

DOI <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1483.00>

© П. чл. С. К. ФИЛАТОВ

СИММЕТРИЙНАЯ СТАТИСТИКА МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт наук о Земле,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;
e-mail: filatov.stanislav@gmail.com*

Обобщаются сведения о симметрии минералов в различных земных оболочках как функции от температуры, давления и совместного воздействия этих параметров. Показывается, что распределение минеральных видов по симметричной иерархии, в частности существование моноклинного максимума и триклинного минимума в симметричной статистике окружающего нас мира минералов и неорганических соединений, определяется прежде всего двумя разнонаправленными факторами — динамичностью решетки (количеством не фиксированных симметрией параметров элементарной ячейки) и экономичностью кристаллического строения (максимальной кратностью атомных позиций, допускаемой данной точечной группой). С ростом температуры симметрия вещества обычно повышается, с ростом давления — понижается при перманентном сжатии структуры и повышается при ее реконструкции. Совместное возрастание температуры и давления при погружении в глубь Земли вызывает устойчивое повышение средней симметрии горной породы от единиц до максимальной величины 48 индекса Доливо-Добровольского. Многопараметричность симметричной статистики минералов позволяет оставить без комментариев некоторые флуктуации зависимости до их проверки временем.

Ключевые слова: симметрия, минералы, неорганические соединения, моноклинный максимум, триклинный минимум, сингонии, точечные группы симметрии, пространственные группы симметрии, температура, давление, земные оболочки.

S. K. FILATOV. SYMMETRY STATISTICS OF MINERAL SPECIES IN VARIOUS THERMODYNAMIC CONDITIONS

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

The paper generalizes data on symmetry of minerals in different Earth's envelopes as a function of temperature, pressure and combined effect of both these parameters. It is shown that distribution of mineral species in the symmetry hierarchy, in particular — existence of the monoclinic maximum and the triclinic minimum in the symmetry statistics of the world of minerals and non-organic compounds, is determined, first of all, by two diversified factors: dynamic properties of the crystal lattice (quantity of the unit cell parameters not fixed by the symmetry) and the crystal structure efficiency (maximum multiplicity of atomic positions allowed by the given point-to-point group). With increase of temperature the symmetry of the substance becomes usually higher, the permanently increasing pressure makes it lower, but rising again with its reconstruction. Mutual increase of temperature and pressure with depth inside the Earth provides the stable elevation of the average symmetry of rock — from single units up to the maximum value 48 of the Dolivo-Dobrovolsky index. Multiparametricity of the minerals symmetry statistics allows to leave without comments some fluctuations of this function until their verification by time.

Key words: symmetry, minerals, inorganic compounds, monoclinic maximum, triclinic minimum, symmetry groups, point groups of symmetry, space groups of symmetry, temperature, pressure, Earth's envelops.

ВВЕДЕНИЕ

Зададимся вопросом: минералы какой сингонии преобладают среди природных соединений? Знаток минералогии скорее всего скажет, что чаще встречаются моноклинные минеральные виды. И это — верный ответ с позиций человека, наблюдающего окружающий его мир поверхностной оболочки нашей планеты. А что можно сказать о симметрии скрытых от глаз глубинных оболочек? Да и с поверхностной оболочкой не все ясно, например не очевидно, почему здесь доминируют именно моноклинные кристаллы? Ответы на эти и ряд других вопросов даются в предлагаемом обзоре.

Формируя свое представление о симметрии минералов, автор опирался на достижения в этой области профессоров Н. В. Белова, В. В. Доливо-Добровольского, В. С. Урусова, А. П. Хомякова, И. И. Шафрановского, Н. П. Юшкина, памяти которых посвящается эта работа.

1. СИММЕТРИЙНАЯ СТАТИСТИКА МИНЕРАЛОВ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ

Современный взгляд на названную проблему иллюстрируется таблицей, в которой представлено распределение минеральных видов по точечным группам, сингониям и категориям сингоний (Шафрановский, 1983). Для понимания природы статистики в скобках добавлена С. К. Филатовым (1990) максимально возможная в рамках точечной группы кратность позиций. Жирными цифрами выделена представленность минералов в голоэдриях — группах высшей симметрии каждой сингонии.

И. И. Шафрановский сопоставил подобные таблицы разных времен, используя «Основания минералогии» К. Ф. Науманна (1860), «Учебник минералогии» Г. Г. Лебедева (1891), таблицы Г. Штрунца (Strunz, 1949, 1977), сводку А. С. Поваренных (1966) и статью И. И. Шафрановского и В. Г. Фекличева (1983); расширенный перечень статистик минералов дан в ранее опубликованной работе (Урусов, 2006). Оказалось, что несмотря на то, что количество

Симметричная статистика минералов
Symmetry statistics of minerals

Сингония	Распределение минеральных видов, %							Сумма по сингонии
	<i>n</i>	\bar{n}	<i>n/m</i>	<i>n</i> ²	<i>nm</i>	\bar{nm}	<i>n/mm</i>	
Триклинная	1.9 (1)	5.5 (2)						7.4
Моноклинная	2.2 (4)	2.3 (4)	26 (8)					30.5
Ромбическая				2.6 (16)	3 (16)		17 (32)	22.6
Тетрагональная	0 (8)	0.2 (8)	1.6 (16)	0.4 (16)	0.1 (16)	1.6 (16)	5 (32)	8.9
Тригональная	0.4 (3)	2 (6)		0.8 (6)	1.7 (6)	5 (12)		9.9
Гексагональная	0.4 (6)	0 (6)	1.5 (12)	0.6 (12)	1 (12)	0.5 (12)	3.4 (24)	7.4
Кубическая	0.5 (48)		2 (96)	0.3 (96)		2 (96)	7.6 (192)	12.4

известных минеральных видов возросло в процессе изучения симметричной статистики с пятисот минералов полтора столетия назад до пяти с половиной тысяч в наши дни, их распределение по симметрии практически не изменилось. В. С. Урусов (2006) добавляет, что доли распространенности минеральных видов разных сингоний в последних по времени статистических сводках согласуются друг с другом в среднем с отклонением порядка $\pm 0.5\%$.

Обнаружив постоянство процентных отношений минеральных видов по категориям, сингониям и видам симметрии, И. И. Шафрановский относит данную стабильность к законам природы. Реакция минералогов на это была неоднозначной. Н. П. Юшкин назвал такие константы «кристаллографо-минералогическими кларками». В. В. Доливо-Добровольский отнес их к математической правильности (Шафрановский, 1996, с. 162). Отмечалось также, что обнаружение воспроизводимости симметричной статистики минералов во времени означает, что еще в 1860 г. была статистически обработана достаточно представительная выборка минералов поверхностной зоны нашей планеты (Филатов, 1990, с. 183).

Здесь следует иметь в виду, что нередко, по мере развития науки, наступает пора, когда та или иная научная идея начинает «витать в умах» ученых. Так, в начале XX в. В. И. Вернадский (1988), говоря о симметрии минералов, высказал догадку о том, что *«процентное отношение не изменится, если даже взять другой период истории науки»*. А у Вад. Вл. Доливо-Добровольского в посмертном издании (1937) эта догадка подтверждена словами: *«Распределение структур минералов по категориям сингоний, сингониям, типам и видам симметрии стремится к постоянным количественным соотношениям»*. Обе цитаты приведены по обзору В. С. Урусова (2006), в котором автор обращает внимание на то обстоятельство, что Вад. Вл. Доливо-Добровольский, высказывая свое мнение, не ссылается на предшественников, в частности на Вернадского.

Убедительно, «во весь голос» заявил о постоянстве симметричной статистики минералов И. И. Шафрановский (1983), но и он, видимо, не осуществил исчерпывающего анализа работ предшественников, например Вад. Вл. Доливо-Добровольского (1937).

Имеются сомнения и в самом постоянстве симметричной статистики минералов. Вл. Вит. Доливо-Добровольский (1988) обнаружил, что структуры порядка четырехсот новых минералов, установленных за пять лет с 1980 по 1984 г., подчиняются несколько иному распределению, в котором доля триклинных кристаллов увеличивается за счет кубических. В связи с этим В. С. Урусов (2002, 2006) отмечал существование общей тенденции уменьшения валовой симметричности с ростом числа минеральных видов и объяснял этот феномен относительным увеличением доли редких минералов.

Не в пользу закона говорит также то обстоятельство, что современная совокупность из пяти с половиной тысяч известных науке минералов не является однородной по термодинамическим условиям их образования. Учитывая присутствие среди минералов экзогенных и эндогенных фаз, первичных и вторичных формирований, следует признать процессы минералообразования многопараметрическими. А эта зависимость от *p-T параметров* позволяет ожидать, что симметрия результирующих (возрастающих с течением времени) совокупностей минералов будет описываться скорее тенденцией, чем законом. Подробнее влияние температуры и давления на симметрию минералов рассматривается в разделах 4—6.

2. ФАКТОРЫ СИММЕТРИЙНОЙ СТАТИСТИКИ, ВЫЯВЛЕННЫЕ ИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Моноклинный максимум (30.5 %) в симметричной статистике минералов. Во всех предлагавшихся на протяжении полутора веков статистиках загадочным оказывалось богатство моноклинных минеральных видов. На 1983 г., согласно И. И. Шафрановскому (см. табл. 1), моноклинные кристаллы преобладали «по всем номинациям». Из 7 сингоний наиболее представительной является моноклинная, включающая 30.5 % известных минеральных видов. Из 32 точечных групп симметрии шире других представлена моноклинная группа $2/m$ (26 %). Дополнительно следует отметить, что среди 230 пространственных групп преобладает моноклинная группа $P2_1/c$ (10.9 %).

Природа моноклинной аномалии долгое время оставалась дискуссионной. Автору этих строк довелось в начале двухтысячных годов задать вопрос участникам кристаллохимической конференции о причинах обилия моноклинных кристаллов среди минералов. Ответ был, казалось бы, верным — они «гибкие». Действительно, варьирование величины угла моноклинности позволяет координационным полиэдрам компактнее упаковываться в структуре. Продолжая беседу с аудиторией, автор отметил, что, как хорошо известно, в триклинных кристаллах количество таких не фиксированных по величине углов между кристаллографическими координатными осями возрастает с одного до трех, что, казалось бы, должно повышать возможность подгонки полиэдров друг к другу, однако встречаются триклинные минералы много реже моноклинных. Почему? Ответ на этот вопрос — основной «камень преткновения» в понимании природы моноклинного максимума, да и всей статистики минералов поверхностной оболочки Земли — дается ниже.

Многие ученые старались выявить истоки симметричной статистики минералов. Разгадка была найдена при попытке понять природу именно наиболее яркой черты статистики — моноклинной аномалии среди минералов. Познакомимся подробнее с этим периодом развития учения о симметрии.

Кристаллическую структуру и симметрию соединений, образованных предпочтительно ковалентной связью, в значительной мере определяют факторы квантовой химии: длина химических связей, их направленность и т. п. *«И всё же, — пишет Н. В. Белов, — большинство структур (в том числе структур минералов) особенно четко описывается в рамках представлений о плотнейшей упаковке»* (Белов, 1976, с. 8). И. И. Шафрановский (1983) подтверждает это мнение следующими цифрами. Из десяти пространственных групп, наиболее богатых по содержанию минеральными видами, семь групп соответствуют плотнейшим структурным упаковкам.

Но и ролью плотнейших упаковок не исчерпывается перечень факторов симметричной статистики кристаллических веществ. Ведь принцип плотнейшей упаковки (искаженной плотнейшей упаковки) допустим в любой сингонии, так что с этих позиций все сингонии имеют одинаковую вероятность проявления в мире кристаллов. Тем не менее представительность минеральных видов разных сингоний различается в несколько раз. Следовательно, существуют и иные решающие обстоятельства формирования соединений той или иной симметрии. Вот некоторые из них.

Для каждого химического соединения при заданных p - T параметрах наиболее стабильной является кристаллическая модификация, внутренняя энергия которой минимальна. Этому условию отвечает чаще всего наиболее ком-

пактная модификация, которая получается в результате наилучшей «подгонки» атомов друг к другу при формировании координационных полиэдров (*к. п.*) и структуры в целом. В кристаллах на формирование структуры накладывается дополнительное условие, связанное с размещением атомов и *к. п.* по узлам кристаллической решетки. Образованию компактного кристалла благоприятствует *динамичная решетка* (Филатов, 1990, с. 3), т. е. решетка, которая обладает достаточным количеством степеней свободы для «подстройки» координационных полиэдров друг к другу.

Динамичность решетки характеризуется числом не фиксированных симметрией параметров элементарной ячейки, которое возрастает от 1 для кубических кристаллов и до 6 для триклинных. Причем принципиально новая степень свободы — *сдвиги* (Филатов, 1990, с. 158), т. е. возможность изменять угол элементарной ячейки (угол между кристаллографическими координатными осями) — появляется при переходе от ромбических кристаллов к моноклинным.

Возможность подбора оптимального угла моноклинности (β при II установке, γ при I установке) наряду с вариациями линейных параметров ячейки обеспечивает компактную укладку атомов и координационных полиэдров и потому определяет широкую представленность моноклинных кристаллических (в том числе минеральных) видов.

Триклинный минимум (7.4 %). Как уже говорилось, для триклинных кристаллов динамичность решетки возрастает еще больше за счет возможности изменения двух оставшихся углов ячейки. И это, казалось бы, должно приводить к возрастанию распространенности триклинных минералов по сравнению с моноклинными. Однако реально триклинные минералы встречаются много реже моноклинных.

Выявленное противоречие приводит к другому важному обстоятельству (Филатов, 1990, с. 180—184). Ведь понижение симметрии сопровождается уменьшением кратности позиций и потому ведет к проигрышу с позиций *принципа экономичности кристаллического строения* (Правило 5 Паулинга). Согласно этому правилу, число компонент различного типа в кристалле стремится быть небольшим (Паулинг, 1947).

Природа этого принципа понятна. Атомы одного химического элемента в заданных термодинамических условиях имеют некоторое оптимальное окружение другими атомами кристалла и потому стремятся располагаться в полиэдрах этого типа. Действительно, подсчет, выполненный для первых 500 соединений, включенных в справочник кристаллических структур (Wyckoff, 1965), показал, что в химических соединениях средней сложности максимальное значение кратности заселенных позиций составляет чаще всего от 8 до 16. В моноклинной сингонии кратность может достигать значения 8, в то время как в триклинных лишь 2. Попутно отметим, что этот факт делает неоправданным объединение моноклинной и триклинной сингоний при анализе симметричной статистики, как это сделано, например, в (Шафрановский, 1985, табл. 5 и 6). Подытожим ситуацию с триклинными кристаллами.

Несмотря на наличие трех переменных углов элементарной ячейки, малая максимальная кратность позиций в триклинных кристаллах (2) влечет их низкую встречаемость в неорганических веществах и минералах.

Заключение о факторах симметричной статистики. Итак, для того чтобы неправильные полиэдры компактно вписывались в кристаллическую структуру, желательна динамичная, т. е. низкосимметричная решетка. В со-

ответствии с этим можно ожидать, что представительность кристаллических видов, при прочих равных условиях, будет повышаться по мере перехода от кубической сингонии к триклинной. С другой стороны, для выполнения условия экономичности необходимы позиции высокой кратности. Этот фактор обуславливает противоположную тенденцию — уменьшение представительности кристаллических видов при понижении симметрии. Совместное действие этих двух разнонаправленных факторов и определяет симметрию кристалла.

Можно проверить этот тезис, зафиксировав один из двух названных аргументов. Проще это сделать, зафиксировав динамичность решетки. Динамичность одинакова в пределах одной сингонии (одной строки в табл. 1). Кратность же позиций в сингонии изменяется и достигает максимума в голоэдри — полной совокупности точечных преобразований данной сингонии. Из этого можно предположить (как уже неоднократно показывалось рядом авторов), что именно к голоэдриям относится наибольшее количество минеральных видов. Данные, приведенные в табл. 1, подтверждают это положение: во всех семи сингониях наиболее представительными точечными группами являются голоэдрические группы. Более того, семь голоэдри являются семью наиболее представительными точечными группами вообще (из 32). Суммарно к голоэдриям относится 70 % минеральных видов вместо 22 % для случая равномерного распределения минералов по точечным группам.

В итоге можно сказать, что для понимания симметричной статистики химических соединений, наряду с учениями квантовой химии и плотнейших упаковок, решающим оказывается использование представлений об антагонистическом проявлении факторов динамичности решетки и экономичности кристаллического строения.

Вероятность проявления химическим соединением данной симметрии оказывается тем выше, чем больше нефиксированных параметров элементарной ячейки допускает эта симметрия при обеспечении высокой кратности позиций (Филатов, 1990).

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ГРУППАМ. НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Анализ распределения неорганических веществ по пространственным группам обобщен В. С. Урусовым и Т. Н. Надежиной (2009). Приведем краткие выдержки из этой работы.

Наиболее заселенные группы (частота встречаемости ≥ 1 %, приводятся в порядке убывания от 7.4 до 1.0 %): $Pn\bar{m}a$, $P2_1/c$, $Fm\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $P\bar{1}$, $I4/mmm$, $C2/c$, $C2/m$, $P6_3/mmc$, $Pm\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $P4/mmm$, $Cmcm$, $R\bar{3}c$, $P6/mmm$, $R\bar{3}$, $P2_1/m$, $P4/nmm$, $P6_3/m$, $F\bar{4}3m$, $Pmmm$, $Pbca$, $P\bar{3}m1$, $Pna2_1$.

Среднезаселенные группы (0.5—1.0 %): $P2_12_12_1$, $P4_2/mnm$, $I4_1/amd$, $F4\bar{3}m$, $P6_3mc$, $Cmca$, $R3m$, $Ia\bar{3}d$, $P6/mmm$, $I4/mcm$, $Pbcn$, $Pnmm$, $Pa\bar{3}$, $P2_1$, $Cmc2_1$, $Pbam$, $Cmmm$, $Immm$, Cc , $P2/c$, $I4m$, $I4_1/a$, $P422_1$, $I\bar{4}2d$.

Малозаселенные группы (<0.5 %): на эти почти 80 % пространственных групп приходится менее 20 % неорганических структур.

Почти нулевая заселенность (<0.01 %): $Pcc2$, $P422$, $P4_222$, $P4_2cm$, $P4nc$, $P4_2bc$, $P3_212$, $P6$, $P6_2$, $P6_4$, $P622$, $P6_522$, $P432$, $F32$, $I432$, $Pn\bar{3}n$.

Пустая группа: $P4_2cm$.

Наиболее важные элементы симметрии. Из анализа распределения пространственных групп следует, что кристаллическими структурами предпочитают:

1) центр инверсии, 2) ось второго порядка, 3) сочетания осей симметрии, особенно винтовых, с перпендикулярными к ним плоскостями симметрии, особенно плоскостями скольжения.

Поскольку приведенные ранее факторы симметричной статистики базируются на общих принципах кристаллохимии, то они могут быть применены ко всем (природным и синтетическим) химическим соединениям. Более того, кристаллохимическая общность использованных факторов обосновывает, при прочих равных условиях, неизменность в общих чертах разделения минералов по симметричной иерархии.

Все сказанное относится к минералам, существующим в приповерхностной зоне Земли. В условиях иных p - T обстановок симметричная статистика изменяется.

4. ЗАВИСИМОСТЬ СИММЕТРИИ ВЕЩЕСТВА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Тенденция повышения симметрии кристаллов при нагревании. Для полиморфных переходов как I, так и II рода справедлива тенденция повышения симметрии вещества с ростом температуры. Зависимость симметрии от температуры очевидна. Температура является мерой теплового движения частиц (атомов, ионов, кислотных радикалов и т. п.), а повышение температуры приводит к разупорядочению. Это сопровождается в основном повышением симметрии. Примеры:

$KAlSi_3O_8$: *триклинный микроклин — моноклинные ортоклаз и санидин;*

$CaCO_3$: *ромбический арагонит — тригональный кальцит;*

ZrO_2 : *моноклинный бадделеит — тетрагональная модификация — кубическая модификация.*

Встречаются исключения из этой тенденции, например *серы S, 95 °C: ромбическая — моноклинные модификации.* Недавно обнаружены также превращения боросиликатов (Krzhozhanovskaya et al., 2016, 2018, 2019), протекающие с понижением симметрии при нагревании: $Ca_2B_2SiO_7$, *тетрагональная—ромбическая;* $KBSi_2O_6$, *кубическая—моноклинные;* причем оба эти превращения обратимы.

В обобщающей работе (Филатов, 2011) в качестве причины исключений из тенденции повышения симметрии вещества с ростом температуры называется возможная многопараметричность зависимости, т. е. подключение к перманентному термическому расширению иных процессов, искажающих зависимость.

Отношения «группа—подгруппа». Полиморфные переходы II рода сопровождаются закономерным изменением симметрии: с повышением температуры появляется дополнительный элемент (элементы) симметрии, и пространственная группа симметрии высокотемпературной модификации оказывается надгруппой группы симметрии низкотемпературной фазы (Вайнштейн и др., 1979). При переходе I рода (реконструктивном) симметрия двух участвующих в превращении модификаций может быть не связана между собой соотношениями типа «группа — подгруппа».

5. ЗАВИСИМОСТЬ СИММЕТРИИ ВЕЩЕСТВА ОТ ДАВЛЕНИЯ

Сложнее симметрия зависит от давления. Эффекты полиморфных превращений, протекающих в результате возрастания давления, неоднозначны (Nazen, Finger, 1982; Урусов, Пущаровский, 1986; и др.). Образование высокобарических модификаций может сопровождаться и повышением, и понижением симметрии. Приводимые ниже примеры подобраны В. В. Доливо-Добровольским (1984, 1999). Хорошо известны полиморфные превращения, для которых высокобарическая модификация обнаруживает более низкую симметрию:

SiO_2 : *тригональный кварц — моноклинный коэзит*;

Al_2SiO_5 : *ромбический андалузит — триклинный кианит*;

CaCO_3 : *тригональный кальцит — ромбический арагонит*.

Противоположные примеры:

C : *гексагональный графит — кубический алмаз*;

SiO_2 : *моноклинный коэзит — тетрагональный стишовит*;

CaSiO_3 : *триклинный волластонит — кубическая фаза со структурой перовскита*.

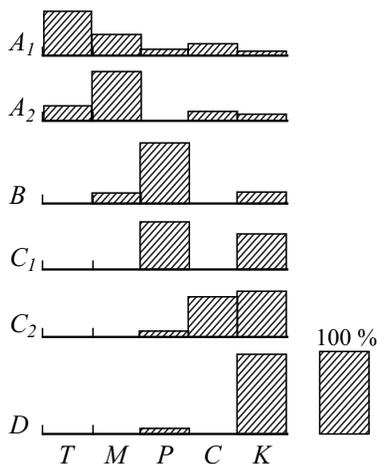
Сравнивая эти две тенденции, В. В. Доливо-Добровольский отмечал, что понижение симметрии при образовании высокобарических фаз более характерно для тех полиморфных переходов, в которых отдельные прочные фрагменты кристаллической структуры сохраняются, лишь более плотно укладываясь в пространстве. Повышение же симметрии высокобарических фаз более типично для тех превращений, при которых происходит полная перестройка структуры даже в пределах первой координационной сферы. Кратко же можно сказать следующее:

Симметрия кристаллического вещества понижается при его перманентной сжимаемости и повышается при реконструкции структуры.

6. СОВМЕСТНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СИММЕТРИЮ ВЕЩЕСТВА. СИММЕТРИЯ ЗЕМНЫХ ОБОЛОЧЕК

Еще сложнее, казалось бы, симметрия полиморфных модификаций (и кристаллических веществ вообще) зависит от глубины залегания минералов в Земле. Ведь при погружении в глубь нашей планеты повышается как температура, так и давление, т. е. зависимость перестает быть однопараметрической. Однако реальность оказывается простой и однозначной: «С глубиной... симметрия кристаллического вещества, слагающего земные оболочки, постепенно возрастает. Начиная с гранитно-метаморфического слоя и до нижней мантии последовательно сменяются оболочки с преобладающей симметрией в соответствии со следующей последовательностью: триклинная, моноклинная, ромбическая, ромбическая + кубическая, средние сингонии + кубическая, кубическая» (Доливо-Добровольский, 1999).

В общих чертах эта закономерность отмечалась и раньше. Однако В. В. Доливо-Добровольский перевел это наблюдение на более высокий, количественный уровень: «Для того, чтобы иметь возможность количественно сравнивать симметрию вещества различных оболочек, полезно ввести некоторый числовой показатель средней симметрии многофазного кристаллического агрегата. В качестве такого показателя можно взять усредненную величину симметрии σ , рассчитанную по формуле $\sigma = \sum x_i s_i$, где x_i — доля



Величина индекса Доливо-Добровольского σ — показателя средней симметрии горных пород для разных слоев земной коры и мантии (Доливо-Добровольский, 1984; 1999).

Сингонии: *T* — триклинная, *M* — моноклинная, *P* — ромбическая, *C* — средние, *K* — кубическая. Обозначения зон Земли даны в тексте.

Index of Dolivo-Dobrovolsky as indicator of average symmetry of rocks for different layers of Earth's core and mantle (Dolivo-Dobrovolsky, 1984; 1999)

общей массы агрегата, приходящаяся на фазу i (так что $\sum x_i = 1$), а s_i — численная характеристика сингонии, равная числу элементов точечной группы, соответствующей голоэдрическому классу данной сингонии (или числу граней общей простой формы, т. е. так называемая величина симметрии по Е. С. Фёдорову)». Доли минералов в составе оболочки x_i брались по Т. Барту, а симметричные характеристики s_i для разных сингоний принимались равными следующим значениям: 2 — для триклинной сингонии; 4 — для моноклинной; 8 — для ромбической; 12 — для тригональной; 16 — для тетрагональной; 24 — для гексагональной; 48 — для кубической. Значения σ могут, таким образом, меняться от 2 до 48.

Результаты расчета величин средней симметрии земных оболочек σ — назовем эту константу индексом Доливо-Добровольского — для разных зон земной коры и мантии отображены на рисунке и приводятся ниже.

Земная кора, гранитно-метаморфический слой — 5.7; то же, гранулитобазитовый слой — 9.2; верхняя мантия (зона B) — 13.1; переходная зона (зона C₁), глубина 400—500 км, — 25.2; то же (зона C₂), 600—800 км, — 32.3; нижняя мантия (зона D) — 47.2.

То есть и количественная оценка симметрии земных оболочек говорит о закономерном повышении симметрии вещества Земли с глубиной от минимального значения индекса Доливо-Добровольского, равного приблизительно 6 вблизи поверхности Земли, практически до его максимума (48) в нижней мантии.

7. ОБ ЭВОЛЮЦИИ НАШИХ ВЗГЛЯДОВ НА СИММЕТРИЮ МИНЕРАЛОВ

Этой теме уделяется немалое внимание, особенно после сообщения В. В. Доливо-Добровольского о кубо-триклинной инверсии (1988), согласно которой доля триклинных минералов, открытых в период 1980—1984 гг., оказалась 11.6 %, а кубических 9.4 % (можно сопоставить с данными таблицы).

Отталкиваясь от этих весьма ограниченных во времени данных, А. П. Хомяков прогнозирует к середине XXI в. прирост относительной доли триклинных минералов от современных 10 до 14.5 %, а кубических — сокращение от 9 до порядка 5 %. Общая система минеральных видов при этом, по мнению А. П. Хомякова, еще больше приблизится к «классической» последовательности сингоний: триклинная — моноклинная — ромбическая — тригональная — тетрагональная — гексагональная — кубическая.

С этим прогнозом можно было бы согласиться, если бы симметрия минерала определялась только динамичностью его решетки. Но симметрия определяется еще и экономичностью кристаллического строения (см. разд. 2), а этот фактор в доводах прогноза вообще отсутствует. Триклинные кристаллы лидируют по динамичности решетки, проявляя 6 (из шести возможных) переменных параметров элементарной ячейки. Но они (триклинные кристаллы) безнадежно проигрывают по экономичности структуры, имея максимальную кратность позиций 2. А это в сколько-нибудь сложной структуре вынуждает атомы одного химического элемента располагаться по нескольким правильным системам точек, из которых лишь одна может быть оптимальной.

Символично, что автор прогноза (Хомяков, 2010) сопоставляет триклинную сингонию еще с одним «аутсайдером» — кубической сингонией, занимающей последнее место по динамичности (1 нефиксированный параметр ячейки). Могут ли «аутсайдеры», триклинная и кубическая сингонии, состязаться с лидером в двоеборье — моноклинной сингонией? В поисках ответа на этот вопрос взглянем на только что упомянутую «классическую» последовательность частоты встречаемости минералов. Оказывается, могут и «аутсайдеры» побеждать. По крайней мере, в помыслах автора прогноза триклинные минералы уже лидируют и опережают моноклинных по распространенности в приповерхностной оболочке Земли. Однако возможно такое лишь в помыслах. Ведь оказаться наиболее распространенной подборкой минералов, имея, с одной стороны, переменными все параметры решетки, а с другой — кратность позиций лишь 2 — это из области фантастики. Уместна следующая аналогия: биатлонист, пробежав на лыжах дистанцию с рекордным временем, и даже не сняв винтовки из-за спины, признается победителем.

Реально же в подобном двоеборье преобладают моноклинные минералы с оптимальным сочетанием четырех независимых переменных параметров решетки и максимальной кратности позиций 8.

«Открытой» до сих пор остается тема «принцип симметрии — диссиметрии», заложенный Пьером Кюри в его знаменитой статье «О симметрии в физических явлениях. Симметрия электрического и магнитного полей» (Curie, 1908; Юшкин и др., 1987, с. 144—181). По сути, речь идет о философских понятиях «*сущность*» и «*явление*». Исключительное внимание при изучении кристаллических веществ уделяется *кристаллохимическим явлениям*, таким как полиморфизм, изоморфизм, изоструктурность, морфотропия, структурные деформации. Изучив явления, следует, согласно канонам философии, искать внутреннюю сущность, отражением которой оказываются перечисленные выше проявления. А поскольку в кристаллохимии рассматриваются явления кристаллохимические, то и поиск сущности можно ограничить уровнем атомов и химической связи между ними. Тогда в качестве сущности кристаллического вещества, точнее ее модели, доступной на сегодняшний день, может рассматриваться *кристаллическая структура* (Филатов и др., 2018, с. 14).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как хорошо известно, минералы неравномерно распределены по семи сингониям. Максимально они представлены в моноклинной сингонии (30.5 %). В обзоре показано, что эта моноклинная аномалия возникает благодаря оптимальному сочетанию в моноклинной сингонии двух решающих факторов: динамичности кристаллической решетки и максимально возможной кратности атомных позиций. Второе место в подобном «двоеборье» занимают ромбические кристаллы (22.6 %), имеющие три независимых линейных параметра элементарной ячейки. На остальные пять сингоний приходится менее половины (47 %) минеральных видов, в среднем по 9 % на каждую сингонию. Триклинные минералы, несмотря на наличие трех нефиксированных углов элементарной ячейки, представлены минимально (7.4 %) в связи с малой кратностью позиций (не выше 2).

Факторы, определяющие распределение минералов по точечным группам, определяют в общих чертах распределение их и по пространственным группам.

Минеральные виды представляют собой компактную группу разнообразных (преимущественно неорганических) химических соединений, выделенных природой. Количество минералов (пять с половиной тысяч видов) на два порядка меньше числа неорганических соединений (приблизительно полмиллиона). Международная минералогическая ассоциация ведет регистрацию и учет минеральных видов. Это позволяет выполнять корректную статистическую обработку разнообразной информации о минералах, в частности об их симметрии.

Ситуация с химическими соединениями в целом менее обнадеживающая. И хотя в химии имеются банки данных, содержащие исчерпывающие сведения о химических соединениях, однако отсутствие регистрации новых кристаллических видов приводит к тому, что информация о химических соединениях имеет нередко как повторы, так и пробелы. Это снижает надежность сведений о симметрии кристаллических веществ, извлекаемых из химических банков данных.

Однако в самых общих чертах можно сказать, что симметричная статистика неорганических соединений в атмосферных условиях близка к статистике минералов поверхностной оболочки Земли. В частности установлено проявление моноклинной аномалии и среди химических соединений в целом.

Сведения о симметрии минералов и неорганических соединений обобщены на развороте учебника «Общая кристаллохимия» (Филатов и др., 2018).

Автор признателен проф. Ю. Л. Войтеховскому и проф. Ю. Б. Марину за прочтение рукописи этой статьи, за полезные дополнения, замечания и советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, проект 18-29-12106 МК.

Литература

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 360 с.
Вернадский В. И. Избранные труды. Кристаллография (Отв. ред. В. С. Урусов). Комментарии И. И. Шафрановского, В. А. Франк-Каменецкого, В. А. Копчика, В. С. Урусова. М.: Наука, 1988. 342 с.

Доливо-Добровольский В. В. К кристаллографии земных оболочек // ЗВМО. 1984. № 5. С. 586—590.

Доливо-Добровольский В. В. Кристаллохимия. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского горного института, 1999. 119 с.

Доливо-Добровольский В. В. О так называемых «законах статистической минералогии» // ЗВМО. 1988. № 3. С. 387—393.

Доливо-Добровольский Вад. Вл. Курс кристаллографии. Л.; М.: ОНТИ, 1937. 348 с.

Лебедев Г. Г. Учебник минералогии. Часть описательная (физиография минералов). СПб.: Тип. М. М. Стасюлевича. 1891. 646 с.

Науманн К. Ф. Основания минералогии. СПб.: Торговый Дом С. Струговщикова. 1860. 701 с.

Паулинг Л. Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.

Поваренных А. С. О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам // Минер. сб. Львов. гос. ун-та. 1966. № 20. С. 341—351.

Урусов В. С. Принцип минимума диссимметризации и его нарушение редкими новыми минералами // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 379—383.

Урусов В. С. Симметричная статистика минеральных видов и эволюционная диссимметризация минерального вещества // ЗРМО. 2006. № 6. С. 1—12.

Урусов В. С., Надежина Т. Н. Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. № 7. С. 26—43.

Урусов В. С., Пуцаровский Д. Ю. Проблемы кристаллохимии высоких давлений и температур / Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 179—194.

Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.

Филатов С. К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1019—1028.

Филатов С. К., Кривовичев С. В., Бубнова Р. С. Общая кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПб. гос. ун-та, 2018. 276 с.

Хомяков А. П. Кубо-триклинная инверсия общей системы минеральных видов и ее связь со структурно-симметричными особенностями минералов щелочных пород / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 80-летию Кольского НЦ РАН, Апатиты, 2—5 мая 2010 г.). Апатиты: Изд-во К & М, 2010. С. 9—14.

Шафрановский И. И. Кристаллография в СССР. СПб.: Наука, 1996. 192 с.

Шафрановский И. И. Симметрия в природе. Л.: Недра, 1985. 168 с.

Шафрановский И. И. Статистические закономерности и обобщенный закон в распределении минералов по их симметрии // ЗВМО. 1983. № 2. С. 177—184.

Шафрановский И. И., Фекличев В. Г. Симметричная статистика минералов // Минер. журн., 1983. Т. 4. № 6. С. 31—36.

Юшкин Н. П., Шафрановский И. И., Янулов К. П. Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 335 с.

References

- Belov N. V. Structural mineralogy essays. Moscow: Nedra, 1976. 344 p. (in Russian).
- Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques. In: P. Curie. Oeuvres. Paris, 1908. P. 118—141.
- Dolivo-Dobrovolskiy V. V. On so-called «laws of statistical mineralogy». *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1988. N 3. P. 387—393 (in Russian).
- Dolivo-Dobrovolskiy V. V. Crystal chemistry. Saint Petersburg: SPMI, 1999. 119 p. (in Russian).
- Dolivo-Dobrovolskiy V. V. To crystallography of the Earth coatings. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1984. N 5. P. 586—590 (in Russian).
- Dolivo-Dobrovolskiy Vad. VI. Crystallography course. L.; M.: ONTI, 1937. 348 p. (in Russian).
- Filatov S. K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Cryst. Rep.* 2011. Vol. 56. N 6. P. 953—961.
- Filatov S. K. High-temperature crystal chemistry. Leningrad: Nedra, 1990. 228 p. (in Russian).
- Filatov S. K., Krivovichev S. V., Bubnova R. S. General crystal chemistry. Saint Petersburg: SPb-SU, 2018. 276 p. (in Russian).
- Hazen R. M., Finger L. W. Comparative crystal chemistry temperature, pressure, compositional and variation of the crystal structure. London. 1982. 231 p.

Khomyakov A. P. Cubic-triclinic inversion of the overall mineral system and its relation to structural and symmetry features of minerals of alkaline rocks. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula. Proceedings of VII All-Russian Fersman Scientific Session dedicated to the 80th anniversary of the Kola SC RAS (Apatity, 2–5 May 2010)*. Apatity: K & M, **2010**. P. 9–14 (*in Russian*).

Krzhizhanovskaya M. G., Bubnova R. S., Derkacheva E. S., Depmeier W., Filatov S. K. Thermally induced reversible phase transformations of boroleucite, KBSi_2O_6 . *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 15–22.

Krzhizhanovskaya M. G., Bubnova R. S., Filatov S. K. Crystalline borosilicates of alkali and alkaline-earth metals: hierarchy, fundamental building blocks and thermal expansion. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass. Sci. Technol. B*. **2019**. (accepted).

Krzhizhanovskaya M. G., Gorelova L. A., Bubnova R. S., Pekov I. V., Krivovichev S. V. High-temperature crystal chemistry of layered calcium borosilicates: $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_3$ (datolite), $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ ("bakerite") and $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (synthetic analogue of okayamalite). *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45(5). P. 463–473.

Lebedev G. G. Mineralogy guide. Descriptive part (physiography of minerals). Saint Petersburg, **1891**. 646 p. (*in Russian*).

Naumann K. F. Basement of mineralogy. Saint Petersburg, **1860**. 701 p. (*in Russian*).

Nikolaev S. M. Statistics of the modern mineralogical information. Novosibirsk: SB RAS, **2000**. 95 p. (*in Russian*).

Pouling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. New York: Cornell University Press, **1940**. 429 p.

Povarennykh A. S. Regularities in the distribution of mineral species by syngony, symmetry classes and space groups. *Miner. Misc. Lvov State. Univ.* **1966**. N 20. P. 341–351 (*in Russian*).

Shafranovskiy I. I. Statistical regularities and general law in distribution of minerals by symmetry. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1983**. N 2. P. 177–184 (*in Russian*).

Shafranovskiy I. I. Symmetry in the nature. Leningrad: Nedra, **1985**. 168 p. (*in Russian*).

Shafranovskiy I. I. Crystallography in the USSR. Saint Petersburg: Nauka, **1996**. 192 p. (*in Russian*).

Shafranovskiy I. I., Feklichev V. G. Symmetry statistics of minerals. *Mineral. Journal*. **1983**. Vol. 4. N 6. P. 31–36 (*in Russian*).

Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., **1949**. 308 S.

Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., **1977**. 308 S.

Urusov V. S. Symmetry statistics of mineral species and the evolutionary dissymmetrization of mineral substance. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2006**. N 6. P. 1–12 (*in Russian*).

Urusov V. S. The principle of minimum dissymmetrization and its violation of rare new minerals. *Doklady Earth Sci.* **2002**. Vol. 386. N 3. P. 379–383 (*in Russian*).

Urusov V. S., Nadezhdina T. N. Frequency distribution and selection of space groups in inorganic crystal chemistry. *J. Struct. Chem.* **2009**. Vol. 50. N 7. P. 26–43.

Urusov V. S., Pushcharovsky D. Yu. Problems of crystal chemistry of high pressures and temperatures. In: *Crystallography and crystal chemistry*. Moscow: Nauka, **1986**. P. 179–194 (*in Russian*).

Vaynshteyn B. K., Fridkin V. M., Indenbom V. L. The crystal structure. Moscow: Nauka, **1979**. 360 p. (*in Russian*).

Vernadskiy V. I. Selected works. Crystallography. Ed. by V. S. Urusov. Moscow: Nauka, **1988**. 342 p. (*in Russian*).

Wyckoff R. W. G. Crystal Structures. Vol. 3. N. Y.; London; Sydney: Interscience Publishers, **1965**. 981 p.

Yushkin N. P., Shafranovskiy I. I., Yanulov K. P. Symmetry laws in mineralogy. Leningrad: Nauka, **1987**. 335 p. (*in Russian*).

Поступила в редакцию
18 декабря 2018 г.