис. 2). Поэтому ось b_1 (равно как эквивалентная ей ось b_5) в кристаллических структурах минералов не встречается. Оси b_2 и b_3 , напротив, встречаются очень часто [38].

Инверсионная гексагональная симметрия. Непримитивность поворотной гексагональной оси, относимой к элементам симметрии I рода, делает некорректным применение представлений о гексагональной симметрии II рода — зеркальной и инверсионной. Обсуждение зеркальной гексагональной симметрии здесь лишено смысла, поскольку в современной кристаллографии вместо зеркальной гексагональной оси используется тождественная ей инверсионная тригональная ось. В то же время представление об инверсионной гексагональной симметрии применяется очень часто.

Формально инверсионная гексагональная ось симметрии тождественна зеркальной тригональной оси. Вместе с тем группы $\bar{6}$ и $3/m$ с кристаллографической точки зрения существенно различны. Это различие особенно ярко проявляется при анализе полиморфизма кристаллов.

В самом деле, в группе $\bar{6}$ имеется только один неединичный элемент симметрии — ось $\bar{6}$. Поэтому если структуре кристалла приписывается симметрия $\bar{6}$, то для него возможно лишь одно полиморфное превращение — переход $\bar{6} - 1$. В то же время кристалл, структура которого имеет симметрию $3/m$, может испытывать переходы $3/m - 1$, $3/m - m$ и $3/m - 3$.

Известны три минерала, кристаллическая структура которых имеет симметрию $3/m$: ридерит-(Y) [38], лаурелит [40] и чезанит [41]. К сожалению, кристаллохимия этих минералов изучена недостаточно, поэтому сформулированный выше вывод мы проиллюстрируем на примере синтетического германата свинца

$Pb_5Ge_3O_{11}$, полиморфизм которого хорошо изучен [22, 23]. Согласно [23], при повышенных значениях температуры структура германата свинца имеет пространственную симметрию $P\bar{6}$ (точнее $P3/m$), а при охлаждении до температуры $T = 451$ К приобретает тригональную полярную симметрию (пространственная группа $P3_1$). Основываясь на результатах разносторонних экспериментальных исследований [22] и принимая во внимание сказанное выше, можно заключить, что в действительности полиморфное превращение германата свинца сопровождается изменением кристаллографической симметрии $3/m - 3$.

Выводы. Симметрия $P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P622$, $P6_122$, $P6_522$ и $P6cc$ в структурах минералов проявляться не может, что полностью согласуется с результатами статистического анализа распределения кристаллических структур минералов по группам пространственной симметрии [25, 27, 28].

Применение представлений об инверсионной гексагональной симметрии кристаллов некорректно. Кристаллическим структурам свойственна зеркальная тригональная симметрия $3/m$. Именно такую симметрию имеют структуры ридерита-(Y), лаурелита и чезанита.

Проведенная корректировка набора возможных групп пространственной симметрии кристаллических структур минералов позволяет уточнить существующие представления об определяющих факторах генезиса минеральных видов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Структурная кристаллография. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. — 88 с.
2. Білоніжка П.М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу // Мінерал. зб. — 1992. — № 45, вип. 2. — С. 51—56.
3. Васильев Д.М. Кристаллография. — СПб.: С.-Петербург. гос. техн. ун-т, 1996. — С. 102—174.
4. Войтеховский Ю.Л., Степенищikov Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Реальные кристаллографические простые формы. — Апатиты: К & М, 2004. — 275 с.
5. Войтеховский Ю.Л., Степенищikov Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Выпуклые полиэдры: 4- ... 12-эдры. — Апатиты: КНЦ РАН, 2008. — 833 с.
6. Войтеховский Ю.Л., Степенищikov Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Выпуклые полиэдры: 13- ... 16-эдры. — Апатиты: КНЦ РАН, 2008. — 828 с.
7. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия. — М.: Наука, 1984. — 136 с.
8. Галиулин Р.В., Сигарев С.Е. Об устойчивости минералов с голоэдрическими федоровскими группами // Докл. АН СССР. — 1987. — 293, № 1. — С. 99—100.
9. Делоне Б.Н., Галиулин Р.В., Штогрин М.И. Современная теория правильных разбиений евклидова пространства. — Л.: Наука, 1979. — С. 235—260.
10. Делоне Б.Н. 24 сорта кристаллических решеток // Наука и человечество. — 1981. — С. 161—173.
11. Доливо-Добровольский В.В. Симметричная статистика тетрагональных минералов // Зап. Рос. минерал. о-ва. — 2002. — Ч. 131, вып. 1. — С. 3—8.
12. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. — М.: Универ. кн. дом, 2005. — С. 49—53.
13. Жидков Н.П., Щедрин Б.М. Геометрия кристаллического пространства. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. — 219 с.
14. Лазаренко Е.К. Опыт генетической классификации минералов. — Киев: Наук. думка, 1979. — 316 с.
15. Матковский О.И., Бартошинский З.В. Шляхи розвитку мінералогічної кристаллографії // Мінерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 3—11.
16. Мельник Ю. Кристаллохімічні аспекти виникнення та зміни породотвірних силікатів у процесі звірювання // Мінерал. зб. — 2000. — № 50, вип. 2. — С. 67—71.
17. Муратов В.Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов // Вестн. Ленингр. гос. ун-та. Сер. геологии и географии. — 1961. — Вып. 3. — С. 125—139.
18. Павлишин В.И. Основы кристаллохімії мінералів. — К.: Київ. ун-т, 1998. — 321 с.
19. Павлишин В.И., Матковский О.И., Довгий С.О. Генезис мінералів. — К.: Київ. ун-т, 2003. — 672 с.
20. Пирогов Б.И. Эволюция технологических свойств минералов // Геол.-мінерал. вісн. Криворіз. техн. ун-ту. — 2008. — № 1 (19). — С. 5—17.
21. Поваренных А.С. О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам // Мінерал. сб. — 1966. — № 20, вып. 4. — С. 341—351.
22. Сергачук В.А. Электрогирация и магнитополяризация псевдогирация сульфида кадмия и германата свинца: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Львов, 1986. — 126 с. — Машинопись.
23. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справ.: В 2 т. — М.: Металлургия, 1988. — Т. 2. — С. 13.
24. Урусов В.С. Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. — 1991. — № 4. — С. 3—19.
25. Урусов В.С. Новые уроки симметричной статистики минеральных видов // Проблемы геологии и минералогии: Сб. тр. / Ред. А.М. Пыстин. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 19—30.
26. Урусов В.С. "Естественный отбор" минеральных видов // Зап. Рос. минерал. о-ва. — 2010. — Ч. 139, № 1. — С. 89—110.
27. Урусов В.С., Надежина Т.Н. "Пустые" и редкие пространственные группы в структурной минералогии // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. — 2006. — № 5. — С. 52—60.
28. Урусов В.С., Надежина Т.Н. Частотное распределение и селекция пространственных групп в неор-

- ганической кристаллохимии // Журн. структур. химии : Прил. — 2009. — С. S26—S43.
29. Ферсман А.Е. О числе минеральных видов // Докл. АН СССР. — 1938. — **19**, № 4. — С. 271—274.
 30. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. — М. : Мир, 1983. — С. 33—81.
 31. Хомяков А.П. Ограничено ли число минеральных видов в природе? // Тр. V Всерос. Ферсман. науч. сес. — Апатиты : К & М, 2008. — С. 98—101.
 32. Хомяков А.П. Современная система природных минералов и перспективы ее расширения // Рос. хим. журн. — 2010. — **54**, № 2. — С. 99—102.
 33. Хомяков А.П. Кубо-триклинная инверсия общей системы минеральных видов и ее связь со структурно-симметричными особенностями минералов щелочных пород // Тр. VII Всерос. Ферсман. науч. сес. — Апатиты : К & М, 2010. — С. 9—13.
 34. Шафрановский И.И. Статистические закономерности и обобщающий закон в распределении минералов по их симметрии // Зап. Всес. минерал. о-ва. — 1983. — Ч. 112, № 2. — С. 177—184.
 35. Шафрановский И.И., Фекличев В.Г. Симметричная статистика минералов // Минерал. журн. — 1982. — **4**, № 6. — С. 31—36.
 36. Юшкин Н.П. Топоминералогия. — М. : Недра, 1982. — 288 с.
 37. Fedorov E. Das Kristallreich. Tabellen zur kristallchemischen Analyse. — Петроград, 1920.
 38. Grice J., Gault R., Chao G. Reederite-(Y), a new sodium rare-earth carbonate mineral with a unique fluorosulfate anion // Amer. Miner. — 1995. — **80**, No 9—10. — P. 1059—1064.
 39. Mak T., Zhou G.-D. Crystallography in modern chemistry. A resource book of crystal structures. — John Wiley & Sons, 1997. — 1323 p.
 40. Okrusch M., Matthes S. Mineralogie : Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 8. Auflage. — Springer, 2010. — S. 8.
 41. Piotrowski A., Kahlenberg V., Fischer R. et al. The crystal structures of cesanite and its synthetic analogue — A comparison // Amer. Miner. — 2002. — **87**, No 5—6. — P. 715—720.
 42. Schönflies A. Theorie der Kristallstruktur. — Berlin : Gebrüder Bornträger, 1923. — 556 s.

Поступила 06.09.2011

Я.О. Шабловський

ГЕКСАГОНАЛЬНА СИМЕТРІЯ В МІНЕРАЛОГІЧНІЙ КРИСТАЛОГРАФІЇ

Виконаний кристаллографічний аналіз гексагональної симетрії тривимірно-періодичних ґраткових структур виявив причини відсутності в природі мінералів із структурами, що відповідають семи аксіальним гексагональним просторовим групам симетрії. Виконане коригування набору можливих кристалічних структур дозволяє уточнити уявлення, що існують, про визначальні чинники онтогенії мінеральних видів і спектрального складу їх фаз.

Ya.O. Shablovsky

HEXAGONAL SYMMETRY IN MINERALOGIC CRYSTALLOGRAPHY

The crystallographical analysis of hexagonal spatial symmetry of the three-dimensional periodic latticed structures is carried out. Reasons for absence of crystals with structures corresponding to eight axial hexagonal spatial groups are revealed. Spatial symmetry of crystal structures is described not by 230 but by 223 Fedorov groups. Namely, spatial symmetry $P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P6_{22}$, $P6_122$, $P6_322$, and $P6cc$ cannot comply with real crystal structures. Application of inverse hexagonal symmetry concept is improper for crystals. In crystalline structures only mirror trigonal symmetry $3/m$ can be revealed. Namely, such symmetry have crystal structures of reederite-(Y), laurelite and cesanite. The produced clarification of set of possible spatial crystal symmetry groups enables to correct existent notions about the determinatives of mineral species genesis.

От Редколлегии "Мінералогічного журналу" Mineralogical Journal (Ukraine)"

Статья Я. Шабловского "ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИМЕТРИЯ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ" получила неоднозначную оценку рецензентов и членов редколлегии — от полностью отрицательной до весьма положительной. Возникшие сомнения, что автор замахнулся на основы кристаллографии и вывод Е.С. Федорова о существовании 230 пространственных групп симметрии, отклоняет известный специалист в области кристаллографии — профессор Юрий Леонидович Войтеховский, активно поддержавший статью. Редколлегия получила разрешение проф. Ю.Л. Войтеховского на публикацию отзыва из его рецензии:

"Автором затронута актуальная теоретическая проблема. Резкая неравномерность распределения минералов по сингониям, видам и пространственным группам симметрии активно обсуждалась И.И. Шафрановским, В.В. Доливо-Добровольским и Н.П. Юшкиным. В последнее время дискуссию ведут В.С. Урусов и А.П. Хомяков, одновременно споря о конечности или бесконечности числа минеральных видов. **Критики основ кристаллографии или кристаллохимии в статье нет.** Есть историческая неточность (с. 104, правый столбец): "Независимо друг от друга ... пришли к выводу ..." На самом деле — очень даже "зависимо друг от друга". Один из них нашел 228, другой — 229 групп. Только благодаря переписке "на финишной прямой" Е.С. Федоров и А. Шенфлис нашли у себя пропуски и установили истину — 230 групп. Еще раз подчеркну, что тема — очень интересная, этого автора редакции терять не следует".

Публикацией статьи Я. Шабловского редколлегии журнала предлагает минерологам и кристаллографам принять участие в обсуждении этой интересной проблемы.