Сб. И.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИДЕИ Е.С.ФЕДОРОВА В СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СЕКЦИЯ НАУК О ЗЕМЛЕ
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

ИДЕИ Е.С.ФЕДОРОВА В СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД
1970

УДК 548.0 + 549.0 + 552.0 + 553.0

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор чл.-корр. АН СССР П. М. Татаринов
Зам. главного редактора докт. г.-м. наук Д. В. Рундквист

Члены редколлегии:

акад. Н. В. Белов, докт. г.-м. наук В. И. Герасимовский,
докт. г.-м. наук М. Н. Годлевский, проф. В. В. Доливо-Добровольский,
акад. Д. С. Коржинский, проф. А. А. Кухаренко,
акад. АН УССР Е. К. Лазаренко,
чл.-корр. АН УССР А. С. Поваренных, проф. С. П. Соловьев,
проф. В. Б. Татарский, проф. И. И. Шафрановский,
отв. секретарь канд. г.-м. наук Ю. Б. Марин

2-9-3
345-70 (I)

П. М. Татаринов, С. П. Соловьев и *И. И. Шафрановский*

ОСНОВНЫЕ ВЕХИ ЖИЗНИ И ТВОРЧЕСТВА Е. С. ФЕДОРОВА

Евграф Степанович Федоров родился 22 декабря (н. ст.) 1853 г. в Оренбурге, в семье военного инженера. Вскоре семья Федоровых переехала в Петербург, где и прошли детство и юность ученого.

Его незаурядные способности и математические дарования обнаружились чрезвычайно рано. Десятилетним мальчиком он уже с увлечением штудирует учебник геометрии. По его собственным словам, содержание первых же страниц учебника «вызвало такое созвучие его психики, что он был буквально увлечен».

Среднее образование Е. С. получил в военной гимназии. До окончания гимназии, в возрасте 15 лет, он поступает в военно-инженерное училище, которое заканчивает в 1872 г.

Уже в средней школе юный Федоров углубляется в математические дисциплины, которые, как он сам пишет в автобиографии, были всегда «облечены в его представлении ореолом особой красоты».

В 1869 г., в возрасте шестнадцати лет, Е. С. Федоров приступает к работе над своей первой капитальной монографией «Начала учения о фигурах». Этот год он впоследствии всегда отмечал как начальную дату своей научной деятельности.

По окончании военно-инженерного училища Е. С. некоторое время служит подпоручиком в саперном батальоне на Украине. Но уже в 1874 г. он выходит в отставку и возвращается в Петербург, стремясь получить высшее образование и всецело отдаться научной работе.

Несмотря на ярко выраженную склонность к математике, свой путь Федоров нашел не сразу. Сперва он становится вольнослушателем Военной медико-хирургической академии, а затем поступает в Технологический институт, где проходит полный курс химии и выполняет все лабораторные работы. Ценным свидетельством о его научных интересах того времени является следующий отрывок из автобиографических записок: «В этот период меня особенно интересовала физика и прежде всего учение об электричестве. Мною была составлена довольно большая рукопись по теории электричества, которую я, однако, не считал возможным представить к опубликованию, пока не удалось бы решительными опытами сделать очевидной правильность составленной теории... И только в начале нового, текущего столетия, ознакомившись с новейшими течениями физики, я увидел, что составленная мной за четверть столетия теория есть в сущности теория электронов». О том, как глубоко вникал молодой Федоров в самую сущность интересовавших его научных проблем, свидетельствует недавно сделанное любопытное открытие. П. З. Андреев, С. А. Щукарев и Р. Д. Добротин обнаружили в личной библиотеке Д. И. Менделеева рукопись работы Е. С. Федорова, резюме

которой в искаженном виде было напечатано в 1881 г. Изучение этой рукописи показало, что в ней молодой ученый «с помощью геометрических соображений нащупал одно из основных представлений современной физики атома — понятие о порядковом номере, соответствующем заряду ядра» (С. А. Щукарев, Р. Б. Добротин). В это же время он включается в революционное движение, примкнув к народовольческой организации «Земля и Воля» и сблизившись с революционной группой, подготовившей убийство Александра II.

В 1877 г., стремясь наладить связь с заграничными революционными кругами, Федоров объезжает Францию, Бельгию, Германию, работая наборщиком в типографии, носильщиком на железной дороге и даже молотобойцем в кузнице. За границей он знакомится с В. Либкнехтом и А. Бебелем. По возвращении на родину Федоров организует подпольную типографию, где печатается нелегальная газета «Начало», содержанием которой интересовался Ф. Энгельс. Позднее под влиянием социал-демократических идей Федоров отходит от народников и всецело углубляется в научную работу.

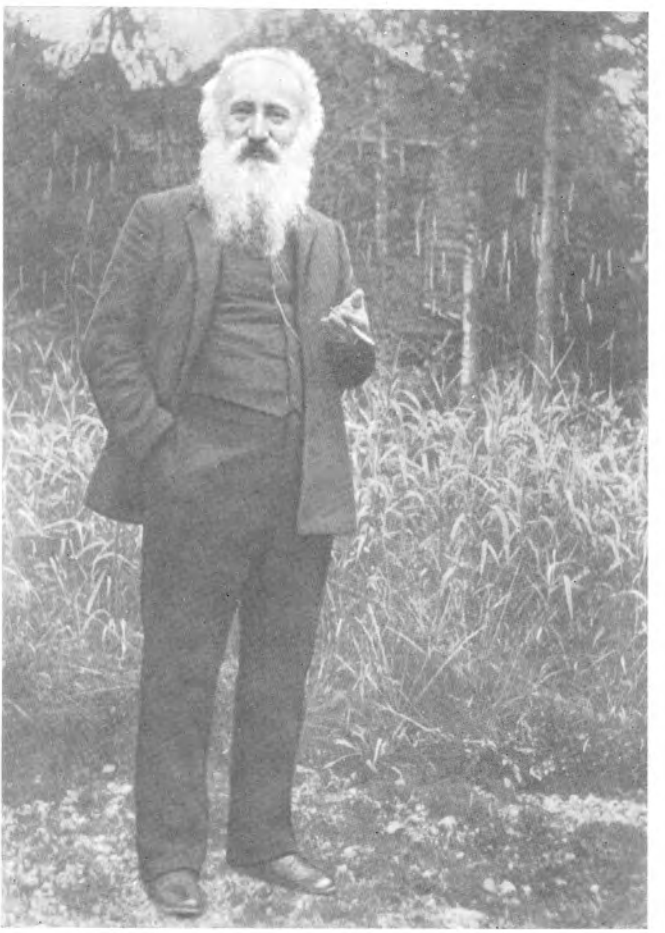
В 1879 г. он заканчивает свою первую большую монографию «Начала учения о фигурах». В ней содержатся результаты разработки ряда геометрических вопросов, легших в основу проблем, которыми ученый впоследствии занимался в течение всей своей жизни. Здесь описывается классификация многогранников, дан вывод видов симметрии для всех конечных фигур и впервые выведены знаменитые федоровские параллелоэдры — многогранники, нацело выполняющие пространство, при условии их равенства, параллельности ориентировки и смежности по целым граням.

Важно отметить, что уже в этой первой книге Федоров указал на неполноту вывода правильных систем точек Зонке. Таким образом, молодому ученому уже в то время была ясна задача вывода 230 пространственных групп, решение которой впоследствии обессмертило его имя.

Разработка математической теории многогранников натолкнула Федорова на вопросы, относящиеся к природным многогранникам — кристаллам. В связи с этим Е. С. в возрасте 27 лет поступает на третий курс Горного института, где в то время наиболее широко проходились курсы кристаллографии и связанной с ней минералогии. Сам Е. С. Федоров так описывает свой приход в Горный институт: «В 1880 году . . . после продолжительной отставки, многолетних и усиленных научных занятий, с толстой рукописью в руках я вступил в качестве слушателя на 3-й курс Горного института . . . Для внешнего мира я был только студентом Горного института, а моя рукопись „Начала учения о фигурах“ не находила доступа в печать».

Уже в следующем 1881 г. мы встречаем имя Федорова в протоколах заседаний минералогического общества. Он знакомит членов Общества с разработанным им учением о параллелоэдрах и со своей теорией кристаллов, основанной на этом учении. С точки зрения новой теории им объясняются такие явления, как двойники, спайность, рост кристаллов. К сожалению, официальные представители кристаллографии и минералогии в Горном институте, крупные представители описательного направления в науке — академики Н. И. Кокшаров и П. В. Еремеев — не смогли оценить выдающегося значения трудов молодого ученого. В связи с этим монография «Начала учения о фигурах» увидела свет лишь в 1885 г. Е. С. Федоров не был даже оставлен при Горном институте, несмотря на то что он окончил институтский курс первым по списку с занесением его имени на мраморную доску.

После окончания Горного института Е. С. оказался в весьма стесненных материальных условиях. В течение десяти лет он занимает крайне



Евграф Степанович Федоров
(1853—1919)

скромную должность делопроизводителя и консерватора Геологического комитета, а в летние периоды проводит в исключительно тяжелых условиях геологические исследования на Северном Урале. Несмотря на эти неблагоприятные для творческой работы обстоятельства, именно к данному периоду относятся самые замечательные труды Е. С. по кристаллографии, создавшие эпоху в науке. В частности, им публикуется серия статей по симметрии и среди них — «Симметрия правильных систем фигур» (1890 г.). Это сочинение содержит знаменитый вывод 230 пространственных групп — 230 геометрических законов, по которым должны располагаться элементарные частицы в кристаллических структурах.

21 ноября 1889 г. на заседании Минералогического общества Федоров впервые выступил с заявлением об изобретении им теодолитного гониометра. В протоколе упомянутого заседания по этому поводу сказано: «Е. С. Федоров обратился к Обществу с просьбой оказать материальное и нравственное содействие в предпринимаемом сооружении гониометра, имеющего целью ускорить и упростить манипуляции, связанные с измерением кристаллов». В мае 1891 г. Федоров сделал заявку в Геологическом комитете на изобретенный им универсальный столик для микроскопа «для более точного изучения оптических свойств кристаллических пластинок под микроскопом». Оба прибора были готовы в конце того же года. Так зародился знаменитый теодолитный метод Федорова, базирующийся на двух изобретенных им приборах — двукружном гониометре и универсальном столике для микроскопа. В 1893 г. в трудах Геологического комитета публикуется классическая монография — «Теодолитный метод в минералогии и петрографии». С тех пор метод Федорова занял прочное положение в минералого-петрографической методике, продолжая совершенствоваться и развиваться вплоть до наших дней.

Несмотря на все эти творческие достижения, в связи со стесненными материальными обстоятельствами, Е. С. в 1894 г. покидает Петербург и переезжает с семьей на Урал, в Богословский округ, в качестве руководителя разведочных работ. Свой отъезд на Урал Федоров связывал также с тем, что он был забаллотирован при выборах в Академию наук. Он сам писал по этому поводу следующее: «В результате этого забракования (ввиду подрастания детей) я дальше не мог уделять своего времени науке (нечем кормить детей) и в 1894 г., ровно в 25-й год своей научной деятельности, принужден был уехать на Урал в качестве практического инженера». На Урале Федоровым ведется геологическая съемка, составляется подробнейшая геологическая карта округа, организуется Краеведческий музей при Турьинском руднике.

В 1895 г. Федоров приглашается на должность профессора геологии в Московский сельскохозяйственный институт. Здесь он проводит десять лет своей жизни. К этому периоду относятся его классические циклы работ по применению теодолитного метода в петрографии и минералогии и по теории кристаллических структур.

Вскоре труды Федорова обратили на себя внимание зарубежных специалистов, и в 1896 г. он избирается членом Баварской академии. С 1896 по 1900 г., будучи профессором Сельскохозяйственного института, Федоров одновременно читал лекции в Горном институте, приезжая для этого из Москвы в Петербург два раза в неделю.

В 1901 г. Евграф Степанович был избран адъюнктом Академии наук при кафедре минералогии. Однако возникшие препятствия в деле организации Минералогического института заставили Федорова уйти из Академии. В связи с уходом Евграф Степанович написал чрезвычайно резкое и смелое письмо вел. кн. К. К. Романову, занимавшему пост Президента Академии. В этом письме дается уничтожающая критика неко-

торых членов Императорской Академии «важных представителей нашей бюрократии, которая как своих выдающихся представителей выдвигала Бирона, Аракчеевых, Д. Толстого, Плеве».

Этот ценный документ является весьма характерным для Е. С. Федорова. Всецело погруженный в научную деятельность, он в то же время неизменно оставался передовым ученым, неоднократно выступавшим на защиту революционного студенчества. Всякая несправедливость и насилие глубоко возмущали его. Во время англо-бурской войны он ответил резким отказом на приглашение прочитать лекции в Лондонском королевском обществе, указывая на то, что не может уважать нацию, которая воспользовалась силой для лишения независимости маленьких бурских республик. В 1914 г., после нападения Германии на Сербию, Е. С. отказывается от печатания своих работ на немецком языке.

После революции 1905 г. ряд высших учебных заведений добился права самостоятельно выбирать себе директора. В связи с этим Ученый совет Петербургского горного института обратился к Евграфу Степановичу с просьбой занять директорскую должность. В том же году семья Федоровых переехала в Петербург и Евграф Степанович становится первым выборным директором Горного института. Время его директорства в Институте характеризуется исключительным ростом научной работы не только среди преподавательского персонала, но и среди студенчества. По инициативе Евграфа Степановича был основан журнал «Записки Горного института», заполнявшийся трудами самого Федорова и его учеников.

По истечении трех лет пребывания Федорова в должности директора Горного института Совет института единогласно переизбрал его и на следующее трехлетие. Однако вторичное избрание Евграфа Степановича встречает отказ со стороны царского министра Тимашева, видевшего в Федорове человека, способствовавшего процветанию среди студенчества революционных настроений. В связи с этим Е. С. Федоров был подвергнут травле со стороны черносотенных организаций во главе с их лидером Пуришкевичем.

В автобиографии Е. С. Федоров так описывает конец своего директорства: «За спасение здания Горного института и его драгоценных коллекций от пожара, за избавление того же учреждения от свирепствовавших в нем эпидемий устройством канализации, за учреждение разведочно-геологического отделения, за подъем научного духа, выразившийся появлением многочисленных работ студентов и журнала „Записки Горного института“ и за ряд других прогрессивных нововведений в Институте, я был устранен от должности директора, вопреки единогласному выбору Совета Института».

Несмотря на неблагоприятные обстоятельства, Е. С. не прерывает интенсивной научной работы. Основное внимание уделял он развитию кристаллохимического анализа, позволявшего по внешней форме кристаллов определять их вещество и схему внутреннего строения. В то же время им разрабатываются некоторые отделы новой (проективной) геометрии. В это время его заслуги получили мировое признание. Для изучения достижений русского ученого к нему съезжались специалисты не только со всех концов нашей страны, но и из Англии, Германии, Швейцарии и Японии. Многочисленные иностранные академии и общества избирают его своим членом.

Величайшим торжеством идей Федорова явилось открытие в 1912 г. дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и первые определения кристаллических структур на основе рентгеноанализа, показавшие, что все кристаллические структуры подчинены 230 пространственным группам, выведенным Е. С. в 1890 г. «Не могу воздержаться от заявле-

ния, — пишет Евграф Степанович в одной из своих статей того времени, — что я никак не думал дожить до действительного определения расположения атомов в кристаллах, предусмотренного в прежних моих сочинениях».

Февральский переворот и Великая Октябрьская социалистическая революция произвели глубокое впечатление на Е. С. Федорова.

С восторгом приветствовал он известие о поражении милитаристской Германии и последовавшем там перевороте: «Я переживаю восторженное состояние. Явно на глазах у всех гибнет злейший враг человечества — немецкий милитаризм».

В 1919 г. Евграф Степанович избирается действительным членом обновленной советской Академии наук. В конце зимы 1919 г. он заболел воспалением легких. 21 мая 1919 г. его не стало.

После смерти ученого, в 1920 г., вышли в свет его монументальные таблицы по кристаллохимическому анализу — «Царство кристаллов» («Das Kristallreich»). Научно-литературное наследие Е. С. Федорова поражает своим богатством и исключительной многогранностью. Список его печатных работ содержит свыше 500 названий. На первом месте по количеству трудов стоит кристаллография, далее следуют геометрия, геология и петрография, минералогия, универсальный метод, статьи общего содержания.

Со дня смерти Е. С. Федорова прошло полвека. Наука о кристаллах за это время шагнула далеко вперед. И все же научный вклад, сделанный великим ученым, во многом сохраняет свою жизненность и до сих пор. Никогда не потеряют своего значения три вершины федоровского творчества — вывод 230 пространственных групп, создание теодолитного метода в гониометрии и микроскопии и развитие кристаллохимического анализа.

А. В. Шубников

ВОСПОМИНАНИЯ О ЕВГРАФЕ СТЕПАНОВИЧЕ ФЕДОРОВЕ

По моим наблюдениям, поголовно все авторы воспоминаний достаточно много говорят о себе. Повинуясь этому закону, я также неизбежно вынужден буду уделить много внимания своей собственной персоне.

Считая себя последователем нашего великого кристаллографа Е. С. Федорова и продолжателем некоторых его работ, я хотел бы остановиться на том, что мне сохранила память о нем как об ученом и человеке, и этим внести свой скромный вклад в более обширные и содержательные воспоминания его ближайших учеников.

Кристаллы бихромата калия. Еще до первой мировой войны, когда я начал работать в Московском университете в лаборатории профессора Юрия Викторовича Вульфа, мой учитель предложил мне наладить и пустить в ход вращающийся вокруг горизонтальной оси кристаллизатор для выращивания кристаллов бихромата калия. Ю. В. Вульф объяснил, что эти кристаллы будут ему нужны для того, чтобы проверить на них целесообразность федоровской установки, применяемой в кристаллохимическом анализе. По предварительным, мне не известным данным, Вульф предполагал, что кристаллы бихромата калия имеют две равноправные федоровские установки. Если бы это предположение подтвердилось, федоровская установка была бы в некотором смысле дискредитирована.

Я с большим интересом взялся за эту работу и выращивал кристаллы бихромата калия двумя способами: динамическим во вращающемся кристаллизаторе и статическим в большом неподвижном кристаллизаторе. Оказалось, что на всех кристаллах, выращенных во вращающемся кристаллизаторе, грани базиса {001} были всегда гладкими, а им параллельные грани $\{00\bar{1}\}$ — шероховатыми. Кристаллы, выращиваемые в большом неподвижном кристаллизаторе статическим методом, как правило, получались ориентированными гранями базиса горизонтально: вверх либо гранью {001}, либо гранью $\{00\bar{1}\}$. При этом всегда грани {001} получались гладкими, а грани $(00\bar{1})$ — шероховатыми. Отсюда я сделал вывод, что это наблюдение свидетельствует о принадлежности кристаллов бихромата калия к кристаллам, не имеющим центра симметрии, что противоречило данным, опубликованным в справочнике Грота, где кристаллы бихромата калия отнесены к кристаллам триклинной системы с центром симметрии.

Все выращенные мною обоими методами кристаллы бихромата калия принадлежали только к одной энантиоморфной модификации. Из сказанного выше можно сделать заключение, что затея Ю. В. Вульфа доказать, что правильная федоровская установка кристаллов бихромата калия может быть осуществлена двумя способами, оказалась несостоятельной.

«Открытие Америки». Всем кристаллографам известно, что такое простая форма. Простыми формами мы называем такие многогранники, все грани которых одинаковы. Примерно в 1915 г. мне пришла в голову мысль: нельзя ли вывести такие многогранники, которые вместо одинаковых граней имели бы одинаковые ребра. Эту задачу мне удалось решить. Я вычертил такие многогранники и хотел опубликовать соответствующую работу в печати.

Следует заметить, что мой учитель Ю. В. Вульф очень не любил, когда молодые научные работники занимаются теоретическими, а не экспериментальными работами. Поэтому я сделал эту работу втайне от него. Когда работа была закончена, я не без страха решил показать ее своему учителю. Ю. В. Вульф внимательно просмотрел мои чертежи, затем молча подошел к шкафу и вынул оттуда «Начала учения о фигурах» Е. С. Федорова. Открыв последние страницы этой книги, Вульф показал мне в ней те самых чертежи, которые были сделаны мною. Выведенные мною многогранники у Е. С. Федорова были названы изогонами. Кроме них, в книге были изображены все обобщенные простые формы (как кристаллографические, так и некристаллографические), названные Федоровым изоэдрами.

С противоречивыми чувствами стоял я и смотрел на эти фигуры. С одной стороны, я, конечно, был обескуражен, что моя работа явилась «открытием уже открытой Америки», а с другой стороны, мне льстило, что я мог делать работы, такие же, как сам Е. С. Федоров. Ю. В. Вульф велел мне изучить «Начала учения о фигурах» и сделать соответствующий доклад в Народном университете имени Шанявского, где мы оба тогда работали.

Заполнение плоскости многоугольниками без промежутков. Занимаясь изучением книги Е. С. Федорова «Начала учения о фигурах», где, в частности, решается вопрос о заполнении трехмерного пространства многогранниками без промежутков, я обнаружил, что Е. С. Федоров не включил в эту книгу вопрос о заполнении плоскости многоугольниками без промежутков. Эту задачу я попробовал решить самостоятельно, и мне это удалось. В результате появилась моя статья с крайне неудачным заглавием «К вопросу о строении кристаллов». Эта статья была опубликована в журнале «Известия Академии наук» в 1916 г.

Я послал экземпляр этой статьи Е. С. Федорову, и вскоре в тех же «Известиях Академии наук» появилась статья Е. С. Федорова «Системы планигонов как типических изоэдров на плоскости» на ту же тему только в расширенном виде. В этой статье, в частности, говорится следующее: «В статье А. Шубникова (ИАН, 1916, стр. 755) „К вопросу о строении кристаллов“ — первой (насколько мне известно) р у с с к о й работе, в которой воспроизводятся результаты, изложенные в „Началах учения о фигурах“ и некоторых других сочинениях автора этой статьи по тому же учению — в сущности решается задача о предельном ряде подтипических изогонов, а именно когда число граней бесконечно велико.

Поэтому на решение, данное г. Шубниковым, можно смотреть как на одностороннее, половинное; и в этой заметке я имею в виду завершить решение этой задачи. Само же дополнительное решение в сущности сводится к нахождению изоэдров, коих грани, вершины и ребра находятся в полярных отношениях к вершинам, граням и ребрам многоугольников, выведенных г. Шубниковым, и в значительной степени соответствует задаче, решаемой Ф. Гаагом.

В заключение не могу не отметить, что мнение г. Шубникова, что система планатомов (т. е. в сущности изогонов на плоскости) выражает возможное расположение атомов в плоскости, справедливо только в том случае, когда в плоскости представлены атомы только одного рода; да и при этом условии не играет никакой роли, как мы из системы точек,

а именно правильной системы точек (а такие выведены уже давно), соединением прямыми отрезками выведем многоугольники; общий случай возможных плоскостей кристалла тот, когда мы проводим плоскости чрез атомы разного рода».

Следует заметить, что я сам хорошо знал о «половинчатом» характере опубликованной мною статьи. Она и занумерована римской цифрой I, как часть первая. Запроектированная мною вторая часть статьи так и не была написана после появления статьи Е. С. Федорова.

Первая и последняя встреча с Е. С. Федоровым. В Петрограде в 1918 г. был съезд физиков, на котором я присутствовал вместе с моей первой женой О. М. Шубниковой. Мы позвонили по телефону Е. С. Федорову и просили его принять нас вместе с Ю. В. Вульфом. Е. С. Федоров назначил день и час приема. Вышло так, что Ю. В. Вульфу пришлось именно в этот день и час председательствовать на одном из заседаний съезда, и поэтому мы явились на квартиру к Е. С. Федорову с большим опозданием. Е. С. Федоров, очевидно, был возмущен нашим опозданием и во все время двухчасовой, крайне интересной, беседы с ним, так и не предложил нам сесть. На следующий день мы с женой попросили Е. С. Федорова принять нас еще раз, уже без Ю. В. Вульфа, полагая, что Е. С. был обижен не на нас, а на Вульфа. На этот раз свидание протекало совершенно в других тонах. Е. С. Федоров был с нами очень любезен, и мы долго проговорили с ним на ряд интересующих нас тем по росту кристаллов и по геометрической кристаллографии вообще.

Точки или фигуры. Е. С. Федоров, как хорошо известно его ученикам, часто сетовал и в письменной и в устной форме на неблагоприятные обстоятельства, мешавшие ему дорабатывать свои исследования до конца. Действительно, обилие мыслей и отсутствие времени часто мешали гениальному ученому отшлифовывать свои работы и делать их до конца понятными читателю. Может быть эта самая «недоработка» служила на пользу читателям, будила их мысль, заставляла их самих в какой-то степени самостоятельно работать в направлениях, аналогичных федоровским.

Мне кажется, что последователи и ученики Е. С. Федорова должны продолжать доработку его трудов. Следующий пример должен разъяснить, какую именно доработку я имею в виду.

Знаменитый труд Е. С. Федорова, посвященный выводу 230 пространственных видов симметрии, назван им «Симметрия правильных систем фигур», а те же самые виды симметрии в его большой работе «Теория структуры кристаллов», вышедшей позднее, уже именуются им «правильными системами точек». Что же такое правильная система фигур и правильная система точек в действительности? Правильная система фигур это совокупность асимметричных частей симметричных фигур, а правильная система точек является симметричной совокупностью маленьких шариков. До настоящего времени в этом вопросе нет полной ясности. Не все понимают, что в данном случае точки представлены в виде маленьких шариков, обладающих собственной, притом максимальной симметрией.

Совсем недавно в одной представленной мне на отзыв работе я обнаружил путаницу в этом вопросе и полное непонимание автором, что правильная система точек совсем не то, что правильная система фигур. Потребовалось уделить много времени и труда, чтобы разъяснить ему его ошибку. Должен признаться, что и сам я разобрался в этом вопросе только примерно лет десять тому назад.

Н. М. Соколов

СОЦИАЛЬНО-ПОЛИТИЧЕСКИЕ ВЗГЛЯДЫ Е. С. ФЕДОРОВА

О социально-политических взглядах Е. С. Федорова существуют разные, подчас диаметрально противоположные точки зрения. Одни считают его марксистом, социал-демократом, другие — раскаявшимся народовольцем и даже либерально настроенным ученым, обиженным на старую Академию наук за недооценку его трудов и недостаточную помощь в осуществлении научных планов. Высказывалась мысль, что Е. С. Федоров, якобы ставший жертвой трудных первых лет революции, ушел из жизни с тяжелым разочарованием во многом, чему ранее поклонялся. Е. С. Федоров действительно пал жертвой, но причиной его преждевременной смерти были преследования со стороны царизма. Еще в 90-х годах XIX в. в письмах к И. В. Мушкетову он признавался, что его «жизнь пропала, несмотря на громаднейший запас энергии. . .» (Федоров, 1955, стр. 177), что на пятом десятке лет своей жизни он стал инвалидом. В заявлении августейшему президенту Академии наук К. К. Романову Федоров бросает обвинение в преследованиях, превративших жизнь тогда уже великого ученого в сплошную жертву. Признанный за границей, в царской России он вынужден биться из-за куска хлеба, работая делопроизводителем Геологического комитета, а позднее инженером-геологом на Урале, т. е. «фактически оказался сосланным в Турьинские рудники» (Федоров, 1955, стр. 185).

Ему не позволили остаться при кафедре минералогии в Горном институте, который он блестяще окончил. Не дали возможности занять кафедру в столице. Только через несколько лет стараниями И. В. Мушкетова Е. С. Федоров получает кафедру в Московском сельскохозяйственном институте.

Его, 48-летнего профессора, всемирно известного ученого «почтили» избранием в адъюнкты Российской Академии наук (подобно тому как Николай I «пожаловал» Пушкина в камер-юнкеры).

В годы реакции 1907—1912 гг. Е. С. Федорова — первого выборного директора Горного института — травила черносотенная пресса. Глава черносотенцев Пуришкевич громил ученого с трибуны III Государственной думы, требуя снятия с руководства Институтом, и добился своей цели. «Царство кристаллов» — капитальнейший труд Е. С. Федорова увидел свет только при Советской власти, в 1920 г., уже после кончины автора.

Даже после смерти враждебные силы преследовали великого сына народа своей мелкой местью. Известно, что кончина Е. С. Федорова с глубокой скорбью была воспринята советской научной общественностью. Всероссийское минералогическое общество и Горный институт почтили его память чрезвычайным траурным заседанием, в котором приняли уча-

стие многие ученые Петрограда. Но в этом общественном акте не были представлены коллеги великого ученого по Академии наук, так как чья-то рука задержала извещение, и оно было доставлено адресатам с запозданием.

Как же оценить социально-политические взгляды Е. С. Федорова? Нельзя решить этот вопрос не обратившись в первую очередь к истокам его мировоззрения. Биографические данные показывают, что Д. И. Писарев был первым, кто внес в сознание юноши Федорова «идеи об обязанностях к отечеству, изнывающему в темноте, невежестве и бедности», о необходимости помочь народу, который иначе «будет. . . влачить полунищенское существование и находиться под гнетом одичалой администрации, державшей себя в положении завоевателей» (Шафрановский, 1963, стр. 114).

Революционные демократы, прогрессивные люди русской науки стали в глазах молодого Федорова идеалом служения Родине и народу.

«Для русских образованных людей, — писал Е. С. Федоров в своем первом философском труде «Перфекционизм», — навсегда останутся памятными имена Добролюбова, Белинского, Пирогова, Писарева, Щапова», ибо «эти люди высокого таланта отыскали наиболее назревшие потребности нашего . . . общества» (Федоров, 1906, стр. 49). Под их влиянием и в соответствии с духом 60-х и 70-х годов Федоров решил отдаться науке, которая, по его мнению, является для отечества самым ценным, на что он считал себя способным.

Эти патриотические, народолюбивые идеи привели высокоодаренного юношу в народническое движение, в партию «Земля и Воля». С этим была связана его поездка за границу. В Германии состоялось его знакомство с учеником Маркса Вильгельмом Либкнехтом.

Известное влияние на формирование взглядов Е. С. Федорова оказало знакомство с «Капиталом» и некоторыми другими произведениями К. Маркса. Об этом убедительно свидетельствует статья «Хроника социалистического движения на Западе», опубликованная в газете «Начало», издававшейся в 1878 г. Есть основания предполагать, что Федоровым предпринималась попытка связаться с Марксом и Энгельсом. Известно, что Евграф Степанович был одним из основных участников издания упомянутой газеты. Печаталась она на квартире его близких и под его непосредственным наблюдением. Сам он являлся редактором иностранного отдела. И, конечно, не без его участия, «Начало» было послано Ф. Энгельсу с сопроводительным письмом (Переписка. . ., 1951, стр. 227), в котором Энгельс и Маркс приглашались присылать статьи. Характерно, что связь предлагалось держать через В. Либкнехта, лично знакомого из всех членов редакции только Федорову. Энгельс знал «Начало» и ссылался на него в письмах к друзьям. О типографии «Начала», руководимой Федоровым, с восхищением отзывался в письмах к Марксу член Генерального Совета I Интернационала Герман Лопатин.

Связь с Марксом и Энгельсом оборвалась в связи с прекращением выхода газеты вследствии разногласий редакции с руководством «Земля и Воля», отходом Е. С. Федорова от народничества, а затем и от активной политической деятельности. Федоров целиком отдается науке.

Изменились ли политические взгляды Е. С. Федорова с уходом в науку? В основе своей нет. Он остался верен мировоззрению своих учителей — революционных демократов. Доказательством служит его философское и политическое произведение «Перфекционизм», написанное в 70-х годах, а значительно позднее переработанное и изданное П. Ф. Лесгафтом в 1906 г. Примечательно, что труд этот, одобренный М. Е. Салтыковым-Щедриным, был отвергнут идеологом либерального народничества Н. К. Михайловским.

Во взглядах на природу Е. С. Федоров был и остался материалистом. В подходе к явлениям природы и общественной жизни в произведениях Федорова отчетливо проявляются элементы диалектики. Выступая против спенсерианского принципа равновесия, он писал: «Введение в естественную философию понятия, прочного, устойчивого, как высшей задачи жизни, я считаю глубоко ошибочными. . . Жизнь никогда ничего не достигает окончательно, а вечно стремится достигнуть. Вот истинная философия природы» (Федоров, 1906, стр. 61). С этих же позиций автор «Перфекционизма» подходит и к общественной жизни. Разумеется, как и его учителя, Е. С. Федоров не поднялся до исторического материализма. В ряде случаев он оперирует законами то механики, то биологии, но принцип развития позволяет ему в конечном счете в ряде важных вопросов занять прогрессивную, демократическую позицию.

Во всех своих социологических работах он, например, высоко ценил роль народных движений в истории России, считая, что царизм, подавляющий эти движения, тормозил общественный прогресс. И именно поэтому царскую Россию Федоров считал варварским государством. Еще в 70-х годах прошлого века он осудил правительство США, оружием подавившее первую забастовку железнодорожников. Он показал, что «вырождение законодательной деятельности в продажное политиканство. . . нигде не достигло таких уродливых форм, как именно в Америке» (Федоров, 1906, стр. 56), которая, по его словам, «далеко ушла, а в некоторых отношениях и перегнала Европу по части организованной эксплуатации рабочего народа» (Федоров, 1878).

В революции 1905 г. в России Е. С. Федоров занял резкую антицаристскую позицию, заклеймив расстрел рабочих 9 января как преступление, призвав людей науки возвысить голос протеста. Позднее, с наступлением реакции, революцию он иначе не называл, как просвет между густыми тучами русского социального горизонта, как скоропреходящие блеснувшие солнечные лучи. В то время как либералы всех мастей восхваляли I Государственную думу как начало конституционной эры, Федоров писал: «Обращая взгляд к будущему, можно предусмотреть, что та временная форма строя, которая установится на некоторый промежуток времени, будет весьма неустойчивой», так как она не удовлетворяет «элементы общества, которым принадлежит будущее» (Федоров, 1906, стр. 63).

В 1911 г., когда появились первые признаки революционного подъема, Федоров спешит внести свой вклад в события. Даже в сугубо специальной научной статье он находит место для обличения царизма и эксплуататоров: «Если в обыкновенных общественных делах мы видим борьбу интересов и власти, видим волков и овец, то становится понятным, что, пока волк остается волком, он не хочет уступить покоренному, полагая, что насилием и хищничеством он делает себе приятное. И он будет держаться за это даже тогда, когда начнет смутно понимать, что этим. . . вредит не только другим, но и себе» (Федоров, 1911, стр. 15). Можно себе представить, какое действие производили эти слова любимого профессора на студенчество. Тем более, что ленский расстрел 1912 г. целиком подтвердил их правильность на практике. Нет надобности доказывать, что такая политическая позиция ничего общего с буржуазным либерализмом не имеет.

Взглядам соответствовала и линия поведения Е. С. Федорова на посту первого выборного директора Горного института. С его ведома Институт превратился в трибуну народных собраний и в мастерские оружия для революционеров. Его политический облик дорисовывается намерением выступить обвинителем на процессе студенчества Горного института против Пуришкевича. Напрасно некоторые современники пытались развенчать Федорова-директора, называя его бездарным администратором, чуть ли

не развалившим институт. Пятилетие федоровского руководства — это одна из самых выдающихся страниц в истории Горного института, в его научной и общественной жизни. Не случайно совет профессоров избрал Евграфа Степановича на второй срок на пост директора. Не случайно и царское правительство отказалось утвердить его в этой должности. Не побежденным, а победителем-борцом ушел с своего высокого поста великий ученый, сопутствуемый благодарностью коллег и студенчества. Оставаясь профессором, возглавляющим кафедру кристаллографии, он продолжал благородную деятельность, был чутким наставником юношества.

В весеннюю сессию 1912 г. профессор Федоров перенес свои экзамены, чтобы не подвести под удар студентов, забастовавших в знак протеста против Ленского расстрела.

Весьма примечательны выводы, которые Е. С. Федоров делает из первой мировой войны. Выступив за две недели до Февральской революции со статьей «Природа и человек», ученый по-своему пытается осмыслить обстановку, раскрыть противоречия между Англией и Германией, обусловившие, по его мнению, первую мировую войну с ее зверством и жестокостями. Разоблачив агрессивность германского империализма, он предсказывает его неизбежный крах. Самое же главное в этой статье — прогноз большого исторического плана.

«Как жизнь отдельного человека, — пишет Е. С. Федоров, — слагается из нескольких ярко отличаемых периодов, отделяемых один от другого сравнительно краткосрочными переменами, неизменно сопровождаемыми болезненными явлениями, так, видимо, идет и жизнь всего человечества, рассматриваемого как одно целое. И сейчас мы переживаем один из промежуточных переломов этой жизни, неизмеримо более сложной, чем жизнь отдельного человека» (Федоров, 1917, стр. 423). Автор, выступающий в естественно-научном журнале («Природа»), не мог более ясно сказать, что под переломом он подразумевает не только империалистическую войну, но и революцию. Это подтверждает постскриптум, написанный после свержения самодержавия, в котором Федоров разъясняет, что он говорил о русской революции, «столь непосредственно связанной с тем переломом, о котором речь ведется в статье» (Федоров, 1917, стр. 432). Поскольку в статье перелом относится к человечеству как целому, надо полагать, что под ним подразумевалась не только русская революция, но и мировой революционный процесс, начатый через 8 месяцев Великой Октябрьской социалистической революцией. Автор сожалеет, что цензурные условия царской России «не позволили ему высказаться полнее» (Федоров, 1917, стр. 432). К сожалению, мысль о мировом переломе так и осталась не развитой. Одно несомненно, что Е. С. Федоров, горячо приветствовавший падение царизма, с неменьшим энтузиазмом встретил весть о германской революции и разгроме немецкой милитаристской машины.

Как же Е. С. Федоров отнесся к Великой Октябрьской социалистической революции? На вопрос этот нельзя ответить однозначно. Федоров ведь не пролетарский революционер, не марксист, а демократ-народолюбец. Его мечта — благо народа, мир без угнетения и, добавим, нечто от Толстого, без насилия. Революция же предстала в обнаженных и самых острых формах классовой борьбы (восстаний, гражданской войны), навязанных врагами молодой Советской республики. Как известно, многие лучшие, наиболее прогрессивные деятели науки не сразу и полностью поняли и приняли Октябрьскую революцию. Но это не значит, что революция разочаровала великого ученого в былых идеалах. Он действительно ужаснулся перед испытаниями гражданской войны, о чем говорит его последнее письмо в Академию наук, в котором он мечтает о том вре-

мени, когда «наше отечество излечится от способа решать социальные вопросы. . . насилием» (Федоров, 1919, стр. 531—532). Но существовал и другой канал восприятия революции учеными — творчество, созидание нового, о котором говорил В. И. Ленин, собираясь привлечь наших российских Архимедов на сторону Советской власти. С этой точки зрения и надо оценивать восприятие Федоровым Октябрьской революции. О подлинном, а не преходящем отношении к ней позволяют судить мысли и дела Е. С. Федорова в последние годы его жизни. Если резюмировать все, что в это время сказано великим ученым по вопросам общественного развития, то выкристаллизуется несколько положений, принципов, которыми он руководствовался в оценке событий и своих действиях.

1. Человечество движется вперед, переходя от ступени к ступени. «Самый последний современный человек не пожелал бы вернуться в древность» (Федоров, 1917—1918, стр. 41—42). Идеал общества не в прошлом, а в будущем. Это будущее должно строиться на достижениях Науки — основы прогресса и труда человека, умении «прикладывать руки к дарам самой природы» (Федоров, 1919, стр. 531—532).

2. Нельзя делить общество на людей белой и черной кости. Все должны трудиться по способности. Общество должно развивать силы и способности человека, сделать его творцом.

3. На помощь человеку должно быть поставлено просвещение, познание окружающего мира. Наука ведет к подъему уровня жизни, «к уничтожению старых предрассудков, к разоблачению людей, устраивающих из этих предрассудков свое благополучие» (Федоров, 1917—1918, стр. 40—42). Поэтому необходимо поднять значение науки в народе. Помочь народу овладеть знаниями, подняться на высший уровень — задача, долг и назначение интеллигенции.

4. Любовь к родине, готовность идти на жертвы ради ее прогресса — руководящий принцип деятельности людей науки и интеллигенции. Развитие науки не может не отразиться на уровне самой жизни, ее уровень и ценность будут повышаться. «В труде все ярче. . . будет выступать его благостность и отходит на второй план его тягота, которую одну видит сейчас. . . рабочий человек» (Федоров, 1919, стр. 539). Движимый чувством патриотизма, Е. С. Федоров с полным одобрением отнесся к освоению недр, а также водных ресурсов Волхова, думая о том, как «обогатится матушка Россия» (Федоров, 1917—1918).

Не только принципы, изложенные в последних трудах — завещании Федорова, свидетельствуют о принятии им творческого духа Великого Октября. Об этом свидетельствуют и его дела. Он был в числе тех ученых, которые с первых дней революции остались с народом, жили интересами родины, в строю с такими людьми науки, как К. А. Тимирязев, И. П. Павлов, А. П. Карпинский и др.

Е. С. Федоров вошел в состав обновленной Российской Академии наук и отдал ей все свои силы. Движимый стремлением возвеличить нашу науку, по поручению Академии он подключается к разработке планов дальних экспедиций (Латинская Америка), становится душой дела. Уже неизлечимо больной, он представляет обстоятельную записку по этому вопросу. В ней Федоров отстаивает идею планирования научных экспедиций, поддержки их Советским государством в интересах повышения хозяйственного уровня жизни. Он мечтает о судах и целых флотилиях Академии наук, о специальном журнале, о привлечении молодых ученых сил к самостоятельной деятельности, об организации музеев-выставок, которые бы знакомили народ с результатами научных исследований. Советский период был одним из наиболее интенсивных периодов научного творчества Е. С. Федорова. Одна за другой появляются его

статьи в «Известиях Российской Академии наук». Только в одном номере от 15 IV 1918 г. их опубликовано четыре.

Одновременно Федоров — главный петрограф Геологического комитета, приступившего к выполнению ленинского плана научно-технических работ. Получив широкие возможности для пропаганды любимой науки — кристаллографии, — он преподает в трех институтах Петрограда.

Евграфа Степановича заботит и будущее науки — ее молодые кадры. Буквально за неделю до своей кончины он дает путевку в академическое издательство статье в то время начинающего ученого, а ныне академика А. В. Шубникова.

Как все это далеко от разочарования в былых идеалах. Е. С. Федоров был и остался демократом в самом лучшем и благородном смысле. В нем гармонически сочетались лучшие черты гения науки, великого гражданина и патриота нашей страны.

Литература

Переписка Маркса и Энгельса с русскими политическими деятелями. Представитель редакции газеты «Начало» — Энгельсу. Изд. 2-е. Госполитиздат, 1951, стр. 272.

Федоров Е. С. (1878). Хроника социалистического движения Запада. «Начало», № 1.

Федоров Е. С. (1906). Перфекционизм. Изв. С.-Петерб. биологич. лаборатории, т. VIII, вып. 2, стр. 49, 56, 61.

Федоров Е. С. (1911). Упрощенные приемы при решении задач кристаллографии. Зап. Горн. инст., т. III, вып. 2, стр. 15.

Федоров Е. С. (1917). Природа и человек. «Природа», № 4, 1917, стр. 423, 432.

Федоров Е. С. (После 1917 г.). Единство человечества и единство науки. Арх. АН СССР, ф. 2, ОК 9, № 13, лл. 40—42.

Федоров Е. С. (1919). Записка физико-математическому отделению Российской Академии наук. Изв. Рос. АН, сер. VI, т. XIII, ч. 2, стр. 531—532.

Федоров Е. С. (1955). Письма Е. С. Федорова к И. В. Мушкетову. Письмо 3. В сб.: Кристаллография, вып. 3, изд. ЛГУ, стр. 177.

Шафрановский И. И. (1963). Евграф Степанович Федоров. Изд. АН СССР, стр. 14

С. П. Соловьев

ТРУДЫ Е. С. ФЕДОРОВА В ОБЛАСТИ ПЕТРОЛОГИИ В СВЕТЕ НОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Творческое наследие Е. С. Федорова весьма многообразно. Его интересовали различные научные проблемы, касающиеся не только кристаллографии и минералогии, но и петрографии (петрологии). Около 60 опубликованных работ Е. С. Федорова относится в той или иной мере к петрографии (и геологии). Если к этому еще добавить его труды (около 35) по универсальному методу, который играет большую роль в исследовании горных пород и породообразующих минералов, то станет ясным, какое большое внимание уделял Е. С. изучению петрографических объектов. Надо также иметь в виду, что Е. С. является автором полного курса петрографии и читал его в Петербургском Горном институте до последних дней своей жизни.

В этой статье рассматриваются в свете некоторых новых исследований лишь те работы Е. С., в которых разбираются вопросы происхождения магматических горных пород (особенно роль дифференциации в их генезисе) и петрохимии.

При исследовании берегов Белого моря Е. С. Федоров собрал большой каменный материал, который послужил основанием для выделения особой группы магматических горных пород, названной им в 1896 г. друзитами.[1] Для этих пород характерно наличие каемок обрастания из минералов более позднего выделения на минералах, ранее выделившихся, вследствие чего зерна горной породы приобретают концентрическое строение. Названная группа пород, по мнению Е. С. Федорова, представляет интерес во многих отношениях и дает возможность легче «. . .понимать связь наблюдаемых особенностей пород с условиями их образования». В работе «О новой группе изверженных пород» Е. С. Федоров (1896 г.) отмечает, что «при кристаллизации этих пород замечается последовательное выделение отдельных минералов, как поколений, и притом выделение одного минерала от выделения другого было отделено некоторым промежутком времени». И далее, «каждый новый минерал не расползался в магме беспорядочно и как попало, но, напротив того, в виде слоев отлагался на минерале предшествовавшего поколения».

Эта работа примечательна тем, что в ней Е. С. намечает последовательное выделение минеральных составных частей магматических горных пород; в частности, для «настоящих друзитов» он указывает ход выделения минералов: 1) оливин, 2) энстатит, 3) гиперстен, 4) авгит, 5) гранат (или ро-

[1] Е. С. Федоров причислял друзиты к изверженным горным породам, некоторые из последующих исследователей побережья Белого моря оспаривают их магматическое происхождение.

говая обманка),[2] 6) биотит, 7) плагиоклаз. «Если бы мы приняли эту последовательность за общий закон для этих пород, — пишет в той же работе Е. С. Федоров, — то пришлось бы сказать, что в отдельных породах некоторые составные части не появляются или же происходит смешение минералов разных поколений — последнее особенно по отношению к энстатиту, гиперстену и авгиту.

Если отвлечься от этих частностей, то мы действительно приходим к одному общему закону последовательности выделения минеральных составных частей» (разрядка моя, — *С. С.*).

Идею последовательного выделения минералов из магмы и отсортировку их по удельному весу Е. С. Федоров развивал и в других работах. В частности, в статье «О петрографической номенклатуре» (1899 г.) он писал: «Если минералы первого выделения резко отличаются по удельному весу от остальной магмы, то они отсортировываются по этому свойству и образуют местные, более или менее густые скопления и даже сплошные толщи».

Значительно позже, в статье «Важный шаг научной петрографии» (1916—1917 гг.), Е. С. Федоров писал по поводу новых данных, опубликованных в работе Н. Боуэна «Последние стадии эволюции изверженных пород» (в ней на основании лабораторного изучения процессов кристаллизации и плавления силикатных смесей излагается значение фракционной дифференциации для объяснения процессов образования магматических пород), что они делают «понятной ту схему, по которой расщепляется большинство магм, если только раньше образующиеся кристаллы осаждаются по удельному весу и уносятся в другие районы общей магмы, а в этом, по автору, так же, как и составителю этой заметки (Е. С. Федоровым; разрядка моя, — *С. С.*), проявляется в наибольшей степени дифференциация магмы».

Вышеизложенное свидетельствует, что Е. С. Федоров был одним из первых исследователей, разрабатывающих теорию дифференциации, которую в настоящее время принято называть гравитационно-кристаллизационной дифференциацией.[3] В последние десятилетия при рассмотрении петрогенетических вопросов, особенно касающихся основных и ультраосновных горных пород, придается большое значение тем или иным процессам дифференциации. Что же касается масштаба этих явлений, то здесь, в зависимости от конкретной обстановки, вопрос решается по-разному.

Вопросу последовательности выделения минералов из магматических расплавов уделяли и уделяют внимание многие ученые. Так, А. Н. Заварицкий (1955) и др. указывают, что в случае кристаллизации с образованием эвтектики наблюдается и другой тип взаимных отношений минералов. «В этом случае первым выделяется то один, то другой минерал, в зависимости от состава расплава, и нет постоянной определенной последовательности в их образовании».

В. С. Соболев (1936), длительное время изучавший сибирские траппы, приходит к выводу, что сам процесс кристаллизации траппов Сибирской платформы обладает рядом своеобразных черт; в частности, для них

---

[2] Здесь приводится несколько более поздний вариант, а именно тот, который дан в курсе Е. С. Федорова «Основания петрографии» (1897, стр. 165). Этот вариант отличается от более раннего (1896) тем, что биотит здесь поставлен уже на шестое место, тогда как прежде он стоял на четвертом. Роговая обманка приведена только в первом варианте.

[3] Некоторые геологи считают, что эта теория целиком заимствована у зарубежных ученых. Приведенные данные отчетливо указывают на ошибочность таких взглядов.

характерен порядок кристаллизации моноклинного и ромбического пироксенов, обратный принятому в обычных схемах (реакционных рядах).

А. А. Полканов (1953 г.), рассматривая вопрос о кристаллизационной дифференциации, отмечает, что, по его мнению, гравитационное фракционирование приводит в основном к образованию анизотропного асимметричного строения массива и слоистых текстур, причем асимметрия строения массива и серии слоев выражается в том, что внизу располагаются тяжелые минералы и породы ранней кристаллизации, а вверху легкие минералы и породы поздней кристаллизации. Кроме того, А. А. Полканов в своей работе останавливается на возможности гравитационно-кинетической дифференциации, при которой гравитационное фракционирование происходит во время сравнительно длительного течения магмы-расплава, о чем свидетельствуют явления линейности в массивах. Указывается также на значение экспериментов Коутса и др.

Сравнительно недавно (1963 г.) Н. В. Белов, разбирая вопрос о порядке выделения породообразующих минералов из магматического расплава в свете кристаллохимии, особо подчеркнул значение температур плавления ведущих соединений. Исходя из того что наиболее высокими температурами плавления обладает периклаз — MgO, а именно 2800° С (поскольку FeO часто изоморфно замещает MgO, то это ведет к снижению температуры), а также CaO (2580°), он предполагает, что они будут первовыделениями в остывающей магме. По его мнению, кристаллизуются эти выделения независимо друг от друга из-за большой разницы в размерах элементарных единиц-ячеек. Весьма скоро, однако, в начавшуюся кристаллизацию вмешиваются (по закону действующих масс) более обильно представленные в магматическом расплаве компоненты, в первую очередь Al_2O_3 (температура плавления корунда 2015°) и SiO_2 (температура плавления 1470°).

Несколько слов о федоровском методе. Созданный Е. С. Федоровым универсальный метод оптического исследования минералов, и в первую очередь породообразующих, решительно изменил методы изучения составных частей земной коры.

В 1891 г. Е. С. Федоров заявил об изобретении им универсального столика для микроскопа. В конце этого же года универсальный столик, или, как его теперь часто именуют, федоровский столик, был готов. В этом же году в статье, излагающей сущность нового метода оптического исследования кристаллических пластинок, Е. С. Федоров пишет: «Я сконструировал новое приспособление к микроскопу, для которого мне, кажется, наиболее подходящее название „универсальный столик“. Он устроен по образцу теодолита и укрепляется на обычном столике микроскопа. Это приспособление дает нам в руки средство подвергать находящуюся под микроскопом кристаллическую пластинку двум новым движениям, именно — вращениям около двух осей, из которых одна горизонтальная и неподвижная, а вторая сама вращается вокруг первой, находясь в перпендикулярной к ней плоскости». В 1892 г. Федоров демонстрировал модель универсального столика, предназначенного для оптических исследований кристаллических веществ под микроскопом, перед членами Минералогического общества П. В. Еремеевым, А. П. Карпинским, И. В. Мушкетовым, Ф. Н. Чернышевым и др. За труд «Теодолитный метод в минералогии и петрографии» Е. С. Федорову 7 декабря 1893 г. была присуждена премия Минералогического общества.

За прошедшее полстолетие федоровский столик во многих своих частях усовершенствован, и круг работ, которые на нем можно производить, значительно расширен. В общем он претерпел значительную эволюцию (до пятиосной и других моделей) и далек от своего первоначального вида. Совершенно ясно, что универсальный, или федоровский, метод

исследования оптических свойств минералов, особенно полевых шпатов, резко повысил точность изучения составных частей земной коры и получил признание не только в СССР, но и во всем мире.

Ряд статей Е. С. Федорова (1899, 1900, 1907 гг. и др.) посвящен химизму горных пород, в частности графическому изображению химических составов магматических пород, чтобы можно было «графическим же путем решать численные вопросы, относящиеся к химическому составу».

Впоследствии А. Н. Заварицкий развил геометрический способ представления (в виде векторов) химических составов горных пород, используя прямоугольный тетраэдр. В настоящее время этот метод А. Н. Заварицкого широко применяется в работах советских петрологов и геологов. Что касается других методов пересчета химических составов горных пород, предложенных за последние десятилетия, то мы не имеем возможности на них останавливаться, тем более что они освещены в труде А. Н. Заварицкого «Введение в петрохимию» (1950 г.).

Е. С. Федоров был одним из первых, кто предвидел и оценил значение так называемых элементов-примесей (микроэлементов) в горных породах. В 1899 г. он в своей работе, касающейся изучения химизма минералов и горных пород, уже указывал, что «имеют значение не только химические составные части, которые входят в значительном процентном отношении и притом с довольно постоянным содержанием, но и те, которые иногда составляют весьма незначительную часть одного процента и могут быть выражены словом „следы“» (разрядка моя, — *С. С.*). В настоящее время изучению элементов-примесей [4] в горных породах уделяется значительное внимание, поэтому считаем целесообразным остановиться на освещении этого вопроса.

Обобщение накопленных многочисленных материалов (по крайней мере значительной части их), особенно за послевоенный период, об исследовании элементов-примесей в продуктах магматической деятельности позволяет наметить (с большей или меньшей долей вероятности) некоторые особенности их распространенности в различных группах магматических горных пород. Прежде всего отметим те элементы-примеси, которые находятся в относительно повышенном количестве в четырех группах горных пород: кислых, основных, ультраосновных и щелочных.

1) В гранитоидах часто отмечается относительное накопление (в скобках указан атомный номер элемента-примеси) лития (3), бериллия (4), бора (5), фтора (9), серы (16), хлора (17), рубидия (37), иттрия (39), циркония (40), олова (50), цезия (55), бария (56), лантана и лантаноидов (57—71), тантала (73), таллия (81), свинца (82), тория (90), урана (92) и некоторых других.

Из приведенных данных видно, что кислые магматические горные породы в общем сравнительно богаты элементами магматических эманаций, т. е. так называемыми минерализаторами (бором, фтором, серой, хлором и др.), что имеет существенное петрологическое значение, в частности для понимания довольно интенсивных метасоматических преобразований, наблюдающихся во многих местах в экзоконтактовых зонах (чаще близ кислых интрузий гипабиссального характера).

Характерно также наличие относительно повышенных количеств рубидия. Что касается редких земель (лантаноидов), то материалы о них пока еще скудны, но все же исследования, особенно последнего десяти-

[4] Различными исследователями эти элементы именуются по-разному: малые элементы, элементы-следы, микроэлементы, рассеянные элементы и т. п.

летия, указывают в общем на сравнительно значительную концентрацию их в пегматитах и гранитоидах.

2) В основных магматических горных породах концентрируются в относительно больших количествах сера (16), скандий (21), титан (22), ванадий (23), хром (24), кобальт (27), никель (28), медь (29), цинк (30) и некоторые другие. Характерно, что все вышеуказанные элементы-примеси (за исключением серы) находятся в четвертом периоде периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

3) Для магматических образований ультраосновного состава (гипербазитов) характерны хром (24), кобальт (27), никель (28), палладий (46), платина (78) и некоторые другие.

4) В щелочных магматических горных породах, и прежде всего из группы нефелинового сиенита-фонолита, происходит накопление в относительно повышенных количествах бериллия (4), фтора (9), фосфора (15), хлора (17), титана (22), галлия (31), стронция (36), иттрия (39), циркония (40), ниобия (41), бария (56), лантана и лантаноидов (57—71), гафния (72), тантала (73), таллия (81), тория (90), урана (92) и некоторых других. Отметим сравнительное богатство щелочных магматических горных пород летучими, в первую очередь фтором, который установлен в части породообразующих минералов (щелочном амфиболе, сфене, эвдиалите и др.). Напомним, что апатит нефелиновых сиенитов и других фельдшпатидсодержащих пород во многих случаях, например, на Кольском полуострове, представлен фтор-апатитом, содержащим местами до 3% фтора. Представляет интерес распределение фтора по вертикали в магматических телах, например в луявритах Ловозерского массива (Кольский р-н), где установлено более повышенное содержание фтора в верхних частях по сравнению с нижними.

К характерным компонентам можно отнести ряд других элементов-примесей, в том числе стронций, цирконий, ниобий, тантал. В отношении редких земель (лантаноидов) отметим, что во многих случаях цериевая группа (редкоземельные элементы от лантана до европия включительно, т. е. от 57-го по 63-й атомный номер) в среднем преобладает над элементами иттриевой группы (элементы от гадолиния до лютеция включительно, т. е. от 64-го по 71-й атомный номер, +иттрий).

5) Преобладающая часть элементов-примесей концентрируется в определенных породообразующих минералах; например, главная масса рубидия сосредоточивается в существенно калиевых полевых шпатах и лишь меньшая его часть — в других минералах. Другие элементы-примеси не обнаруживают такого поведения, по крайней мере пока для них не выявлено четкой наклонности концентрироваться всегда в одних и тех же минеральных компонентах. Сказанное относится в основном к полнокристаллическим горным породам; что касается вулканических продуктов, то распределение элементов-примесей в фенокристаллах и более или менее стекловатой основной массе пока еще недостаточно изучено.

Следует иметь в виду, что среди составных частей горных пород различают минералы-носители и минералы-концентраторы. Под минералом-носителем понимается такой минерал, к которому приурочена главная масса элемента-примеси, находящегося в горной породе. Содержание этого элемента-примеси в данном минерале может в ряде случаев быть сравнительно небольшим и мало отличаться от общего содержания его в горной породе.

Под минералом-концентратором подразумевается такой минерал, в котором элемент-примесь накапливается в относительно значительном количестве, хотя главная масса его приурочена к другому минералу (минералу-носителю). Концентрация элемента-примеси в минерале-концентраторе существенно выше, чем в минерале-носителе.

6) Данные, полученные при исследовании глубинных и эффузивных горных пород, в ряде случаев свидетельствуют о неодинаковом количественном содержании элементов-примесей. Например, фтор, который в кислых интрузивных породах обычно содержится в большем количестве, чем в основных глубинных, в вулканических породах ведет себя (по крайней мере в некоторых районах) иначе. Так, в ряде базальтов он установлен в не меньших, а местами и в больших количествах, чем в кислых эффузивах. Некоторые элементы нередко сосредоточиваются (и местами в существенных количествах) в тех частях вулканических пород, которые подверглись воздействию эндогенных газовых струй (фумарол), приносящих с собой больший или меньший набор химических элементов. Такими местами могли быть, в частности, побочные кратеры, зоны дробления, трещиноватости и др.

7) Во многих случаях установлена связь между некоторыми элементами-примесями и ведущими химическими элементами магматических горных пород. Об этом свидетельствует ряд фактов, в частности прямая зависимость содержания никеля от количества магнезии в магматических породах: чем больше MgO в породе, тем больше никеля. Следует иметь в виду, что некоторые черты указанных элементов, в частности ионные радиусы магния и никеля, очень близки. Отсюда понятна приуроченность никеля к богатым магнезией оливинам и ромбическим пироксенам.

К сказанному добавим, что ряд материалов, например данные, полученные при экспериментах по избирательному выщелачиванию некоторых элементов-примесей, указывают на вероятность нахождения их не только в виде изоморфных примесей в породообразующих минералах, но, возможно, и в иных формах (субмикроскопических выделений и др.).

8) В настоящее время важно познать не просто химизм того или иного участка земной коры, а развитие его в историческом плане, т. е. динамику химизма.

Значительный интерес представляют данные о химических особенностях разновозрастных магматических пород как в широком (возникших в различные геологические периоды или даже эры), так и в узком смысле (образовавшихся в пределах относительно небольшого участка в течение сравнительно незначительного отрезка времени и представляющих комагматические образования). Часть элементов-примесей обнаруживает местами так называемое сквозное (проходящее) поведение, т. е. устанавливается как в магматических телах, так и в жильных породах и постмагматических образованиях (генетически или парагенетически связанных с главными — материнскими — массивами).

При химическом исследовании магматических горных пород необходимо учитывать петрологические факторы (роль дифференциации, ассимиляции и др.), влияющие на распределение химических элементов в магматических телах.

9) Особенности поведения некоторых элементов-примесей (и их некоторых соотношений) местами установлены как в отдельных массивах, так и в региональном масштабе. Все это находит отражение в результатах исследования,[5] указывающих на относительно повышенное (или пониженное) накопление их в массивах и соответствующих породообразующих минералах того или иного участка или довольно большого района. Образно выражаясь, природа поставила своеобразную печать на продукты магматической деятельности участка или даже более или менее значительной области. Распознать эту природную печать не везде так просто.

---

[5] Здесь мы не ставим перед собой цели освещения всех этих исследований.

Нередко исследователь сталкивается с противоречивыми данными. Причину такого положения пока не всегда удается установить с должным обоснованием. Вообще же в этом направлении предстоит еще выполнить большую исследовательскую работу по выявлению местных особенностей поведения тех или иных элементов-примесей.

Богатое научное наследство (часть которого кратко была рассмотрена в данной статье) великого ученого Е. С. Федорова весьма содействовало более глубокому познанию горных пород, разработке эффективных методов их исследования и оказало важное влияние на развитие петрологической мысли.

Г. Н. Кованько

Е. С. ФЕДОРОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В 1969 г. отмечались две даты — столетие открытия периодического закона и пятидесятилетие со дня смерти Е. С. Федорова. Между этими датами есть связь. Е. С. Федоров был одним из ученых, который горячо откликнулся на сделанное Д. И. Менделеевым открытие и одним из первых дал не только его оценку, но и свое творческое толкование. Мы имеем в виду наиболее раннюю работу великого кристаллографа «Попытка подвести атомные веса под один закон» (Федоров, 1955). В этой работе молодой Федоров дал новое толкование периодическому закону и предвосхитил ряд идей современной физики. Но мало кому известно, в том числе и некоторым видным специалистам и историкам науки, что еще в 1874—1879 гг. Евграф Степанович Федоров, в то время еще студент, выступил с гипотезой, очень близкой к современным представлениям о периодической системе химических элементов и строении атомов.

В 1915 г., через тридцать с лишним лет, Федоров вспоминал: «В этот период (1874—1879 гг., — *Г. К.*) меня особенно интересовала физика и прежде всего учение об электричестве. Мною была составлена довольно большая рукопись по теории электричества, которую я, однако, не считал возможным представить к опубликованию, пока не удалось бы решительными опытами сделать очевидной правильность составленной теории. Но судьба мне решительно не благоприятствовала; не представлялось случая воспользоваться оборудованием физического института, и мало-помалу физика мной забывалась. И только в начале нового, текущего столетия, ознакомившись с новейшими учениями физики, я увидел, что составленная мною за четверть столетия теория есть в сущности теория электронов» (Федоров, 1915).

Рукопись Е. С. Федорова по теории электричества, по-видимому, не сохранилась. Во всяком случае, разыскать ее не удалось. К сожалению, и вторая работа Федорова «Попытка подвести атомные веса под один закон», анализу которой посвящается настоящая статья, прошла в свое время незамеченной и вскоре была забыта. О содержании работы от имени Федорова 5 марта 1881 г. было сделано сообщение Н. Н. Любавиным[1] на заседании отделения химии Русского физико-химического общества под председательством А. М. Бутлерова. Но идеи, которые выдвинул Федоров, настолько опережали воззрения XIX столетия, что легко могли показаться фантазией и увлечением молодого ума, а сами

[1] Николай Николаевич Любавин (1845—1918) — русский химик, профессор, автор капитального труда «Техническая химия». В молодости принимал участие в революционном движении, был членом I Интернационала, перевел первую главу «Капитала» К. Маркса и «Манифест коммунистической партии».

математические вычисления — искусственными построениями. Так или иначе, но ни Бутлеров, ни Менделеев не дали оценки необычным для науки того времени выводам. Сообщение прошло без обсуждения, и сам Федоров к этим идеям больше не возвращался. Рукопись же «Попытка подвести атомные веса под один закон» пролежала в архиве более 70 лет, и только в 1955 г. ее опубликовали проф. С. А. Щукарев и научный сотрудник Р. Б. Добротин. В своей статье Щукарев и Добротин (1955) дали оценку идеям Федорова с точки зрения современной науки, но в их статье не получили отражения некоторые принципиальные вопросы, например попытка Федорова дать схему строения атома как системы, состоящей из взаимосвязанных элементарных частиц, сравнение атома с планетарной системой, введение в науку понятий объема атома и атомного радиуса, объяснение химической валентности как проявления свойств элементарных частиц атома и др. Проф. С. А. Щукарев в своем более раннем выступлении на Федоровской сессии в 1953 г., посвященной столетию со дня рождения Федорова, справедливо отмечал, что в работе Федорова «есть некоторые моменты, которые, будучи восприняты с точки зрения современной химии и физики, являются не только предсказаниями более поздних открытий, но, может быть, содержат в себе некоторые мысли, которые представляют интерес даже для будущего». Мы придерживаемся того же мнения.

Истинные логические принципы в науке всегда основывались и основываются на прогрессивных философских идеях. Особенно большую роль приобретают логические обоснования новых воззрений в переломные периоды развития науки. Середина и в особенности конец XIX в. ознаменовались такими открытиями, которые заметно поколебали представления об атоме как неделимой и неизменной частице. Еще задолго до появления и накопления экспериментального материала многие русские ученые (М. Г. Павлов в 1819 г., Д. И. Менделеев, Б. Н. Чичерин, Е. С. Федоров, А. Н. Морозов в 80—90-е годы) высказывали мысль, что атом имеет сложное строение и что он представляет собой систему, которая в известной мере напоминает планетную систему. Федоров в развитии такого взгляда пошел значительно дальше других ученых. Свои концепции он стремился обосновать математически.

Федоров был строгим и последовательным материалистом. Он разделял взгляды русских ученых-демократов и был хорошо знаком с идеями Маркса и Энгельса. В своей философской работе «Перфекционизм» он высказывает мысли о природе, очень близкие тем, которые высказывал Энгельс в «Анти-Дюринге» и «Диалектике природы». Федоров рассматривал явления природы в их взаимной связи, в чередовании скачков и постепенности, в борьбе противоположных тенденций, которую он рассматривал как источник развития. В полемике с Н. Е. Михайловским он опирался, по собственному признанию, на Чернышевского и Энгельса (Федоров, 1895). Е. С. Федоров был знаком со статьями Энгельса, которые составили его книгу «Анти-Дюринг», и открыто признавал диалектический материализм. Все происходящее в природе Е. С. Федоров рассматривал как функцию внутреннего строения и формы движения материи. Он считал, что атомы состоят из элементарных частиц, которые он называл «тельцами». Он стремился доказать, что свойства любого элемента зависят от структуры атома и от расположения и характера движения составляющих его частиц.

Для экспериментального изучения структуры атомов XIX век еще не успел созреть. Рентгеновские лучи и радиоактивность были открыты лишь на пороге XX столетия — первые в 1895 г., а второе явление — в 1896 г. Тем удивительнее, как с помощью сравнительно несложных геометрических построений Федоров сумел предугадать основные части

строения атомов и на основании этих представлений по-новому оценить периодический закон Менделеева.

Попытки классифицировать элементы делались и до Менделеева, но в них было много произвольного, и они не могли отразить связь между качественными характеристиками элементов и количественными значениями их массы. Все они, писал Федоров, «померкли перед грандиозной попыткой Менделеева, увенчавшейся блистательным успехом и покрывшей славой его имя» (Федоров, 1955).

Д. И. Менделеев в отличие от своих предшественников показал истинную связь между всеми химическими элементами и подтвердил тем самым диалектико-материалистическое положение об отсутствии абсолютных разграничительных линий в природе. И на это указывал Федоров, хорошо понимая значение таких связей. «Нельзя, — писал он, — представить себе единства химии без того, чтобы была вполне выяснена связь между элементами« (Федоров, 1955, стр. 85).

Открытие периодического закона всколыхнуло мир, но отношение к нему было противоречивым. В нем отразилась борьба материализма и идеализма, диалектического и метафизического методов познания. На пути признания закона встретилось немало затруднений, которые нужно было преодолеть, — атомные веса многих элементов были определены неверно, некоторые элементы пришлось поместить в периодической системе, нарушая основной принцип размещения, в порядке возрастания атомных весов, например Te и J, многие клетки пустовали (в то время было известно лишь 63 элемента), не были известны инертные газы, не было определено место редкоземельных элементов. Противники Менделеева использовали эти трудности для опровержения периодического закона.

В. Оствальд считал главным недостатком периодической системы наличие в ней скачков, т. е. перерыв постепенности. Он утверждал, что «дело идет, собственно говоря, не об определенном, точно выраженном законе, а скорее о приблизительном правиле» (Оствальд, 1908, стр. 44). Л. Мейер подходил к периодическому закону с позиций механицизма. Качественные изменения он сводил к количественным, а периодическую систему рассматривал лишь как известное подспорье для группировки элементов при чтении курса химии. Он писал в журнале «Либиховские анналы»: «Было бы поспешно изменять до ныне принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта». Для Мейера периодическая система была лишь «непрочным пунктом». Находились и другие ученые, которые также не понимали сущности аргументации Менделеева. Уже в наше время проф. Я. И. Михайленко писал: «Основное положение Менделеева, что место элемента в системе определяется его атомным весом, неверно» (Михайленко, 1935, стр. 136). Это было непонимание того, какова связь между массой и качественными свойствами атомов, строением их и проявлением химических свойств.

По-иному смотрел на периодический закон Е. С. Федоров. Он рассматривал закон Менделеева как объективно существующий закон природы, который является основой материалистического взгляда на вещество и его эволюцию. «Понять элементы — значит понять всю химию» (Федоров, 1955, стр. 85), — писал он.

Периодический закон был величайшим обобщением знаний о химических элементах, накопившихся в науке. Однако Менделеев неоднократно указывал, что для познания сущности закона потребуются новые исследования. «Периодический закон, — писал он, — рисуется ныне в виде новой, отчасти только раскрытой тайны природы». Периодическая система — лишь отчасти раскрытая тайна природы! Менделеев сознавал, что формулировка периодического закона, как он ее дал, носила характер установления факта, но не объяснения его с точки зрения строения

атома и что такое объяснение рано или поздно придет в науку. Федоров сделал такую попытку с помощью математического анализа. Он писал: «Теперь, когда понятие атомного веса перестало быть произвольным, когда мы уже убеждены в верности определения громадного большинства этих весов, когда правильность этого определения подтвердилась и законом периодичности, будет, кажется уместным снова попытаться найти правильность в констатированных числах» (Федоров, 1955, стр. 88) (разрядка моя, — *Г. К.*).

И в то время, когда противники Менделеева использовали противоречия в периодической системе для того, чтобы опровергнуть закон, Федоров, наоборот, стремился понять причины противоречий, чтобы глубже заглянуть в самую суть закона. Материализм Федорова и присущий ему диалектический подход к делу ярко выразились в его понимании значения открытия Менделеева. Он понимал, что новый взгляд на химические элементы показал их взаимную связь, переход количественных изменений в качественные, показал поступательное развитие менее сложных частиц материи в более сложные. Законы верны в определенных пределах. И если условия их проявления меняются, то вместе с ними изменяется и характер их проявления. Вот в этом смысле следует понимать замечание Федорова, что «для каждого элемента все-таки опыт должен дать и особый закон» (Федоров, 1955, стр. 85).

С конца XIX и вплоть до второй четверти XX столетия существовали две резко противоположные трактовки элемента — химико-механическая и химико-электрическая. Первая признавала лишь значение массы и отрицала роль электрических свойств атомов, вторая, наоборот, игнорировала значение массы и утверждала, что химические свойства определяются электрическими зарядами.

Только во второй четверти XX в. стал раскрываться диалектический характер связи между массой и энергией. И тем большей заслугой мы должны считать стремление Федорова рассматривать каждый элемент в развитии, в динамике, в единстве массы и энергии атомов.

Основная мысль Федорова заключалась в том, что атомы представляют собою системы, состоящие из более элементарных частиц, которые находятся в постоянном взаимодействии внутри атома, и что атомы имеют сферическое строение.

Федоров рассуждал так: если вес атома

$$P = \frac{4}{3}\pi R^3 d,$$

где R — радиус атома, а d его «плотность», тогда поверхность атома

$$S = 4\pi R^2.$$

Следовательно, значение R, вычисленное из объема, равно

$$\sqrt[3]{P}\left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{1/3},$$

откуда поверхность

$$S = \sqrt[3]{P^2}\, 4\pi \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3}.$$

Полагая, что все атомы построены из плотно упакованных более элементарных частиц («телец»), Федоров приходит к выводу, что «плотность» атомов является постоянной величиной. Тогда

$$4\pi\left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} = \text{const},$$

откуда $S = \text{const}.\ P^{2/3}$.

На основании своих расчетов Федоров пришел к заключению, что поверхность атома пропорциональна его весу в степени $^2/_3$. Полученное таким образом выражение Федоров умножил еще на выведенный эмпирическим путем коэффициент $^8/_7$. Числа, которые вывел Федоров, представляли собой ряд чисел, близкий к арифметической прогрессии с разностью 0.5. Смысл этих чисел заключался в том, что они показывали связь между величиной поверхности атомов и проявлением химических свойств элементов. Федоров вывел свои числа с целью выяснить принцип периодичности. Он рассматривал химические свойства элементов как функцию величин поверхностей атомов или, говоря иначе, как функцию числа элементарных телец, из которых состоят атомы. «Химические свойства элементов суть главнейшие функции тех же поверхностей», — утверждал он (Федоров, 1881, стр. 245).

Ряд, построенный из элементов с постепенно возрастающими атомными весами, был сложен и, как мы уже отмечали, связан с некоторыми противоречиями, которые не могли быть объяснены в 70-х годах прошлого века. Это дало основание критикам периодического закона для нападок на великого Менделеева. Федоров, отвечая на эти возражения, сделал попытку найти такие аргументы, от которых зависели бы сами атомные веса. Он считал, «что никаким одним простым законом нельзя точно выразить искомого соотношения» и что для этого необходимо «построить тригонометрическую сеть, чтобы из точки этой сети засекать потом действительно существующие предметы» (Федоров, 1955, стр. 88).

Числа, которые вывел Федоров, были близки к порядковым номерам, и в то же время они выражали внутреннюю связь между структурой атомов и химическими свойствами, которые атомы проявляют. Федоров с помощью чисто логических принципов сумел предвосхитить идею о значении порядковых номеров (чисел Менделеева) задолго до открытия, которое сделал Генри Мозли.

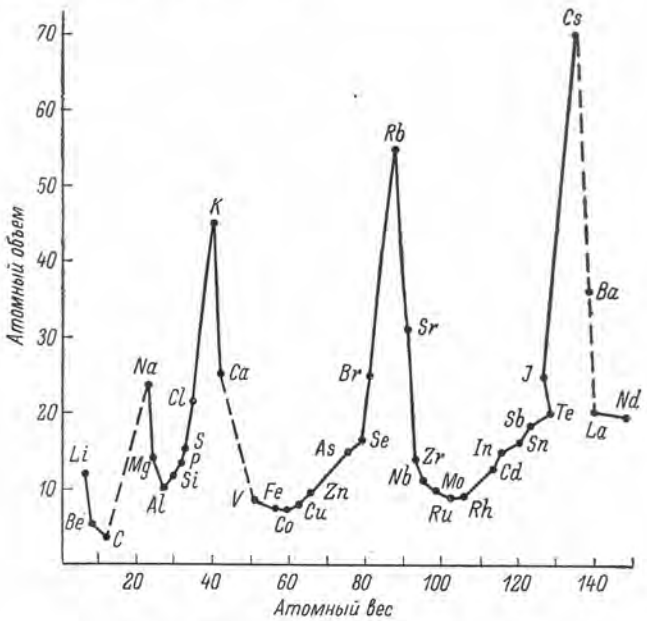
Правда, Федорову пришлось столкнуться с некоторыми затруднениями. Если мы сравним его числа с порядковыми номерами, то прежде всего бросится в глаза одна особенность: для элементов, находящихся в начале системы, эти числа близки к порядковым номерам, но начиная с калия и до конца таблицы они значительно отклоняются от этих величин.

Для сравнения приведем следующую таблицу.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Mg	K	Ca	Mo	Cs	Hg	Ti	V
Порядковый номер	3	4	5	6	7	8	9	12	19	20	42	55	80	81	92
Число Федорова	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	9.5	12.5	13	23	28.5	37.5	38	43

Итак, числа Федорова, начиная с K, отклоняются от порядковых номеров примерно вдвое. Дело в том, что в 1880 г. многие элементы еще не были известны, например инертные газы и некоторые редкоземельные элементы, но зато признавалось существование нескольких гипотетических элементов, например двух элементов после фтора, а такие элементы, как Au и Pt, Ru и Rh соединялись в пары. Все это не могло не сдвинуть числа Федорова. Но в этих отклонениях Федоров находил известную правильность, а современная наука дает объяснение. Порядковые номера представляют собою заряд ядра, т. е. число протона в ядре. «Принимая плотную упаковку ядер, составленных из протонов и нейтронов, — пишут

С. А. Щукарев и Р. Б. Добротин, — в первом приближении можно считать, что протоны, в силу своего отталкивания, стремятся расположиться на поверхности ядра, которая и будет тогда пропорциональна по своей величине числу протонов, т. е. порядковому номеру. Принимая во внимание, что примерно в области кальция ядро, как теперь известно, начинает приобретать более сложную структуру, и часть α-частиц, содержащих протоны, будет уже находиться внутри ядра, можно считать, что на поверхности останется примерно половина всех протонов. В этом случае поверхность ядра будет пропорциональна половинному значению заряда ядра» (Щукарев, Добротин, 1955, стр. 83), т. е. число Федорова будет вдвое меньше порядкового номера.



Кривая грамм-атомных объемов.

Федоров перенес идею плотной упаковки частиц из кристаллографии в атомистику, но в новой области он придал этой идее новое направление. Идея плотной упаковки частиц оказалась весьма плодотворной. Признавая атом сложной системой, состоящей из элементарных частиц (телец), Федоров считал, что плотность упаковки относится не столько ко всему атому, сколько к его центральной части, т. е. к тому, что мы теперь называем ядром. В своей статье он писал, что необходимо различать понятие объема атома и сферу, которую занимает атом (Федоров, 1955, стр. 92).

Лотар Мейер подметил одно существенное явление, на которое не обратили внимания другие исследователи, а именно периодичность в изменении размеров атомов. Мейер построил кривую периодичности грамм-атомных объемов (см. рисунок). Е. С. Федоров независимо от Мейера пришел к аналогичным выводам на основе геометрических вычислений. Теперь, когда современные способы анализа дают возможность точно определять размеры атомов и ионов, выводы Мейера—Федорова блестяще подтверждаются. Правда, понятие атомного объема заменено понятием атомного радиуса, но от этого конечный вывод не меняется. Если допустить, что понятие атомного объема относится к сферическому пространству, т. е.

$$V = 4/3\pi R^3,$$

то мы приходим к совершенно одинаковому заключению, будем ли мы пользоваться выводами Мейера и Федорова или современными данными.

То, что сделал Федоров, не ограничилось лишь признанием свойств атомов. Мысль Федорова уходила дальше, он искал физический смысл периодического закона. Будущий основоположник структурной кристаллографии, геометр по складу мышления, Е. С. Федоров полагал, что разгадка физического смысла периодического закона химических элементов связана с разгадкой строения самого атома. Уже в то время Федоров занимался геометрией кристаллов, и, по нашему твердому убеждению, работа Федорова «Попытка подвести атомные веса под один закон» не была эпизодом и данью новым идеям в химии и физике. Е. С. Федоров создал стройную теорию заполнения пространства параллелоэдрами и стереоэдрами. Он справедливо считал (подобно Декарту), что в мире нет пустоты и все то, что называется пространством, заполнено материей, будь то частицы или поле. Атом в этом отношении не является исключением из общего правила. Более того, в разгадке структуры атома Федоров видел основание, которое подтверждало его взгляд на связь геометрических соотношений со строением атомов, молекул и кристаллов и проявлением их общих свойств. На зависимость геометрических свойств пространства от его физической природы указывал также творец теории относительности А. Эйнштейн (1922).

Особое значение в атоме Федоров придавал наиболее плотной центральной части и в своем истолковании периодической системы элементов приближался к современному взгляду на роль порядковых номеров. Федоров в соответствии со своей гипотезой дал новую формулировку закона Менделеева: «Элементы располагаются в естественной системе в арифметической прогрессии величин поверхностей их атомов» (Федоров, 1955, стр. 93). Но если величины поверхностей атомов пропорциональны порядковым номерам элементов, то формулировка Федорова, который в самом начале заявил себя сторонником принципа периодичности, отчетливо сближается с современным определением закона: свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений химических элементов находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер или от порядковых номеров элементов.

По-новому стал смотреть Федоров и на проявление валентности. Он писал: «С каждым увеличением поверхности атома (а с тем вместе и числа телец, находящихся на этой поверхности) на некоторую определенную величину атомность (валентность, — *Г. К.*) возрастает на единицу» (Федоров, 1955, стр. 95). Федоров считал, что проявление валентности зависит не только от числа элементарных частиц в атоме, но и от расположения их в системе. Он признавал, что частицы располагаются не сплошь, а послойно и на разных расстояниях друг от друга. «Таким образом, — писал он, — поверхность атома является важнейшим химическим деятелем, обусловливающим ход химической реакции» (Федоров, 1955, стр. 95). Лишь через несколько десятилетий, как бы в подтверждение предположений Федорова, Нильс Бор пришел к выводу, что положение элементов в периодической системе и проявление их свойств связано с распределением электронов внутри электронных оболочек, т. е. в периферической части атома.

Е. С. Федоров задолго до Томсона (1903), Резерфорда (1911) и Бора (1913) дал первую модель атома. Он назвал ее намеком на то, что есть в действительности. Но в этом намеке было все, что дает право рассматривать эту модель как прообраз той, которую дал Бор. И что особенно важно, Федоров предвидел возможность ошибки, которую первоначально допустил великий датский физик. «Тельца, образующие атом, — писал

Федоров, — не ложатся сплошь, а подобно планетам, располагаются друг от друга в почтительном расстоянии, хотя в этих солнечных системах, по-видимому, нет солнца или по крайней мере их притяжение не оказывает такого преобладающего тяготения, как в истинных солнечных системах. Конечно, я далек от мысли вдаваться здесь в эти загадочные сферы, однако высказанное замечание напрашивается само собою и весьма, по-видимому, важно для понимания химических реакций» (разрядка моя,— *Г. К.*) (Федоров, 1955, стр. 95—96).

Как известно, создавая планетарную модель атома, Бор первоначально допускал проявление в микросистемах законов классической механики. Основной недостаток первоначальных взглядов Бора заключался в том, что в них соединялись представления классической (ньютоновской) механики с чуждыми ей принципами квантования. Не подтвердилась и аналогия «солнца» — ядра и «планет» — электронов. Движение электронов вокруг атомного ядра не похоже на движение небесных тел. Оно не подчиняется законам Кеплера. И на это также указывал Федоров. Сравнивая атомы с солнечной системой, он делал оговорку, что такое сравнение чисто внешнее. В науке большую положительную роль играет метод аналогии и экстраполяции, т. е. распространения знакомых принципов на малоизученные явления. Пользуясь этим методом, Федоров искал в аналогиях не точное соответствие, а лишь ту наводящую мысль, которая позволяет найти правильный вывод. Известно, что с уменьшением массы уменьшается роль всемирного тяготения. Силы тяготения между ничтожными по своей массе частицами атома настолько малы, что они не в состоянии обеспечить существование атома как системы. Электроны, если бы они подчинялись лишь закону Кулона, под действием электростатистических сил (притяжения ядром и отталкивания друг от друга) должны были бы двигаться с некоторым ускорением и при этом непрерывно бы теряли энергию на электромагнитное излучение. Атом при этих условиях не мог бы представлять собой устойчивую систему.

В действительности же атомы устойчивы, и Федоров делает следующий вывод: «. . . нам совершенно неизвестны силы, действующие в таких системах, каковыми являются атомы простых тел, а потому мы и не знаем вовсе условий, при которых группа одинаковых телец (элементарных частиц в атоме, — *Г. К.*). . . может находиться в столь устойчивом равновесии, каковы те же атомы, не разлагающиеся при употреблении самых энергических физических деятелей, которыми мы только располагаем» (Федоров, 1955, стр. 96). Отмечая устойчивость как одно из коренных свойств атомов, Федоров допускал задолго до открытия радиоактивности, «что не при всяком числе подобных телец (элементарных частиц, — *Г. К.*) система может получить достаточную устойчивость» (Федоров, 1955, стр. 96).

Не вдаваясь в анализ других высказываний, отметим особенности федоровского гения — способность по едва уловимым признакам восстанавливать действительные связи и с помощью математического анализа приходить к таким выводам, которые расширяют научные представления и раскрывают новые горизонты. «Логика, с ее необъятной широтой, — писал С. И. Вавилов (1956, стр. 80), — воплощенная в математические формы, остается в силе, устанавливая порядок связи в новом непонятном мире и открывая возможности физических предсказаний». Такие предсказания были сделаны Федоровым. И лишь после открытия электрона Томсоном и протона Резерфордом Бор получил возможность, опираясь на данные эксперимента, построить свою модель атома. Прообразом модели атома Бора была модель, которую дал Федоров в 1880 г.

Е. С. Федоров был одним из наиболее ранних предшественников Резерфорда и Бора, и его имя должно войти в историю физики атома, а его работа «Попытка подвести атомные веса под один закон» получить оценку в свете современной науки.

Литература

Вавилов С. И. (1956). Собр. соч., т. III. Изд. АН СССР.

Михайленко Я. И. (1935). Эволюция наших представлений о химических элементах, атомах и молекулах за последние годы, ч. 1. М.

Оствальд В. (1908). Путеводные нити в химии. М.

Федоров Е. С. (1881). Журн. русск. физико-химическ. общ., т. XIII.

Федоров Е. С. (1895). Письмо Н. К. Михайловскому. Архив ИРЛИ (Пушкинский дом), ф. 181, оп. 1, д. 720, л. 4.

Федоров Е. С. (1915). Императорская Академия наук. Рукопись. Архив АН СССР, Л., ф. 831, оп. 1, № 22. лл. 12—55.

Федоров Е. С. (1955). Попытка подвести атомные веса под один закон. В сб.: Кристаллография. (Тр. Федоровск. сессии), вып. 3.

Щукарев С. А., Р. Б. Добротин. (1955). О новой рукописи Е. С. Федорова по периодическому закону. В сб.: Кристаллография. (Тр. Федоровск. сессии), вып. 3.

Эйнштейн А. (1922). Геометрия и опыт. Пгр.

Н. В. Белов и Е. Н. Белова

О ФЕДОРОВСКИХ ГЕПТА- И ГЕКСАПАРАЛЛЕЛОЭДРАХ

На рис. 1 изображены федоровский кубооктаэдр — гептапараллелоэдр и простая форма — ромбододекаэдр — гексапараллелоэдр. Параллелоэдрическая укладка первых иллюстрирует кубическую объемноцентрированную решетку Бравэ, вторых — гранецентрированную (рис. 2). Налицо сразу «реципрочность»: федоровский кубооктаэдр выделяется (рис. 3) из плотнейшей кубической, т. е. гранецентрированной упаковки, тогда как ромбододекаэдр вырезается из объемноцентрированной упаковки (рис. 4), и его 14 вершин — это 8+6 шаров, окружающих центральный по «*I*-закону». Ромбододекаэдр [1] является одной из четырех простейших форм с постоянными индексами (после куба, октаэдра и тетраэдра). Его грани {110} считаются наиболее экономным внешним проявлением кристаллов с объемноцентрированной решеткой, что мы и имеем в характеризующихся этой решеткой (уротропине) гранате и содалите. Наиболее, однако, обычно появление не очень сильно развитых граней — полосок ромбододекаэдра вдоль 12 ребер куба или также 12 ребер октаэдра («притупление» их). Это следствие освобождения от примесей материальных и нематериальных (дислокаций) веществ, нормально кристаллизующихся в кубах и октаэдрах. В обоих случаях подобное освобождение («автолизия») выражается образованием на гранях {100} и {111} крыш-пирамид (совокупности их будут пирамидальными кубами — тетрагексаэдрами — и пирамидальными октаэдрами — тригонтриоктаэдрами) со все уменьшающейся крутизной и заключительным возвратом к граням {100} и {111}. Но если на первых порах освобождение происходит особо энергично (золото), то грани наиболее крутых пирамид на соседних {100} и {111} сливаются в грани ромбододекаэдра. Редко, однако, бурный период очищения — автолизии — бывает длительным, и обычно мы видим лишь неширокие полоски ромбододекаэдра, притупляющие грани куба и октаэдра или начинающие серию (пояс) из пирамид со все уменьшающейся крутизной (галенит).

Как выше сказано, иногда все же ромбододекаэдр сам фигурирует как основная форма, и тогда усложняющие и очищающие его пирамиды на основных ромбах будут ромбическими, и перед нами появляются столь редкие 48-гранники убывающей крутизны. При очень быстром освобождении от примесей соседние (на двух имеющих общее ребро гранях ромбододекаэдра) скаты ромбических пирамид сливаются в притупляющие

[1] Другие его названия: гранатоэдр и зоноэдр. Последнее напоминает об особенно характерных для ромбододекаэдра четырех зонах (по шести граней в каждом поясе), параллельных тройным осям. Параллельность ребер ромбододекаэдра этим осям сразу решает вопрос об угле в ромбах постоянной формы ромбододекаэдра. Это, очевидно, хорошо известный угол между тройными осями куба, т. е. 109°30′ (70°30′).

ребра ромбододекаэдра полоски лейцитоэдра — 24-гранного дельтоэдра. Последний иногда развивается до конца; так рождается вторая основная форма кристалла (граната) — лейцитоэдр.

Любопытно, что трипараллелоэдр — куб, представляющийся одной из основных и наиболее распространенных форм, сам может фигурировать в притупляющей роли, а именно когда основной формой является тетраэдр с его шестью ребрами. «Освобождение» от примесей происходит через тригональные пирамиды тригонтритетраэдра, а 12 граней самых крутых пирамид сливаются в грани куба, от которых сохраняются лишь узкие полоски, отмечающие моменты наиболее энергичного освобождения тетраэдрического минерала от примесей (сфалерит, тетраэдрит).

Забавны тройки граней ромбододекаэдра, сосредоточивающиеся по граням малого (минус) тетраэдра, притупляющего вершины большого (положительного) тетраэдра. Это — реликты первых моментов роста, когда еще не было различия в развитии положительного и отрицательного тетраэдров и происходило «ромбододекаэдрическое» освобождение от примесей первоначального октаэдра.

Параллелоэдрическая функция ромбододекаэдра особенно отчетливо выражается в пчелиных сотах с ромбододекаэдрическими ячейками, постепенно заполняемыми медом. С аналогичной, но несколько расчлененной функцией ромбододекаэдра мы неожиданно встречаемся, увидев его в тележке продавщицы из молочного магазина.

В основах учения о плотнейших упаковках, в частности кубической, показывается (Белов, 1947), что ее можно разбить на правильные октаэдры и двойное число правильных тетраэдров (с теми же ребрами), причем объем октаэдра равен четырем объемам тетраэдра. Если, однако, разделить (по диагонали) октаэдр на 4 тетраэдра, то последние получаются с весьма неравномерными ребрами: 5 ребер с длиной 1 и одно длиной $1.414 (= \sqrt{2})$.

Объемноцентрированная упаковка именно в этом отношении представляется более простой: она целиком расчленяется на октаэдры, как то показано на рис. 5, где центрированный куб разбился на 6 полуоктаэдров. Вторые половины этих октаэдров берутся из соседних шести кубов (рис. 6). Если же ограничиться только 6 исходными и 6 «соседними» половинами октаэдра, то мы получаем (рис. 6) ромбододекаэдр, который, таким образом, оказывается составленным из шести октаэдров, но разноориентированных, ибо каждый из них сжат по одной из четверных осей. Если у правильного октаэдра диаметр равен 1.414 ребра, то здесь этот сжавшийся диаметр равен ребру. Если теперь каждый такой тетрагональный октаэдр разбить (по той же диагонали) на четыре тетраэдра, то они не будут столь резко неправильны: двум ребрам с длиной 1 противопоставляются четыре с длиной $0.866 \left(= \frac{1}{2}\sqrt{3}\right)$. На 24 таких (разноориентированных) тетраэдра разбивается (рис. 7) каждый ромбододекаэдр, который мы и видим в проволочной корзине на тележке молочницы и который распадается на продаваемые в розницу 24 молочных тетраэдра. Выходящий из молочного завода танк уже заполнен параллелоэдрической укладкой самих ромбододекаэдров.

Хотя федоровский кубооктаэдр достаточно характерен, например, для кристаллов галенита PbS (нормальные для структур типа NaCl—MgO кубы срезаются по вершинам — выходам L_3 за счет поляризации связи Pb—S вдоль тройной оси из-за нецентросимметричности галенита, о чем подробнее изложено в работе Н. В. Белова и Е. А. Победимской (1966)), но наибольшую роль федоровские кубооктаэдры играют в кристаллохимии.

Если в изображенной на рис. 3 кубооктаэдрической вырезке из плотнейшей кубической упаковки (с числом шаров $2\times4+2\times9+12=38$) оставить шары только на ребрах кубооктаэдра, т. е. «вынуть» центральный октаэдр и удалить центры октаэдрических граней (а всего 6+8 шаров), то останется (рис. 8) каркас из $24(6\times\times4)$ шаров, который составляет «скелетную» сущность столь разнообразных структур, как цеолиты, блеклые руды и даже металлические фазы типа Pt_3In_7 (Pd_3In_7, Pt_3Ga_7, Pd_3Ga_7,

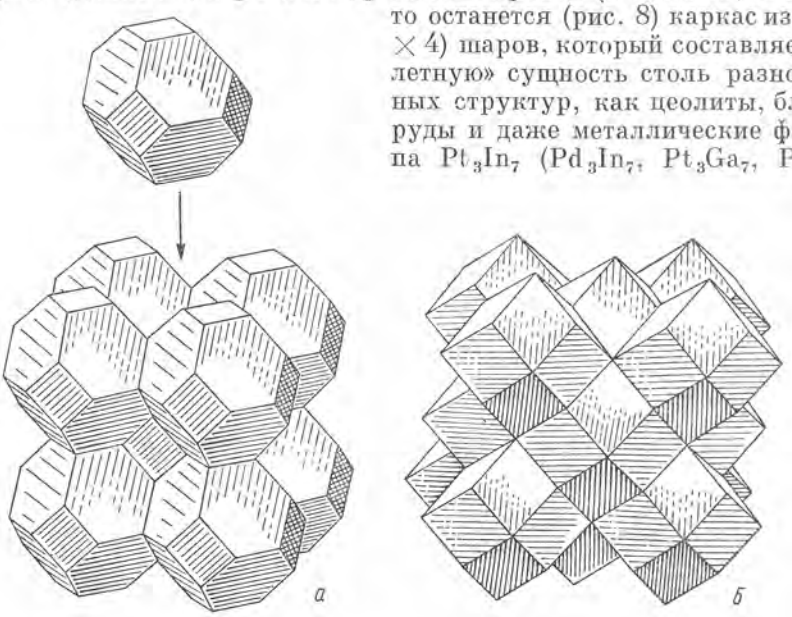


Рис. 1. Параллелоэдрические укладки федоровских кубооктаэдров (*а*) и ромбододекаэдров (*б*).

Ni_3In_7, Ir_3Sn_7). В цеолитах 24 вершины кубооктаэдра представлены атомами Si (частично замещаемыми Al), в блеклых рудах это атомы Cu, в металлических фазах Sn, In, Ga. В цеолитах каждый Si(Al) окружен четырьмя O по тетраэдру и таким же образом в блеклых рудах атомы Cu окружены четырьмя S; в металлических фазах 24 атома в вершинах кубо-

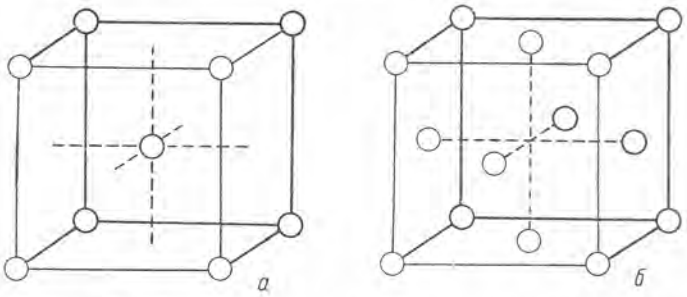


Рис. 2. Две кубические центрированные решетки Бравэ: объемноцентрированная (*а*) и гранецентрированная (*б*).

октаэдра более индивидуальны, не являются центрами четко выраженных полиэдров. Каждый из атомов O в цеолитах, каждая S в блеклых рудах принадлежат одновременно двум Si или Cu, т. е. тетраэдры сцепляются в непрерывную трехмерную вязь вдоль ребер кубооктаэдра с крупными полостями (на местах вынутых октаэдров) и с широкими шестиугольными окнами (рис. 9). Существенно, что каждая вершина кубооктаэдра, каждая четверка, отвечающая грани куба, принадлежат одновременно двум

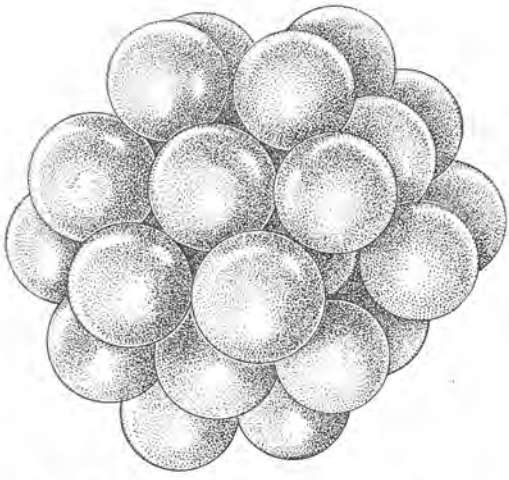
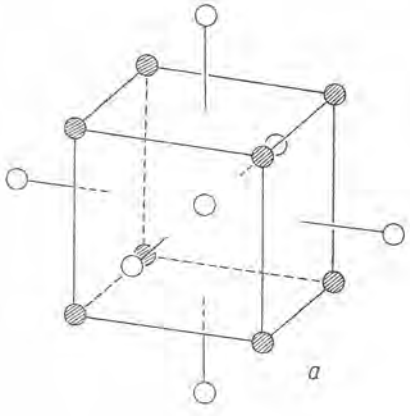


Рис. 3. Гептапараллелоэдрическая вырезка (федоровский кубооктаэдр) из кубической плотнейшей (гранецентрированной) упаковки.



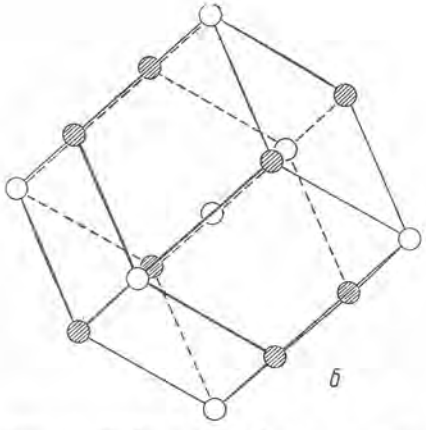


Рис. 4. Кубическая объемноцентрированная упаковка: *а* — окружение центрального шара 8+6 аналогичными, *б* — 8+6 вершин ромбододекаэдра.

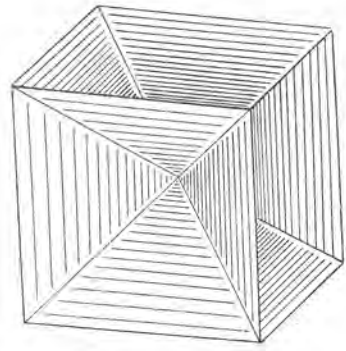


Рис. 5. Разбиение центрального куба на шесть полуоктаэдров различной ориентации.

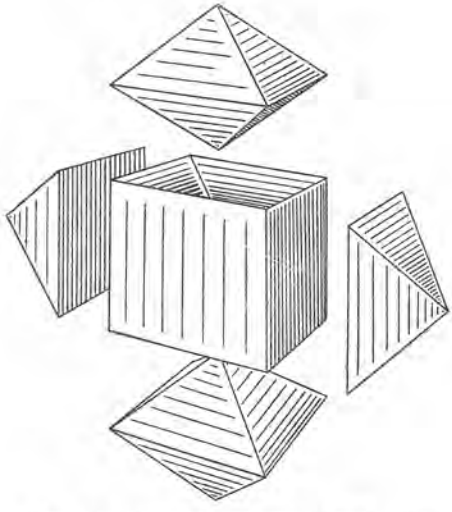


Рис. 6. Центрированный куб. Довершение его полуоктаэдров до октаэдров за счет полуоктаэдров из соседних (центрированных) кубов с результирующим ромбододекаэдром.

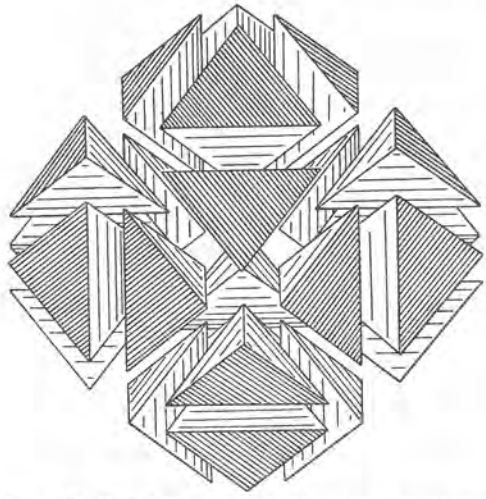


Рис. 7. Разбиение гексапараллелоэдра — ромбододекаэдра на 24 тетраэдра (тетрагональных) с ребрами неодинаковой длины: 1 (2) и 0.86 (4).

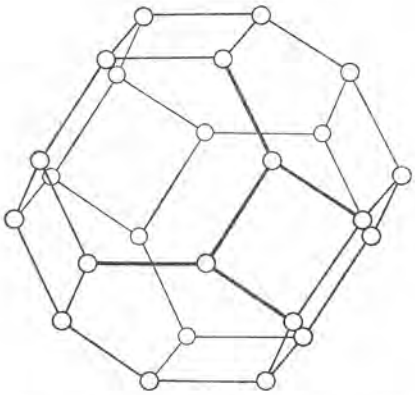


Рис. 8. Скелетный федоровский кубооктаэдр как основа структур цеолитов, блеклых руд, ряда металлических фаз.

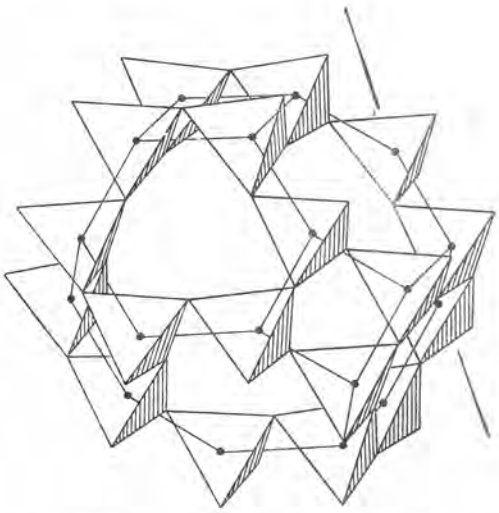


Рис. 9. Реальный федоровский параллелоэдр — кубооктаэдр — из структуры цеолитов (содалита) в виде ажурной вязи из Si(Al)-тетраэдров.

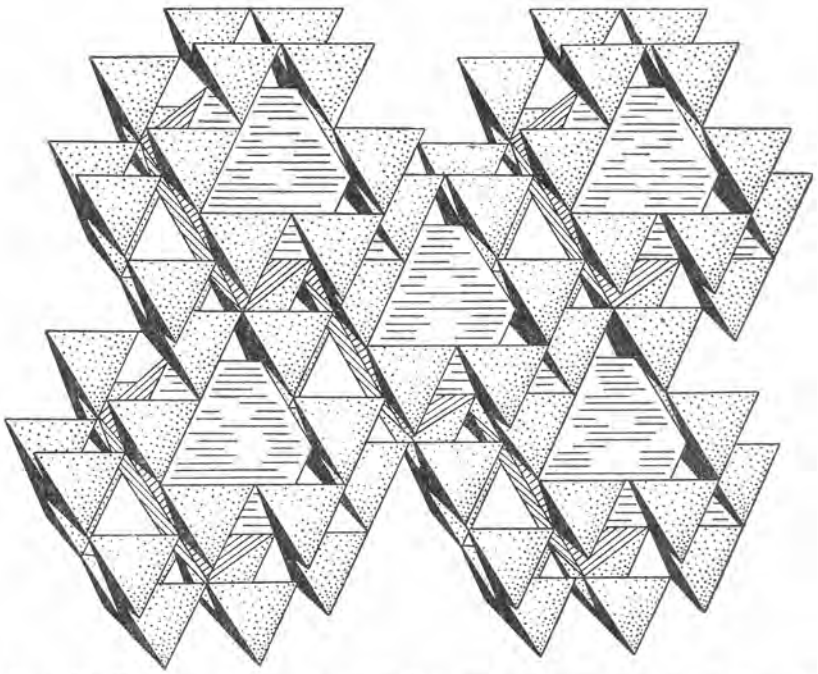


Рис. 10. Сочленение цеолитных кубооктаэдров в каркас (трехмерный китайский фонарик) по объемноцентрированному закону с образованием внутренней кубооктаэдрической полости.

кубооктаэдрам (рис. 10), и, как мы привыкли «прецизировать» в структурном анализе, на каждый кубооктаэдр приходится 24 собственные половины вершинных атомов или 12 целых. Более важно, что по основному свойству («определению») параллелоэдрических систем внутри каждой восьмерки федоровских параллелоэдров (рис. 1 и 10) образуется («бесплатно», без добавочных узлов) еще один кубооктаэдр, обладающий всеми теми качествами, что и исходные. Существенно, что таких внутренних кубооктаэдров в бесконечной укладке ровно столько же, сколько и основных; более того, если начало координат, которое еще до сих пор предполагалось в центре одного из исходных кубооктаэдров, перенести в центр внутреннего, то бывшие внутренние станут основными и наоборот. На одну ячейку приходится два кубооктаэдра — центральный и $8\times{}^1/_8$ внешних и всего лишь 12 узлов — 24 половины на оба кубооктаэдра.

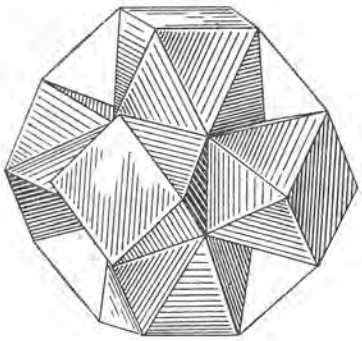


Рис. 11. Внутренняя детализация федоровского кубооктаэдра (параллелоэдра) в металлической фазе.

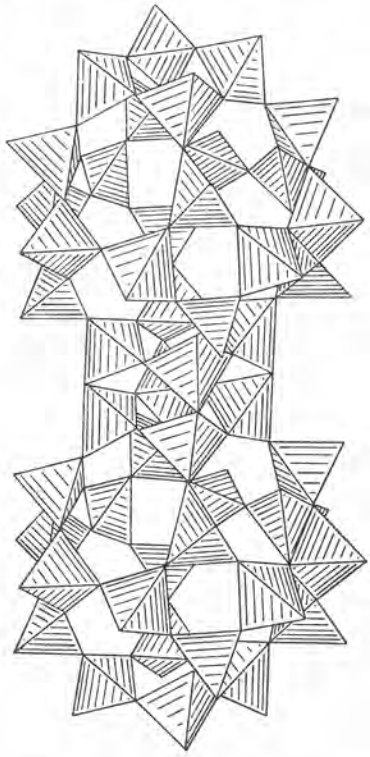


Рис. 12. Сочленение (индивидуальных) федоровских кубооктаэдров в молекулярном сите 4*X*.

Что существенно различно, представляется индивидуальной собственностью каждого кубооктаэдра — это его полость и то, что́ содержится в каждой полости. В фазах, подобных Pt_3In_7, это центральный куб, шесть граней которого совместно с шестью квадратными гранями кубооктаэдра образуют (рис. 11) еще шесть закрученных (томсоновских) кубов, и в каждом из последних находится атом второго компонента. В блеклых рудах в их полостях помещается шестерка атомов Cu с достаточно сохранившимися металлическими свойствами. В полостях цеолитов — группы SO_4, группы S_2, крупные анионы Cl, тройки молекул H_2O или NH_3 (помимо располагающихся в шестиугольных окнах или около них крупных катионов Na или Ca). Все эти дополнительные — «побочные» по В. И. Вернадскому, — компоненты минерала способны взаимно замещать друг друга, обмениваться с другими атомными группами или целиком уходить во внешнюю среду (при повышенных температурах) и возвращаться в полости (при уменьшающихся температурах) в том же виде или с заменой, например, H_2O—NH_3—CH_4, и т. д. Независимо от того, будет ли полость

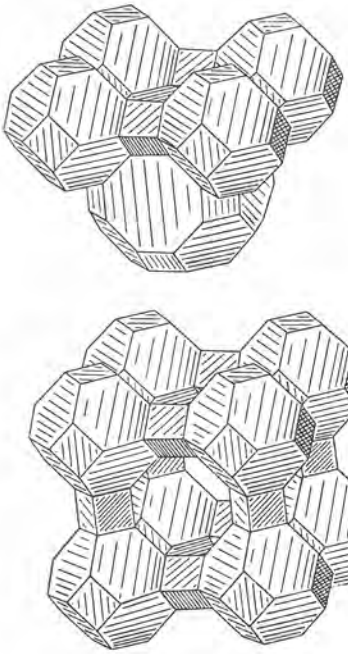


Рис. 13. Технологическое изображение молекулярного сита 4*A* с содалитовыми единицами сплошными кубооктаэдрами и двухэтажными кольцами в виде тетрагональных призм (мелких кубов). Отдельно показана крупная полость в виде соответствующего многогранника.

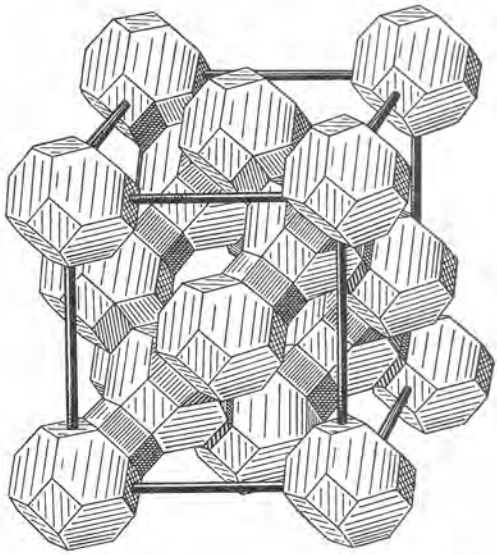


Рис. 14. Молекулярное сито 13*X* (фожазит), федоровские (содалитовые) кубооктаэдры соединены с 4 соседними через двухэтажные окна (гексагональные призмы) по алмазному закону, т. е. по четырем (половине) шестиугольным граням.

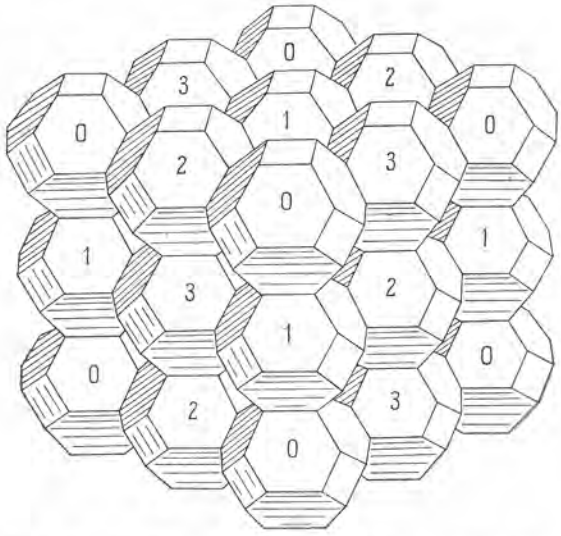


Рис. 15. Увосьмеренная ячейка гептапараллелоэдрической укладки с раскраской федоровских кубооктаэдров в четыре цвета.

пуста, или заселена меняющимися постояльцами, каркас цеолита сохраняется неизменным, с теми же параметрами «элементарной ячейки».

Нельзя не восхититься искусством химиков, сумевших в кристаллохимическом микромире — в его дисконтинууме индивидуализировать только что описанные полые федоровские кубооктаэдры, т. е. сделать их индивидуальной собственностью индивидуальных внутренних полостей. Химикам удалось удвоить высоту четверных колец (рис. 12) — кубических граней кубооктаэдра — и тем самым конкретная, вещественная половина двухэтажного кольца, т. е. обычное одноэтажное кольцо, стала индивидуальной собственностью каждой полости, ее содержимого.

Конечно, практикам-химикам это достижение нужно было для других целей, для получения между федоровскими кубооктаэдрами особенно крупной полости

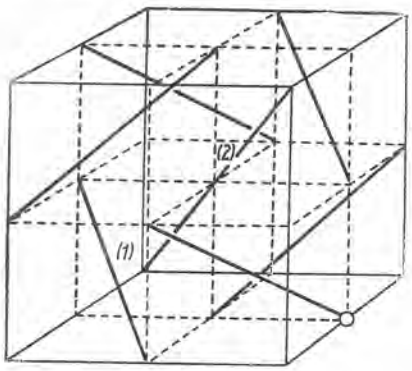


Рис. 16. Схема непересекающихся тройных осей в кубической пространственной группе.

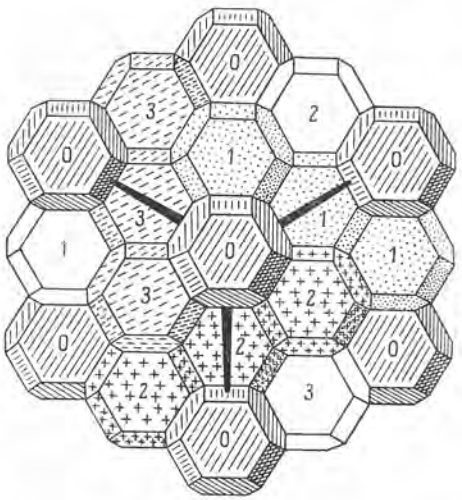


Рис. 17. Гептапараллелоэдрическая укладка, рассматриваемая вдоль тройной оси куба с выделяющимися колонками кубооктаэдров, которые материализуют непересекающиеся тройные оси кубической структуры (1, 1, 1; 2, 2, 2; 3, 3, 3).

(рис. 13), что делает этот синтетический цеолит намного более эффективным молекулярным ситом («4 *А*»), способным обменивать и разделять уже крупные молекулы. Но вскоре взяли верх природные цеолиты. В фожазите, который немедленно стали синтезировать и химики под именем молекулярного сита «13 *X*», удвоены по высоте шестерные окна федоровских кубооктаэдров, но так как каждый Si-тетраэдр участвует сразу в двух окнах (24 : 6=4), то такое удвоение возможно лишь у половины окон, и в результате более разреженной связи между кубооктаэдрами возникает весьма ажурная постройка с очень крупными полостями и коридорами (рис. 14), способными принимать и обменивать весьма крупные молекулы, но основными строительными кирпичами и здесь остаются федоровские кубооктаэдры, кстати берущие на себя часть цеолитных функций, когда это касается не самых крупных молекул (Белов, 1961).

С федоровскими кубооктаэдрами, уложенными по принципу параллелоэдров, возможно проделать любопытный геометрический эксперимент. Увеличив вдвое ребро элементарного куба (рис. 15), обычно иллюстрирующего параллелоэдрическую укладку, мы далее окрашиваем кубооктаэдры в четыре цвета: 8 полиэдров в вершинах в цвет 0, «трансляционно идентичные» пары полиэдров в противоположных гранях {100} в цвета 1, 2, 3. Каждый таким образом окрашенный кубооктаэдр считаем

головным в колонках, параллельных четырем пространственным диагоналям куба в согласии со схемой рис. 15, и все кубооктаэдры колонок окрашиваем в цвета головок, и тогда увидим, что колонки разного цвета не пересекаются. Новичок в федоровских (пространственных) группах симметрии довольно скоро постигает возможность непересечения двойных осей в ромбической, тетрагональной и кубической системах, но непересечение тройных осей в части кубических групп (рис. 16) всегда кажется поразительным, и потому предлагаемый опыт с простейшими геометрическими средствами производит впечатление. На рис. 17 укрупненный куб из федоровских кубооктаэдров представлен в проекции с лучом зрения, параллельным центральной колонке цвета 0, и вокруг нее видны (наклонные) колонки цветов 1, 1, 1; 2, 2, 2; 3, 3, 3. Конечно, при небольшом напряжении нетрудно разглядеть эффект непересечения и на обычной шариковой модели, например структуры пирита FeS_2 с гантелями, ориентированными вдоль четырех «непересекающихся» осей 3-го порядка (рис. 18).

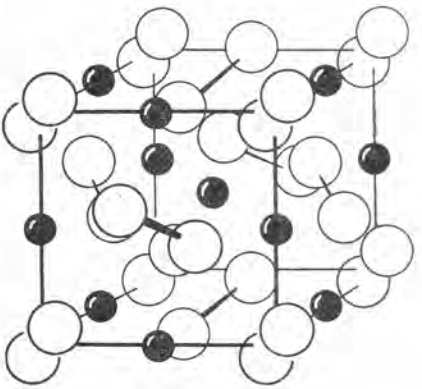


Рис. 18. Структура пирита с гантелями S_2 вдоль 4 непересекающихся тройных осей кубической ячейки (ср. схему рис. 16).

Литература

Белов Н. В. (1947). Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР.

Белов Н. В., Е. А. Победимская. (1966). Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов. Минер. сб. Львовск. гос. унив. № 20, вып. 2.

Белов Н. В. (1961). Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд АН СССР.

А. М. Заморзаев

РАЗВИТИЕ НОВЫХ ИДЕЙ В ФЕДОРОВСКОМ УЧЕНИИ О СИММЕТРИИ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ

Важнейшую часть богатого научного наследия Е. С. Федорова составляет учение о симметрии дисконтинуума, ставшее основой всей науки о кристаллах и еще при жизни автора блестяще подтвержденное экспериментально. За полвека, прошедшие после смерти великого русского кристаллографа, теория симметрии достигла полного расцвета и глубоко проникла в разные отрасли современного естествознания — от квантовой физики до молекулярной биологии. Потребности расширявшихся областей использования привели к тщательной отшлифовке и детализации этого учения, в основном уже законченного в трудах его классиков — Е. С. Федорова и А. Шёнфлиса, и вызвали бурный поток его плодотворных обобщений в последние два десятилетия.

Среди новых теорий в математической кристаллографии особое место занимает учение об антисимметрии, подробно развитое А. В. Шубниковым (Шубников, 1945, 1951), за короткий срок нашедшее многочисленные приложения и творчески продолженное советскими и зарубежными учеными в виде кратной антисимметрии, цветной симметрии, криптосимметрии и т. п. Внедрению в микроскопическую физику антисимметрии и ее расширений способствуют недавно разработанные таблицы представлений федоровских групп (Фаддеев, 1961; Ковалев, 1961). Интенсивно развиваются и чисто геометрические обобщения классической симметрии: гомология кристаллов (Михеев, 1950, 1961), симметрия подобия (Шубников, 1960), теория симметрии в пространствах других геометрий. Выдающимся результатом является завершение топологической теории планигонов и общей теории стереоэдров (Делоне, 1959, 1961). Можно с гордостью отметить, что на переднем крае современной геометрии кристаллов находятся советские кристаллографы, математики и физики, прямо или косвенно испытавшие влияние федоровской школы.

Цель настоящей статьи заключается в систематическом изложении новейших достижений советской и зарубежной науки по упомянутым направлениям с учетом прикладного и теоретического значения каждого из них. Существование довольно большого числа обзоров по антисимметрии, появившихся около десятка лет назад (Mackay, 1957; Le Corre, 1958; Niggli, 1959; Nowacki, 1960; Неронова, Белов, 1961а), позволяет опустить многие подробности и выделить лишь те свойства антисимметрии, которые отразились в ее обобщениях. Эти обобщения занимают центральное место в недавно вышедшем очерке (Копцик, 1967), охватившем весь советский период развития теории симметрии; но, уделив главное внимание кристаллографическим приложениям новых теорий, В. А. Копцик не мог подробнее охарактеризовать отдельные расшире-

ния антисимметрии, остановиться на симметрии подобия и других геометрических продолжениях федоровского учения.

В основу очерка, предлагаемого вниманию читателей, положено желание восполнить отмеченные пробелы. При описании каждой идеи автор стремился прежде всего показать процесс ее становления и логического развития, обрисовать наиболее общую теорию, не сводить вопрос к применению определенного аппарата, а наоборот, подчеркивать многообразие методических приемов, взаимно обогащающих друг друга.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ ОБ АНТИСИММЕТРИИ

1. Идея антисимметрии зародилась около 40 лет назад в связи с появлением целой серии дополнительных исследований по классической симметрии. Остановимся кратко на этом периоде.

Напомним, что Е. С. Федоров и А. Шёнфлис, придя в 1890—1891 гг. к разысканию всех 230 пространственных групп симметрии, построили теорию структуры кристаллов задолго до ее практического применения. Лишь через четверть века внимание кристаллографов обратилось к их фундаментальным трудам, основные принципы которых к тому времени были подхвачены и далее развиты математиками начала XX в. На тенденциях этого развития в России и в Германии сказалось исторически сложившееся различие научных методов русского кристаллографа и немецкого математика.

В России прошлого века творческие усилия математиков и кристаллографов не имели ничего общего.[1] Русская кристаллография, сложившаяся на богатейшей почве минералогии и горного дела, была еще далека от физики и опиралась только на элементарную математику. Исключительная математическая одаренность Е. С. Федорова позволила ему с небывалой полнотой разработать учение о симметрии на базе классической геометрии, не привлекая нового математического аппарата (алгебры матриц, теории групп); для вывода 230 видов симметрии правильных систем (Федоров, 1949) он значительно расширил представления о правильности фигур и правильных разбиениях пространства (Федоров, 1953). Федоровская теория параллелоэдров и стереоэдров заинтересовала петербургского математика Г. Ф. Вороного, положившего начало изучению n-мерных параллелоэдров (1908); в советский период исследования Федорова и Вороного существенно продолжил Б. Н. Делоне со своими учениками.[2]

Таким образом, геометрические идеи Федорова отразились даже на формировании советских математических школ.

Наоборот, в Германии 80-х годов кристаллография была теснее связана с математикой и физикой, а под влиянием «Эрлангенской программы» Ф. Клейна (1872) в геометрию уже проникла теория групп, успешно использованная Шёнфлисом (Schönflies, 1891). В последующих работах немецких математиков теоретико-групповые методы систематически внедрялись в учение о симметрии: так, Л. Бибербах и Г. Фробениус доказали основные теоремы об n-мерных пространственных группах G_n (1911—1912);

---

[1] Эту разобщенность иллюстрирует пренебрежительный отзыв крупнейшего петербургского математика П. Л. Чебышева о рукописи замечательной книги молодого Федорова «Начала учения о фигурах» (Федоров, 1953), якобы не интересующей современную (1880-х годов) математику (см. авторское предисловие к книге).

[2] Под руководством Б. Н. Делоне в 30-х годах начинал свою научную деятельность в Ленинграде выдающийся геометр современности А. Д. Александров; от теории федоровских групп и правильных выпуклых разбиений он пришел к общей теории выпуклых многогранников и поверхностей, вокруг которой в последние десятилетия выросла его школа «геометрии в целом». Александров же приобщил к геометрической кристаллографии автора этих строк, ознакомив с шубниковской задачей обобщения федоровских групп.

позднее Г. Цассенхауз в принципе завершил теорию многомерных федоровских групп, дав алгоритм вывода групп G_n при наперед известных точечных группах (классах) G_{n0} (Zassenhaus, 1948). Поэтому совсем не случайно в 20-х годах преимущественно немецкие и швейцаро-немецкие ученые занялись нахождением всех кристаллографических групп симметрии на плоскости и в пространстве.

Толчком к появлению этой серии работ послужило создание рентгеноструктурного анализа, вызвавшее повышение внимания кристаллографов к теории симметрии, и, в частности, переиздание (в 1923 г.) книги А. Шёнфлиса (Schönflies, 1891). Не зная работы Е. С. Федорова (Федоров, 1891), опубликованной только в русском журнале, Г. Полиа и П. Ниггли повторили вывод 17 плоских федоровских групп G_2 и впервые нашли 7 бордюрных (двумерных линейных) групп G_{21} (Polya, 1924; Niggli, 1924, 1926). В 1927—1929 гг. были изучены все существенно новые подгруппы пространственных федоровских групп G_3, характеризуемые наличием о с о б е н н ы х элементов — точек, прямых, плоскостей и их сочетаний, инвариантных относительно преобразований этих подгрупп. К известным 32 точечным группам G_{30} (с особенной точкой) присоединились 31 ленточная группа G_{321} (Speiser, 1927), 75 стержневых групп G_{31} (Hermann, 1929) и 80 слоевых G_{321} (Hermann, 1929; Weber, 1929; Alexander, Hermann, 1929), в которых особенными элементами являются соответственно плоскость и лежащая в ней прямая (плоскость и ось ленты), отдельная прямая (ось стержня) и отдельная плоскость (плоскость слоя).[3] Э. Александер (Alexander, 1929) вынес исследование стержневых групп симметрии за рамки кристаллографических.

2. Первое представление об антисимметрии смутно наметилось в 1927 г., когда А. Шпайзер (Speiser, 1927) для наглядной интерпретации групп G_{321} высказал идею, вскоре практически осуществленную Л. Вебером для групп G_{32} (Weber, 1929), изображать двустороннюю плоскую фигуру (ленту, слой) на односторонней плоскости чертежа с помощью черного и белого цветов. Черно-белые рисунки Вебера произвели глубокое впечатление на Г. Хееша и А. В. Шубникова; швейцарский математик и советский кристаллограф по-разному и в разное время, но независимо друг от друга пришли к четкому оформлению понятия антисимметрии. Формирование этого понятия у Шубникова и содержание работ Хееша обстоятельно освещены в очерке (Копцик, 1967), поэтому здесь коснемся главным образом качественного различия в ходе мыслей двух первооткрывателей антисимметрии.

Для математика Хееша был вполне естественным скачок на одно измерение выше: от разработки принципа вывода 80 слоевых групп G_{32} (в виде черно-белых двумерных G_2^1) непосредственно из 17 плоских федоровских групп G_2 (Heesch, 1929) — к попытке вывода четырехмерных «гиперслоевых» групп G_{43} (как черно-белых трехмерных G_3^1) непосредственно из 230 федоровских G_3; попутно им были получены 122 точечные группы G_{430} (в качестве черно-белых G_{30}^1) из 32 кристаллических классов G_{30} (Heesch, 1930). Хееш интересовался прежде всего г е о м е т р и-

[3] Группы категории G_{321} (ленточные) все входят в категорию G_{31} (стержневые), но в этом случае различными считаются только 22 из них, а не все 31. Вывод ленточных групп раньше стержневых был сам по себе шагом вперед; наоборот, выделение остальных категорий кристаллографических групп (по размерности и сочетаниям особенных элементов, вложенных друг в друга) — 10 двумерных точечных G_{20} (розетки), 31 трехмерной плоско-точечной G_{320} (таблетки), 16 групп конечных лент G_{3210}, 5 конечных бордюрных G_{210} и т. д. — не представляло никаких принципиальных затруднений (например, все перечисленные категории включаются в G_{30}). Полная классификация кристаллографических групп по особенным элементам завершена совсем недавно (Holser, 1961; Шубников, 1962в; Bohm, Dornberger-Schiff, 1966); из последней работы взяты употребляемые здесь символы Бома G_r, G_{rf}, $G_{rs\ldots t}$.

ческой задачей обобщения классических трехмерных групп, указав лишь мимоходом на возможность физического толкования знака четвертой координаты; для математической четкости задача и формулировалась на «четырехмерном» языке, отпугивавшем кристаллографов; не случайно Хееш и среди 122 точечных групп выделяет 32 группы движений первого рода и отмечает наличие 230 пространственных таких групп (аналогов групп Полиа). Отчасти поэтому новаторские работы Хееша не были своевременно оценены кристаллографами.

Иначе приходил к идее антисимметрии Шубников. Построив под впечатлением рисунков Вебера (Weber, 1929) интерпретацию ленточных групп черно-белыми бордюрами (Schubnikow, 1930) и воспроизводя впоследствии те и другие рисунки (Шубников, 1940), он не сразу перешел к следующему измерению. Считая, что «дальнейшее усовершенствование учения о симметрии может иметь смысл лишь в том случае, если оно находит или найдет в будущем себе оправдание в практике естествознания» (Шубников, 1945), А. В. Шубников мог сформулировать понятие антисимметрии только как принципиальное расширение классической симметрии — за счет добавления изменения физического свойства.[4] Глубокое убеждение в прикладной ценности развиваемого им учения (разделявшееся далеко не всеми кристаллографами до работ Кокрена) привело ведущего советского кристаллографа от доклада (Шубников, 1945) к монографии (Шубников, 1951). Почти одновременное появление этой книги и статей (Cochran, 1952; Cochran, Dyer, 1952), содержащих первое эффективное использование антисимметрии, открыли эпоху ее широкого научного признания.

3. Изложим сущность шубниковского учения об антисимметрии.

Каждой точке фигуры приписывается знак + или — в каком-либо смысле, толкуемом обычно как физическое свойство, — знак электрического заряда, черный или белый цвет и т. п. Преобразованием симметрии фигуры называется ее изометрическое отображение на себя (т. е. движение с отражением или без него, совмещающее фигуру с собой), переводящее каждую точку в точку с таким же знаком:

$$(+) \longrightarrow (+),\ (-) \longrightarrow (-);$$

преобразованием антисимметрии называется изометрическое отображение фигуры на себя, переводящее каждую точку в точку с противоположным знаком:

$$(+) \longrightarrow (-),\ (-) \longrightarrow (+).$$

Чтобы отобразить на себя «значную» фигуру, при симметрии достаточно только чисто геометрически изменить положение ее точек, а при антисимметрии необходимо скомбинировать геометрическое преобразование с операцией перемены знака на противоположный. Поэтому преобразования симметрии «значных» фигур не отличаются от классических, а преобразование антисимметрии есть произведение преобразования симметрии на операцию перемены знаков (антиотождествление).

Совокупность преобразований симметрии и антисимметрии фигуры образует группу, содержащую подгруппу симметрии. Группы симметрии и антисимметрии делятся на три типа:

1) полярные (одноцветные) — соответствуют фигурам, точки которых снабжены одним знаком (цветом); они совпадают с классическими группами симметрии;

[4] Тем самым Шубников пошел значительно дальше Хееша, хотя в конкретном выводе новых групп сделал меньше: Хееш решил — красиво, остроумно, изящно — всего лишь частный случай задачи, восходящей к Бибербаху и Фробениусу, а Шубников заложил основы новой широкой проблематики, показав перспективу дальнейшего развития теории симметрии.

2) нейтральные (серые) — соответствуют фигурам, точки которых снабжены обоими знаками (цветами) вместе; получаются «удвоением» классических — добавлением к ним антиотождествления в качестве образующего элемента;

3) смешанной полярности (черно-белые) — соответствуют фигурам, точки которых снабжены разными знаками (цветами); эти группы содержат преобразования антисимметрии без антиотождествления.

В группах последнего типа несовместимы соответствующие друг другу (геометрически совпадающие) преобразования симметрии и антисимметрии, например поворот и антиповорот вокруг одной и той же прямой на одинаковый угол; в группе типа (2), наоборот, существование поворота приводит к наличию соответствующего антиповорота.

Полярных кристаллографических точечных групп имеется 32, столько же и нейтральных. Нетривиальной задачей остается лишь разыскание всех групп смешанной полярности. А. В. Шубников выводит их из классических следующим методом: исходная группа задается системой образующих элементов, а группы смешанной полярности получаются из нее путем полной или частичной замены этих элементов соответствующими преобразованиями антисимметрии (Шубников, 1951). При этом могут получаться одинаковые группы, а в отдельных случаях и нейтральные. Например, из группы $2 : m$ выводятся три различных группы типа (3): $2 : \underline{m}$, $\underline{2} : m$ и $\underline{2} : \underline{m}$ (черта под символом элемента симметрии означает его превращение в элемент антисимметрии); из группы $2 \cdot m$ — две различных: $2 \cdot \underline{m}$ и $\underline{2} \cdot m (= \underline{2} \cdot \underline{m})$; из $2 : 2$ — всего одна $\underline{2} : 2 (= 2 : \underline{2} = \underline{2} : \underline{2})$. А из группы 3 этим способом получается только нейтральная группа $\underline{3} = 3 \times \underline{1}$.

Как видим, шубниковский метод вывода групп смешанной полярности требует еще дополнительного сравнения найденных групп и устранения лишних, т. е. повторяющихся. При сравнении следует использовать геометрические соображения вместе с теоретико-групповыми, приводимыми в следующем пункте. Всего оказывается 58 точечных кристаллографических групп смешанной полярности, а число всех обобщенных групп есть $32+32+58=122$, как у Хееша; сравнение выводов Хееша и Шубникова можно найти в обзоре (Nowacki, 1960).

4. Обобщение федоровских (пространственных) групп G_3, включающее полную разработку теории антисимметрии и вывод всех пространственных шубниковских групп $G_3^!$, завершилось в год 100-летия Е. С. Федорова в диссертации А. М. Заморзаева (1953), основные результаты которой опубликованы позже (Заморзаев, 1957, 1962). Приведем важнейшие данные из этой работы.[5]

Всякая группа G симметрии и антисимметрии (имеющая преобразования антисимметрии) содержит подгруппу симметрии H индекса 2: $G=H \cup gH$. Группа G может быть получена из единственной группы симметрии S одним из двух путей: либо прямым умножением ее на группу, порожденную антиотождествлением ($G=S \times \underline{1}$, в этом случае $S=H$), либо заменой соответствующими преобразованиями антисимметрии всех элементов ее смежного класса по подгруппе H индекса 2 (т. е. $S=H \cup sH$, а $G=H \cup \underline{s}H$). Совокупность групп, выводимых из одной классической группы S обоими путями, называем семейством, группу S — его порождающей, а сами группы семейства — старшей и младшими соответственно первому и второму путям вывода из S. Младшие группы семейства изоморфны порождающей; старшая есть прямое произведение любой младшей (как и порождающей) на группу $\underline{1}$.

[5] Слишком сжатое изложение ее содержания в статьях (Заморзаев, 1957, 1962) связано с запоздалой публикацией (после работ школы Н. В. Белова); это запоздание вызвано слабым в то время контактом автора-математика с кристаллографами.

Деление групп на порождающие, старшие и младшие в точности совпадает с шубниковским делением на полярные, нейтральные и группы смешанной полярности. Указанный здесь путь получения младших групп практически можно осуществить методом Шубникова (поочередной заменой образующих элементов).

Перенося эту теорию на пространственные шубниковские группы, получаем: 1) всякая шубниковская группа, не являющаяся федоровской, содержит федоровскую подгруппу индекса 2;[6] 2) всякая шубниковская группа либо является федоровской, либо порождается некоторой федоровской группой, как старшая или младшая; 3) семейство, порожденное федоровской группой, состоит из шубниковских групп.[7]

Так как младшие изоморфны порождающим, то всех неизоморфных шубниковских групп 438 (219 порождающих+219 старших). Кристаллографически же различных групп значительно больше. Для применения шубниковского метода к выводу младших пространственных групп были введены специальные обозначения федоровских групп, отражающие полную систему образующих элементов (Заморзаев, 1953, 1962). Очень громоздкая в целом, основная задача была расчленена на обобщение точечных групп (уже проделанное Шубниковым) и обобщение решеток Бравэ. Существенно новых решеток оказалось 22; всего для младших шубниковских групп возможно 36 (=14+22) решеток. Полный список составили 230 порождающих+230 старших+1191 младшая=1651 пространственная группа (в диссертации автора одна была лишней).

Вывод пространственных шубниковских групп воспроизвели в интернациональной символике ученики Н. В. Белова, впервые указавшие верное число шубниковских групп (Белов, Неронова, Смирнова, 1955). Тщательное сравнение исправленных и переработанных таблиц этой школы (Белов, Неронова, Смирнова, 1957) с первым списком подтвердило точность окончательной цифры 1651. Методы разных авторов различаются в принципе только для 517 младших групп с антипереносами: по шубниковскому способу они найдены перекрашиванием половины точек исходной решетки в противоположный цвет, а по беловскому — уплотнением решетки вдвое за счет добавления точек другого цвета [8] (Заморзаев, 1962).

5. Появление сразу двух независимых и методически различных выводов помогло быстрее уточнить каталог шубниковских групп G_3^1. Но не это ставил главной целью Н. В. Белов, предлагая своим ученикам повторить решение шубниковской задачи. К тому времени были разработаны приложения антисимметрии в рентгеноструктурном анализе (Cochran, Dyer, 1952; Вайнштейн, Тищенко, 1955), вызвавшие стремление обобщить федоровские группы в более удобной для структурщиков форме.

Вслед за тем стали систематически появляться новые приложения антисимметрии (магнитная симметрия (Тавгер, Зайцев, 1956) и т. п.) и ее дальнейшие обобщения: цветная симметрия (Белов, Тархова, 1956), антисимметрия различного рода (Заморзаев, Соколов, 1957), составные группы (Mackay, 1957) и т. п.; им посвящен следующий параграф данного очерка. Изоморфизм федоровских и (младших) шубниковских групп (Заморзаев, 1953, 1957) занял достойное место в исследованиях кристаллофизиков, обративших внимание на связь теории антисимметрии с одно-

---

[6] Это верно и для 228 шубниковских групп, совпадающих с федоровскими (Копцик, 1966).

[7] На основе этих фактов (и предыдущего замечания) В. А. Копцик предложил «двучленные символы» для младших шубниковских групп: первый «член» — порождающая (федоровская) группа S, второй — ее (федоровская) подгруппа H индекса 2, общая у группы S и младшей группы G.

[8] Сравнение этих 517 групп по двум спискам фактически равносильно разысканию их двучленных символов в смысле Копцика.

мерными действительными представлениями (Инденбом, 1959); разработанные Д. К. Фаддеевым (Фаддеев, 1961) и О. В. Ковалевым (Ковалев, 1961) таблицы представлений федоровских групп способствовали укреплению этой связи. В интересах разросшихся кристаллофизических применений В. А. Копцик составил двучленные символы 1191 младшей шубниковской группы, дав тем самым третий, методически новый вывод этих групп (Копцик, 1966).

В начале 60-х годов завершилась схема кристаллографических групп симметрии и антисимметрии G^1_r, $G^1_{r\ldots t}$.[9] Не перечисляя всех работ, в которых эти группы выводились оригинальными путями, отметим лишь важнейшие из них.

Двумерные группы G^1_2, фактически выведенные еще Г. Хеешем[10] в 1929 г., вновь нашел У. Кокрен (с помощью слоевых) и впервые ясно описал их в терминах антисимметрии (Cochran, 1952); Белов, Неронова, Смирнова (1955) еще раз вывели группы G^1_2 из 17 G_2 для демонстрации своего метода «цветного цетрирования». Тем же методом получены обобщенные бордюрные группы G^1_{21} и сравнены с ленточными (Белов, 1956а). В обзоре (Неронова, Белов, 1961а) найдены обобщенные стержневые и слоевые группы G^1_{31} и G^1_{32}. Категориям G^1_{3210} и G^1_{321} посвящен ряд работ (Шубников, 1962а, 1962б; Белов, Кунцевич, Неронова, 1962; Pabst, 1962), но первый вывод ленточных групп G^1_{321} — раньше стержневых G^1_{31}, из которых можно их выделить, — дал Т. Роман в виде 179 групп симметрии четырехмерных бордюров (Роман, 1959).

Полная схема этих групп приведена в табл. 1 и 2.

Некристаллографические дискретные группы симметрии не все обобщались с понятием антисимметрии. Для точечных групп это давно сделано (Шубников, 1951), а для некристаллографических стержневых групп такой задачей до сих пор никто не занимался. Систематику классических групп этой категории (групп симметрии цепных молекул) и более подробную библиографию можно найти в работах Б. К. Вайнштейна (Вайнштейн, 1959, 1963).

А. В. Шубников перенес идею антисимметрии и на предельные группы (Шубников, 1951). Изучение антисимметрии текстур (Шубников, 1958) показало существование 7 (а не 3) младших предельных точечных групп, выводимых из 7 групп Кюри (Шубников, 1961); это подтверждается и рассмотрением предельных групп магнитной симметрии (Тавгер, 1960). Положено начало исследованию предельных групп симметрии и антисимметрии стержней и некоторых пространственных семиконтинуумов (Шубников, 1959).

Все точечные группы симметрии и антисимметрии, дискретные и предельные, истолковываются также в форме разработанной И. С. Желудевым полной (обычной и дополнительной) симметрии векторов и тензоров (Желудев, 1960).

Кроме уже упоминавшихся работ Холзера, Шубникова, Бома, классификации групп симметрии и антисимметрии уделялось внимание в обзорах (Niggli, 1959; Nowacki, 1960; Неронова, Белов, 1961а), и ей специально посвящен цикл статей (Неронова, 1966). Многочисленные приложения антисимметрии с указанием литературы рассмотрены в работах Шувалова (1962а) и Копцика (1966, 1967).

---

[9] $G^{l,p}_r$, $G^{l,p}_{r\ldots t}$ — символ Бома—Копцика для категории групп p-цветной l-кратной антисимметрии (в смысле Белова—Нероновой—Палистранта, см. п. 3 ниже), выводимых из классических групп G_r, $C_{r\ldots t}$ (Копцик, 1967); при $p \leqslant 2$ или $l=0$ соответствующие индексы вверху не пишутся.

[10] Об открытии антисимметрии Хеешем вспомнили в конце 50-х годов: первое упоминание работы (Heesch, 1930) в обзорах по антисимметрии встречается у В. Новацкого (Nowacki, 1960).

ОБОБЩЕНИЯ ИДЕИ АНТИСИММЕТРИИ

1. Антисимметрия различного рода (кратная). Идею многократной антисимметрии, состоящую в приписывании точкам не одного, а сразу нескольких качественно различных знаков, высказал впервые А. В. Шубников (Шубников, 1945). Спустя десятилетие под влиянием появления первых приложений антисимметрии эта идея независимо стала разрабатываться молодыми математиками Кишиневского университета под названием антисимметрии различного рода (Заморзаев, Соколов, 1957).

Уточним это понятие. Каждой точке фигуры приписывается конечное число l знаков + или —, имеющих различные (обычно физические) толкования: например, первый знак означает черный или белый цвет, второй — знак электрического заряда и т. п. Изометрическое преобразование «l-значной» фигуры называем преобразованием симметрии, если оно не сопровождается переменой знаков (т. е. каждую точку переводит в точку с тем же набором знаков); если же оно изменяет только j-тый знак, только j-тый и k-тый знаки . . . или все l знаков, называем его соответственно преобразованием антисимметрии j-того рода, рода (j, k) . . . или рода $(1, 2, \ldots, l)$. Так, при $l=2$ классификация антисимметрии по родам соответствует схеме:

1-й род: $(+\,+) \rightleftarrows (-\,+)$, $(+\,-) \rightleftarrows (-\,-)$;

2-й род: $(+\,+) \rightleftarrows (+\,-)$, $(-\,+) \rightleftarrows (-\,-)$;

род (1, 2): $(+\,+) \rightleftarrows (-\,-)$, $(+\,-) \rightleftarrows (-\,+)$.

Всего имеется 2^l-1 родов антисимметрии. Каждое преобразование антисимметрии есть произведение преобразования симметрии на антиотождествление соответствующего рода.

Преобразования симметрии и различного рода антисимметрии фигуры образуют группу. Легко видеть (см. схему при $l=2$), что в группе l-кратной антисимметрии (которая может и не содержать преобразований всех 2^l-1 родов) наличие двух родов антисимметрии влечет за собой наличие и третьего, зависимого от них. При любом числе l знаков называем p родов зависимыми, если зависимы антиотождествления этих родов, т. е. хоть одно из них есть произведение двух или более из $p-1$ остальных $(3 \leqslant p \leqslant 2^l-1)$; в остальных случаях p родов называются независимыми $(1 \leqslant p \leqslant l)$. В группе антисимметрии p независимых родов имеются преобразования 2^p-1 различных родов (Заморзаев, 1963).

Назовем группу старшей k независимых родов, младшей m независимых родов (тип C^kM^m), если в ней представлены $k+m$ (и не более) независимых родов, в том числе k (и не более) представлены антиотождествлениями. При $k=0$ группу называем младшей m независимых родов (тип M^m), при $m=0$ — старшей k независимых родов (тип C^k); классические группы, соответствующие «предельному» случаю $k=m=0$, называем порождающими (тип П). Всем возможным комбинациям значений k и m при $0 \leqslant k+m \leqslant l$ соответствуют $\frac{(l+1)(l+2)}{2}$ типов.

Каждую группу G (любого типа) можно вывести из определенной порождающей S, состоящей из преобразований симметрии, геометрически совпадающих с преобразованиями из G (т. е. входящими в G либо в чистом виде, либо в сочетании с антиотождествлениями).[11] Совокупность групп l-кратной антисимметрии с общей порождающей S называем семейством. Принцип вывода всех групп семейства из S при $l=1$ известен (см. выше,

[11] Группа G превращается в свою порождающую S при «стирании» всех знаков у преобразуемой фигуры (см. рисунок).

п. 3), при $l > 1$ дан в работах (Заморзаев, Соколов, 1957; Палистрант, 1966б). Практически группы типа M^m удобно выводить обобщенным методом Шубникова: задавая группу S образующими элементами, заменять m или более из них соответствующими преобразованиями антисимметрии различного рода, среди которых m независимых; группа G типа C^k имеет вид $S \times E$, а типа $C^k M^m$ — вид $G' \times E$, где E — прямое произведение k групп второго порядка, порожденных независимыми антиотождествлениями, а G' — группа M^m того же семейства.

Во всяком семействе любая группа M^m изоморфна порождающей, а при фиксированном k любая группа $C^k M^m$ изоморфна любой C^k ($1 \leqslant k \leqslant l$). Отсюда видно, что среди трехмерных l-кратных шубниковских групп G_3^l неизоморфны только $(l+1) \cdot 219$, среди двумерных шубниковских G_2^l — $(l+1) \cdot 17$ и т. п.

Типы групп разделяются на виды по конкретному содержанию родов антисимметрии и антиотождествлений. Для указания вида достаточно выбрать $k+m$ независимых родов, среди которых k представлены антиотождествлениями, и выписать в символе k раз букву «С» (с индексами, указывающими род антиотождествлений) и m раз букву «М» (с индексами дополнительных независимых родов). Так, при $l=2$ типам П, С, C^2, М, СМ, M^2 соответствуют виды П; C_1, C_2, C_{12}; C_1C_2 ($=C_1C_{12}=C_2C_{12}$); M_1, M_2, M_{12}; C_1M_2 ($=C_1M_{12}$), C_2M_1 ($=C_2M_{12}$), $C_{12}M_1$ ($=C_{12}M_2$); M_1M_2 ($=M_1M_{12}=M_2M_{12}$); виды и типы при $l > 2$ (см. Заморзаев, 1963).

На рисунках интерпретируются группы всех видов при $l=2$ (из семейства с порождающей $2 \cdot m - mm2 - C_{2v}$). Первый знак здесь изображается черным или белым цветом, второй прямо ставится на рисунке (условимся считать его, например, знаком электрического заряда); в обозначениях групп черта внизу, штрих справа вверху или их сочетание при символе элемента симметрии указывает на его замену элементом антисимметрии рода 1, 2 или (1, 2). Виды П, C_1 и M_1 соответствуют одноцветным, серым и черно-белым полярным фигурам, виды C_2 и M_2 — одноцветным фигурам, нейтральным и смешанной полярности; виды M_{12} и M_1M_2 соответствуют черно-белым фигурам смешанной полярности, у которых в первом случае черные и белые части несут противоположные заряды, а во втором распределения цветов и знаков независимы; вид C_{12} соответствует разным состояниям фигуры, в которых ее части принимают черную окраску при одном заряде, белую — при другом (при фиксировании одного из зарядов фигура интерпретирует группу П), столь же сложна интерпретация вида $C_{12}M_1$; вид C_1C_2 изображается серой нейтральной фигурой.

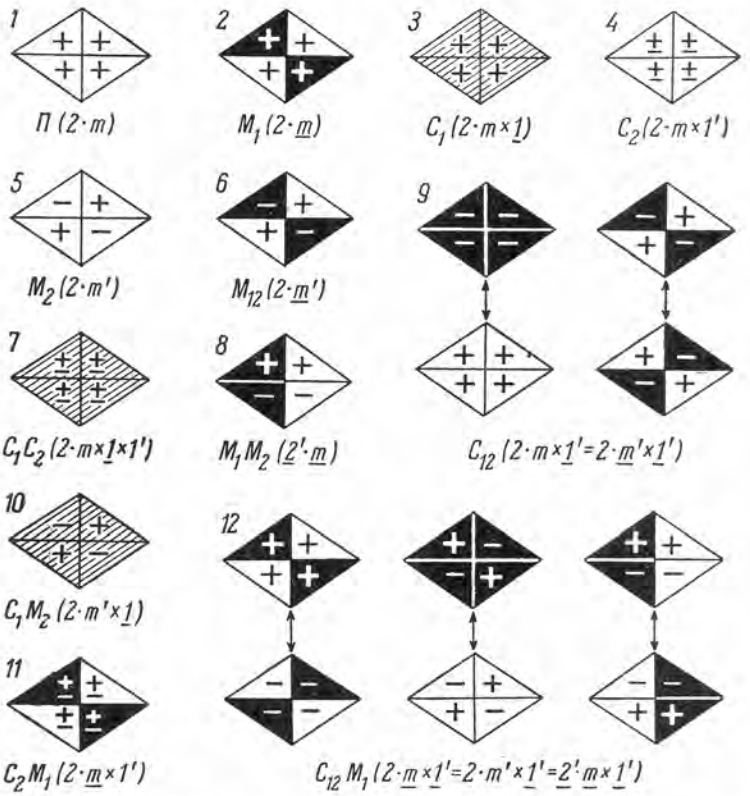
2. Для любой категории $G_{r\ldots t}^l$ (или C_r^l) число кристаллографически различных групп любого вида фиксированного типа M^m равно N_m — числу различных групп типа M^m (вида $M_1M_2 \ldots M_m$) категории $G_{r\ldots t}^m$ (или G_r^m), соответствующей m знакам; столько же и различных групп любого вида типа C^kM^m при всех k ($1 \leqslant k \leqslant l-m$), а число групп любого вида типа C^k ($1 \leqslant k \leqslant l$) совпадает с числом N_0 порождающих — классических групп категории $G_{r\ldots t}$ (G_r). Поэтому при переходе от $l-1$ к l знакам нетривиален лишь вывод групп типа M^l данной категории. Но кристаллографические группы представимы конечным числом образующих, и для всякой категории $G_{r\ldots t}$ (G_r) ее нетривиальные обобщения с l-кратной антисимметрией не продолжаются бесконечно: при $l > r+t$ (или $l > 2r$) $N_l=0$.

Зная число $C(l, k, m)$ видов групп l-кратной антисимметрии в типе C^kM^m из формул (4—4‴) статьи (Заморзаев, 1963), легко найти число P_l всех различных групп данной категории:

$$P_l = \sum_{m=0}^{l} \left\{ \sum_{k=0}^{l-m} C(l, k, m) \right\} N_m \text{ (формула (6), там же).}$$

Так, для точечных групп G^l_{30}: $N_0=32$, $N_1=58$, $N_2=116$, $N_3=196$, $N_l=0$ при $l>3$; $P_0=N_0=32$, $P_1=N_0+N_0+N_1=122$, $P_2=(1+3+1)\,N_0+(3+3)\,N_1+N_2=624$, $P_3=(1+7+7+1)\,N_0+(7+21+7)\,N_1+(7+7)\,N_2+N_3=4362$, а при $l>3$ из общей формулы получаем значение P_l, подставляя известные N_m:

$$P_l=\sum_{k=0}^{l} C\,(l,\ k,\ 0)\times 32+\sum_{k=0}^{l-1} C\,(l,\ k,\ 1)\times 58+$$
$$+\sum_{k=0}^{l-2} C\,(l,\ k,\ 2)\times 116+\sum_{k=0}^{l-3} C\,(l,\ k,\ 3)\times 196.$$



Интерпретация всех видов групп двукратной антисимметрии.

В 1957 г. коллектив кишиневских геометров ознаменовал 70-летие А. В. Шубникова выводом пространственных групп двукратной антисимметрии (Заморзаев, 1958). Основная задача (вывод групп типа M²) расчленялась на уже завершенное обобщение точечных групп (Заморзаев, Соколов, 1957) и вывод новых решеток Бравэ с антипереносами различного рода; существенно новых решеток оказалось 37. Ввиду трудоемкости вывода кратных шубниковских групп и отсутствия встречных методов (в отличие от $l=1$), первый подсчет групп категории C^2_3 не раз уточнялся; по-видимому, окончательными можно считать числа $N_2=9497$ и $P_2=17793$, стоящие у нас в таблицах 1 и 2.[12]

[12] Последняя опубликованная цифра была $N_2=9455$ (Заморзаев, Палистрант, 1964); но в графу 3 таблиц 1, 3, 4 указанной статьи следует внести поправки: 6a — 10 (а не 7), 17h — 186 (а не 150), 65s — 6 (а не 3).

При $l > 2$ сделаны лишь некоторые частные выводы по отдельным семействам (Заморзаев, Палистрант, 1964), в том числе найдено N_6=419973120 (в одном семействе с порождающей $18s—V_h^1—Pmmm$).

По следам разработки схемы кристаллографических групп симметрии и антисимметрии под влиянием открытия приложений кратной антисимметрии (Шувалов, 1962а) кишиневские математики (Заморзаев, Палистрант, 1960; Палистрант, Заморзаев, 1963, 1964; Палистрант, 1963, 1965; Галярский, Заморзаев, 1965) завершили обобщение всех остальных категорий. Вывод групп G^2_{20}, независимо от Палистранта, воспроизвела Н. Н. Неронова (Неронова, 1966). Итоги исследований в этом направлении подведены в диссертации А. Ф. Палистранта (1966б), откуда, с небольшими изменениями редакционного характера, взяты и приведенные здесь таблицы.

В табл. 1 собраны значения N_l (l=0 ÷ 6) для всех категорий кристаллографических групп, в табл. 2 — значения P_l (выписанные для точечных и линейных групп при l=0÷4, а для остальных при l=0÷5). Бросается в глаза совпадение чисел P_l и P_{l-1} для категорий $G^l_{p^{l-1}\ldots}$ и $G^{l-1}_{r(r-1)\ldots}$, отражающее связь между ними: толкование первого знака в группе низшей размерности как знака координаты в r-м измерении превращает ее в группу другой категории — высшей размерности, но с меньшим числом знаков. В свое время связь черно-белых бордюров и паркетов с лентами и слоями привела Хееша и Шубникова к идее антисимметрии; теперь l=значное расширение связи соответствующих категорий облегчило вывод групп обобщенной антисимметрии.

С точки зрения теории представлений (Вигнер, 1961) вывод групп M^l заключается в разыскании приводимых (распадающихся на l одномерных) действительных представлений классических групп. Такое представление можно заменить наложением нескольких неприводимых представлений (Niggli, Wondratschek, 1960) или задать группу G двучленным символом S/H (где S — порождающая, а H — подгруппа симметрии индекса 2^l). Но вряд ли эти методы стоит предпочесть шубниковскому: например, при l=2 шубниковский метод дает четкое различие групп $\underline{2}\cdot m'$, $2'\cdot\underline{m}$ и $\underline{2}'\cdot\underline{m}$ и ясно указывает на отсутствие групп типа M^l при $l > 2$ в семействе, порожденном $2\cdot m$; двучленный же символ у этих групп один — $2\cdot m/1$, а одномерных действительных представлений можно наложить на $2\cdot m$ и два, и три — неясно, какие толкования вида и типа группы G можно придать этим разным по Ниггли—Вондрачеку случаям.

Первые шаги в исследовании некристаллографических и предельных групп кратной антисимметрии проделаны Л. А. Шуваловым, решившим эту задачу для точечных групп (Шувалов, 1962б). Не вполне ясен лишь вопрос о систематизации дискретных точечных групп по типам и рядам (Шубников, 1961) и «предельном переходе»: ряды с антиосью $(\underline{2N})'$ могут сходиться, в зависимости от конкретного толкования знаков, как к группам вида C_1C_2 (у Шувалова — при толковании через магнитоэлектрическую симметрию), так и к $C_{12}M_1$.

Описание приложений кратной антисимметрии можно найти в ряде работ (Шувалов, 1962а; Вайнштейн, Звягин, 1963; Концик, 1967).

Заметим, что близким (по форме постановки вопроса) к антисимметрии различного рода является понятие о «составных группах» (compound groups), введенное А. Л. Маккэем (Mackay, 1957). Основная разница между этими двумя расширениями антисимметрии состоит в том, что у Маккэя все n знаков физически равноправны (как n компонент одного свойства), поэтому комбинации $(S : A)$ и $(A : S)$, $(A : A')$ и $(A' : A)$ не различаются, а у нас l знаков физически разнородны, и группа $\underline{2}\cdot m'$, например, обязательно отличается от $2'\cdot\underline{m}$ (Заморзаев, Соколов,

Таблица 1

Значения N_l для разных категорий

l	G^l_0	G^l_{10}	G^l_{210}	G^l_{3210}	G^l_{20}	G^l_{320}	G^l_{30}	G^l_1	G^l_{21}	G^l_{321}	G^l_{31}	G^l_2	G^l_{32}	G^l_3
0	1	2	5	16	10	31	32	2	7	31	75	17	80	230
1	0	1	6	35	11	63	58	3	17	117	244	46	368	1191
2	0	0	6	84	9	138	116	3	42	522	945	167	2312	9497
3	0	0	0	168	0	252	196	0	84	2520	4074	700	18396	?
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10080	15120	2520	164640	?
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1249920	?
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	419973120

Таблица 2

Значения P_l для разных категорий

l	G^l_0	G^l_{10}	G^l_{210}	G^l_{3210}	G^l_{20}	G^l_{320}	G^l_{30}	G^l_1	G^l_{21}	G^l_{321}	G^l_{31}	G^l_2	G^l_{32}	G^l_3
0	1	2	5	16	10	31	32	2	7	31	75	17	80	230
1	2	5	16	67	31	125	122	7	31	179	394	80	528	1651
2	5	16	67	374	125	671	624	31	179	1379	2784	528	4920	17793
3	16	67	374	2825	671	4885	4362	179	1379	14419	27044	4920	64924	?
4	67	374	2825	29212	4885	48907	42244	1379	14419	207187	375300	64924	1214800	?
5												1214800	32242516	?

1957). Такова главная причина несовпадения чисел обобщенных двумерных групп в статьях (Mackay, 1957) и (Заморзаев, Палистрант, 1960) при равных значениях n и l. Кроме того, у Маккэя пропущена часть групп типа $(A : A')$, например случай, когда A и A' кристаллографически одинаковы, но различаются ориентацией: $A=p_b'mm$, $A'=p_a'mm$ и т. п. Детальным сравнением этих двух направлений развития шубниковского учения занялся недавно А. Ф. Палистрант.

3. Цветная симметрия и цветная антисимметрия. Двуцветное толкование антисимметрии привело Н. В. Белова к идее многоцветной симметрии. Н. В. Белов и Т. Н. Тархова подробно описали двумерные группы p-цветной симметрии $G_2{}^p$ $(p>2)$ с помощью цветных мозаик (Белов, Тархова, 1956); эти группы найдены не путем непосредственного обобщения классических G_2 (метод вывода цветных групп из геометрически совпадающих с ними классических разработали в 1959 г. В. Л. Инденбом и А. Ниггли), а как «обобщенные проекции» некоторых пространственных групп G_3. Именно, если преобразования группы G_3 сохраняют инвариантным вектор основного переноса $\mathbf{c}$, то соответствующая правильная система точек общего положения размещается, с точностью до этого переноса, на p уровнях над плоскостью проекций, выбранной ортогонально вектору $\mathbf{c}$ (уровни чередуются через $\frac{1}{p}\mathbf{c}$); окрашивая проекции точек, находящихся на разных уровнях, разными цветами, получаем p-цветную правильную систему точек, преобразуемую группой $G_2{}^p$. Преобразования симметрии из G_3, сохраняющие точки на своих уровнях (или смещающие на вектор, кратный $\mathbf{c}$), индуцируют в $G_2{}^p$ преобразования симметрии (не меняющие цветов), а сдвигающие точки на уровень выше $\left(\text{т. е. на } \frac{1}{p}\mathbf{c}\right)$ — преобразования цветной симметрии, циклически смещающие цвета по закону

$$1 \longrightarrow 2 \longrightarrow \ldots \longrightarrow p \longrightarrow 1. \qquad (*)$$

Выделяя группы G_3 с вертикальными винтовыми осями, при $p>2$ приходим к 15 группам $G_2{}^p$ $(p=3, 4, 6)$, обозначаемым интернациональными символами проектируемых групп (Белов, Тархова, 1956).[13]

Отсюда ясна сущность беловской цветной симметрии (Палистрант, 1966а, 1966б): каждой точке фигуры приписывается по меньшей мере один из p цветов; преобразованием p-цветной симметрии называем изометрическое отображение фигуры на себя, переводящее каждую точку i-того цвета в точку $(i+k)$-го или $(i+k-p)$-го цвета (соответственно случаю $i+k \leqslant p$ или $i+k>p$), где k — общее для всех $i=1, 2, \ldots, p$. Группа p-цветной симметрии фигуры имеет подгруппу симметрии.

Если G — собственно цветная группа (точки общего положения окрашиваются каждая в один цвет), H — ее подгруппа симметрии, S — ее порождающая (группа симметрии, в которую G превращается при «смывании окраски» с фигуры), то $G \cong S$, а G/H и S/H — циклические группы p-го порядка. Отсюда вытекает связь групп цветной (вырожденной) симметрии (Инденбом, 1959; Niggli, 1959) с одномерными комплексными представлениями классических групп;[14] опираясь на нее, московские кристаллографы (Инденбом, Белов, Неронова, 1960) вывели из точечных групп G_{30} все 18 собственно цветных групп $G_{30}{}^p$ $(p=3, 4, 6)$, интерпретировав их разноцветными фигурами; эти же 18 групп отмечены звездочкой в табл. 4 (Niggli, 1959). Выписывая символы цветных групп, А. Ниг-

[13] Обобщенное проектирование гомоморфно отображает G_3 на $G_2{}^p$; ядро этого гомоморфизма — одномерная группа T переносов вдоль $\mathbf{c}$; $G_3/T \cong G_2{}^p$ по основной теореме о гомоморфизмах (Курош, 1967), так что $G_2{}^p$ моделирует G_3/T, а не саму G_3.

[14] Вырожденная симметрия (Entartungssymmetrie) Ниггли конкретно рассматривается не в цветной форме, а как симметрия комплексной функции (Niggli, 1959).

гли и советские авторы вновь использовали шубниковский метод — замену образующих элементов исходных групп преобразованиями цветной симметрии.

Синтез идей цветной симметрии и кратной антисимметрии привел к цветной антисимметрии (Поли, 1961; Неронова, Белов, 1961б). Г. С. Поли перенес метод обобщенных проекций Белова—Тарховой на группы G_3, переводящие основной вектор **c** не только в себя, но и в $-\mathbf{c}$; правильная система точек общего положения размещается здесь на p положительных уровнях $\left(\text{чередующихся через } \frac{1}{p}\mathbf{c}\right)$ и p отрицательных $\left(\text{чередующихся через } -\frac{1}{p}\mathbf{c}\right)$; на плоскости проекций номера уровней $1, 2, \ldots, p$ ($p=3, 4, 6$) изображаются цветами (индексами), а «знак» уровня — светлым или темным фоном — оттенком цвета. Тогда группа G_3 (вернее, фактор-группа G_3/T) интерпретируется группой цветной антисимметрии $G_2{}^p$;[15] преобразования из G_3, сдвигающие точки на один уровень вверх $\left(\text{т. е. на } \frac{1}{p}\mathbf{c}\right)$, вызывают в $G_2{}^p$ смещение «положительных» (светлых) цветов по закону (*), а «отрицательных» (темных) — в обратном порядке; «переворачивающие» же преобразования из G_3 вызывают в $G_2{}^p$ перемену «знаков», а в ряде случаев (в зависимости от уровня расположения переворачивающего элемента симметрии в G_3) — и перемену цветов. Законы изменения цветов и знаков связаны довольно сложной зависимостью, описание которой опущено в заметке (Поли, 1961).

В качестве отклика появилась статья Н. Н. Нероновой и Н. В. Белова с разработкой другого понятия цветной антисимметрии (пожалуй, более подходящего под это название), при котором цвета и знаки меняются независимо друг от друга и физически разнородны. Группы $G_2^{1,p}$ найдены здесь путем обобщенного проектирования шубниковских групп G_3^1, сохраняющих инвариантным вектор **c** (выводу G_3^1 из порождающих федоровских групп G_3 соответствует в проекциях вывод $G_2^{1,p}$ из «цветных порождающих» $G_2{}^p$; получена 21 существенно новая группа $G_2^{1,p}$ (Неронова, Белов, 1961б).

А. Ф. Палистрант расширил цветную антисимметрию Нероновой—Белова до цветной антисимметрии различного рода, где наряду с p цветами, меняющимися по циклическому закону, фигуре приписываются знаки $+$ или $-$ в l разных смыслах; развив классификацию групп $G_2^{l,p}$ по «цветным семействам», он вывел из G_2 (шубниковским методом) 15 групп $G_2{}^p$ Белова—Тарховой, а из них 21 «цветную младшую» группу $G_2^{1,p}$ Нероновой—Белова и 27 существенно новых (типа ЦМ[2]) групп $G_2^{2,p}$ (Палистрант, 1966а, 1966б). Связь слоевых групп $C_{32}^{l-1,p}$ с двумерными $G_2^{l,p}$ помогла ему найти 49 собственно цветных групп $G_{32}{}^p$ ($p=3, 4, 6$) и обобщающие их $G_{32}^{l,p}$ (Палистрант, 1966б, 1967).[16] В его диссертации рассмотрены категории $G_{20}^{l,p}$ и $G_{320}^{l,p}$, а в статье Заморзаева (1967) — $G_{30}^{l,p}$; изучение стержневых групп $G_{31}^{l,p}$ недавно закончено Э. И. Галярским. Схему кристаллографических p-цветных беловских групп при $p=3,4,6$ завершает вывод пространственных $G_3{}^p$ (Заморзаев, 1969). Приведем цифровой обзор цветных групп по категориям: 812 $G_3{}^p$; 203 $G_{32}{}^p$; 195 $G_{31}{}^p$; 18 $G_{30}{}^p$; 60 $G_{321}{}^p$; 15 $G_{320}{}^p$; 38 $G_2{}^p$; 12 $G_{21}{}^p$; 8 $G_{20}{}^p$; 6 $G_1{}^p$; ни одной $G_{3210}{}^p$, $G_{210}{}^p$, $G_{10}{}^p$, $G_0{}^p$.

---

[15] Обозначение $G_2^{1,p}$ остается для групп Нероновой—Белова.

[16] В работы Палистранта не вошли те цветные группы $G_2{}^p$, $G_{32}{}^p$, $G_{21}{}^p$ и $G_{321}{}^p$, исходные группы симметрии которых порождают собственно цветные при любых значениях p; с добавлением их при $p=3, 4, 6$ получим 38 (а не 15) $G_2{}^p$, 203 (а не 49) $G_{32}{}^p$, и т. п. (см. ниже).

4. Криптосимметрия и *P*-симметрия. Повышение интереса к цветным группам в конце 50-х—начале 60-х годов не было случайным. Х. Кюрьен и И. Ле Корр (Curien, Le Corre, 1958) указали на применение цветной симметрии к характеристике не только двойниковых, но также тройниковых, четверниковых и т. п. срастаний кристаллов (использовано впоследствии ленинградскими кристаллографами (Шафрановский, 1960; Мокиевский, 1966)). Это указание стимулировало дальнейшее расширение идей Н. В. Белова в трудах зарубежных ученых: рассмотрение 211 видов симметрии цветных кристаллических многогранников, разработку учения о простой и кратной криптосимметрии, новых методов получения групп криптосимметрии и цветной симметрии, развитие аппарата комплексной симметрии для описания пространства Фурье.

А. Ниггли и Г. Вондрачек (Niggli, Wondratschek, 1960) отличают группы простой криптосимметрии, получение которых сводится к отысканию неприводимых представлений классических (порождающих) групп, от групп кратной криптосимметрии, выводимых наложением на порождающую нескольких неприводимых представлений. Беловская цветная симметрия и цветная антисимметрия Поли погружаются в простую криптосимметрию, антисимметрия различного рода и цветная антисимметрия Нероновой—Белова — только в кратную. Такое искусственное ограничение (простой) криптосимметрии вызвано, по-видимому, методическими соображениями; физическая постановка задачи (например, Найш, 1963) может потребовать более широкой трактовки простой криптосимметрии.

Именно такую более широкую трактовку криптосимметрии находим у О. Виттке (Wittke, 1962), где новые группы выводятся разысканием в с е х представлений порождающей, а тем самым — выявлением всех ее нормальных делителей (ядер гомоморфизмов). Фактически Виттке задает группу криптосимметрии G ее двучленным символом S/H, где S — порождающая для G, H — ее подгруппа симметрии (нормальный делитель); этим путем Виттке находит 139 точечных групп криптосимметрии.[17] Однако, как отмечалось в конце п. 2, двучленный символ не всегда достаточен для задания групп обобщенной антисимметрии (само понятие одинаковости и различия групп криптосимметрии может меняться, как видно из сравнения двух «кратных антисимметрий» в том же п. 2).

Методическую ценность представляет идея Ван дер Вардена—Буркхардта (Van der Waerden, Burckhardt, 1961) о разыскании групп криптосимметрии (цветных) путем выявления в с е х п о д г р у п п порождающей группы (число цветов совпадает с индексом подгруппы H в группе криптосимметрии G; если подгруппа H не инвариантна, то она — не подгруппа симметрии, а состоит из преобразований группы G, сохраняющих неизменным определенный цвет) и последующего представления ее группами подстановок.

Все первые работы по цветной симметрии и криптосимметрии посвящались собственно цветным (младшим) группам. Общая теория и полная классификация этих групп (как групп p-симметрии и P-симметрии) построены недавно (Заморзаев, 1967). P-симметрия, по существу совпадающая с криптосимметрией в смысле Виттке, при полной классификации охватывает все типы групп в ранее рассмотренных обобщениях антисимметрии. Изложим ее содержание.

Припишем каждой точке фигуры по крайней мере один из индексов $1, 2, \ldots, p$ (означающих разные цвета или другие p качеств общей при-

[17] Симметрия цветных полиэдров Виттке—Гарридо (Wittke, Garrido, 1959) не укладывается в схему криптосимметрии, так как подгруппа симметрии H группы S (подгруппа g группы G) может не быть нормальным делителем; в этих случаях при поворотах вокруг цветных осей одни и те же цвета у разных граней преобразуются по-разному (см. рис. 12, *b*, *c*, *d*, в их статье).

роды) и зафиксируем некоторую группу P подстановок этих индексов. Преобразованием P-симметрии называем изометрическое отображение фигуры на себя, переводящее каждую точку с индексом i в точку с индексом k_i так, что подстановка индексов

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & p \\ k_1 & k_2 & \dots & k_p \end{pmatrix} \in P.$$

Каждое преобразование P-симметрии g естественно разлагается на преобразование симметрии s и подстановку индексов ε. Преобразования P-симметрии фигуры образуют группу G, входящие в них преобразования симметрии — ее порождающую группу S, а подстановки индексов — группу P'. Если P' совпадает с P, назовем G группой полной P-симметрии, если $e \subset P' \subset P$ — неполной (в этом случае G можно рассматривать как группу P'-симметрии); при $P'=e$ группа G совпадает с порождающей S.

Пусть G — группа полной P-симметрии, $H=G \cap S$ — ее подгруппа симметрии, $Q=G \cap P$ — подгруппа подстановок индексов; группу G назовем старшей при $Q=P$ (в этом случае $H=S$ и $G=S \times P$), младшей — при $Q=e$ (тогда $G \cong S$) и средней — при $e \subset Q \subset P$. Группы неполной P-симметрии аналогично делятся на полустаршие, полумладшие и полусредние.

Всякую группу G полной P-симметрии можно вывести из ее порождающей S разысканием в S и P нормальных делителей H и Q, для которых существует изоморфизм фактор-групп S/H и P/Q, попарным перемножением соответствующих по изоморфизму смежных классов и объединением полученных произведений (основная теорема о P-симметрии). При $Q=e$ (искомая G — младшая, т. е. собственно цветная) $S/H \cong P$, так что S гомоморфно отображается на P с ядром H.[18] Заменив P любой ее нетривиальной подгруппой P', тем же способом получим группы неполной P-симметрии.

Проследим погружение в схему P-симметрии различных обобщенных симметрий:

1) $P \cong C_2$ ($p=2$); шубниковская антисимметрия;

2) $P \cong C_2' \times \dots \times C_2^{(l)}$ ($p=2^l$); кратная антисимметрия;

3) $P \cong C_p$ (P порождается циклической подстановкой p индексов, $p > 2$); p-симметрия (цветная симметрия Белова);

4) $P \cong D_{p'}$ ($p=2p'$, $p' > 2$); цветная антисимметрия Поли;

5) $P \cong C_{p_1} \times C_2' \times \dots \times C_2^{(l)}$ ($p=p_1 \cdot 2^l$, $p_1 > 2$); цветная антисимметрия (различного рода);

6) P допускает точное (Вигнер, 1961) неприводимое представление; простая криптосимметрия Ниггли—Вондрачека;

7) $P=P_1 \times \dots \times P_l$; кратная криптосимметрия.

В случае (2) легко проследить типы групп полной и неполной P-симметрии в виде разобранных в п. 1 типов групп кратной антисимметрии: старшие, младшие и средние группы моделируются типами C^l, M^l и C^kM^m при $k+m=l$, а полустаршие, полумладшие и полусредние — типами C^k, M^m и C^kM^m в остальных случаях. Примеры типов групп полной и неполной p-симметрии (соответствующей случаю (3)) разобраны в п. 4 работы Заморзаева (1967).

Выше уже было замечено, что в схему криптосимметрии не вошла симметрия цветных полиэдров Виттке—Гарридо. Не входит сюда и комплексная симметрия (Биненсток, Эвальд, 1961) в о б щ е й постановке проблемы (изменение комплексной функции зависит не только от изо-

[18] На этом и основан метод Инденбома—Ниггли для вывода групп цветной симметрии и криптосимметрии с помощью представлений.

метрического преобразования, но и от конкретных точек приложения функции); математический аппарат для решения столь общей задачи требует дальнейшей разработки.

Комплексную симметрию можно расширить до кватерниионной. Как известно, кватернионный аппарат удобен для описания собственных движений в пространстве; по-видимому, его целесообразно применить к изучению неколлинеарных магнитных структур В. Е. Найша (Найш, 1963).

СИММЕТРИЯ ПОДОБИЯ И ЕЕ ОБОБЩЕНИЯ

1. Антисимметрия и ее расширения, описанные в предыдущем разделе, состояли в «физическом» обогащении симметрии, не меняющем ее геометрической сущности. Однако уже сам Е. С. Федоров указал другой источник новых идей в математической кристаллографии — геометрическое изменение представлений о равенстве и симметрии, полный или частичный отказ от изометричности преобразований.

На этом пути еще к началу 50-х годов были разработаны две теории: криволинейная симметрия Д. В. Наливкина (отказ от прямолинейности элементов симметрии), наблюдающаяся у многих живых организмов и геологических образований (Наливкин, 1925, 1951); гомология кристаллов В. И. Михеева («видимая симметрия», по Федорову), аффинно эквивалентная обычной симметрии, но разнообразящая классификацию кристаллических форм (32 группы симметрии конечных фигур подразделяются на 218 групп гомологии) (Михеев, 1950, 1961). Обе идеи комментируются в недавно вышедшей популярной книге (Шафрановский, 1968).

Сюда же относится введенная А. В. Шубниковым симметрия подобия (Шубников, 1960); до этого в работах (Wolf, 1949; Weyl, 1952) встречалось описание ее проявлений в живой природе (спирально закрученные раковины, расположение семян в плодовом теле подсолнуха, листьев на молодом побеге растения и т. п.). Теория групп симметрии подобия была уточнена и широко развита кишиневскими математиками; остановимся на ней подробнее.

Группа симметрии подобия (ГСП) определяется как дискретная группа подобных преобразований, хоть одно из которых не изометрично (Галярский, Заморзаев, 1963); оно сохраняет неподвижной точку O, называемую особенной. Такая точка в группе единственна (Заморзаев, 1966).

Вывод двумерных ГСП можно свести к рассмотрению групп симметрии направленных стержней (таковы 29 из 75 кристаллографических групп), установив специальное топологическое отображение цилиндрической поверхности вращения (вокруг оси стержня) на плоскость, «проколотую» в особенной точке O (при этом винтовые линии переходят в логарифмические спирали, а образующие цилиндра — в лучи с началом O); следовательно, на плоскости имеется 29 кристаллографических ГСП (Галярский, Заморзаев, 1963). Э. И. Галярский перенес на эти группы идею антисимметрии и ее обобщений и подробно изучил так называемые конические (трехмерные с особенной плоскостью) группы симметрии и различного рода антисимметрии подобия (Галярский, 1967).

Трехмерные кристаллографические ГСП интерпретируются в виде точечных групп симметрии, антисимметрии и цветной симметрии с помощью метода обобщенных проекций Белова—Тарховой, примененного к «сферическим уровням». Складывая 32 G_{30}, 58 G^1_{30} и 18 $G_{30}{}^p$, получаем 108 ГСП, из которых 14 не попадают в серию конических. Не относятся к коническим и три некристаллографические ГСП с тройными и пятерными осями; остальные исчерпываются бесконечной серией конических, вывод которых сводится к двумерным, а значит — к стержневым группам симметрии и антисимметрии (Заморзаев, 1968).

Теория симметрии подобия построена целиком. В последних исследованиях Галярского 108 трехмерных ГСП расширены с понятием кратной антисимметрии, а 29 двумерных — с идеями цветной симметрии и цветной антисимметрии.

2. В качестве ближайшего геометрического обобщения симметрии подобия можно указать понятие конформной симметрии, сущность которого излагается ниже.

При уже знакомом отображении цилиндра на «проколотую» плоскость группа симметрии направленного стержня отображается изоморфно на двумерную ГСП; если же группа G_{31} содержит «переворачивающее» преобразование (отражение от поперечной плоскости стержня, поворот вокруг боковой двойной оси и т. п.), то соответствующая группа на плоскости содержит преобразование обратных радиусов (круговую инверсию) или его произведение на преобразование подобия. Такую дискретную группу конформных преобразований «проколотой» плоскости назовем группой конформной симметрии (ГКС) (Галярский, Заморзаев, 1963).

Вывод двумерных ГКС и перенос на них идей антисимметрии и цветной симметрии снова опирается на уже завершенное Галярским изучение групп $G'^{\,p}_{31}$; следующим шагом, естественно, явится переход к коническим группам. Более трудную задачу — разыскания в с е х трехмерных ГКС — можно решить с помощью точечных групп цветной антисимметрии Поли $G_{30}{}^{p'}$ (их можно выделить, например, из 139 групп криптосимметрии (Wittke, 1962)).

Группы конформной симметрии обладают искривленными элементами симметрии (сферы, окружности). Таким образом, предлагаемая идея тесно сплетается с криволинейной симметрией Наливкина, но не погружается в нее: у Наливкина сохраняется изометричность вдоль нормалей к линиям и поверхностям — элементам криволинейной симметрии (Наливкин, 1951).

Другое геометрическое расширение симметрии подобия, которое можно назвать «аффинной симметрией», состоит в переходе к дискретным группам любых аффинных преобразований. Частный случай их — группы эквиаффинных преобразований — охвачен, с одной стороны, гомологиями (Михеев, 1961), с другой — недавно проведенными исследованиями кишиневских математиков по симметрии в псевдоэвклидовой геометрии Минковского.

О ДРУГИХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ

1. В начале статьи упоминалось о специфическом влиянии идей Е. С. Федорова на формирование геометрической мысли в русской и советской науке. Отмечая важнейшие результаты последних десятилетий, уделим здесь наибольшее внимание исследованиям правильных разбиений пространства. Поэтому, не останавливаясь на характеристике работ Г. Б. Бокия, И. И. Шафрановского и В. И. Михеева по обобщению простых форм кристаллов, отошлем читателя к обзорам (Шафрановский, 1957; Копцик, 1967), где можно найти и более подробную библиографию.

В конце 50-х годов Н. М. Башкиров, расширив понятие федоровского стереоэдра (отказавшись от требований выпуклости и многогранности, а в 10 случаях подбирая «ажурные» фигуры), решил проблему однозначного задания каждой из 230 федоровских групп своим геометрическим стереоэлементом (Башкиров, 1959). Раскрашивая набор p равных стереоэлементов Башкирова в разные цвета, нетрудно построить трехмерные цветные мозаики, завершая начатое Н. В. Беловым (Белов, 1956б).

Теория стереоэдров достигла логической стройности в цикле работ Б. Н. Делоне и других. В двумерном случае (теория планигонов) она

разработана чисто топологически (Делоне, 1959); найдены 46 сортов правильных разбиений плоскости.[19] Для пространства (размерности $n \geqslant 3$) Б. Н. Делоне и Н. Н. Сандакова, используя метод пустого шара (развитый в более ранних работах Делоне), создали общую теорию разбиений Дирихле, доведя ее до конечного алгоритма вывода всех топологически различных типов разбиений (Делоне, Сандакова, 1961). В теории произвольных выпуклых стереоэдров Б. Н. Делоне доказал основную теорему: число топологически различных типов правильных нормальных разбиений n-мерного эвклидова пространства ограничено в зависимости только от n (Делоне, 1961). Доказательство существенно опирается на известную теорему Шенфлиса—Бибербаха и на требование нормальности (прилегания соседних многогранников по целым граням); без этого условия теорема Делоне не была бы верна даже в трехмерном случае (Заморзаев, 1965).

Связное изложение общей теории правильных разбиений и освещение более далеких от кристаллографии работ Б. А. Венкова и А. Д. Александрова о свойствах разбиений многомерных и неэвклидовых пространств можно найти в докладе (Венков, Делоне, 1963).

2. В самые последние годы существенно продвинулась теория федоровских групп в многомерных и неэвклидовых пространствах.

Чтобы применить к выводу эвклидовых n-мерных федоровских групп G_n алгоритм Цассенхауза (Zassenhaus, 1948), нужно сперва найти все точечные группы G_{n0} и типы n-мерных решеток Бравэ. Для $n=4$ эта задача в основном завершена: точечные кристаллографические группы G_{40} найдены Харли и другими (Hurley, Neubüser, Wondratschek, 1967); Маккэй и Поли составили каталог четырехмерных решеток Бравэ (Mackay, Pawley, 1963), в дальнейшем уточненный и дополненный советскими математиками и кристаллографами (Заморзаев, Цекиновский, 1968; Кунцевич, Белов, 1968).

Прямой путь разыскания всех групп G_4 остается очень трудоемким; широкий класс из них поддается описанию с помощью трехмерных групп G_3^1, G_3^2 и $G_3^{1'}$. Различные категории четырехмерных кристаллографических групп симметрии можно целиком интерпретировать двумерными и трехмерными группами обобщенной симметрии: так, 1651 шубниковская группа моделирует 1598 «гиперслоевых» групп G_{433}^{20}, известна связь «гиперленточных» групп Романа G_{4321} с G_{321}^1, G_{21}^2, G_1^3 (Заморзаев, 1963), «стержневые» группы G_{41} изображаются трехмерными группами симметрии подобия и конформной симметрии (Заморзаев, 1968), и т. п.

Более общие эвклидовы группы конформной симметрии (на плоскости и в пространстве, не проколотых в точке, а разрезанных по прямой или плоскости) — через хорошо знакомую математикам интерпретацию Пуанкаре — фактически совпадают с дискретными группами симметрии на плоскости и в пространстве Лобачевского (т. е. с неэвклидовыми федоровскими группами и их подгруппами). В этой области интересные результаты недавно получил кишиневский математик В. С. Макаров, геометрически доказавший бесконечность числа неизоморфных федоровских групп в пространстве Лобачевского (для плоскости это известно еще из работ Пуанкаре).

В конце прошлого раздела замечено, что из групп «аффинной симметрии» можно выделить такие, которые допускают толкование в виде групп симметрии псевдоэвклидовой геометрии Минковского (известной в че-

---

[19] Понятие сорта разбиения по Делоне в принципе совпадает с понятием кристаллографической разновидности простых форм по Бокию, если последние рассматривать как правильные разбиения сферы.

[20] В четырехмерном пространстве не различаются правые и левые винтовые движения, как в трехмерном — положительные и отрицательные вращения.

тырехмерном случае как модель пространства событий специальной теории относительности). Изучением бесконечных серий федоровских групп в этой геометрии занимается кишиневский математик И. А. Балтаг; примечательно, что здесь не всякой федоровской группе соответствует правильное разбиение плоскости или пространства.

3. Перспективы дальнейших обобщений классического федоровского учения видны не только в чуждых (сегодня) кристаллографам пространствах других геометрий. Выше были указаны еще не разработанные идеи новых исследований в привычной нам эвклидовой двумерной и трехмерной геометрии, которые могут применяться в самое ближайшее время (кватернионная симметрия, конформная и аффинная симметрии). Самый разнообразный синтез так называемых физических обобщений с геометрическими, построение теории разбиений для симметрии подобия, классификация простых форм для групп гомологии и т. п. — поистине необъятное поле исследований! Актуальность детальной разработки таких идей будет определяться насущными потребностями науки о живой и неживой природе.

Сегодняшнее состояние теории симметрии блестяще подтверждает слова, прозвучавшие четверть века назад: «Для нас ясно, что учение о симметрии отнюдь не может считаться законченной областью знания; оно будет жить и развиваться вместе с наукой в целом, с естествознанием в особенности и с ее составной частью — кристаллографией» (Шубников, 1945).

Литература

Башкиров Н. М. (1959). Обобщение метода стереоэдров Е. С. Федорова. Кристаллография, т. 4, вып. 4, стр. 466—472.

Белов Н. В. (1956а). Об одномерных бесконечных кристаллографических группах. Кристаллография, т. 1, вып. 4, стр. 474—476.

Белов Н. В. (1956б). Трехмерные мозаики с цветной симметрией. Кристаллография, т. 1, вып. 6, стр. 621—625.

Белов Н. В., Т. С. Кунцевич, Н. Н. Неронова. (1962). Шубниковские группы (антисимметрии) для бесконечных двусторонних лент. Кристаллография, т. 7, вып. 5, стр. 805—808.

Белов Н. В., Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова. (1955). 1651 шубниковская группа. Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, вып. 11, стр. 33—67.

Белов Н. В., Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова. (1957). Шубниковские группы. Кристаллография, т. 2, вып. 3, стр. 315—325.

Белов Н. В., Т. Н. Тархова. (1956). Группы цветной симметрии. Кристаллография, т. 1, вып. 1, стр. 4—13; см. также вып. 6, стр. 619—620.

Бинепсток А., П. П. Эвальд. (1961). Структурные теории в физическом пространстве и пространстве Фурье. Кристаллография, т. 6, вып. 6, стр. 820—824; см. также: Acta cryst., v. 15, стр. 1253—1261 (1962).

Вайнштейн Б. К. (1959). Симметрия цепных молекул. Кристаллография, т. 4, вып. 6, стр. 842—848.

Вайнштейн Б. К. (1963). Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. Изд. АН СССР.

Вайнштейн Б. К., Б. Б. Звягин. (1963). Об отображении в обратном пространстве симметрии кристаллической решетки. Кристаллография, т. 8, вып. 2, стр. 147—157.

Вайнштейн Б. К., Г. Н. Тищенко. (1955). Условные проекции в F- и F^2-рядах Фурье. Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, вып. 11, стр. 68—74.

Венков Б. А., Б. Н. Делоне. (1963). О правильных разбиениях пространств. Тр. IV Всесоюзного матем. съезда, т. 1, Изд. АН СССР, Л.

Вигнер Е. (1961). Теория групп. ИЛ.

Галярский Э. И. (1967). Конические группы симметрии и различного рода антисимметрии подобия. Кристаллография, т. 12, вып. 2, стр. 202—207.

Галярский Э. И., А. М. Заморзаев. (1963). О группах симметрии и антисимметрии подобия. Кристаллография, т. 8, вып. 5, стр. 691—698.

Галярский Э. И., А. М. Заморзаев. (1965). Полный вывод кристаллографических групп симметрии и различного рода антисимметрии стержней. Кристаллография, т. 10, вып. 2, стр. 147—154.

Делоне Б. Н. (1959). Теория планигонов. Изв. АН СССР, сер. матем., т. 23, стр. 365—386.

Делоне Б. Н. (1961). Доказательство основной теоремы теории стереоэдров. ДАН СССР, т. 138, № 6, стр. 1270—1272.

Делоне Б. Н., Н. Н. Сандакова (1961). Теория стереоэдров. Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, т. 64, стр. 28—51.

Желудев И. С. (1960). Полная симметрия скаляров, векторов и тензоров второго ранга. Кристаллография, т. 5, вып. 3, стр. 346—353; см. также вып. 4, стр. 508—512.

Заморзаев А. М. (1953). Обобщение федоровских групп. Диссертация, ЛГУ.

Заморзаев А. М. (1957). Обобщение федоровских групп. Кристаллография, т. 2, вып. 1, стр. 15—20.

Заморзаев А. М. (1958). Вывод новых шубниковских групп. Кристаллография, т. 3, вып. 4, стр. 399—404.

Заморзаев А. М. (1962). О 1651 шубниковской группе. Кристаллография, т. 7, вып. 6, стр. 813—821.

Заморзаев А. М. (1963). О группах симметрии и различного рода антисимметрии. Кристаллография, т. 8, вып. 3, стр. 307—312.

Заморзаев А. М. (1965). О ненормальных правильных разбиениях эвклидова пространства. ДАН СССР, т. 161, № 1, стр. 30—32.

Заморзаев А. М. (1966). О пространственных группах симметрии подобия. ДАН СССР, т. 167, № 2, стр. 334—337.

Заморзаев А. М. (1967). О группах квазисимметрии (*P*-симметрии). Кристаллография, т. 12, вып. 5, стр. 819—825.

Заморзаев А. М. (1968). Вывод трехмерных групп симметрии подобия. ДАН СССР, т. 179, № 4, стр. 836—839.

Заморзаев А. М. (1969). О пространственных группах цветной симметрии. Кристаллография, т. 14, вып. 2, стр. 195—200.

Заморзаев А. М., А. Ф. Палистрант. (1960). Двумерные шубниковские группы. Кристаллография, т. 5, вып. 4, стр. 517—524.

Заморзаев А. М., А. Ф. Палистрант. (1964). О числе обобщенных пространственных шубниковских групп. Кристаллография, т. 9, вып. 6, стр. 778—782.

Заморзаев А. М., Е. И. Соколов. (1957). Симметрия и различного рода антисимметрия конечных фигур. Кристаллография, т. 2, вып. 1, стр. 9—14.

Заморзаев А. М., Б. В. Цекиновский. (1968). О четырехмерных решетках Бравэ. Кристаллография, т. 13, вып. 2, стр. 211—214.

Инденбом В. Л. (1959). Связь групп антисимметрии и цветной симметрии с одномерными представлениями обычных групп симметрии. Изоморфизм шубниковских и федоровских групп. Кристаллография, т. 4, вып. 4, стр. 619—621.

Инденбом В. Л., Н. В. Белов, Н. Н. Неронова. (1960). Точечные группы цветной симметрии (цветные классы). Кристаллография, т. 5, вып. 4, стр. 497—500.

Ковалев О. В. (1961). Неприводимые представления пространственных групп. Изд. АН УССР, Киев.

Копцик В. А. (1966). Шубниковские группы. Изд. МГУ.

Копцик В. А. (1967). Очерк развития теории симметрии и ее приложений в физической кристаллографии за 50 лет. Кристаллография, т. 12, вып. 5, стр. 755—774.

Кунцевич Т. С., Н. В. Белов. (1968). Геометрическая интерпретация точечных элементов симметрии и решеток Бравэ в четырехмерном пространстве. Acta cryst., v. A24, стр. 42—51.

Курош А. Г. (1967). Теория групп. Изд. «Наука».

Михеев В. И. (1950). Число видов гомологичности кристаллов. ДАН СССР, т. 71, № 4, стр. 667—670.

Михеев В. И. (1961). Гомология кристаллов. Гостоптехиздат.

Мокиевский В. А. (1966). Цветная симметрия, реальный кристалл и сложное двойникование. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 20, вып. 3, стр. 359—364.

Найш В. Е. (1963). О магнитной симметрии кристаллов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 27, вып. 12, стр. 1496—1504.

Наливкин Д. (1925). Элементы симметрии органического мира. Изв. Биол. н.-иссл. инст. при Пермском унив., т. 3, вып. 8, стр. 291—297.

Наливкин Д. В. (1951). Криволинейная симметрия. Кристаллография (Тр. федоровской научной сессии 1949 г.), Металлургиздат, стр. 15—23.

Неронова Н. Н. (1966). Классификационные принципы для групп симметрии и различного рода антисимметрии. Кристаллография, т. 11, вып. 4, стр. 495—504; см. также т. 12, вып. 1, стр. 3—10, вып. 2, стр. 191—193 (1967).

Неронова Н. Н., Н. В. Белов. (1961а). Единая схема кристаллографических групп симметрии классических и черно-белых. Кристаллография, т. 6, вып. 1, стр. 3—12.

Н е р о н о в а Н. Н., Н. В. Б е л о в. (1961б). Цветные антисимметрические мозаики. Кристаллография, т. 6, вып. 6, стр. 831—839.

П а л и с т р а н т А. Ф. (1963). Группы симметрии и различного рода антисимметрии слоев. Кристаллография, т. 8, вып. 5, стр. 783—785.

П а л и с т р а н т А. Ф. (1965). Плоские точечные группы симметрии и различного рода антисимметрии. Кристаллография, т. 10, вып. 1, стр. 3—9.

П а л и с т р а н т А. Ф. (1966а). Двумерные группы цветной симметрии и различного рода антисимметрии. Кристаллография, т. 11, вып. 5, стр. 707—713.

П а л и с т р а н т А. Ф. (1966б). Плоскостные и пространственные группы симметрии и обобщенной антисимметрии и их приложения. Диссертация, Кишиневск. гос. унив.

П а л и с т р а н т А. Ф. (1967). Группы цветной симметрии и различного рода антисимметрии слоев. Кристаллография, т. 12, вып. 2, стр. 194—201.

П а л и с т р а н т А. Ф., А. М. З а м о р з а е в. (1963). О группах симметрии и антисимметрии слоев. Кристаллография, т. 8, вып. 2, стр. 166—173.

П а л и с т р а н т А. Ф., А. М. З а м о р з а е в. (1964). Группы симметрии и различного рода антисимметрии бордюров и лент. Кристаллография, т. 9, вып. 2, стр. 155—161.

П о л и Г. С. (1961). Мозаики для групп цветной антисимметрии. Кристаллография, т. 6, вып. 1, стр. 109—111.

Р о м а н Т. (1959). Симметрии 4-мерных бордюрных орнаментов. ДАН СССР, т. 128, № 6, стр. 1122—1124.

Т а в г е р Б. А. (1960). Предельная магнитная симметрия физических систем. Кристаллография, т. 5, вып. 5, стр. 677—680.

Т а в г е р Б. А., В. М. З а й ц е в. (1956). О магнитной симметрии кристаллов. ЖЭТФ, т. 30, вып. 3, стр. 564—568.

Ф а д д е е в Д. К. (1961). Таблицы основных унитарных представлений федоровских групп. Изд. АН СССР.

Ф е д о р о в Е. С. (1891). Симметрия на плоскости. Зап. Минер. общ., сер. 2, т. 28, стр. 345—390.

Ф е д о р о в Е. С. (1949). Симметрия правильных систем фигур. Симметрия и структура кристаллов. Изд. АН СССР, стр. 109—256. Оригинальная работа: Зап. Мин. общ., сер. 2, т. 28, стр. 1—146 (1891).

Ф е д о р о в Е. С. (1953). Начала учения о фигурах. Изд. АН СССР. Оригинальная работа: Зап. Мин. общ., сер. 2, т. 21, стр. 1—279 (1885).

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1957). Развитие учения о формах кристаллов. Кристаллография, т. 2, вып. 3, стр. 326—333.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1960). Расширенное учение о кристаллических формах и кристалломорфология двойников. Кристаллография, т. 5, вып. 4, стр. 525—529.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1968). Симметрия в природе. Изд. «Недра».

Ш у б н и к о в А. В. (1940). Симметрия. Изд. АН СССР.

Ш у б н и к о в А. В. (1945). Новое в учении о симметрии и его применении. Общее собрание АН СССР 14—17 октября 1944 г. Изд. АН СССР, стр. 212—227.

Ш у б н и к о в А. В. (1951). Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд. АН СССР; см. также: Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, вып. 9, стр. 383 (1954).

Ш у б н и к о в А. В. (1958). Антисимметрия текстур. Кристаллография, т. 3, вып. 3, стр. 263—268; см. также т. 4, вып. 2, стр. 276 (1959).

Ш у б н и к о в А. В. (1959). Симметрия и антисимметрия стержней и семиконтинуумов с главной осью бесконечного порядка и конечными переносами вдоль нее. Кристаллография, т. 4, вып. 3, стр. 279—285.

Ш у б н и к о в А. В. (1960). Симметрия подобия. Кристаллография, т. 5, вып. 4, стр. 489—496.

Ш у б н и к о в А. В. (1961). Полная систематика точечных черно-белых групп. Кристаллография, т. 6, вып. 4, стр. 490—495.

Ш у б н и к о в А. В. (1962а). Группы (классы) симметрии и антисимметрии конечных лент. Кристаллография, т. 7, вып. 1, стр. 3—6.

Ш у б н и к о в А. В. (1962б). Черно-белые группы бесконечных лент. Кристаллография, т. 7, вып. 2, стр. 186—191; см. также т. 8, вып. 1, стр. 131—132 (1963).

Ш у б н и к о в А. В. (1962в). Об отнесении всех кристаллографических групп симметрии к группам трехмерным. Кристаллография, т. 7, вып. 3, стр. 490—495.

Ш у в а л о в Л. А. (1962а). Антисимметрия и ее конкретные модификации. Кристаллография, т. 7, вып. 4, стр. 520—525.

Ш у в а л о в Л. А. (1962б). Предельные группы двойной антисимметрии. Кристаллография, т. 7, вып. 6, стр. 822—825.

A l e x a n d e r E. (1929). Systematik der eindimensionalen Raumgruppen. Z. Krist., Bd. 70, стр. 367—382.

A l e x a n d e r E., K. H e r r m a n n. (1929). Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen. Z. Krist., Bd. 70, стр. 328—345, 460.

Bohm J., K. Dornberger-Schiff. (1966). The nomenclature of crystallographic symmetry groups. Acta cryst., v. 21, стр. 1004—1007.
Cochran W. (1952). The symmetry of real periodic two-dimensional functions. Acta cryst., v. 5, стр. 630—633.
Cochran W., H. B. Dyer. (1952). Some practical applications of generalized crystal-structure projections. Acta cryst., v. 5, стр. 634—636.
Curien H., Y. Le Corre. (1958). Notations des macles à l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov. Bull. Soc. franç. Minér. Crist., v. 81, стр. 126—132.
Heesch H. (1929). Zur Strukturtheorie der ebenen Symmetriegruppen. Z. Krist., Bd. 71, стр. 95—102.
Heesch H. (1930). Über die vierdimensionalen Gruppen der dreidimensionalen Raumes. Z. Krist., Bd. 73, стр. 325—345.
Hermann C. (1929). Ketten- und Netzgruppen. Z. Krist., Bd. 69, стр. 250—270.
Holser W. T. (1961). Classification of symmetry groups. Acta cryst., v. 14, стр. 1236—1242.
Hurley A. C., J. Neubüser, H. Wondratschek. (1967). Crystal slasses of four-dimensional space R4. Acta cryst., v. 22, стр. 605.
Le Corre Y. (1958). Les groupes de symétrie bicologe et leurs applications. Bull. Soc. franc. Minér. Crist., v. 81, стр. 120—125.
Mackay A. L. (1957). Extensions of space-group theory. Acta cryst., v. 10, стр. 543—548.
Mackay A. L., G. S. Pawley. (1963). On Bravais lattices in the four dimensions. Acta cryst., v. 16, стр. 11—19.
Niggli A. (1959). Zur Systematik und gruppentheoretische Ableitung der Symmetrie-, Antisymmetrie- und Entartungssymmetriegruppen. Z. Krist., Bd. 111, стр. 288—300.
Niggli A., H. Wondratschek. (1960). Eine Verallgemeinerung der Punktgruppen. Z. Krist., Bd. 114, стр. 215—231; см. также Bd. 115, стр. 1—20 (1961).
Niggli P. (1924). Die Fläschensymmetrien homogener Diskontinuen. Z. Krist., Bd. 60, стр. 283—298.
Niggli P. (1926). Die regelmässige Punkverteilung längs einer Geraden in einer Ebene. (Symmetrie der Bordürenmuster). Z. Krist., Bd. 63, стр. 255—274.
Nowacki W. (1960). Überblick über «zweifarbige» Symmetriegruppen. Fortschr. Mineral., Bd. 38, стр. 96—107.
Pabst A. (1962). The 179 two-sided, two-colored, band groups and their relations. Z. Krist., Bd. 117, стр. 128—134.
Polya G. (1924). Über die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene. Z. Krist., Bd. 60, стр. 278—282.
Schönflies A. (1891). Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig (2-е изд. в 1923 г.).
Schubnikow A. (1930). Über die Symmetrie des Semikontinuums. Z. Krist., Bd. 73, стр. 430—433.
Speiser A. (1927). Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. Springer, Berlin.
Van der Waerden B. L., J. J. Burckhardt. (1961). Farbgruppen. Z. Krist., Bd. 115, стр. 231—234.
Weber L. (1929). Die Symmetrie homogener ebener Punktsysteme. Z. Krist., Bd. 70, стр. 309—327.
Weyl H. (1952). Symmetry. Princeton, New Jersey. Русск. перевод: Г. Вейль. Симметрия. Изд. «Наука», М., (1968).
Wittke O. (1962). The colour-symmetry groups and cryptosymmetry groups associated with the 32 crystallographic point groups. Z. Krist., Bd. 117, стр. 153—165.
Wittke O., J. Garrido. (1959). Symétrie des polyèdres polychromatiques. Bull. Soc. franç. Minér. Crist., v. 82, стр. 223—230.
Wolf K. L. (1949). Symmetrie und Polarität. Studium Generale, Springer-Verlag in Berlin—Göttingen—Heidelberg, 2. Jahrgang, H. 4/5, стр. 213—224.
Zassenhaus H. (1948). Über einen Algorithmus zur Bestimmung der Raumgruppen. Comm. Math. Helv., Bd. 21, стр. 117—141.

В. В. Нарбов

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ФИГУР И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ ГОМОЛОГИИ

Главная геометрическая особенность строения кристаллов заключается в закономерном взаимном расположении составляющих их частиц. Частицы, образующие кристалл, присоединяются друг к другу строго определенными способами, поэтому в кристалле они имеют строго определенную взаимную ориентировку. Симметрия и решетчатое строение кристаллов обусловлены способами присоединения частиц (Федоров, 1949, стр. 404). Сами же способы присоединения определяются еще недостаточно изученным взаимодействием (притяжением и отталкиванием) между атомами, ионами, молекулами.

Геометрическая задача о строении кристалла — это задача о взаимном расположении составляющих его атомов. Учение о симметрии кристаллов и о правильных системах фигур является современной геометрической теорией строения кристаллов. Выводу 230 пространственных групп симметрии — 230 законов строения кристаллов (Федоров, 1890) — предшествовал вывод 14 трансляционных решеток (Bravais, 1850), 32 видов симметрии и затем всех элементов симметрии (или симметрических преобразований), не противоречащих трансляционным решеткам. Такие элементы симметрии и их сочетания, также не противоречащие трансляционным решеткам, и составили 230 пространственных групп. Выводом пространственных групп симметрии и правильных систем фигур до конца решена задача о возможных взаимных расположениях атомов только в тех кристаллах простых веществ, в каждом из которых все атомы образуют одну правильную систему.

При выводе пространственных групп симметрии как наиболее частных геометрических законов строения кристаллов не было учтено, что наименьшие частицы, отражающие химический состав вещества, повторениями которых строится весь кристалл, в кристалле могут быть не только равными, т. е. что описание взаимных расположений таких частиц не исчерпывается симметрией. Необходимость учета возможных в кристаллах несимметричных расположений указанных выше частиц подтверждается известными структурами, например графита, β—w, ромбической серы, толана (Зоркий, Бельский, 1969). Атомы в графите и β—w образуют две, а в ромбической сере четыре неравные взаимопроникающие правильные системы. Кристалл толана состоит из двух неравных взаимопроникающих правильных систем молекул.

Создавшееся мнение, что геометрическая сторона вопроса о строении кристаллов выяснена до конца, а дальнейшая разработка теории структуры — дело физики (Богомолов, 1932, стр. 7), справедливо только в отношении правильных систем фигур и пространственных групп симметрии,

вывод которых завершен. Вывод же всех возможных кристаллографических систем фигур еще не закончен. Кристаллографическими считаются постройки, не противоречащие решеткам Бравэ, т. е. такие постройки, которые мысленно могут быть разделены без остатка на равные части, параллельные друг другу (Федоров, 1949, стр. 402).

Аналогичная ситуация была и после вывода решеток Бравэ: вывод 14 решеток как наиболее общих геометрических законов строения кристаллов — вопрос завершенный, вывод же «структур Бравэ» вскоре был признан неполным выводом кристаллографических систем фигур.

Для построения кристаллографических систем фигур необходимо и достаточно использование двух элементов: фигур и способов присоедине-

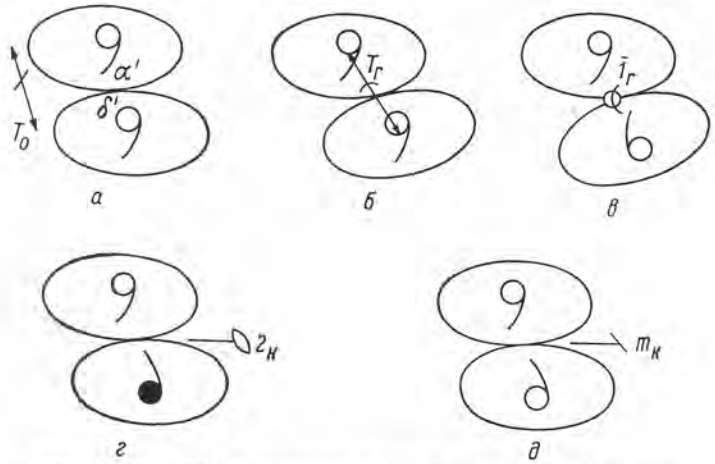


Рис. 1. Фигуры, связанные простой трансляцией гомологии T_0 (*а*), трансляцией с поворотом T_r (*б*), инверсионным центром с поворотом $\bar{1}_r$ (*в*), косой осью $2_к$ (*г*), косой плоскостью $m_к$ (*д*).

а' и *б'* — точки соприкосновения фигур.

ния фигур друг к другу, т. е. характеристик взаимных расположений фигур.[1] Полнота вывода кристаллографических систем фигур или соответствующих им пространственных групп определяется полнотой решения вопроса о том, какие именно расположения могут возникать в кристаллах в результате взаимодействия частиц. При выводе пространственных групп симметрии были допущены только симметричные расположения частиц и соответственно вывод кристаллографических пространственных групп и систем фигур оказался не полным. Основные теоретические соображения, ведущие к дальнейшей разработке геометрии строения кристаллов, рассмотрены ниже.

Пусть максимальная сила взаимного притяжения между двумя равными асимметричными частицами осуществляется при их параллельном положении (рис. 1, *а*). Для изображения частиц им приписывается форма трехосных эллипсоидов. На рисунке частице соответствует эллипс. Ее асимметричность символизируется девяткой внутри эллипса, которая позволяет отличать правые фигуры от левых и их верхнюю сторону от нижней (зачерненный и незачерненный кружки на следующих рисунках). Частицы, соответствующие рис. 1, *а*, после соединения уже не будут равными, а станут одинаковыми, так как они имеют по одной неравной

[1] Общие сведения о диалектике элементов и структуры имеются в работах В. И. Свидерского (1962, 1968).

точке соприкосновения (a' и $б'$), и поэтому их энергетические поля окажутся различными. Характеристика взаимных расположений одинаковых частиц, с учетом их неравенства, производится с помощью геометрических образов, называемых элементами одинаковости или элементами гомологии.[2] Взаимное расположение одинаковых частиц, находящихся в параллельном положении, характеризует трансляция гомологии, обозначаемая значком T_0, а на чертежах — перечеркнутой двусторонней стрелкой — перечеркнутым значком трансляции симметрии. Действие T_0, т. е. преобразование, соответствующее T_0, состоит из переноса и неоднородной деформации перенесенной частицы. Деформацией устраняется отличие частицы от той, на место которой она переносится.

Основу новых результатов данной работы составляют характеристики возможных взаимных расположений одинаковых частиц в кристаллографических постройках. Одинаковые частицы не отличаются ни по химическому составу, ни по строению, но различно деформированы вследствие различия в положениях окружающих их частиц. У одинаковых частиц имеется хотя бы по одной неравной точке соприкосновения с соседними частицами. Здесь одинаковая частица — это наименьшая частица, отражающая химический состав вещества. Повторениями такой частицы строится вся кристаллографическая постройка. В кристалле ей может соответствовать один атом, а также два или большее количество атомов разных элементов, одна молекула, а также две или большее число молекул разных веществ, два или большее количество ионов, а также более сложный комплекс, в который могут входить и атомы, и ионы, и молекулы. В выводимых кристаллографических постройках фигура, соответствующая одинаковой частице, является элементарной. Деформации частиц в данной статье не рассматриваются, но обязательно учитываются. Одинаковые частицы, находящиеся в одном кристалле, могут отличаться по некоторым размерам.

Гомологические преобразования, как и симметрические, делятся на два рода. Преобразованиям первого рода соответствуют простые поворотные оси гомологии, а преобразованиям второго рода — инверсионные оси гомологии. Разновидности осей устанавливаются в зависимости от взаимных расположений соответственных направлений рассматриваемых фигур. Полный строгий вывод элементов гомологии еще не сделан. В основе этого вывода лежит допущение любых взаимных расположений двух одинаковых фигур.

Нет оснований отрицать возможность соединения частиц при взаимных поворотах на любые углы, например, как показано на рис. 1, *б* и 1, *в*. Расположение одинаковых частиц в изображенных парах характеризуют: T_r — трансляция с поворотом и деформацией и $\bar{1}_r$ — инверсионный центр гомологии, действие которого состоит из отражения в точке, поворота и деформации. На рисунках эти элементы гомологии изображены значками трансляции и центра инверсии (элементов симметрии), пересеченных дугами.

Взаимное расположение фигур, изображенных на рис. 1, *г*, характеризует косая ось второго порядка — $2_к$, действие которой складывается из поворота вокруг оси на 180°, переноса вдоль оси и неоднородной деформации частицы, подвергнутой действию оси. Две фигуры, связанные косой плоскостью — $m_к$, показаны на рис. 1, *д*. Действие $m_к$ состоит из отражения в плоскости, переноса вдоль плоскости и неоднородной деформации частицы, подвергнутой действию плоскости. Существуют плоскости зеркального отражения с поворотами вокруг направлений, не параллельных этим плоскостям, например, m_r, c_r, $m_{кг}$ и оси, углы поворотов

[2] Ранее (Нардов, 1955) такие оси и плоскости были названы «элементами совмещения».

вокруг которых не кратны 360°, например 2_r, 2_{1r}, 2_{kr}. Повороты вокруг этих осей в одну сторону производятся на угол 180° — α, а в противоположную — на угол 180° $+\alpha$.

После соединения частиц в рассмотренные пары мыслимы две возможности:

1) химические связи обеих частиц (их способность соединяться с такими же частицами) окажутся равными;

2) все или часть химических связей обеих частиц окажутся разными.

В первом случае из пары рис. 1, *а*, будет образовываться ряд. Каждая новая частица, присоединившаяся к концу ряда, не будет равной другим частицам ряда. По мере же разрастания ряда частицы, бывшие на его концах, окажутся в середине и станут равными остальным некрайним частицам ряда. Подобные преобразования частиц с изменением их энергетических полей, т. е. гомологические преобразования, происходят при росте каждого кристалла. В результате соединения частиц, изображенных на рис. 1, *а*, в трехмерную постройку возникнет правильная система. При образовании трехмерных построек из пар рис. 1, *б*, *в*, *г*, *д* возникнут правильные системы этих пар. Такие правильные системы можно назвать удвоенными, так как каждая из них состоит из двух взаимопроникающих неравных правильных систем элементарных фигур. Если в одной постройке частицы или фигуры двух (или нескольких) взаимопроникающих правильных систем одинаковы, то такие системы называются одинаковыми.

Во втором случае возможны два варианта:

а) новые частицы будут присоединяться иными способами, чем предыдущие, возникнут сложные частицы, которые не смогут соединяться друг с другом, и вещество окажется в мелкодисперсном состоянии;

б) три, четыре или большее количество частиц соединятся разными способами, а затем новые частицы будут повторять способы присоединения первых частиц, и возникнет трехмерная кристаллографическая постройка, состоящая из нескольких взаимопроникающих одинаковых правильных систем элементарных фигур.

Полный вывод возможных для кристаллов систем фигур и геометрических законов их строения сводится к получению всех кристаллографических построек из равных асимметричных фигур, как только правых или только левых, так и правых вместе с левыми. Последовательность вывода такова.

1. Образование пар, троек, четверок и т. д.
2. Образование рядов, цепочек, колец, труб, стержней и т. д.
3. Образование слоев.
4. Образование трехмерных построек.

Таким путем выводятся:

1) все элементы симметрии и симметрические преобразования;

2) элементы гомологии и гомологические преобразования;

3) все правильные системы фигур и пространственные группы симметрии;

4) кристаллографические закономерные системы фигур, обладающие элементами гомологии — гомологичные системы и пространственные группы гомологии;

5) виды гомологии кристаллов.

Очевидно, что к этим же результатам приведет вывод элементов гомологии и затем всех возможных в кристаллах сочетаний элементов гомологии друг с другом и с элементами симметрии. Рассматриваемые результаты можно получить также и за счет преобразований правильных систем фигур. Для этого достаточно использовать:

1) однородные сдвиговые деформации;

2) повороты части фигур правильной системы;

3) сочетания сдвиговых деформаций с поворотами части фигур.

Сдвиговой деформацией смещаются равные параллельные слои фигур, и фигуры могут приобретать взаимные расположения, не предусмотренные симметрией. Необходимо выделить два типа деформаций: 1) каждый последующий слой смещается относительно предыдущего в одну и ту же сторону на одну и ту же величину — деформация D и 2) все четные слои смещаются в одну и ту же сторону, на одну и ту же величину, а нечетные остаются на месте, или наоборот, — деформация $\tilde{D}$. Направление сдвига характеризует луч, параллельный сдвигаемому слою. Величина сдвига — это отрезок на направлении сдвига, ограниченный проекциями центра тяжести любой фигуры из положений, занимаемых им до и после сдвига.

Сдвиговая деформация сопровождается одновременным сжатием или растяжением системы фигур, так как после сдвига слои должны соприкасаться, и не всякий сдвиг можно осуществить без растяжения системы. Если направление сдвига не совпадает с направлением трансляции или величина сдвига равна T/n, где $0 < n < T/2$, то однородным сдвиговым преобразованием правильная система превращается в новую, состоящую из двух или большего числа взаимопроникающих одинаковых правильных систем, при этом часть элементов симметрии превращается в элементы гомологии, а пространственная группа симметрии — в пространственную группу гомологии.

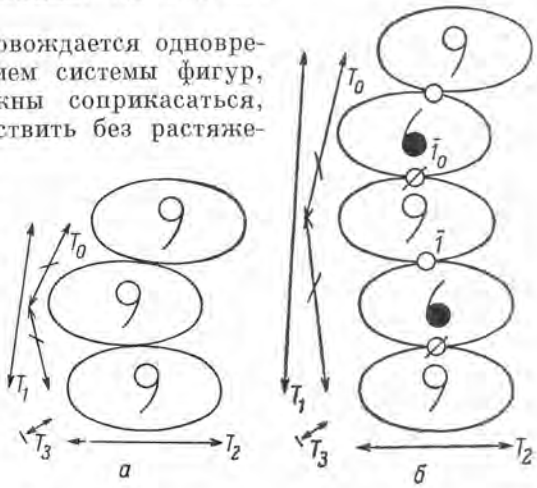


Рис. 2. Две одинаковые взаимопроникающие системы фигур, связанные T_0 (*а*) и $\tilde{1}_0$ (*б*).

Пространственной группой гомологии называется полная совокупность элементов или преобразований симметрии и элементов или преобразований гомологии, соответствующих той или иной кристаллографической системе фигур. Пространственная группа гомологии характеризует все способы присоединения фигур в данной системе. Системы асимметричных негомологичных фигур и соответствующие им пространственные группы гомологии считаются разными, если они отличаются по элементам симметрии или по элементам гомологии.

Элементы симметрии можно рассматривать как частные случаи элементов гомологии, пространственные группы симметрии — как частные случаи пространственных групп гомологии. В гомологичных системах элементы симметрии и элементы гомологии взаимосвязаны. Взаимосвязь между ними выражается теоремами, причем теоремы о «сложении» элементов симметрии оказываются частными случаями теорем о «сложении» элементов гомологии. В удвоенных системах, состоящих из двух одинаковых правильных систем, взаимосвязь между гомологическими преобразованиями и преобразованиями симметрии в самом общем виде выражается теоремой: два гомологических преобразования и одно преобразование симметрии взаимосвязаны. Любые два из них равнозначны третьему и могут быть заменены третьим.

Разумеется, можно говорить не только о взаимосвязи преобразований, но и о взаимосвязи соответствующих им геометрических образов, т. е. о взаимосвязи элементов симметрии и элементов гомологии.

Если пространственную группу симметрии обозначить C, сдвиговую деформацию, независимо от типа, — D и пространственную группу гомологии — O, то в общем случае $C+D=0$. Сумма пространственной группы симметрии и сдвиговой деформации вообще является пространственной группой гомологии. В частных случаях сдвиговые деформации не превращают элементы симметрии в элементы гомологии. Однородными сдвигами с величиной $T/2$ простые поворотные оси превращаются в винтовые, плоскости m — в плоскости скользящего отражения, примитивные пространственные группы — в непримитивные, и наоборот.

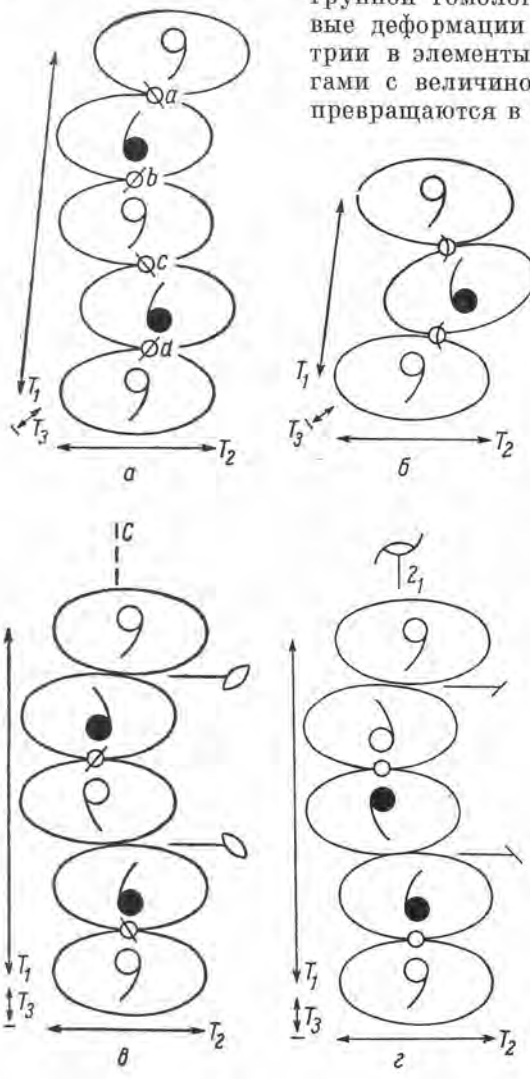


Рис. 3. Системы фигур, относящиеся к видам гомологии $\bar{1}_0$ (*а*), $\bar{1}_r$ (*б*), $c/2_к\bar{1}_0$ (*в*), $2_1/m_к\bar{1}_0$ (*г*).

На рис. 2, *а* показан участок удвоенной системы, состоящей из двух одинаковых взаимопроникающих правильных систем фигур. Двусторонними стрелками и значками T_1, T_2, T_3 обозначены трансляции. Поперечная черточка перед концом T_3 означает, что T_3 не параллельна плоскости рисунка. Эту систему можно получить из правильной системы, относящейся к пространственной группе $P1$, за счет сдвига сдвоенных слоев: $P1+\frac{1}{2}D_1=P1\,T_0$. Здесь $P1$ — это правильная система асимметричных фигур, каждая фигура которой состоит из двух одинаковых фигур. В то же время $P1$ — это пространственная группа симметрии всей системы, а T_0 характеризует взаимное расположение одинаковых фигур, т. е. она характеризует геометрическую связь между фигурами двух одинаковых правильных систем. Преобразованием D в системе изменяются все равные связи одного вида. Если сдвигом изменяется только половина равных связей, то он обозначается $1/2D$. Единица после D означает, что сдвигаются слои 100. Сдвиги слоев 010 и 001 обозначаются соответственно D_2 и D_3.

На рис. 2, *б* изображена удвоенная система фигур, группу гомологии которой можно представить, как $P\bar{1}+\frac{1}{2}D_1=P1\,\bar{1}_0$. Здесь сдвигаются счетверенные слои. Инверсионный центр гомологии $\bar{1}_0$ на рисунке обозначен *перечеркнутым кружком*.

Вывод инверсионных центров гомологии, отсутствующих у В. И. Михеева (1961), влечет за собой вывод ряда новых видов гомологии, например соответствующих системам, показанным на рис. 3: $\bar{1}_0$ (*а*), $\bar{1}_r$ (*б*), $c/2_к\,\bar{1}_0$ (*в*),

$2_1/m_к\ \bar{1}_0$ (*г*). Система $P1\ \bar{1}_0$ (рис. 3, *а*) учетверенная. Она состоит из четырех взаимопроникающих одинаковых правильных систем.

Получение систем, изображенных на рис. 4, *а* и *б*, можно записать:

$$P2 + D_1 + D_2 + D_3 = P1\ 2_{к2p}2_p$$

и

$$P2 + D_1 = P2\ 2_к.$$

Через ось $2_{к2_p}$ проходят плоскости двух сдвигов D_1 и D_3. Поэтому она называется косой дважды. Величина переноса вдоль $2_{к2_p}$ определяется суммой величин проходящих через нее сдвигов. Сдвиг D_2 разрывает оси. Разорванность осей отражает значок p. На рис. 4, *а* около изображений осей стоят их координаты по оси z, которая совпадает с T_3.

Путем сдвиговых преобразований правильных систем триклинной и моноклинной сингоний выведены элементы гомологии T_0, $\bar{1}_0$, 8 осей, 10 плоскостей, удвоенные гомологичные системы фигур и соответствующие им пространственные группы гомологии. Системы фигур и пространственные группы гомологии изображены графически и записаны символами, причем использованы обозначения, сходные с международными обозначениями пространственных групп симметрии. Ниже дан перечень выведенных осей и плоскостей гомологии.

Ось гомологии	Обозначение	Действие
Простая	2_0	а) Поворот на 180° вокруг оси или ее отрезка.
Косая	$2_к$	б) Перенос: косые оси — на величину между 0 и $T/2$, простые оси — перенос равен 0, винтовые оси — $T/2$, винтовые разорванные — переносы определяются характеристиками разрывов.
Косая дважды	$2_{к2}$	
Простая разорванная	2_p	
Косая разорванная	$2_{кp}$	
Косая дважды, разорванная	$2_{к2p}$	
Винтовая	2_{10}	в) Неоднородная деформация.
Винтовая разорванная	2_{1p}	

Плоскость гомологии	Обозначение	Действие
Простая	m_0	а) Отражение в плоскости.
Косая	$m_к$	б) Перенос вдоль плоскости: косые — направление и величина переноса не связаны с трансляцией вдоль плоскости, простые — перенос равен 0, скользящего отражения $T/2$, скользящего отражения разорванные — переносы определяются характеристиками разрывов.
Простая разорванная	m_p	
Простая, разорванная дважды	m_{p2}	
Косая разорванная	$m_{кp}$	
Косая разорванная дважды	$m_{кp2}$	
Скользящего отражения:		
простая	c_0	в) Неоднородная деформация.
разорванная	c_p	
разорванная дважды	c_{p2}	

При выводе пространственных групп гомологии любым из рассмотренных способов необходимо различать разновидности правильных систем асимметричных фигур, относящихся к данной пространственной группе симметрии. Разновидности различаются по положению фигур относи-

тельно друг друга и относительно элементов симметрии. При этом плотность укладок не учитывается. Любая разновидность сжатиями и растяжениями может быть преобразована в любую другую разновидность этой же пространственной группы. Выделение разновидностей облегчает идентификацию правильных систем. Кроме того, из разновидностей выгодно выбирать такие системы, которые могут быть подвергнуты максимальному количеству деформаций, превращающих их в гомологичные системы, а это позволяет значительно сократить или исключить повторные выводы одних и тех же гомологичных систем и одних и тех же пространственных групп гомологии.

Любая правильная система асимметричных фигур может быть превращена в правильные системы всех остальных пространственных групп симметрии следующими преобразованиями и их сочетаниями: 1) сдвигами, 2) поворотами части фигур, 3) изъятием или добавлением фигур, занимающих определенные позиции. Эти преобразования позволяют осуществлять



Рис. 4. Системы фигур $P1\ 2_{к2р}2_р$ (*а*) и $P2\ 2_к$ (*б*).

много различных вариаций вывода правильных и гомологичных систем и пространственных групп.

Гомологичные системы фигур и пространственные группы гомологии можно вывести также путем замены в правильных системах асимметричных фигур каждой фигуры парой, тройкой, четверкой и т. д., состоящей из одинаковых фигур. Если для каждой пространственной группы симметрии учесть по одному варианту замены парами, в которых фигуры связаны только T_r, T_0, $\bar{1}_r$, $2_к$, 2_r, $m_к$, m_r и $m_{кr}$, то получается 1840 удвоенных систем и столько же соответствующих им пространственных групп гомологии. Учет же многовариантности таких подстановок значительно увеличивает это число; например, из правильных систем $P2$, $P2_1$ и $C2$ с помощью только сдвиговых деформаций выводятся 19 пространственных групп гомологии, относящихся к пространственной группе симметрии $P1$.

С преобразованиями правильных систем частиц связано так называемое аномальное тепловое расширение кристаллов. Изменение термодинамических условий во многих случаях приводит к изменению «валентных углов» частиц в кристаллографических постройках. Следствием этого может быть тепловое расширение, при котором один из коэффициентов линейного расширения имеет иной знак, чем два других коэффициента. Рисунок 5 наглядно иллюстрирует такие примеры.

Ряд гомологичных систем фигур относится к диклинной сингонии, в которой два угла между кристаллографическими осями равны 90°, а третий имеет непостоянную величину. Для кристаллов, обладающих

элементами гомологии, должно быть характерно микродвойникование (Нардов, 1955) и образование политипных разновидностей (Соболева, 1967). Наличие элементов гомологии в системе частиц не исключает возможности осуществления принципа плотнейших упаковок, который, как показал Н. В. Белов (1947), является универсальным для кристаллов. Элементы гомологии не противоречат и плотнейшим укладкам частиц, оказавшимся «основным правилом органической кристаллохимии» (Китайгородский, 1955, стр. 86).

Дж. Д. Бернал и С. Х. Карлайл (1968) в основу обобщенной кристаллографии кладут квазиравные (псевдоравные) частицы. Описанные выше одинаковые частицы являются псевдоравными. К. Дорнбергер-Шифф

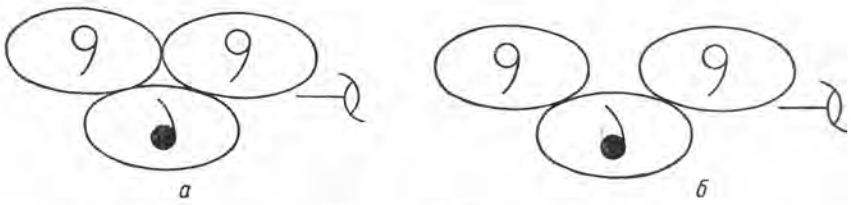


Рис. 5. Преобразование системы *а* в систему *б* за счет изменения «валентных углов».

(Dornberger-Schiff, 1961) в теории частичноупорядоченных кристаллов (*OD*-структур) использует представление о таких же частицах. Анализ вопроса о плотнейших укладках молекул в кристаллографических постройках сразу же привел П. М. Зоркого и М. А. Порай-Кошица (1968) к системам фигур, обладающим элементами гомологии.

Выводом пространственных групп симметрии и правильных систем фигур решена задача о возможных взаимных расположениях атомов не для всех кристаллов простых веществ, а только для кристаллов, представляющих собой одну правильную систему атомов. Вывод пространственных групп гомологии решает эту задачу для всех кристаллов простых веществ и дает все варианты расположения молекул в кристаллах, состоящих из молекул одного вещества. Пространственные группы гомологии предусматривают все возможные взаимные расположения одинаковых частиц в кристаллах, состоящих только из одинаковых частиц. В таких кристаллах равные и тождественные частицы являются совокупностями одинаковых. При решении этих задач электронные оболочки атомов не принимаются во внимание.

Литература

Белов Н. В. (1947). Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР.

Бернал Дж. Д., С. Х. Карлайл. (1968). Поля охвата обобщенной кристаллографии. Кристаллография, т. 13, вып. 5.

Богомолов С. А. (1932). Вывод правильных систем по методу Федорова, ч. 1. Изд. КУБУЧ, Л.

Зоркий П. М., М. А. Порай-Кошиц. (1963). Новые представления в кристаллохимии молекулярных структур. Современные проблемы физической химии, т. 1. Изд. МГУ.

Зоркий П. М., В. К. Бельский. (1969). О строении кристаллов толана и его структурных аналогов. Федоровская юбилейная сессия (1919—1969). Тез. докл., Л., стр. 52.

Китайгородский А. И. (1955). Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М.

Михеев В. И. (1961). Гомология кристаллов. Гостоптехиздат. Л.

Нардов В. В. (1955). Элементы совмещения. Кристаллография. Тр. Федоровской научной сессии 1953 г. Изд. ЛГУ.

Свидерский В. И. (1962). О диалектике элементов и структуры. Изд. соц. эконом. литерат., М.

Свидерский В. И. (1968). О некоторых формах противоречивости в объективном мире. Изд. ЛГУ.

Соболева С. В. (1967). Некоторые вопросы политипии минералов. Автореф. дисс. на соиск. степени кандидата геолого-минералогических наук. Инст. геологии рудных месторожд., петрограф., минерал. и геохим. АН СССР, М.

Федоров Е. С. (1890). Симметрия правильных систем фигур. СПб.

Федоров Е. С. (1949). Симметрия и структура кристаллов. Изд. АН СССР.

Bravais A. (1850). Mémoire sur les systèmes formes par des points distribués règulièrement sur un plan, ou dans l'éspace. J. de l'Ec. polytechn.

Dornberger-Schiff K. (1964). Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten. Akademie-Verlag. Berlin.

Д. В. Наливкин

СИММЕТРИЯ И ИЗГИБ

Балка квадратного сечения обладает одной поперечной плоскостью симметрии, четырьмя продольными плоскостями, четверной осью вращения и четырьмя двойными осями, лежащими в поперечной плоскости. Она обладает тремя свойствами: 1) каждой точке ее соответствует точка по другую сторону плоскости симметрии, удаленная от нее на равном расстоянии по перпендикуляру; 2) каждая половина балки является ее зеркальным отражением; 3) одна половина ее равна другой и наложением может быть совмещена с ней (рисунок, *а*).

Предположим, что эта балка равномерно изогнулась (рисунок, *б*). Теряет ли она от этого симметрию?

Первое свойство сохраняется, но равные расстояния располагаются не на перпендикулярах к прямой, а на радиусах кривой, к ней также перпендикулярных. Второе свойство — зеркальное отражение — тоже сохраняется, но по отношению не к плоскому зеркалу, а к кривому. Это кривое зеркало изогнуто так же, как линия $A—A$. Отражение в таком зеркале кривой $A—A$ делает ее прямой. Третье свойство сохраняется по отношению к серединной, поперечной плоскости 4—4. Она по-прежнему остается плоскостью симметрии. Из четырех продольных плоскостей три становятся кривыми поверхностями симметрии, и только одна вертикальная осталась обычной плоскостью симметрии. Продольная четвертая ось перестает быть прямой осью симметрии; она изгибается и делается кривой. Прямая ось может вращаться, не изменяя своего положения. Кривая ось этого не может. Из четырех двойных осей только одна вертикальная ось остается двойной осью.

Суммируя, мы видим, что балка, изогнувшись, сохранила два свойства, определяющие наличие симметрии, — равноудаленность от серединной поверхности и наличие двух плоскостей симметрии — серединной, поперечной, и вертикальной, продольной. Это позволило мне считать, что такие равномерно изогнутые тела сохраняют симметрию; их можно назвать симметричными. Одновременно изогнутые тела теряют ряд свойств, что отличает их от прямолинейно-симметричных форм. Поэтому симметрия их заслуживает особого названия. Ее можно назвать криволинейной симметрией, как это я предложил еще в 1925 г.

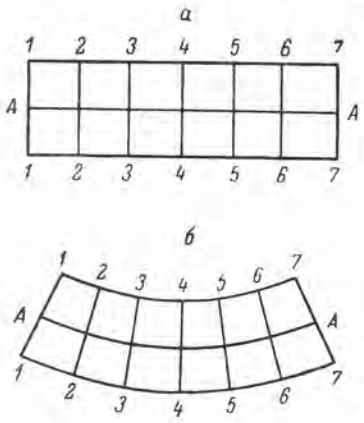
Существует ли принципиальное различие между прямолинейно-симметричными и криволинейно-симметричными формами? Существует ли резкое обособление их друг от друга?

Отрицательный ответ на последний вопрос ясен, и обосновать его легко. В природе существует большое количество тел, которые легко изгибаются и выпрямляются и тем самым становятся то прямолинейно- то криволинейно-симметричными. Переход их от одной стадии к другой чрезвычайно

легок и фактически незаметен. Достаточно остановиться на двух примерах из неорганического и органического миров.

Тонкая, узкая и длинная стальная пластинка в спокойном состоянии прямолинейно-симметрична и обладает теми же элементами симметрии, что и балка, о которой говорилось выше. Достаточно небольшого давления, чтобы эта пластинка изогнулась и стала криволинейно-симметричной. Устранение давления сделает ее снова прямолинейно-симметричной. Переход ее от одного состояния к другому может происходить очень большое число раз, но не бесконечно. Сам переход настолько постепенен и непрерывен, что очень трудно, а иногда и невозможно сказать, в каком состоянии она находится — прямолинейном или криволинейном.

Второй пример — змея. Когда она лежит неподвижно и вытянувшись, очертания ее тела обладают продольной плоскостью симметрии. Они прямолинейно-симметричны. Достаточно змее двинуться, изогнуться, чтобы прямолинейная симметрия исчезла, заменяясь криволинейной симметрией. Продольная плоскость симметрии становится кривой поверхностью симметрии. Спросите любого из нас, в том числе любого кристаллографа, теряет ли змея свою симметрию, когда ползет. Ответ будет один: «Конечно, нет. Ползет ли змея, или нет, она одинаково симметрична».



Балка квадратного сечения (*а*) и ее равномерный изгиб (*б*).

Не могу удержаться от третьего примера — человека. Каждый из нас, когда стоит или ходит, обладает продольной плоскостью симметрии. Достаточно нам немного изогнуться вбок, чтобы эта плоскость стала кривой поверхностью. Теряют ли при этом очертания нашего тела свою симметричность? Ответ тот же: «Конечно, нет».

Мы должны сказать, что никакого обособления прямолинейно-симметричных и криволинейно-симметричных форм нет. Они постепенно и незаметно переходят друг в друга. Раз это так, то нет и принципиального различия между ними. Одно и то же тело, в том числе и кристалл, может быть прямым и изогнутым, прямолинейно- и криволинейно-симметричным. Прямолинейность и криволинейность — это различные стадии одного и того же процесса.

Основной причиной изгиба и соответственно образования криволинейно-симметричных форм является сила тяжести. Она распространена везде, по всему земному шару. По всему земному шару распространены и криволинейно-симметричные формы. Они резко преобладают, образуют основную ведущую группу симметричных форм.

Прямолинейно-симметричные формы играют подчиненную роль, представляют второстепенную группу, частный случай. Приходится удивляться, как они вообще существуют и не поддаются влиянию силы тяжести. Какие силы нейтрализуют силу тяжести?

Прямолинейно-симметричные формы преобладают в неорганическом мире, но они встречаются и в органическом мире, например шарообразные животные и растения. Иногда изгибаются и они, но изогнутые кристаллы значительно реже прямых. А может быть, нам это только кажется? Слабые изгибы мы просто не замечаем, не видим.

В неорганическом мире преобладают прямые и слабо изогнутые формы, а в органическом — сильно изогнутые и даже закрученные формы. Это явление неоспоримо, но, чем оно объясняется, сказать трудно.

Другое загадочное явление — это широкое распространение среди организмов двусторонне-симметричных форм. Все свободно движущиеся формы обладают продольной плоскостью симметрии. Как только они переходят к неподвижному образу жизни, прирастают, они приобретают еще дополнительные вертикальные плоскости симметрии, но в остальном характеризуются к р и в о л и н е й н о с т ь ю. Почему это происходит, мы не знаем.

На земле изгибается все, любые формы — прямоугольники, ромбы, квадраты, восьмиугольники, шары, эллипсы. Особенно интересной группой явлений являются изгибы кривых, в частности незамкнутых — синусоид, гипербол, парабол.

Синусоиды — это наиболее распространенные формы волнообразных движений. Как пример можно взять радиоволны. Обычно считается, что они расходятся от центра возбуждения в виде прямых радиусов. Это, конечно, неверно; все эти радиусы изгибаются под влиянием силы тяжести. Изгибаются синусоиды и волны, которые они изображают.

Математическое выражение, формулы этих изгибов сложны и трудны. Если учесть симметричность этих изгибов по отношению к кривым симметрии, в частности дугам круга, то составление этих формул и графическое изображение изогнутых синусоид не представляют затруднений.

Если остановиться на философской стороне вопроса об изгибе, то он становится еще более прост. Мы должны сказать, что прямолинейность, в том числе и геометрическая кристаллография, в природе не существует. Она представляет абстрактное построение. Это построение очень важно методически, так как облегчает и упрощает анализ ряда явлений, решение ряда задач.

Прямолинейность тождественна с такими построениями, как вечность, неизменяемость, бесконечность, бог и многими другими.

С вечностью и неизменяемостью мы благополучно расстались. Диалектический материализм в этом оказал нам незаменимую помощь.

Прямолинейность и бесконечность по существу построения очень близки друг к другу. Основным элементом прямолинейности, в том числе и геометрической кристаллографии, является перпендикуляр, уходящий в бесконечность. Если нет бесконечности, то нет перпендикуляров, прямых углов, линий, обладающих только одним измерением. Фактически нет и геометрической кристаллографии.

Доказать отсутствие перпендикуляров и бесконечности легко и это можно сделать рядом способов. Я спросил одного крупного математика теоретика: «Считаете ли вы, что в природе существует бесконечность?». — Он улыбнулся и сказал: «Конечно, нет. В природе нет никакой бесконечности. Но знаете ли, бесконечность это такое удобное построение».

Оказалось, что понятие бесконечности весьма облегчает решение многих вопросов. Ряд многообразий и трудных определений значительно упрощается, если сказать: «Уходят в бесконечность». Поэтому математики не собираются отказываться от бесконечности, хотя и знают, что она не существует.

То же самое и с геометрической кристаллографией. Разнообразие форм кристаллов и их взаимоотношений чрезвычайно велико и сложно. Разобраться в них, установить основные закономерности очень трудно. Евграф Степанович Федоров, заложив основы геометрической кристаллографии, дал возможность справиться с этими трудностями и установил основные закономерности.

Значение его работ для познания кристаллов такое же, как значение таблицы Менделеева для познания элементов и системы Линнея для познания органического мира. В этом основное значение его выдающихся работ.

Но система Линнея далеко не охватывает все бесконечное разнообразие форм органического мира и их изменения. Взаимоотношения элементов неизмеримо сложнее, чем таблица Менделеева. Геометрическая кристаллография далеко не охватывает все разнообразие форм кристаллов, и особенно их изменения.

Доказательством последнего служат гониометр и степень симметрии. В геометрической кристаллографии все углы определяются математическими расчетами; гониометр для нее не нужен. В то же время он существует и широко применяется. Значит, углы в действительно существующих кристаллах гораздо более разнообразны чем в геометрических построениях и, что самое главное, уклоняются, отходят от них.

Эти уклонения и отходы бывают больше или меньше. Степень уклонения бывает различна, она существует. Следовательно, существует и степень симметрии.

В геометрической кристаллографии никакой степени симметрии нет и не может быть. В природе, измеряя углы гониометром, очень часто мы устанавливаем, что они уклоняются от тех цифр, которые определяются геометрией. Когда уклонения больше, мы говорим что степень симметрии ниже, а когда уклонения невелики, то — степень симметрии выше. Степень симметрии это только один вопрос, одна проблема, которая существует в природе и отсутствует в геометрической кристаллографии. Таких проблем много. Решение их стоит перед нами.

Наличие этих проблем ни в какой степени не уменьшает значения работ Евграфа Степановича. Наоборот, его работы создали ту теоретическую базу, стоя на которой, мы можем спокойно двигаться вперед. Это движение вперед явится достойным продолжением его работ.

П. Л. Дубов

О КРИВОЛИНЕЙНОЙ СИММЕТРИИ

В трудах Е. С. Федорова подведены итоги развития учения о классической симметрии. Выходящие за рамки классической симметрии понятия связаны с антисимметрией, многоцветной симметрией, гомологией и криволинейной симметрией. Несмотря на ряд работ (Наливкин, 1925, 1951), посвященных последней, существует настоятельная необходимость обоснования вывода законов сложения элементов криволинейной симметрии, что позволит получить все разновидности криволинейных фигур.

В настоящей статье делается первая попытка вывода элементов криволинейной симметрии, законов их композиции. Некоторые приложения полученных закономерностей к конечным плоским группам и реберным формам иллюстрируют перспективы вводимых методов.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Припишем классическим элементам симметрии необычные для них свойства, предварительно определив понятия «выпуклость» и «вогнутость», которыми в дальнейшем будем пользоваться. Рассматриваются только непрерывные кривые и поверхности, имеющие непрерывные производные до третьего порядка по всем переменным уравнений, их описывающих.

Рассмотрим некоторое криволинейное ребро[1] на плоскости XOY (рис. 1). Соединим его концы с началом координат. Тогда замкнутый контур $OAcB$ ограничит некоторое множество M_1 точек плоскости. Ребро AB будет строго выпуклым, если интервал, соединяющий две произвольные точки, лежащие на ребре, принадлежит множеству M_1.

Если мы соединим контур криволинейной грани[2] в пространстве с началом координат, то полученная оболочка ограничит некоторое множество M_2 пространства. Грань будет строго выпуклой, если интервал, соединяющий две произвольные точки, лежащие на грани, принадлежит множеству M_2 (рис. 2). Множества M_1, M_2 считаем открытыми.

Аналогичным образом вводится понятие строго вогнутой грани, строго вогнутого ребра. В этом случае множества M_1, M_2 необходимо считать закрытыми. Понятие плоской грани, прямого ребра совпадает с общепринятым. Однако грани и ребра могут быть смешанного типа в зависимости от их геометрических свойств. Рассмотрим теперь некоторую произвольную грань. В общем случае множество пар точек, принадлежащих этой грани, разбивается на три непересекающихся подмножества. Первое подмножество $\hat{M}$ пар точек, для которых выполняется условие строгой

[1] Часть плоской или пространственной кривой.

[2] Часть поверхности, ограниченной в общем случае криволинейными ребрами.

выпуклости, второе подмножество $\bar{M}$, для которых выполняется условие плоскогранности, и подмножество $\check{M}$, для пар точек которого выполняется условие строгой вогнутости. Множество всех пар точек данной грани

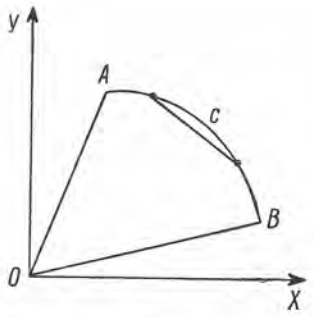


Рис. 1. Выпуклое криволинейное плоское ребро.

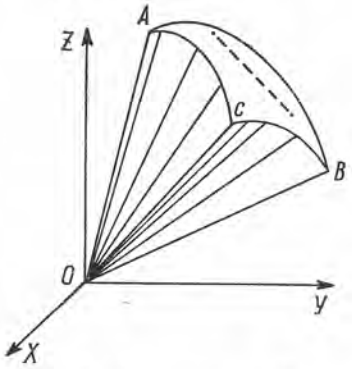


Рис. 2. Выпуклые ребра и грани в пространстве.

$M=\hat{M}+\bar{M}+\check{M}$. Пустым называется множество $\varnothing$, не содержащее ни одного элемента. Возможны 8 типов граней:

1.	$\hat{M}\neq\varnothing$	$\bar{M}\neq\varnothing$	$\check{M}\neq\varnothing$	смешанная грань
2.	$\hat{M}\neq\varnothing$	$\bar{M}\neq\varnothing$	$\check{M}\neq\varnothing$	строго « «
3.	$\hat{M}\neq\varnothing$	$\bar{M}\neq\varnothing$	$\check{M}\neq\varnothing$	выпуклая «
4.	$\hat{M}\neq\varnothing$	$\bar{M}=\varnothing$	$\check{M}=\varnothing$	строго « «
5.	$\hat{M}=\varnothing$	$\bar{M}=\varnothing$	$\check{M}=\varnothing$	точка
6.	$\hat{M}=\varnothing$	$\bar{M}=\varnothing$	$\check{M}\neq\varnothing$	строго вогнутая грань
7.	$\hat{M}=\varnothing$	$\bar{M}\neq\varnothing$	$\check{M}\neq\varnothing$	вогнутая «
8.	$\hat{M}=\varnothing$	$\bar{M}\neq\varnothing$	$\check{M}=\varnothing$	плоская «

Пространственной кривой (криволинейному ребру в пространстве) нельзя приписать понятия выпуклости или вогнутости.

2. ЭЛЕМЕНТЫ КРИВОЛИНЕЙНОЙ СИММЕТРИИ

Определим свойства, которыми обладают элементы криволинейной симметрии. По аналогии с классической основным элементом криволинейной симметрии является плоскость криволинейной симметрии. Поскольку элементы криволинейной симметрии преобразуют друг в друга выпуклые, вогнутые и плоские грани, рассмотрим, каким способом можно вывести такие преобразования. В общем случае два плоских ребра, связанных плоскостью криволинейной симметрии, описываются двумя разными уравнениями: $F_1(x,y)=0$, $F_2(x,y)=0$.

Ранее говорилось, что функции, описывающие эти ребра, непрерывны и имеют непрерывные производные по своим переменным в D. Следовательно, существует непрерывное преобразование $F_1(F_1, F_2)$, переводящее одно уравнение в другое, и существует некоторая плоскость криволинейной симметрии, реализующая это преобразование. На рис. 3, *д* изображена плоскость криволинейной симметрии, переводящая прямое ребро в вогнутое. Штриховка приведена во избежание путаницы в понятиях выпуклость—вогнутость. Подобное преобразование можно осуществить следующим способом. Достаточно предположить, что плоскость криволинейной симметрии — это плоскость симметрии с заданным в каждой ее

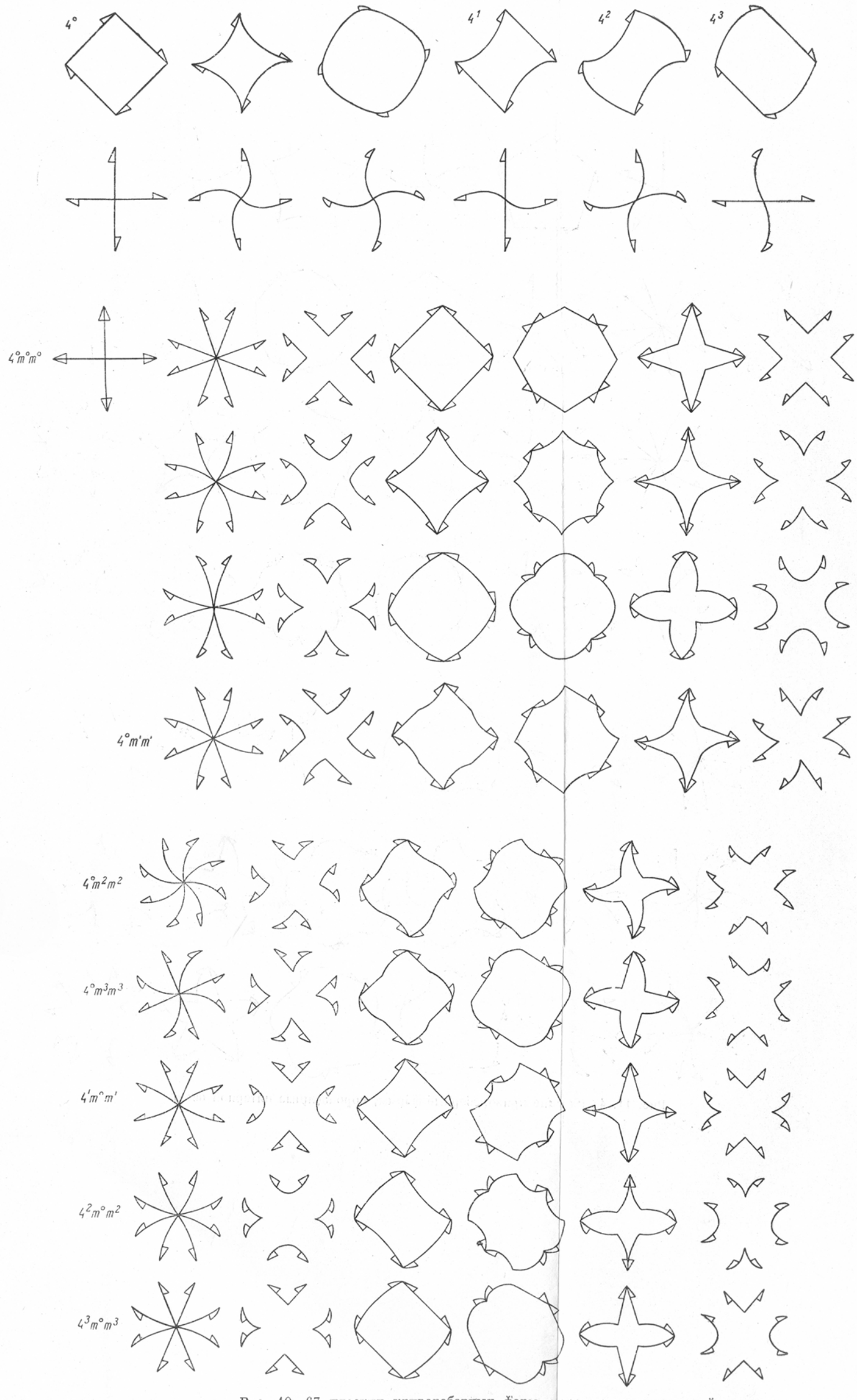


Рис. 10. 67 плоских кривореберных форм, порожденных четверной осью.

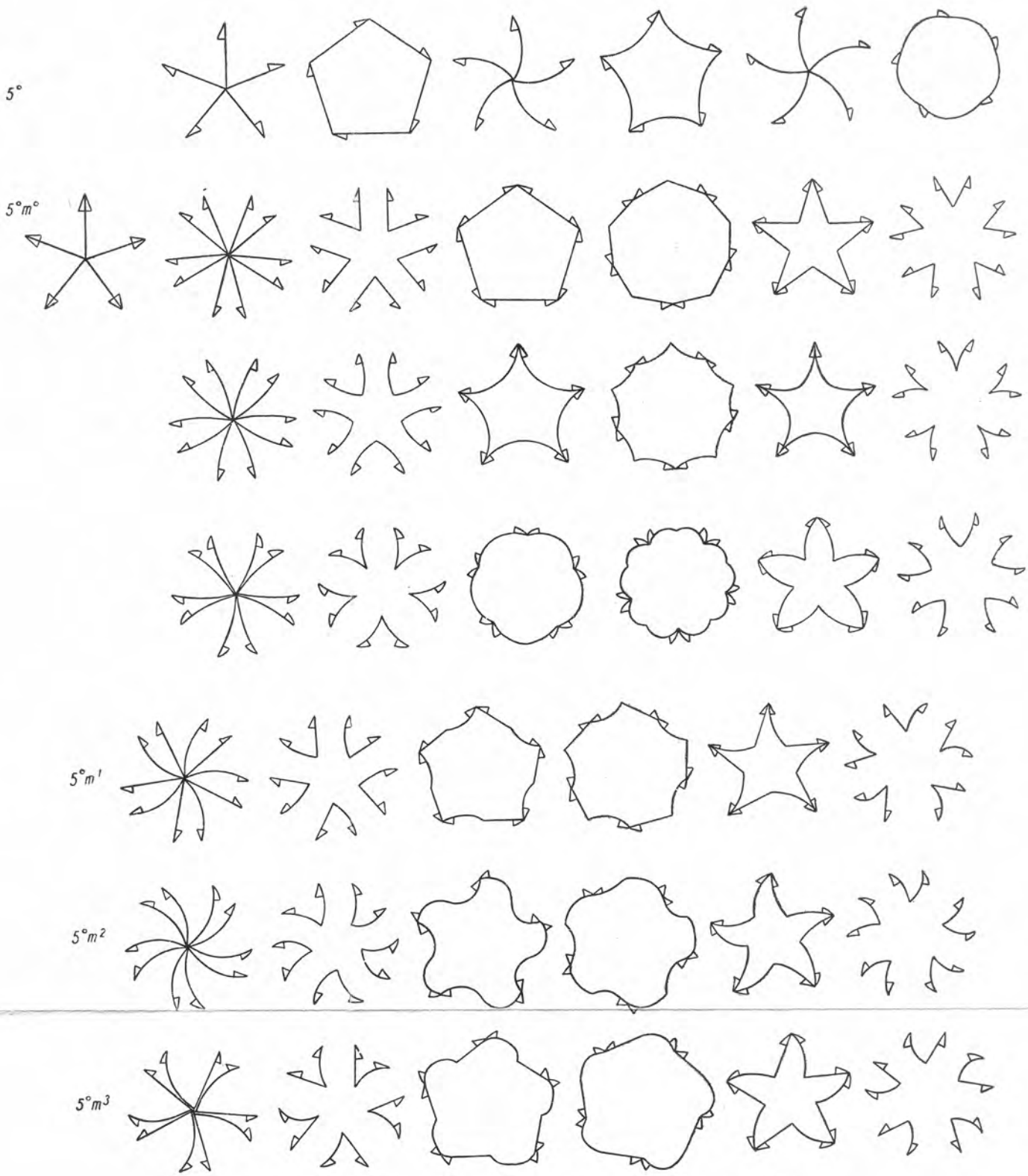


Рис. 11. 43 плоские кривореберные формы, порожденные пятерной осью.

точке своим законом отражения F_0, являющимся функцией от координат точки плоскости, в которой происходит отражение, и от функций, описывающих образ и прообраз ребра.

1. Если $F_0=0$, то плоскость криволинейной симметрии эквивалентна классической плоскости симметрии (рис. 3, *а*).

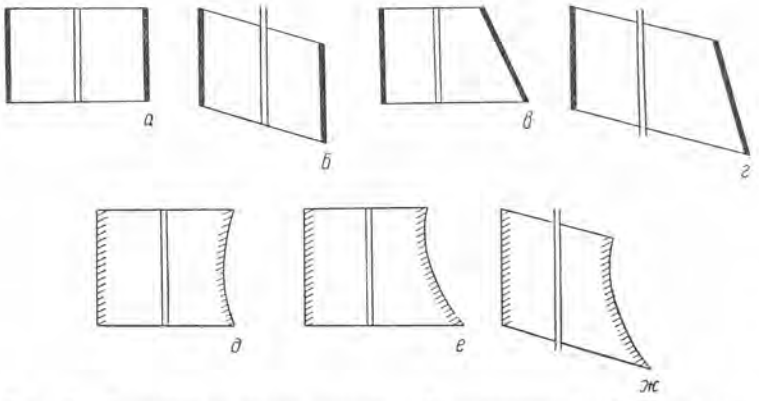


Рис. 3. Различные сорта плоскостей криволинейной симметрии.

2. Если $F_0=\text{const.}$, то плоскость криволинейной симметрии эквивалентна плоскости косого отражения или плоскости гомологии, по В. И. Михееву (1961) (рис. 3, *б*).

3. Если F_0 — линейная функция своих переменных, то мы получим картину, представленную на рис. 3, *в*, *г*.

4. Если F_0 — функция второго порядка своих переменных, то мы получим рис. 3, *д*, *е*, *ж*.

В нашей работе будет рассматриваться положение, изображенное на рис. 3, *д*, когда элемент симметрии, в данном случае плоскость криволинейной симметрии, действует классическим образом на вершины рассматриваемых объектов, ибо иначе сочетание криволинейной симметрии и элементов гомологии, получающихся при действии криволинейных элементов на вершины, приводит к криволинейной гомологии, исследование которой не входит в задачи настоящей работы.[3]

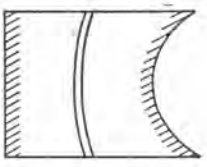


Рис. 4. Криволинейная плоская линия симметрии.

В общем случае восемь перечисленных типов граней преобразуются соответственно свойствам каждой из них (выпуклости, вогнутости, плоскогранности). Ребра преобразуются пассивно, как пересечения соответствующих граней. Свойства элементов криволинейной симметрии выясним на примере трех видов граней: (строго выпуклой, строго вогнутой и плоской). На рисунках изображены плоские ребра, преобразующиеся по тем же законам. Индекс «0» означает, что соответствующий элемент симметрии обладает обычными свойствами, т. е. отвечает соответствующему классическому элементу симметрии. Индекс 1 означает, что соответствующий элемент симметрии превращает плоские относительно начала координат грани в строго вогнутые и, наоборот, действует как классический соответствующий элемент симметрии на строго выпуклые грани

[3] Плоскость криволинейной симметрии можно представить так, как это показано на рис. 4. Однако в этом случае, помимо того, что в каждой точке поверхности симметрии необходимо задать свой закон отражения, сама поверхность симметрии тоже описывается уравнением, зависящим от закона отражения и от функций, описывающих образ и прообраз ребра. Это усложняет задачу.

(рис. 5, *а*). Индекс 2 означает, что соответствующий элемент симметрии превращает строго вогнутые грани в строго выпуклые и, наоборот, действует как классический соответствующий элемент симметрии на плоские грани (рис. 5, *б*). Индекс 3 означает, что соответствующий элемент симметрии превращает строго выпуклые грани в плоские и, наоборот, дей-

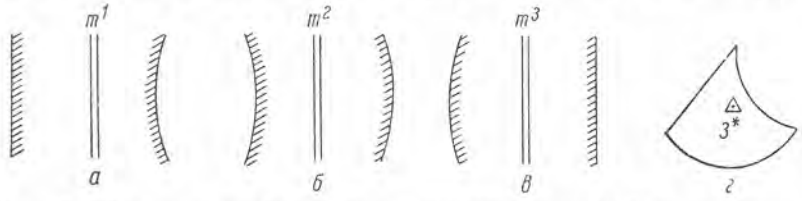


Рис. 5. Основные свойства элементов криволинейной симметрии.

ствует как классический элемент симметрии на строго вогнутые грани (рис. 5, *в*). Индекс «ж» означает, что соответствующий элемент симметрии превращает плоские грани в строго вогнутые, строго вогнутые грани в строго выпуклые, строго выпуклые грани в плоские (рис. 5, *г*).

Индексом (*) могут обладать только оси, порядок которых имеет сомножителем число три. Получаем следующие 32 элемента симметрии, соответствующих классическим элементам кристаллографической симметрии.

C^0, C^1, C^2, C^3, m^0, m^1, m^2, m^3, 2^0, 2^1, 2^2, 2^3, 3^0, 3^*, 4^0, 4^1, 4^2, 4^3, 6^0, 6^1, 6^2, 6^3, 6^*, $\bar{4}^0$, $\bar{4}^1$, $\bar{4}^2$, $\bar{4}^3$, $\bar{6}^0$, $\bar{6}^1$, $\bar{6}^2$, $\bar{6}^3$.

3. ТЕОРЕМЫ СЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КРИВОЛИНЕЙНОЙ СИММЕТРИИ

Ниже приводится ряд теорем, эквивалентных теоремам сложения классических элементов симметрии. Следует заметить, что элементы криволинейной симметрии, сочетаясь между собой, должны образовывать группу. Этот факт лежит в основе того, что действие двух элементов сим-

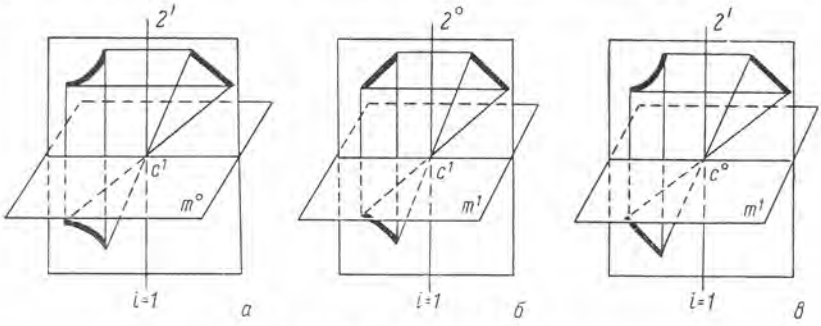


Рис. 6. Сложение L_{2n}, C, P.

метрии вызывает третий равнодействующий. Доказательство нижеследующих теорем ясно из рисунков. Индекс $i=1, 2, 3$.

Теорема 1. Сосуществование четной оси [4] любого индекса i и перпендикулярной к ней классической плоскости симметрии влечет существование центра симметрии того же индекса i в точке пересечения оси и плоскости (рис. 6, *а*).

[4] Исключая четверную ось любого индекса i, поскольку она эквивалентна действию классической двойной оси (это действительно и для теорем 1*, 3 и 3*).

Теорема 1*. Сосуществование четной оси любого индекса i и центра симметрии того же индекса i на этой оси влечет существование классической плоскости симметрии, перпендикулярной оси и проходящей через центр симметрии (рис. 6, *а*).

Теорема 1.** Сосуществование классической плоскости симметрии и центра симметрии любого индекса i на этой плоскости влечет существование двойной оси того же индекса i, перпендикулярной плоскости симметрии и проходящей через центр симметрии (рис. 6, *а*).

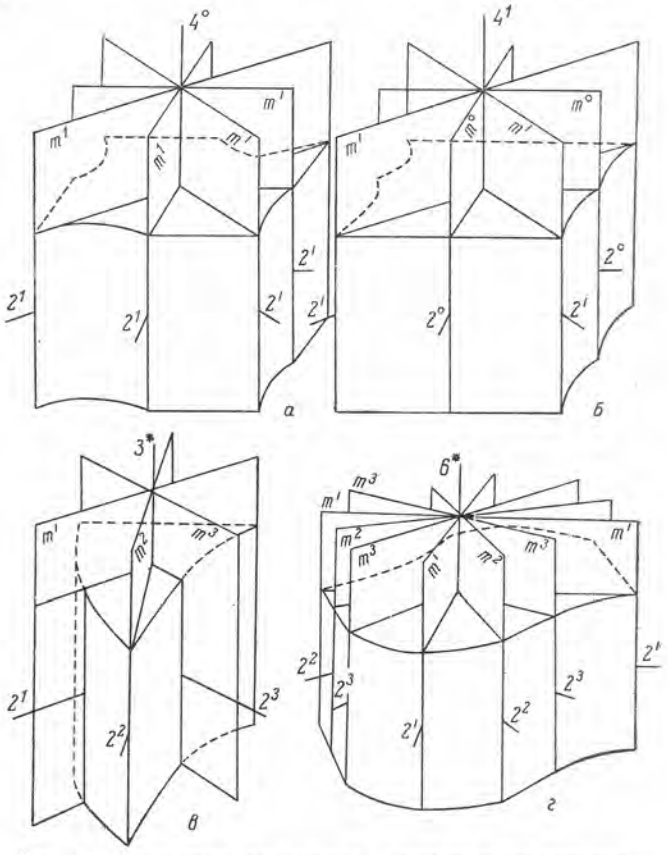


Рис. 7. Сложение различных элементов симметрии.

Теорема 2. Сосуществование классической четной оси [5] и перпендикулярной к ней плоскости симметрии любого индекса i влечет существование центра симметрии того же индекса i в точке пересечения оси и плоскости (рис. 6, *б*).

Теорема 2*. Сосуществование классической четной оси [5] и центра симметрии любого индекса i на этой оси влечет существование плоскости симметрии того же индекса i, перпендикулярной оси и проходящей через центр симметрии (рис. 6, *б*).

Теорема 2.** Сосуществование плоскости симметрии любого индекса i и лежащего на ней центра симметрии того же индекса i влечет существование классической двойной оси, перпендикулярной плоскости симметрии и проходящей через центр симметрии (рис. 6, *б*).

Теорема 3. Сосуществование четной оси любого индекса i и перпендикулярной к ней плоскости симметрии того же индекса i влечет сущест-

[5] Включая четверную ось любого индекса i.

вование классического центра симметрии в точке их пересечения (рис. 6, *в*).

Теорема 3*. Сосуществование четной оси любого индекса i и классического центра симметрии на этой оси влечет существование плоскости симметрии того же индекса i, перпендикулярной оси и проходящей через центр симметрии (рис. 6, *в*)

Теорема 3.** Сосуществование плоскости симметрии любого индекса i и классического центра симметрии на этой плоскости влечет существование двойной оси того же индекса i, перпендикулярной плоскости симметрии и проходящей через центр симметрии (рис. 6, *в*).

Теорема 4. Из сосуществования классической оси симметрии порядка n и плоскости симметрии любого индекса i, проходящей через эту ось, следует существование n плоскостей симметрии того же индекса i, проходящих через эту ось (рис. 7, *а*).

Теорема 5. Сосуществование четной оси порядка $2n$ любого индекса i и проходящей через нее классической плоскости симметрии влечет существование n классических плоскостей симметрии и n плоскостей симметрии того же индекса i, чередующихся между собой и проходящих через ось (рис. 7, *б*).

Теорема 6. Сосуществование классической оси порядка n и перпендикулярной к ней двойной оси индекса i влечет существование двойных осей того же индекса i, перпендикулярных оси (рис. 7, *а*).

Теорема 7. Сосуществование четной оси порядка $2n$ любого индекса i и перпендикулярной к ней классической двойной оси влечет существование n классических двойных осей и n двойных осей того же индекса i, перпендикулярных оси и чередующихся между собой (рис. 7, *б*).

Теорема 7*. Сосуществование четной оси порядка $2n$ индекса i и перпендикулярной к ней двойной оси того же индекса i влечет существование n двойных осей того же индекса i и n классических двойных осей, чередующихся между собой и перпендикулярных оси (рис. 7, *б*).

Теорема 8. Сосуществование тройной оси индекса (*) и проходящей через нее плоскости симметрии любого индекса i влечет существование трех плоскостей симметрии трех разных индексов. Порядок расположения плоскостей зависит от свойств тройной оси (рис. 7, *в*).

Теорема 9. Сосуществование тройной оси индекса (*) и перпендикулярной к ней двойной оси любого индекса i влечет существование трех осей разных индексов, перпендикулярных тройной оси. Порядок их расположения зависит от свойств тройной оси (рис. 7, *в*).

Теорема 10. Сосуществование шестерной оси индекса (*) и проходящей через нее плоскости симметрии любого индекса i влечет существование шести чередующихся плоскостей симметрии трех разных индексов. Порядок расположения и чередования плоскостей зависит от свойств шестерной оси (рис. 7, *г*).

Теорема 11. Сосуществование шестерной оси индекса (*) и перпендикулярной к ней двойной оси любого индекса i влечет существование шести осей трех разных индексов, перпендикулярных шестерной оси. Порядок их расположения и чередования зависит от свойств шестерной оси (рис. 7, *г*).

Теорема 12. Четыре сосуществующие тройные оси могут быть только одного индекса.

Теорема 13. Три взаимноперпендикулярные четверные оси могут быть или только все разных индексов i, или все одного индекса.

Теорема 14. Если две плоскости симметрии с одним и тем же любым индексом i пересекаются под углом: 1) 90°, 2) 60°, 3) 45°, 4) 45° 4) 30°, то по линии их пересечения проходит классическая: 1) двойная ось, 2) тройная ось, 3) четверная ось, 4) шестерная ось (рис. 7, *а*).

Теорема 15. Если классическая плоскость симметрии пересекается с плоскостью симметрии любого индекса i под углом: 1) 90°, 2) 45°, 3) 30°, то по линии их пересечения проходит: 1) двойная, 2) четверная, 3) шестерная ось того же индекса i (рис. 7, *б*).

Теорема 16. Если три плоскости симметрии разных индексов пересекаются под углами: 1) 60°, 2) 30°, то по общей их линии пересечения проходит: 1) тройная ось индекса (∗), 2) шестерная ось индекса (∗). Свойства осей зависят от расположения плоскостей (рис. 7, *в*, *г*).

Примечание. В теоремах 14—16 предполагается, что между рассматриваемыми плоскостями не проходит никакой иной плоскости симметрии.

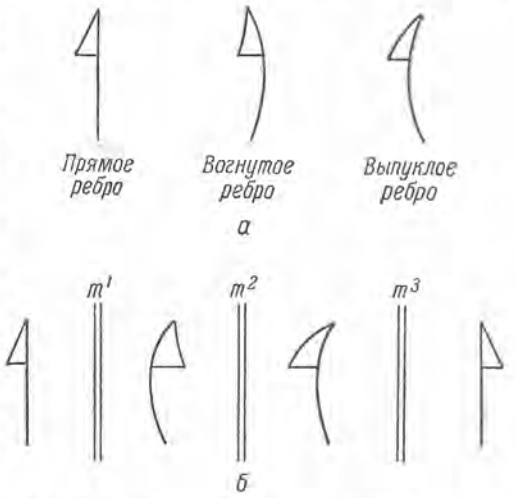


Рис. 8. Криволинейные преобразования стрелок.

Теорема 17. Действие трех параллельных плоскостей симметрии разных индексов i, расположенных в порядке их возрастания, эквивалентно действию классической плоскости симметрии (рис. 8).

4. ВИДЫ КРИВОЛИНЕЙНОЙ ПЛОСКОЙ КОНЕЧНОЙ СИММЕТРИИ

На основе теорем сложения элементов симметрии, изложенных в предыдущем параграфе, можно вывести криволинейные аналоги 10 конечных плоских групп. Воспользуемся некоторыми обозначениями рис. 8, *а*. Действие плоскости симметрии индекса i ясно из рис. 8, *б*. 47 возможных сочетаний элементов криволинейной симметрии изображено на рис. 9.

5. КОНЕЧНЫЕ ПЛОСКИЕ КРИВОРЕБЕРНЫЕ ФОРМЫ

Метод вывода конечных плоских криворебериых форм аналогичен методу вывода плоских прямолинейных реберных форм (Шафрановский, 1968). Вместо 27 мы получаем 284 разновидности. Ограничимся здесь изображением 67 плоских криворебериых форм, порожденных четверной осью (рис. 10; см. вкл.).

Ранее учитывались кристаллографические элементы симметрии. Однако наибольшее приложение методы криволинейной симметрии могут найти среди объектов живой природы, как ископаемых, так и ныне существующих. На рис. 11 (см. вкл.) изображены плоские геометрические объекты с пятерной осью.

6. ИНЫЕ ВИДЫ КРИВОЛИНЕЙНОЙ СИММЕТРИИ

Понятие криволинейной симметрии можно ввести многими разными способами. Однако вышеописанный метод кажется нам предпочтительным, поскольку сама природа плоскости криволинейной симметрии не определена и мы пользуемся только результатами ее работы. Этот метод позволяет избегнуть значительных технических трудностей при аналитическом описании законов отражения в плоскостях криволинейной симметрии со всеми вытекающими из этого последствиями. Кроме того, аналогия

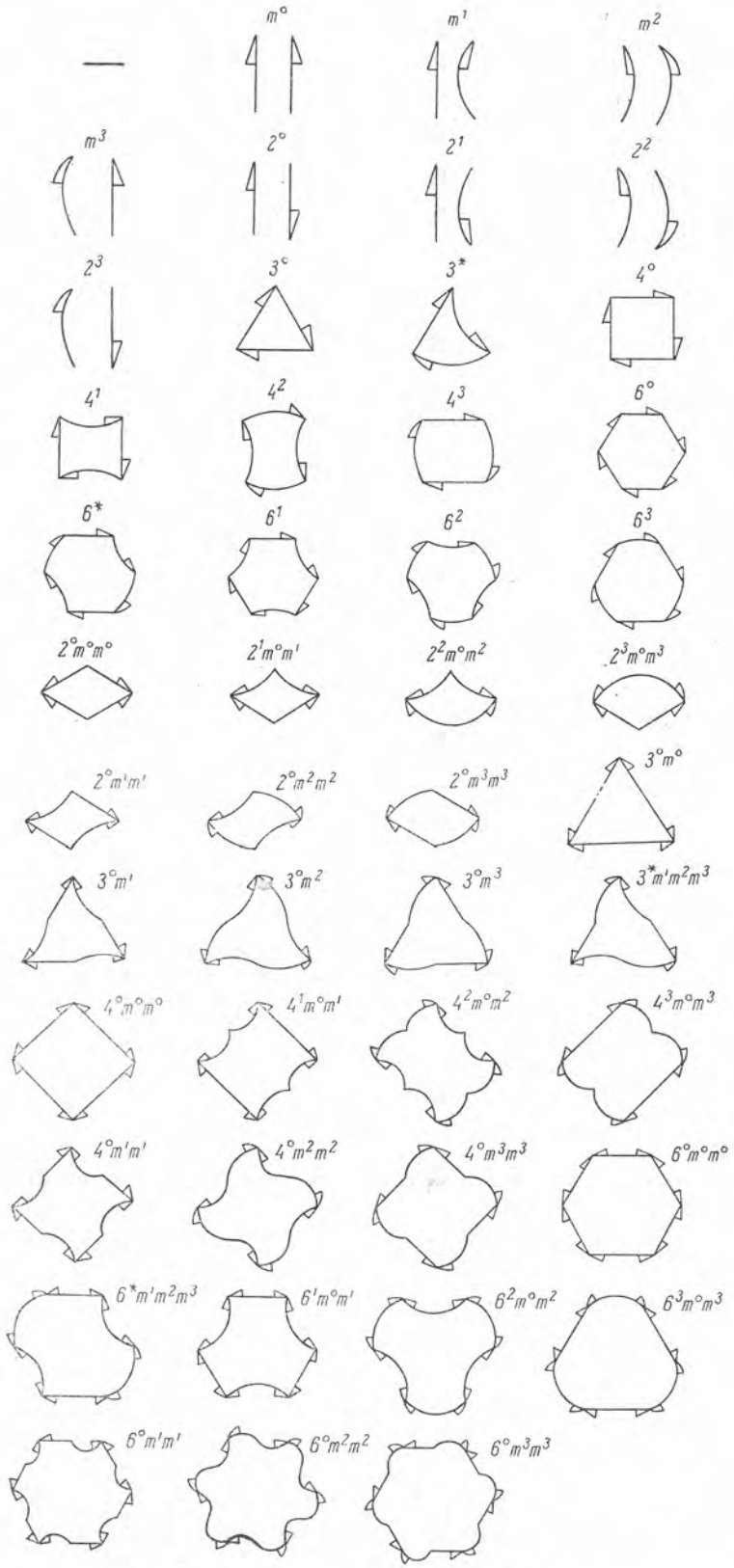


Рис. 9. 47 видов плоской криволинейной симметрии.

с трехцветной симметрией позволяет оценить перспективы. В работе не рассмотрены «патологические» виды симметрии.

Автор выражает признательность И. И. Шафрановскому за помощь при написании этой работы.

Литература

Афанасьев И. И., В. А. Мокиевский. (1966). Морфологическое исследование пластически деформированных кристаллов галита. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 95, вып. 1.

Михеев В. И. (1961). Гомология кристаллов. Гостоптехиздат.

Наливкин Д. В. (1925). Элементы симметрии органического мира. Изв. Биол. НИИ при Пермском унив., т. 3, вып. 8.

Наливкин Д. В. (1951). Криволинейная симметрия. Кристаллография (Труды Федоровской сессии).

Шафрановский И. И. (1968). Лекции по кристалломорфологии. Изд. «Высшая школа».

И. И. Шафрановский и *Р. В. Корень*

ЛОЖНЫЕ (ИСКАЖЕННЫЕ) ФОРМЫ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Е. С. Федоров в своем классическом «Курсе кристаллографии» писал: «Пока мы имели дело с совершенным кристаллом, мы находились в области одной из самых точных наук математического характера, так называемой теоретической кристаллографии. Обращаясь к ознакомлению с несовершенствами в кристаллообразовании, мы выходим из области этой науки и входим в область науки более или менее эмпирического характера. Нет сомнения, что со временем и из этой области будут выделены отделы, изучающие такие явления, которые подведутся под строгие законы математического характера, и тогда отделы эти перейдут в область теоретической кристаллографии» (Федоров, 1901, стр. 280). Сейчас на наших глазах происходит именно то, что было предсказано гениальным ученым около 70 лет тому назад. Ряд явлений, относящихся по терминологии Федорова к «несовершенствам в кристаллообразовании», теперь подведен под строгие математические законы и может с полным основанием занять свое место в теоретической кристаллографии. Сюда в первую очередь относятся полный вывод законов двойникования, развитие теории дислокаций и др. В настоящей статье рассматривается вопрос о теоретическом выводе ложных (искаженных, вынужденных) форм, находящихся на реальных кристаллах и нередко существенно отклоняющихся от идеализированных форм геометрической кристаллографии.

Напомним, что на идеально образованном кристаллическом многограннике грани, относящиеся к одной простой форме, должны быть одинаковыми по величине и очертаниям (простая форма — совокупность граней, связанных элементами симметрии, присущих веществу самого кристалла). В отличие от идеальных форм на реальных кристаллах грани, принадлежащие одной простой форме, развиты обычно неодинаково, а иногда присутствуют лишь частично. С этим явлением и связывается понятие об искаженных (ложных, вынужденных) формах первого рода. Отвечающие таким случаям ложные формы являются частями истинных простых форм в виде совокупностей граней, связанных элементами видимой (внешней, а не внутренней) симметрии реального кристаллического многогранника (Шафрановский, 1960).

В более редких случаях, когда внешняя симметрия кристалла превышает внутреннюю, возникают ложные формы второго рода, соответствующие совокупностям граней нескольких простых форм, связанных высокой видимой симметрией (псевдосимметрией). Такова, например, ложная «гексагональная призма», состоящая из пинакоида {100} и ромбической призмы {110}, на псевдогексагональных кристаллах моноклинной слюды.

Согласно принципу П. Кюри, внешняя симметрия ложных форм обусловлена прежде всего симметрией кристаллообразующей среды. Отсюда

явствует их значение и роль при решении минерагенетических задач. Они интересуют нас как весьма чуткие индикаторы, позволяющие судить о симметрии питавшей их среды. Многочисленные авторы неоднократно и с давних пор отмечали тенденцию искаженных кристаллов образовывать многогранники, симметрия которых является подгруппой истинной симметрии кристалла. Так, например, уже Н. И. Кокшаров (1863) в своих «Лекциях минералогии» изобразил переходы тетрагон-триоктаэдра {112} гроссуляра в комбинацию ложных «тетрагональных и дитетрагональных дипирамид», а ромбододекаэдра — в комбинацию «гексагональной призмы» и «ромбоэдра» (рис. 1). Хорошо известны также изображения кристаллов низкой симметрии, образующих внешне многогранники более высоких сингоний (рис. 2). Все эти изображения иллюстрируют понятие о ложных формах как первого, так и второго рода. Однако до сих пор описание таких форм опиралось исключительно на эмпирический

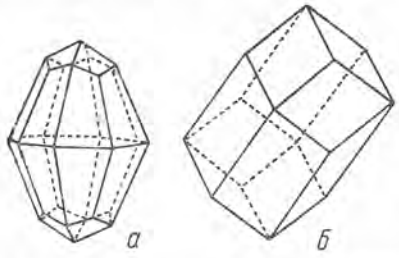


Рис. 1. Ложные формы первого рода.

а — искаженный тетрагон-триоктаэдр гроссуляра в виде комбинации «дитетрагональной дипирамиды» и «тетрагональной дипирамиды»; *б* — искаженный ромбододекаэдр граната в виде комбинации «гексагональной призмы» и «ромбоэдра». По Н. И. Кокшарову.



Рис. 2. Ложные формы второго рода.

Моноклинный кристалл азурита в виде комбинации «ромбоэдра с пинакоидом». По В. В. Доливо-Добровольскому.

материал и не выходило за пределы визуальных наблюдений и более или менее точных зарисовок. Как указывалось выше, цель настоящей статьи — дать понятие о теоретическом выводе ложных простых форм, развивающихся на реальных кристаллических многогранниках. Геометрическое решение данного вопроса не представляет затруднений и весьма напоминает старинные выводы простых форм, базировавшиеся на переходах «голоэдрии» (полногранности) в «гемиэдрию» (полугранность) и «тетартоэдрию» (четвертьгранность). Такие выводы наглядно иллюстрировались моделями простых форм, соответственные части граней которых покрывались белой и черной красками (отличные изображения раскрашенных таким образом моделей приводятся в кокшаровских «Лекциях минералогии»). Аналогично, по остроумному предложению В. А. Мокиевского, наглядные модели ложных форм первого рода, выводящихся из какой-либо исходной простой формы, можно получить путем раскраски в разные цвета граней последней (Мокиевский, 1966). Для теоретического вывода таких ложных форм следует воспользоваться схемами, изображающими порядок соподчинения видов симметрии (каждому вышестоящему виду симметрии подчинены виды с более низкой симметрией, являющиеся подгруппами первого). За основу нами была взята известная схема [1] кристаллографических видов симметрии и их подгрупп из «Интернациональных таблиц для определения кристаллических структур» (Internatio-

[1] Недавно А. В. Шубников (1966) опубликовал новый оригинальный вариант подобной же схемы.

nale Tabellen. . ., 1935, стр. 49. См. рис. 3). Вывод ложных форм первого рода состоит в том, что во всех подчиненных видах симметрии следует выявить те формы, которые получаются из данной формы исходного вида при соответственном понижении симметрии (рис. 4). При этом, выводя ложные формы какой-либо заданной простой формы, следует строго придерживаться последовательности соподчинения видов симметрии по схеме рис. 3. Результаты вывода приведены нами в табл. 1, 2. Казалось бы,

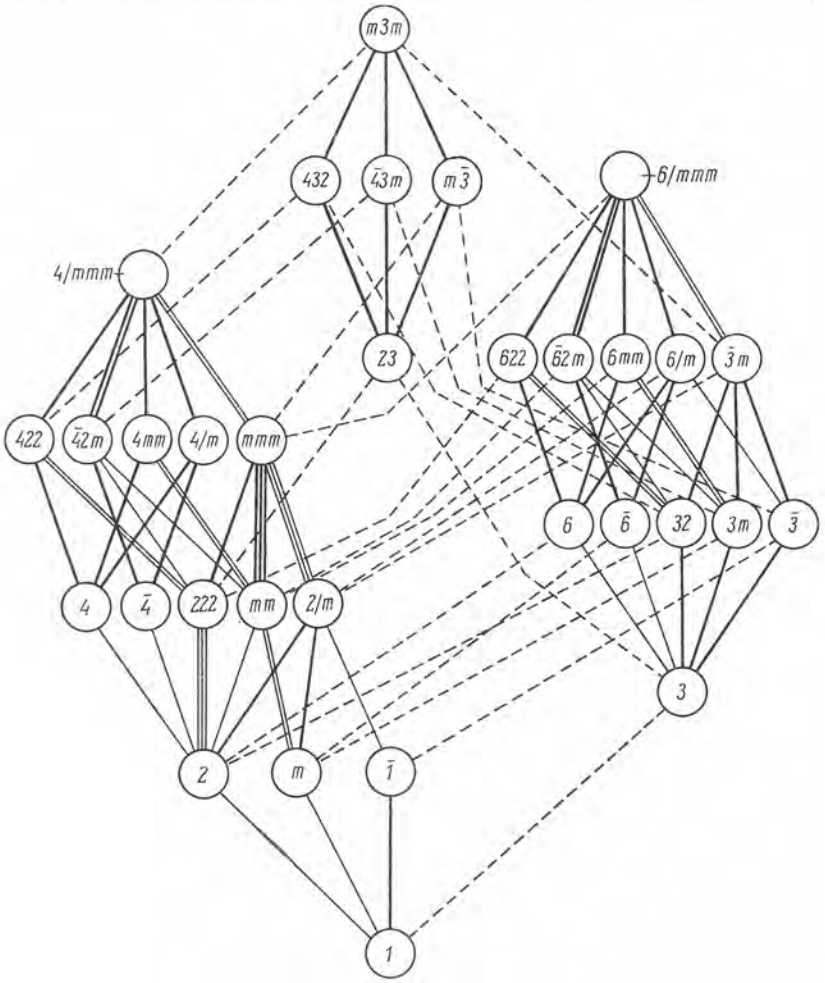


Рис. 3. Схема соподчинения кристаллографических видов симметрии (Internationale Tabellen, 1935).

эти результаты следовало изобразить в виде 47 таблиц по числу кристаллографических простых форм. Однако ознакомление со схемой рис. 3 показывает, что число таблиц можно свести к двум. В самом деле, двумя наивысшими видами симметрии являются $m3m$ (кубическая сингония) и $6/mmm$ (гексагональная сингония). Все остальные виды симметрии подчинены им и являются их погруппами, подразделяясь на две ветви — производные кубической и гексагональной высшей симметрии. По этим же двум ветвям осуществляется также и вывод ложных простых форм. Здесь снова ярко проявляется знаменитый закон кристаллографических пределов Е. С. Федорова, согласно которому весь мир кристаллов подразделяется на два типа: кубический и гексагональный.

Ложные формы кубической ветви

Таблица 1

Исходная группа	Гексоктаэдр	Тетрагон-триоктаэдр	Тригон-триоктаэдр	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр	Октаэдр	Куб (гексаэдр)
Кубические подгруппы							
432	2 пентагон-триоктаэдра	Тетрагон-триоктаэдр	Тригон-триоктаэдр	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр	Октаэдр	Куб
$m\bar{3}$	2 дидодекаэдра	»	»	2 пентагон-додекаэдра	»	»	»
$\bar{4}3m$	2 гексатетраэдра	2 тригон-тритетраэдра	2 тетрагон-тритетраэдра	Тетрагексаэдр	»	2 тетраэдра	»
23	4 пентагон-тритетраэдра	То же	То же	2 пентагон-додекаэдра	»	То же	»
Тетрагональные подгруппы							
$4/mmm$	3 дитетраг. дипирамиды	Тетраг. дипирамида + дитетраг. дипирамида	Тетраг. дипирамида + дитетраг. дипирамида	2 тетраг. дипирамиды + 1 дитетраг. призма	Тетраг. дипирамида + тетраг. призма	Тетраг. дипирамида	Тетраг. призма + пинакоид
422	6 тетраг. трапецоэдров	Тетраг. дипирамида + 2 тетраг. трапецоэдра	Тетраг. дипирамида + 2 тетраг. трапецоэдра	То же	То же	То же	То же
$4/m$	6 тетраг. дипирамид	3 тетраг. дипирамиды	3 тетраг. дипирамиды	2 тетраг. дипирамиды + 2 тетраг. призмы	» »	» »	» »
$4mm$	6 дитетраг. пирамид	2 тетраг. пирамиды + дитетраг. пирамиды	2 тетраг. пирамиды + дитетраг. пирамиды	4 тетраг. пирамиды + дитетраг. призма	2 тетраг. пирамиды + тетраг. призма	2 тетраг. пирамиды	Тетраг. призма + 2 моноэдра
$\bar{4}2m$	6 тетраг. скаленоэдров	2 тетраг. тетраэдра + 2 тетраг. скаленоэдра или 1 тетраг. дипирамида + 2 тетраг. скаленоэдра	2 тетраг. тетраэдра + 2 тетраг. скаленоэдра или 1 тетраг. дипирамида + 2 тетраг. скаленоэдра	2 тетраг. дипирамиды + 1 дитетраг. призма или 4 тетраг. тетраэдра + 1 дитетраг. призма	Тетраг. дипирамида + тетраг. призма или 2 тетраг. тетраэдра + тетраг. призма	Тетраг. дипирамида или 2 тетраг. тетраэдра	Тетраг. призма + пинакоид
4	12 тетраг. пирамид	6 тетраг. пирамид	6 тетраг. пирамид	4 тетраг. пирамиды + 2 тетраг. призмы	2 тетраг. пирамиды + тетраг. призма	2 тетраг. пирамиды	Тетраг. призма + 2 моноэдра
$\bar{4}$	12 тетраг. тетраэдров	6 тетраг. тетраэдров	6 тетраг. тетраэдров	4 тетраг. тетраэдра + 2 тетраг. призмы	2 тетраг. тетраэдра + тетраг. призма	2 тетраг. тетраэдра	Тетраг. призма + пинакоид
Тригональные подгруппы							
$\bar{3}m$	4 триг. скаленоэдра (или 3 триг. скаленоэдра + 1 дигексаг. призма) или гексаг. дипирамида + 3 триг. скаленоэдра *	2 ромбоэдра + 1 триг. скаленоэдр (или 1 ромбоэдр + 1 триг. скаленоэдр + 1 гексаг. призма)	2 ромбоэдра + 1 триг. скаленоэдр	2 триг. скаленоэдра или гексаг. дипирамида + 1 триг. скаленоэдр *	Ромбоэдр + гексагон. призма	Ромбоэдр + пинакоид	Ромбоэдр
32	8 триг. трапецоэдров (или 6 триг. трапецоэдров + 2 дитриг. призмы) или тригон. дипирамида + 6 тригон. трапецоэдров *	2 ромбоэдра + 2 триг. трапецоэдра (или 1 ромбоэдр + 2 триг. трапецоэдра + 1 гексаг. призма)	2 ромбоэдра + 2 триг. трапецоэдра	4 триг. трапецоэдра или 2 триг. дипирамиды + 2 триг. трапецоэдра *	Ромбоэдр + 2 триг. призмы	То же	»
$3m$	8 дитриг. пирамид (или 6 дитриг. пирамид + 2 дитриг. призмы) 2 гексаг. пирамиды + 3 дитриг. пирамиды *	4 триг. пирамиды + 2 дитриг. пирамиды (или 2 триг. пирамиды + 2 дитриг. пирамиды + 1 гексаг. призма)	4 триг. пирамиды + 2 дитриг. пирамиды	4 дитриг. пирамиды или 2 дитриг. пирамиды + 2 гексаг. пирамиды *	2 триг. пирамиды + гексаг. призма	2 триг. пирамиды + 2 моноэдра	2 триг. пирамиды
$\bar{3}$	8 ромбоэдров (или 6 ромбоэдров + 2 гексаг. призмы)	4 ромбоэдра (или 3 ромбоэдра + 1 гексаг. призма)	4 ромбоэдра	4 ромбоэдра	Ромбоэдр + гексаг. призма	Ромбоэдр + пинакоид	Ромбоэдр
3	16 триг. пирамид (или 12 триг. пирамид + 4 триг. призмы)	8 триг. пирамид (или 6 триг. пирамид + 2 триг. призмы)	8 триг. пирамид	8 триг. пирамид	2 триг. пирамиды + 2 триг. призмы	2 триг. пирамиды + 2 моноэдра	2 триг. пирамиды
Ромбические подгруппы							
mmm	6 ромбич. дипирамид	3 ромбич. дипирамиды или 2 ромбич. дипирамиды + 2 ромбич. призмы	3 ромбич. дипирамиды или 2 ромбич. дипирамиды + 2 ромбич. призмы	2 ромбич. дипирамиды + 2 ромбич. призмы или 6 ромбич. призм	3 ромбич. призмы или ромбич. дипирамида + 2 пинакоида	Ромбич. дипирамида или 2 ромбич. призмы	Ромбич. призма + пинакоид или 3 пинакоида
222	12 ромбич. тетраэдров	6 ромбич. тетраэдров или 4 ромбич. тетраэдра + 2 ромбич. призмы	6 ромбич. тетраэдров или 4 ромбич. тетраэдра + 2 ромбич. призмы	4 ромбич. тетраэдра + 2 ромбич. призмы или 6 ромбич. призм	3 ромбич. призмы или 2 ромбич. тетраэдра + 2 пинакоида	2 ромбич. тетраэдра или 2 ромбич. призмы	То же
$2mm$	12 ромбич. пирамид	6 ромбич. пирамид или 4 ромбич. пирамиды + 4 диэдра или 4 ромбич. пирамиды + 1 ромбич. призма + 2 диэдра	6 ромбич. пирамид или 4 ромбич. пирамиды + 4 диэдра или 4 ромбич. пирамиды + 1 ромбич. призма + 2 диэдра	4 ромбич. пирамиды + 2 ромбич. призмы или 8 диэдров + 2 ромбич. призмы или 4 диэдра + 4 ромбич. пирамиды	4 диэдра + ромбич. призма или 2 ромбич. пирамиды + 2 пинакоида или 2 ромбич. пирамиды + пинакоид + 2 моноэдра	2 ромбич. пирамиды или ромбич. призма + 2 диэдра или 4 диэдра	Ромбич. призма + 2 моноэдра или 2 пинакоида + 2 моноэдра, или 2 диэдра + пинакоид
Моноклинные подгруппы							
$2/m$	12 ромбич. призм	6 ромбич. призм или 5 ромбич. призм + 2 пинакоида	6 ромбич. призм или 5 ромбич. призм + 2 пинакоида	4 ромбич. призмы + 4 пинакоида или 6 ромбич. призм	2 ромбич. призмы + 2 пинакоида	2 ромбич. призмы или ромбич. призма + 2 пинакоида	Ромбич. призма + пинакоид или 3 пинакоида
2	24 диэдра	12 диэдров или 10 диэдров + 2 пинакоида	12 диэдров или 10 диэдров + 2 пинакоида	8 диэдров + 4 пинакоида или 12 диэдров	4 диэдра + 2 пинакоида или 4 диэдра + 2 моноэдра + 1 пинакоид	4 диэдра или 2 диэдра + 2 пинакоида	2 пинакоида + 2 моноэдра или 2 диэдра + пинакоид
m	24 диэдра	12 диэдров или 10 диэдров + 4 моноэдра	12 диэдров или 10 диэдров + 4 моноэдра	8 диэдров + 8 моноэдров или 12 диэдров	4 диэдра + 4 моноэдра или 4 диэдра + 2 моноэдра + 1 пинакоид	4 диэдра или 2 диэдра + 4 моноэдра	4 моноэдра + пинакоид или 2 диэдра + 2 моноэдра
Триклинные подгруппы							
$\bar{1}$	24 пинакоида	12 пинакоидов	12 пинакоидов	12 пинаикодов	6 пинакоидов	4 пинакоида	3 пинакоида
1	48 моноэдров	24 моноэдра	24 моноэдра	24 моноэдра	12 моноэдров	8 моноэдров	6 моноэдров

* Ложные формы, полученные при разложении единичных форм.

В качестве исходных форм нами приняты в табл. 1 семь простых форм вида $m\bar{3}m$ (гексаоктаэдр, тетрагон-триоктаэдр, тригон-триоктаэдр, тетрагексаэдр, ромбододекаэдр, октаэдр, куб), а в табл. 2 — пять простых форм вида $6/mmm$ (дигексагональная дипирамида, гексагональная дипирамида, дигексагональная призма, гексагональная призма, пинакоид). Все эти формы с указанием исходного вида симметрии находятся в верхней строке табл. 1 и 2. Ниже, в вертикальных столбцах под ними, приводятся все ложные формы, в которые переходят двенадцать исходных форм в соответственных подгруппах симметрии.[2]

Задавшись какой-либо другой исходной формой (например, тетрагональной дипирамидой, ромбоэдром и др.), читатель легко обнаружит их

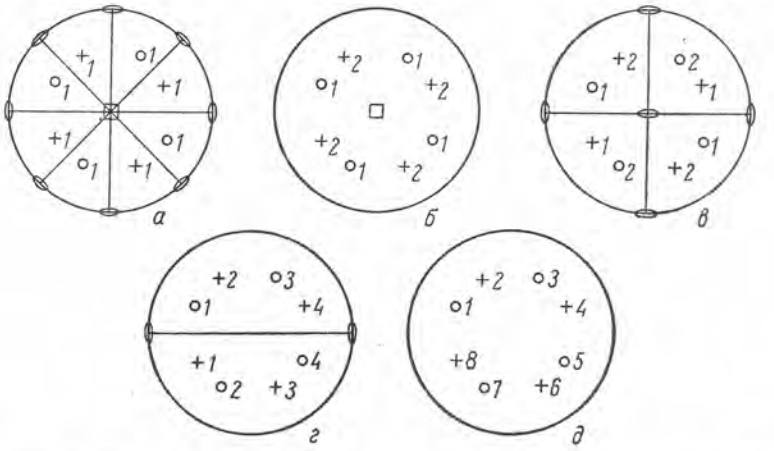


Рис. 4. Вывод ложных форм на стереографических проекциях на примере тетрагонального трапецоэдра.

а — 422 — тетрагональный трапецоэдр (*1*); *б* — 4—2 «тетрагональные пирамиды» (*1*, *2*); *в* — 222 — 2 «ромбических тетраэдра» (*1*, *2*); *г* —2—4 «диэдра» (*1*, *2*, *3*, *4*); *д* — 1—8 «моноэдров» (*1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, *7*, *8*).

в таблицах и выявит все выводящиеся из них соответственные ложные формы.

Рассмотрим в качестве примера вывод ложных форм дитетрагональной дипирамиды. В табл. 1, в столбце гексоктаэдра для подгруппы $4/mmm$ мы находим «3 дитетрагональные дипирамиды». Следовательно, числа всех нижележащих форм, выводящихся из этой комбинации, нам следует делить на 3 (при этом, конечно, надо принимать во внимание лишь те подгруппы, которые выводятся из $4/mmm$, см. рис. 3). В результате выводятся нижеследующие ложные формы дитетрагональной дипирамиды:

$4/mmm$ — дитетрагональная дипирамида
422 — 2 тетрагональных трапецоэдра
$4mm$ — 2 дитетрагональные пирамиды
$4/m$ — 2 тетрагональные дипирамиды
$\bar{4}2m$ — 2 тетрагональных скаленоэдра
4 — 4 тетрагональные пирамиды
$\bar{4}$ — 4 тетрагональных тетраэдра
mmm — 2 ромбические дипирамиды
222 — 4 ромбических тетраэдра
$2mm$ — 4 ромбические пирамиды
$2/m$ — 4 ромбические призмы
2 — 8 диэдров
m — 8 диэдров
$\bar{1}$ — 8 пинакоидов
1 — 16 моноэдров

[2] Заметим, что из общих форм выводятся только общие ложные формы.

Таблица 2

Ложные формы гексагональной ветви

Исходная группа $6/mmm$	Дигексагональная дипирамида	Гексагональная дипирамида	Дигексагональная призма	Гексагональная призма	Пинакоид
Гексагональные подгруппы					
622	2 гексаг. трапецоэдра	Гексаг. дипирамида	Дигексаг. призма	Гексаг. призма	Пинакоид
$6mm$	2 дигексаг. пирамиды	2 гексаг. пирамиды	То же	То же	2 моноэдра
$6/m$	2 гексаг. дипирамиды	Гексаг. дипирамида	2 гексаг. призмы	» »	Пинакоид
$\bar{6}m2$	2 дитриг. дипирамиды	Гексаг. или 2 тригон. дипирамиды	2 дитриг. призмы	То же или 2 триг. призмы	»
$\bar{6}$	4 гексаг. пирамиды	2 гексаг. пирамиды	2 гексаг. призмы	То же	2 моноэдра
6	4 триг. дипирамиды	2 триг. дипирамиды	4 триг. призмы	2 триг. призмы	Пинакоид
Тригональные подгруппы					
$\bar{3}m$	2 триг. скаленоэдра	Гексаг. дипирамида или 2 ромбоэдра	Дигексаг. призма	Гексаг. призма	Пинакоид
32	4 триг. трапецоэдра	2 триг. дипирамиды или 2 ромбоэдра	2 дитриг. призмы	То же или 2 триг. призмы	»
$3m$	4 дитриг. пирамиды	2 гексаг. пирамиды или 4 триг. пирамиды	То же	То же	2 моноэдра
$\bar{3}$	4 ромбоэдра	2 ромбоэдра	2 гексаг. призмы	Гексаг. призма	Пинакоид
3	8 триг. пирамид	4 триг. пирамиды	4 триг. призмы	2 триг. призмы	2 моноэдра
Ромбические подгруппы					
mmm	3 ромбич. дипирамиды	Ромбич. дипирамида + ромбич. призма	3 ромбич. призмы	Ромбич. призма + пинакоид	Пинакоид
222	6 ромбич. тетраэдров	2 ромбич. тетраэдра + ромбич. призма	То же	То же	»
$2mm$	6 ромбич. пирамид	2 ромбич. пирамиды + 2 диэдра или 3 ромбич. пирамиды	То же или 6 диэдров	То же или 2 диэдра + пинакоид или 2 диэдра + 2 моноэдра	2 моноэдра или пинакоид
Моноклинные подгруппы					
$2/m$	6 ромбич. призм	3 ромбич. призмы или 2 ромбич. призмы + 2 пинакоида	6 пинакоидов или 3 ромбич. призмы	Ромбич. призмы + пинакоид или 3 пинакоида	Пинакоид
2	12 диэдров	6 диэдров или 4 диэдра + 2 пинакоида	6 пинакоидов или 6 диэдров	3 пинакоида или 2 диэдра + пинакоид или 2 диэдра + 2 моноэдра	Пинакоид или 2 моноэдра
m	12 диэдров	6 диэдров или 4 диэдра + 4 моноэдра	12 моноэдров или 6 диэдров	6 моноэдров или 2 диэдра + пинакоид, или 2 диэдра + 2 моноэдра	То же
Триклинные подгруппы					
$\bar{1}$	12 пинакоидов	6 пинакоидов	6 пинакоидов	3 пинакоида	Пинакоид
1	24 моноэдра	12 моноэдров	12 моноэдров	6 моноэдров	2 моноэдра

Аналогичные выводы легко составить для каждой простой формы по отдельности, исходя из табл. 1 и 2.

До сих пор речь шла исключительно о выводе ложных форм первого порядка. Как было показано, этот вывод осуществляется с помощью табл. 1, 2 сверху вниз (по нисходящей вертикали).

Легко понять, что вывод ложных форм второго порядка можно осуществить с помощью все тех же таблиц 1 и 2, но идя в обратном направлении — снизу вверх (по восходящей вертикали). Для этого надо задаться какой-нибудь конкретной простой формой и проследить все соответственные формы в видах симметрии, в которые симметрия заданной формы входит в качестве подгруппы.

Таким образом, табл. 1, 2 дают понятие о выводе вообще всех ложных форм как первого, так и второго рода.

Вернемся к вопросу об использовании ложных форм в качестве индикаторов симметрии кристаллообразующей (питающей) среды. Согласно принципу П. Кюри, внешняя симметрия реальных кристаллических многогранников сохраняет только те элементы истинной симметрии кристалла, которые совпадают с подобными же элементами симметрии среды (Шафрановский, 1960). Отсюда следует, что наиболее надежными индикаторами симметрии среды могут служить лишь ложные формы с более или менее высокой внешней (видимой) симметрией. Так, например, идеально развитые простые формы, образующие замкнутые многогранники, указывают либо на рост в среде с симметрией шара $\infty/\infty\, m$, либо на рост в среде с симметрией, отвечающей их собственной симметрии, при условии совпадения всех однозначных элементов симметрии кристалла и среды. Ясно, что последние условия могут осуществляться лишь для вростков, развивавшихся внутри кристалла с аналогичной симметрией.

К сожалению, наиболее часто встречающиеся искаженные формы с низкой видимой симметрией ($2mm$, m, $\bar{1}$, 1) расшифровываются со значительными затруднениями, так как одни и те же соответствующие им ложные простые формы могут образоваться в кристаллообразующих средах с различной симметрией (в том числе и в средах с высокой симметрией при условии несовпадения большинства элементов симметрии среды и кристалла). В таких сложных случаях приходится прибегать к помощи дополнительных опознавательных признаков: отклонениям скульптировки граней от идеальной, распределению присыпок, деталям форм растворения и проч. Повторяем, однако, что ложные формы с достаточно высокой внешней симметрией могут служить достаточно надежными индикаторами симметрии среды. Наиболее характерные случаи соответствия видов симметрии кристаллообразующей среды подгруппам с достаточно высокой видимой симметрией ложных форм приведены ниже.

Подгруппа видимой симметрии ложных форм	Симметрия кристаллообразующей среды
$m3m$	$\infty/\infty\, m$ (симметрия шара) или $m3m$
432	∞/∞ или 432
$4/mmm$	∞/mm (симметрия цилиндра) или $4/mmm$
422	$\infty 2$ (симметрия скрученного цилиндра) или 422
$4/m$	∞/m (симметрия вращающегося цилиндра) или $4/m$
$4mm$	∞m (симметрия конуса) или $4\ mm$
4	∞ или 4
$6/mmm$	∞/mm или $6/mmm$
622	$\infty 2$ или 622
$6/m$	∞/m » $6/m$
$6mm$	∞m » $6mm$
$\bar{6}$	∞ » $\bar{6}$
$\bar{3}m$	∞/mm » $\bar{3}m$
32	$\infty 2$ » 32
$3m$	∞m » $3m$
3	∞ » 3

Пользуясь табл. 1 и 2, можно прийти к заключениям, какие именно ложные формы соответствуют тому или иному случаю, т. е. практически использовать искажения реальных кристаллических форм для решения существенно важных минерагенетических задач.

Литература

Кокшаров Н. И. (1863). Лекции минералогии. СПб.

Мокиевский В. А. (1966). Цветная симметрия реальных кристаллов и сложное двойникование. Минерал. сб., т. 20, № 3, стр. 359—364.

Федоров Е. С. (1901). Курс кристаллографии. СПб.

Шафрановский И. И. (1960). Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд. Львовск. гос. унив.

Шубников А. В. (1965). Схема соподчинения кристаллографических точечных групп и сингоний. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 94, № 3, стр. 253—257.

Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstukturen (1935). Berlin.

В. А. Мокиевский

ВНЕШНЯЯ И ВНУТРЕННЯЯ МОРФОЛОГИЯ ПЛОСКОГРАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА СТЕРЕОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОЕКЦИИ

В творчестве Е. С. Федорова методы проектирования кристаллов занимали существенное место. Им была создана специальная сетка, получившая название федоровской. В монографии «Начала учения о фигурах» (1885) Е. С. Федоров уделяет много внимания проектированию многогранников с входящими углами. Некоторые идеи, изложенные в этой работе Федорова, легли в основу данной статьи. В настоящее время методы стереографического проектирования выпуклых многогранников, казалось бы, исчерпаны. Однако в этих методах вершины многогранников не находят своего отображения. В распространенных гномостереографических проекциях плоскости многогранника изображаются точками, а ребра между ними проектируются обычной стереографической проекцией (также точкой). В настоящей заметке автор показывает, что с помощью предлагаемого способа [1] изображения выпуклого многогранника можно наглядно и достаточно точно показать на гномостереографической и стереографической проекциях его внешнюю морфологию (вершины, ребра и грани) и внутреннее секториальное строение (пирамиды роста). Кроме того, эти проекции пригодны для изображения реальных кристаллов, формы которых искажены условиями роста. Такие проекции могут достаточно точно заменить подчас трудновыполнимые зарисовки.

Плоскогранный кристалл ограничен определенным набором простых гранных, реберных и вершинных форм. Простые гранные формы, которые могут появиться на его поверхности, будут притуплять ребра и вершины. Иначе говоря, в ребрах исключены возможные гранные формы, образующие зоны, параллельные ребрам, остальные гранные формы исключены в вершинах кристалла. Все это может найти отражение на гномостереографической проекции. На рис. 1, *а*, изображена гномостереографическая проекция прямоугольного параллелепипеда, например куба. Линиями (зонами) обозначены гномостереографические проекции ребер этого параллелепипеда, в которых исключены грани серии $\{hk0\}$. Каждому ребру отвечает только часть зоны, заключенная между двумя точками (проекциями граней). Сферические прямоугольные треугольники (октанты) соответствуют вершинам куба, в которых исключены грани с индексами, не равными нулю.[2] Таким образом, данная проекция полностью харак-

[1] Аналогичным способом Г. А. Вольф и Дж. Г. Гуалтири (Wolff, Gualtieri, 1962) изображали грани и ребра идеальных равновесных форм кристаллов.

[2] Построение таких проекций сводится к задаче разбиения сферы дугами больших кругов при заданных точках пересечения и классе симметрии.

теризует выпуклый многогранник с его вершинами, ребрами и гранями.[3] Если на проекцию наносить только те части дуг гномостереографических проекций ребер, которые действительно отвечают исключенным в данном ребре гранным формам, то эти дуги будут пересекаться только в точках,

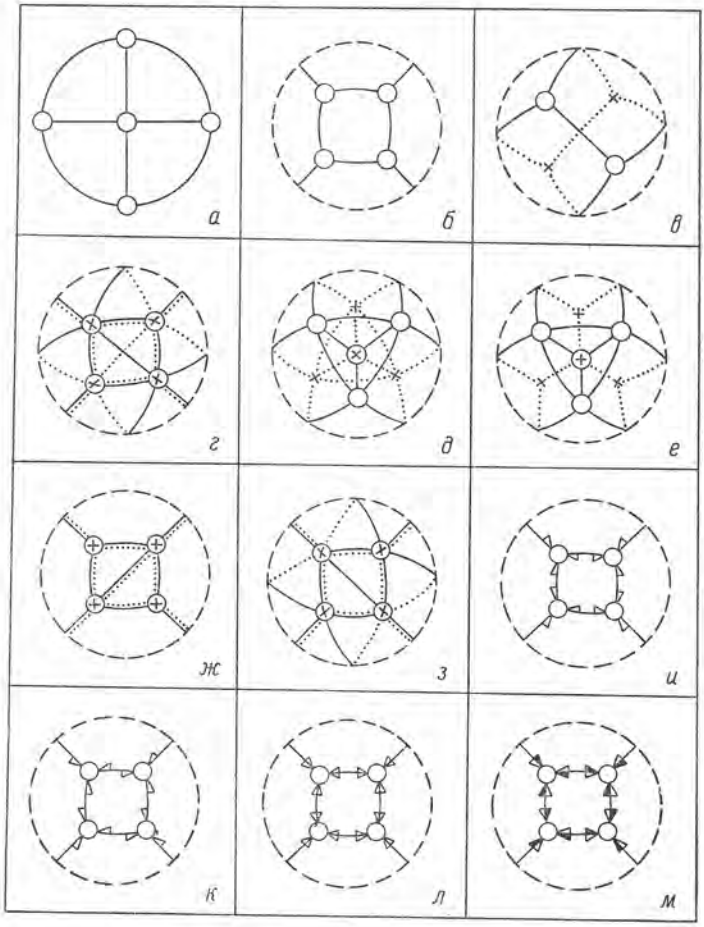


Рис. 1. Гномостереографические проекции выпуклых кристаллических многогранников: куба (*а*); октаэдра (*б*); тетраэдра (*в*); реального октаэдра (комбинация двух тетраэдров) с симметрией $4\bar{3}\ m$ (*г*); октаэдра с ложной симметрией $3\ m$ (*д*), $3\ m$ (*е*), mmm (*ж*), $2\ mm$ (*з*); разновидностей октаэдра в классах симметрии $m\ 3$ (*и*), 432 (*к*), $m\bar{3}\ m$ (*л*); двухцветного октаэдра с симметрией $m'\ \bar{3}\ m'$ (*м*).

Штриховой линией показана окружность проекции. *Пунктирной линией* обозначены гномостереографические проекции ребер в нижней полусфере. На рис. *а*, *б*, *и*, *к*, *л*, *м*, невидимые части проекций ребер не показаны.

являющихся проекциями граней. Сферические многоугольники, на которые разобьется вся проекция, будут отвечать вершинам многогранника, причем число граней, пересекающихся в данной вершине, будет равно числу углов (сторон) многоугольника. На рис. 1, *б*, *в* даны проекции октаэдра и тетраэдра, отвечающие симметрии $m\bar{3}m$ и $\bar{4}3m$. Такой способ

[3] В работе А. М. Гинзбурга (1935) подобные рисунки не являются гномостереографическими и стереографическими проекциями многогранников. Приведенный нами рисунок по Гинзбургу является не кубом, а октаэдром.

проектирования представляет еще и то удобство, что им можно показать отклонение формы реального кристалла от идеальной. На рис. 1, *г—з* приведены проекции реального октаэдра с ложной симметрией $\bar{4}3m$, состоящего из двух ложных тетраэдров, формы октаэдров с ложной симметрией $\bar{3}m$, $3m$, mmm и $2mm$. Поскольку на таких проекциях изображены ребра кристаллов, то можно, используя стрелки, отображающие симметрию ребер, показать все разновидности простых гранных, реберных и вершинных форм. На рис. 1, *и*, *к*, *л* показаны три разновидности октаэдрических граней, вершин и ребер.

Наконец, раскрашивая или нумеруя точки проекции, проекции ребер, сферические многоугольники или флажки стрелок, можно показать ложную (цветную) симметрию многогранника (рис. 1, *м*). Размеры реальных граней можно показывать кружками разных радиусов. При этом будут отражены размеры реальных ребер. Чем меньше часть дуги гномостереографической проекции ребра, заключенная между краями двух кружков, тем больше это ребро на кристалле. Исключенные гранные формы данного ребра, разумеется, остаются теми же самыми, что и в идеальном случае.

Внутренняя морфология плоскогранных кристаллов, как известно, складывается из пирамид и зон роста. Зоны роста параллельны граням и могут быть изображены так же, как и выпуклые многогранники. Пирамиды роста представляют открытые формы, вершины которых помещаются в центре кристалла (в точке зарождения). Боковые поверхности пирамид роста образованы перемещающимся параллельно самому себе ребром кристалла и в реальных условиях не являются плоскими. Ребра пирамид роста являются следом перемещающейся при росте вершины кристалла. На эти простые особенности внутренней морфологии обратил внимание И. Т. Бакуменко (1962). При помощи стереографической проекции может быть показана внутренняя морфология не только в статике, но и в динамике. Начнем с простого случая — роста куба какого-либо вещества в идеальных условиях, когда все грани куба в каждый момент роста равны между собой и перемещаются с равной скоростью. В таких условиях граничная поверхность между пирамидами роста будет плоской и должна отвечать {110}, а ребра пирамид будут направлениями [111]. Изобразим это в стереографической проекции [4] (рис. 2, *а*). Здесь, так же как и при проектировании многогранника, дуги, отвечающие проекциям граничных плоскостей, следует проводить только от одной точки проекции ребра до другой.

Обратим внимание на то, что стереографическая проекция пирамид роста куба точно совпадает с гномостереографической проекцией октаэдра (ср. рис. 1, *б* и 2, *а*). Очевидно, что и стереографическая проекция пирамид роста идеального октаэдрического кристалла будет совпадать с гномостереографической проекцией куба. Мы уже говорили, что область сферического многоугольника на гномостереографической проекции многогранника является областью гномостереографических проекций граней, которые могут притупить вершину. Область же сферического многоугольника на стереографической проекции пирамид роста показывает только ту часть пространства, которую «вырезает» пирамида в кристалле.

Между гномостереографической проекцией выпуклого кристаллического многогранника и стереографической проекцией его пирамид роста существует определенная связь, которая заключается в следующем. Точки внутри сферического многоугольника гномостереографической проекции многогранника могут быть проекциями ребер пирамид роста. На идеальном кристалле эти точки должны занимать вполне определен-

[4] По А. М. Гинзбургу (1935), такой рисунок изображает куб.

ные положения (иметь постоянные сферические координаты) в течение всего роста. У реального кристалла эти точки могут занимать любое положение как внутри сферического многоугольника, так и за его пределами. При этом должны быть соблюдены два условия: 1) проекции ребер пирамид роста обязательно располагаются на дугах больших кругов, нормальных гномостереографическим проекциям ребер многогранника, и 2) на проекции дуги больших кругов, обозначающие стереографические проекции плоскостей пирамид роста, должны образовывать замкнутую

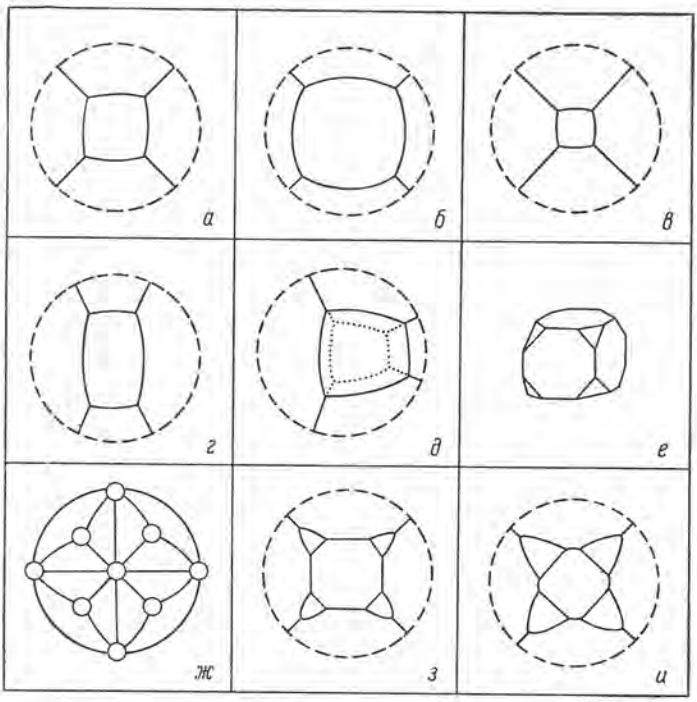


Рис. 2. Стереографические проекции пирамид роста идеального куба (*а*); куба, сплюснутого вдоль [001] (*б*); куба, вытянутого вдоль [001] (*в*); куба с ложной симметрией *mmm* (*г*); куба с симметрией пирамид роста *m* (*д*); *е*, *ж*, *з*, и — соответственно кубооктаэдр, его гномостереографическая проекция и стереографические проекции его пирамид роста.

Штриховые линии — окружность проекции, *пунктирные* — проекции пирамид в нижней полусфере (*д*).

сеть. На рис. 2, *б—д* показаны стереографические проекции пирамид роста кубов с ложной симметрией $4/mmm$ (сплющенного и вытянутого вдоль 4), *mmm* и *m*. В качестве более сложного примера рассмотрим комбинацию куба и октаэдра, изображенную на рис. 2, *е*, *ж*. Вершины этой комбинации имеют симметрию *m*. Поэтому ребра пирамид роста в идеальном случае тоже должны иметь симметрию *m*, и их стереографические проекции должны располагаться на плоскости симметрии внутри треугольника, обозначающего вершину на гномостереографической проекции этой комбинации (рис. 2, *з*). Соединяя эти точки дугами больших кругов, получим восьмигранные пирамиды роста куба и трехгранные пирамиды роста октаэдра. Если скорости роста граней октаэдра замедлятся, то пирамида роста их расширится, что также может быть отражено на проекции (рис. 2, *и*). Изменение наклона граней пирамид может быть найдено по сетке Вульфа. Если грань при росте выклинивается, то вершина пира-

миды роста может оказаться за пределами кристалла. В этом случае следует пользоваться обычным приемом проектирования противоположных направлений ребер пирамиды роста.

Исследование внутренней морфологии кристаллов с помощью стереографических проекций даст возможность более строго, причем не только качественно, но и количественно, подходить к изучению роста и растворения кристаллов и к образованию дефектов, возникающих на границах пирамид роста.

За живую дискуссию по материалу этой статьи автор признателен И. И. Шафрановскому и П. Л. Дубову.

Литература

Бакуменко И. Т. (1962). О формах скелетного роста на примере кварца из пегматитов. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 91, вып. 6.

Гинзбург А. М. (1935). Симметрия на шаре. Гос. научно-техн. изд. Украины, Харьков.

Федоров Е. С. (1885). Начала учения о фигурах. СПб.

Wolff G. A., I. G. Gualtieri. (1962). PBC vector, eritical bond energy ratio and crystall equilibrium form. Amer. Min, v. 47, № 5—6

Л. А. Варданянц

ЧТО ТАКОЕ ДВОЙНИКИ БАУМХАУЕРОВСКОГО ТИПА И КАК ИХ НУЖНО ПОНИМАТЬ

Последние десятилетия прошлого и первое десятилетие текущего столетия характеризовались усилением внимания минералогов к вопросам двойникования минералов, причем затрагивалась и общая теория образования двойников. Большой список литературы об образовании двойников имеется в работе М. А. Усова (1910) о федоровском методе.

В те годы господствовало представление о том, что в процессе образования двойников существенную роль играют два момента: во-первых, предварительная взаимная ориентировка индивидов и, во-вторых, окончательная фиксация достигнутой ориентировки и сращивание — срастание индивидов.

В противоположность такой точке зрения Г. Чермак (Tschermak, 1904) изложил существенно иные представления по данному вопросу. Так, он полагал, что выражение «срастание двух кристаллов» неточно отражает природу такого формообразования, так как двойники, подобно простым кристаллам, формируются непосредственно в жидкостной среде одним приемом («mit einem Schlage»). «Положение частей двойникованного кристалла возникает по тем же геометрическим принципам, как и формы простого кристалла. Поэтому отсутствует всякая надобность для объяснения образования двойников обращаться к молекулярным гипотезам, как я пытался делать это в течение долгого времени и как П. Грот (P. Groth) пытался использовать плотность пространственной решетки и, более того, проследить законы двойникообразования на тех же идеях, какие служат как основа законов симметрии. Двойникованный кристалл представляет повторение комплекса граней совершенно так же, как у простого кристалла, на котором наблюдается хотя бы какая-нибудь степень симметрии. Различие же состоит в том, что на простом кристалле повторение закона зон связано соответственно с определенными условиями, в то время как у двойникового кристалла такие условия отпадают» (Tschermak, 1904, стр. 456—457).

Мы остановились на этом частном вопросе потому, что без соответствующей предпосылки остается совершенно непонятным возникновение комплексных двойниковых сростков, о которых речь будет идти ниже. Попутно считаем нужным отметить, что к такому же выводу, как Г. Чермак, пришли и мы в нашей работе о комплексных двойниковых сростках. Мы полагаем, что двойниковое расположение индивидов возникает еще в жидкостную фазу вещества (в растворе или в расплаве), где отдельные молекулы или их группы, подчиняясь воздействию энергетического поля растущего кристалла, занимают в нем то или иное двойниковое положе-

ние, обеспечивающее им, а вместе с тем и растущему кристаллу в целом минимум объемной энергии пространственных решеток (Варданянц, 1950, стр. 74—76).

При изучении двойниковых образований в последней четверти прошлого столетия было обнаружено, что в ряде случаев в двойниковом сростке, притом независимо от числа составляющих его индивидов, появляются, дополнительно к двойниковой оси, новые элементы симметрии в виде непонятных, на первый взгляд, осей симметрии (или, как их не точно квалифицируют, двойниковых осей), притом разных порядков — второго, третьего, четвертого и даже шестого порядка. Они позволяют путем соответствующего поворота того или другого из индивидов приводить его к совмещению с другими индивидами сростка, причем это ни в какой мере не диктуется основным двойниковым законом, действующим в данном сростке.

По-видимому, не будет ошибкой заключение, что в этом вопросе наибольший вклад в науку был сделан Г. Баумхауером (Baumhauer, 1886, 1887, 1891, 1895, 1899) и поэтому такого рода дополнительные «двойниковые» оси, приводящие к совмещению одного индивида сростка с другими посредством его поворота на угол 60, 90, 120 и 180°, выделены уже давно как двойниковые образования баумхауеровского типа.

В обобщающей работе Г. Баумхауера (Baumhauer, 1899) рассматривается с разной детальностью ряд минералов, которые можно распределить на две группы. В первую из них входят халькопирит и криолит, а во вторую — арагонит, эвдидимит, гидраргиллит и сульфат калия.

В первой группе монокристаллы, т. е. отдельные индивиды, халькопирита имеют тетрагональную симметрию, но его сложные двойниковые сростки принадлежат псевдокубической сингонии (Souheur, 1894; Baumhauer, 1899). В них имеются «двойниковые» оси по законам псевдокуба $\perp\{001\}$ псевдоромбододекаэдра $\perp\{011\}$ и $\perp\{101\}$ и псевдооктаэдра $\perp\{111\}$, требующие поворота соответствующего индивида для псевдокуба на угол 90°, для псевдоромбододекаэдра на угол 180° и для псевдооктаэдра на угол 120 и 180°, как это было получено и нами (Варданянц, 1950).

Криолит, для которого более детальные материалы представлены в работе О. Бёггилда (Böggild, 1912), при обычных условиях минерал псевдокубический, но при нагревании до 570° становится изотропным и точно кубическим. При понижении температуры его грани куба превращаются: грань $\{001\}$ в базопинакоид, а остальные его грани становятся гранями призмы $\{110\}$ и $\{1\bar{1}0\}$. Вместе с тем меняют свое значение и другие грани. Двойникование криолита направлено в первую очередь на восстановление роли куба, поэтому возникают следующие двойники: 1) по закону $\perp\{001\}$ с поворотом на 90°, приводящему к совмещению друг с другом граней призмы $\{110\}$ и $\{1\bar{1}0\}$; 2) по закону $\perp\{110\}$ и 3) по законам $\perp\{112\}$, $\perp\{100,\}$ соответствующим ромбододекаэдру, которые приводят к перекрещенному и параллельному совмещению всех граней псевдокуба [базопинакоида $\{001\}$ и призмы $\{110\}$ и $\{1\bar{1}0\}$].

Во второй группе минералы частью ромбической, частью моноклинной сингонии, притом псевдоромбические, так как у них угол β равен почти 90°. У этих минералов проявляется склонность образовывать двойники по базопинакоиду $\{001\}$ и затем двойники по спаренным граням $\{110\}$ и $\{1\bar{3}0\}$, образующим между собой и с кристаллографическими осями a и b, поперечными к оси c, углы, кратные 30° и 60°. Двойникование по таким законам приводит к превращению двойникового блока в псевдогексагональный сросток (призму) с вертикальной осью шестого порядка (Johnsen, 1907; Baumhauer, 1887, 1899).

Идеи Г. Баумхауера вызвали, конечно, те или иные возражения. Так, Г. Чермак (1880) писал, что повороты индивида на 60°, 90° и т. д. до совмещения с другим индивидом для двойниковых осей исключены, поскольку они не дают такого же результата, как и поворот на угол в 180°, и что настоящий двойник познается по гемитропному положению индивидов. Такое же возражение приведено и в работе В. В. Никитина (1923) со ссылкой на Г. Чермака, причем высказана мысль, в противоречие с Г. Чермаком, что повороты на 60°, 90° и т. д. могут, якобы, быть заменены поворотом на 180° около какого-то иного вектора. Возможно, что это противоречие объясняется или опечаткой, или неточностью перевода немецкого текста — пропуском отрицания «nicht», имеющегося в тексте Г. Чермака.

Сейчас такие возражения не вызывают удивления, если принять во внимание, что в те годы еще не была установлена возможность возникновения комплексных двойниковых сростков, которые могут обладать даже и псевдокубической симметрией, и не существовало само понятие о комплексных двойниках.

В настоящее время, после наших исследований двойниковых образований минералов (Варданянц, 1950, 1952), можно считать несомненным, что такого же типа сложные срастания кристаллов, как у Г. Баумхауера, вполне обычны и для большого числа других минералов, помимо тех, которые описаны Г. Баумхауером и сторонниками его идей.

Первая группа минералов, описанных Г. Баумхауером, — это халькопирит и криолит, образующие сростки псевдокубического типа. Аналогами их являются перовскит и борацит, упоминаемые О. Бёггилдом (Böggild, 1912). Нами выделены в качестве их аналогов халькозин, лейцит, ставролит, рутил, касситерит и затем большое число представителей семейства цеолитов: филлипсит, гармотом, натролит, томсонит и ряд других цеолитов.

Из этих минералов халькозин и лейцит, подобно криолиту и борациту, при нагревании становятся изотропными и приобретают кубическую симметрию (халькозин — при нагревании до 91.6° С, а лейцит — при температуре в 600° С). При охлаждении лейцит вновь становится псевдокубическим, а халькозин — ромбическим.

Натролит и томсонит при обычных условиях ромбические и обладают внутренним двойниково-мозаичным строением и внешней формой кристалла кубической сингонии, как и у криолита. Псевдокубический характер томсонита подчеркивается и его константой — отношением кристаллографических осей, почти равным 1 : 1 : 1, а точнее оно равно 0.993 : 1 : 1.007. Поэтому у него грань {331}, представляющая псевдооктаэдр, образует с осями кристалла углы 53.3°—54.3°—56.6°, а грани псевдокуба совпадают с первым, вторым и третьим пинакоидами.

Остальные два цеолита, филлипсит и гармотом, моноклинные с углом β, равным около 55°, но при этом у филлипсита четыре грани {011} псевдокубические, а грани {121} и {10$\bar{3}$} псевдооктаэдрические, образующие с кристаллографическими осями углы, равные: 55, 54, 54° и до 55, 55 и 55.6°.

Ставролит отличается чрезвычайной склонностью образовывать псевдокубические сростки настолько, что в нем даже в сростке из двух индивидов, образующих крест с углом под 60° между осями [001], уже появляются элементы симметрии кубической сингонии — оси симметрии четвертого и третьего порядков (Варданянц, 1950; Vernon и др., 1956). По-видимому, это является следствием того, что у ставролита углы между гранями псевдокуба составляют почти точно 90°, а грани {130} и {101}.

представляющие псевдооктаэдр, составляют с осями кристалла углы 54.8°, 54° и 54°.

Рутил принадлежит тетрагональной сингонии и образует, помимо более простых сростков, также восьмерники кольцевого типа, структура которых была объяснена правильно впервые, по-видимому, только в наших работах (Варданянц, 1950). Подобные кольцевого строения восьмерники можно толковать тоже как псевдокубические сростки, притом содержащие два таких сростка, наложенные друг на друга, с поворотом на 45° вокруг общей оси четвертого порядка, превращенную этим путем в ось восьмого порядка.

Касситерит очень близок к рутилу и, как показали исследования Д. В. Рундквиста (1959), также способен образовывать сростки кольцевого типа. У рутила такое кольцо образуется путем попеременного двойникования по граням: сначала по {101}, затем по {011}, потом опять по {101} и т. д. При этом угол между этими гранями равен почти точно 45°, с отклонением всего в 2′. На все кольцо из 8 индивидов это может составить только 16′. Понятно, что в данных условиях такая «неувязка» легко уравновешивается, и кольцо не нарушается. У касситерита же такие кольца гораздо сложнее и состоят из четверников-тройников, восьмерников-двойников, шестерников-тройников и т. п., образующихся частью посредством параллельных срастаний, частью же двойникованием по грани {101}, как у рутила, но неувязка у касситерита более значительная, до 13°, вызывающая соответственно неточность срастания индивидов.

Более подробные сведения об этих минералах читатели найдут в цитированных выше работах.

Что касается минералов второй группы, описанных Г. Баумхауером, то мы даем здесь лишь краткие сведения о немногих их аналогах, так как слюдистые и подобные им чешуйчатые минералы уже были упомянуты нами ранее (Варданянц, 1950). Здесь рассмотрим кордиерит, хризоберилл, ледгиллит, полевые шпаты, арсенопирит.

Кордиерит — минерал ромбической сингонии и дает классические образцы псевдогексагональных двойниковых сростков, в которых действуют срастания по граням {110} и {1$\bar{3}$0} и вместе с тем по базопинакоиду (001), нормаль к которому превращается в ось симметрии шестого порядка.

У хризоберилла действуют аналогичные законы, но приведенные ко второй и третьей осям, т. е. {011} и {0$\bar{3}$1} и, кроме того, общий облик сростка бипирамидальный, а не призматический.

Ледгиллит моноклинный, с углом β, равным 89°32′. У него действуют такие же законы срастания, но в связи с иным отношением осей кристалла они получают несколько иную формулировку, а именно: по граням {110} и {3$\bar{1}$0}, как это должно быть и у эвдидимита, имеющего угол β, равный 87°26′, а отношение осей очень близкое к тому, что и у ледгиллита (1.7525 : 1 : 2.226).

У полевых шпатов двойники по законам (110)+(1$\bar{3}$0) сравнительно редки (Варданянц, 1952). Гораздо чаще у полевых шпатов наблюдаются псевдотетрагональные, по оси [100], сростки одновременно по обеим бавенским граням {021} и {0$\bar{2}$1}, превращающим первую ось кристалла в ось симметрии четвертого порядка, открывающую путь к образованию сростков псевдокубической сингонии.

Арсенопирит — минерал ромбический и тоже образует псевдогексагональные сростки, аналогичные арагонитовым, но здесь они обусловлены законами срастания по граням {101} и {10$\bar{3}$}, причем шестерная ось сростка совпадает со второй осью кристалла.

Все такого рода сложные двойниковые сростки, представляющие в общем виде функцию двойникования, были названы нами комплексными

двойниками, поэтому мы считаем вполне естественным называть этим же именем и все те сложные сростки, которые описаны Г. Баумхауером и другими исследователями. Отсюда уже открывается прямой путь к тому, чтобы считать вполне «законным» появление в сложных двойниковых сростках дополнительных осей симметрии любых порядков, требующих поворота индивида на угол 60°, 90° и т. д., но такие оси более правильным было бы называть все же не двойниковыми, но осями псевдосимметрии сростка, дополнительными к той, чаще всего единственной и притом точной двойниковой оси, которая, так сказать, командует всем сложным сростком.

Остановимся теперь на вопросе о том, что же является наиболее характерным для комплексных двойников. Во-первых, то, что дополнительные оси симметрии, определяющие общую сингонию блок-кристалла, являются осями не точной, но лишь приближенной симметрии, т. е. псевдосимметрии.

Во-вторых, подобные оси симметрии почти всегда индуцированные как результат взаимоотношения истинной и притом точной двойниковой оси и элементов точной и приближенной симметрии самого минерала. В-третьих, дополнительные оси симметрии очень часто бывают составными (комплексными), состоящими в виде пучка из нескольких почти параллельных линий, и без детального анализа очень трудно или даже невозможно решить, которую же из этих линий нужно считать действительно ответственной за появление того или иного вида симметрии в блок-кристалле. Здесь мы сталкиваемся с тем явлением конкуренции двойниковых осей, о которой писал Г. Баумхауер еще в 1899 г.

Несколько слов о задачах исследования таких «двойников». Если имеются основания считать, что исследуемый объект является действительно комплексным двойником, то в первую очередь необходимо определить закон первоначального двойникования в исследуемом блок-кристалле, а во вторую очередь выяснить, какому классу симметрии отвечает блок-кристалл в целом. В заключении статьи, неоднократно цитированной выше, Г. Баумхауер пишет: «Последующие исследования кристаллов халькопирита, пригодных для измерения, должны показать, произойдет ли дальнейшее расширение явления, обнаруженного на названном минерале. Также это будет задачей следующих исследований в этом направлении, чтобы выяснить, потребует ли понятие двойникования, как это кажется, еще большего обобщения, причем в кристаллах обнаружатся все новые и новые виды закономерных срастаний, которые были бы присоединены к случаям, по возможности изложенным в данной статье (Baumhauer, 1899, стр. 275). Как нам кажется, предложенное нами понятие о комплексном двойниковании может служить ответом на цитированное выше заключение из статьи Г. Баумхауера.

Литература

Варданянц Л. А. (1950). Триадная теория двойниковых образований минералов. Ереван.

Варданянц Л. А. (1952). Комплексные двойники плагиоклаза. Ереван

Никитин В. В. (1923). Универсальный метод Федорова. Изд. Профкома Горного инст., т. 3, СПб.

Рундквист Д. В. (1959). О комплексных двойниках касситерита. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 88, вып. 3.

Усов М. А. (1910). Универсальный оптический метод исследования породообразующих минералов, в особенности полевых шпатов. Томск.

Baumhauer H. (1886) Über den Kryolith. Zeitschr. f. Kryst., Bd. XI.

Baumhauer H. (1887). Zusatz des Referenten. Zeitschr. f. Kryst., Bd. XII, SS. 308—309.

Baumhauer H. (1891). Über Zwillinge des Kryoliths. Zeitschr. f. Kryst., Bd. XVIII.
Baumhauer H. (1895). Neue Beobachtungen uber Zwillinge des Kryoliths. Zeitschr. f. Kryst., Bd. XXIV.
Baumhauer H. (1899). Beitrage zur Kenntniss und Theorie der Zwillingsbildung an Krystallen. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 31.
Böggild O. B. (1912). Krystallform und Zwillingsbildungen des Kryoliths des Perowskits und des Boracits. Zeitschr. f. Kryst., Bd. 50.
Johnsen A. (1907). Tschmak's Zwillingstheorie und das Gesetz der Glimmerzwilling. Centr. Bllatt. f. Min., Geol. und. Pal.
Souheur L. (1894). Kupferkies von der Grube Victoria bei Burgholdinghausen (Kreis Siegen). Zeitschr. f. Kryst., Bd. XXIII.
Tschermak G. (1880). Zur Theorie der Zwillingskrystalle. Tscherm. Min. Petr. Mitt., Bd. 2.
Tschermak G. (1904). Einheitliche Ableitung der Kristallisations und Zwillingsgesetze. Zeitscher. f. Kryst., Bd. 39.
Vernon J. Hurst., J. D. H. Donnay, G. Donnay (1956). Staurolit twinning. Min Mag., v. 31, № 233.

Г. Б. Бокий и *Л. И. Горогоцкая*

О СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ В КЛАССЕ СУЛЬФАТОВ

В творчестве Е. С. Федорова большое внимание всегда отводилось систематике кристаллов. После опубликования исследований первых атомных структур кристаллов (1913—1916 гг.) Е. С. Федоров писал, что в основу рациональной классификации кристаллических веществ должна быть положена структура. В те годы, однако, экспериментальный материал был настолько незначителен, что осуществить это не было возможности. Триумфа эта идея достигла лишь к 30-м годам, когда в результате работ У. Л. Брегга, Ф. Махачки и др. удалось создать первую достаточно стройную систему строения силикатов. С тех пор структурные представления проникли во все разделы химии и минералогии, в которых речь идет о классификации тех или иных групп химических соединений.

Настоящая статья представляет собой попытку приложить эти идеи к определенной группе веществ класса сульфатов. Рассмотрение мотивов сульфатных структур, предпринятое в связи с попыткой построения их кристаллохимической классификации (Бокий, Горогоцкая, 1969), показало, что слоистые сульфаты распространены, во всяком случае среди природных соединений, значительно шире, чем это представлялось ранее (Поваренных, 1956, 1966).

Как указывалось (Бокий, Горогоцкая, 1969), выделение того или иного мотива в структурах сульфатов может быть произведено путем объединения SO_4-тетраэдров с наиболее прочными полиэдрами вокруг двух и более высоковалентных катионов.[1] Выделяемые таким образом мотивы хорошо соответствуют внешнему облику кристаллов, их механическим и другим физическим свойствам. Однако не во всех структурах, которые могут быть отнесены к слоистым, мотивы выделяются одинаково четко. Степень «расслоения» этих структур различна. Она обусловлена, во-первых, различием сил связей атомов внутри слоя (более сильная связь) и между слоями (более слабая) и, во-вторых, степенью совершенства поверхности слоя, их гладкостью. Ослабление межслоевых связей достигается путем вхождения в структуры (между слоями) крупных низкозарядных катионов (K, Cs и в меньшей степени — Na) в случае расположения их в одной плоскости или слоистым расположением молекул H_2O, или комбинацией этих двух причин. Отсюда ясно, что слоистый мотив структур характерен для сложных сульфатов и для водных сульфатов с относительно небольшим количеством воды. Возрастание количества воды приводит к образованию сложно-островных и далее — островных структур с изолированным положением катионных полиэдров.

---

[1] Далее обозначаются как *M*-полиэдры.

По степени совершенства поверхности слоев среди слоистых структур различаем структуры с «гладкими» слоями, со слоями на «шипах» и неясно-слоистые.

«Гладкий» (наиболее четкий) слой — это слой из SO_4-тетраэдров и M-полиэдров, полиэдрические элементы которого не заходят глубоко в «рыхлую» (K, Cs, Na, H_2O)-прокладку. Таковы слои структуры гипса — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, пальмиерита — $K_2Pb(SO_4)_2$, циркосульфата — $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, искусственного соединения $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$. Параллельно «гладким» слоям в указанных структурах проходит весьма совершенная спайность.

В структурах со слоями на «шипах» SO_4-тетраэдры располагаются на поверхности слоя и глубоко вдаются в рыхлую прокладку. Так, в структуре натрохальцита — $NaCu_2(OH)(SO_4)_2 \cdot H_2O$ более прочные слои, состоящие из SO_4-тетраэдров и Cu-октаэдров имеют «шипы» в виде наружных SO_4-тетраэдров, глубоко вдающихся в Na-прокладку. Подобные слои наблюдаются в структуре сингенита — $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Параллельно этим слоям проходит плоскость совершенной спайности.

В неясно-слоистых структурах SO_4-тетраэдры внедряются настолько глубоко в «рыхлую» прокладку, что эти «шипы» соседних слоев как бы заходят друг за друга. Алунит — $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$, вантгоффит — $Na_6Mg(SO_4)_4$ являются примерами подобных структур.

В развитие предложенной нами ранее классификации сульфатных структур (Бокий, Горогоцкая, 1969) в настоящей работе выделена группа соединений со структурами, переходными от слоистых к каркасным. В этих структурах могут быть выделены более прочные слои (из M-полиэдров и SO_4-тетраэдров), а рыхлая прокладка между слоями не является сплошной, а как бы пронизана стержнями соединяющихся общими вершинами M-полиэдров или M- и S-полиэдров соседних слоев. Вследствие этого формально такие структуры могли бы быть отнесены и к каркасным. Наличие более прочных слоев в переходных структурах подчеркивается совершенной спайностью. К этой категории относятся структуры $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$; глауберита — $Na_2Ca(SO_4)_2$, долерофанита — $Cu_2O(SO_4)$, брошантита — $Cu_4(OH)_6(SO_4)$.

Ниже, в таблице, суммированы данные по структурным мотивам и химическому составу слоистых сульфатов. Эта таблица представляет собой деталь общей классификационной таблицы сульфатов (Бокий, Горогоцкая, 1969) с более подробной характеристикой типов структур. Кроме того, при построении этой детализированной схемы дополнительно рассмотрены структуры некоторых искусственных соединений.

СТРУКТУРЫ С «ГЛАДКИМИ» СЛОЯМИ

К этой категории структур, как видно из таблицы, относятся структуры гипса, недавно описанного минерала — циркосульфата (Капустин, 1965) и близких к нему по структуре четырехвалентных сульфатов церия, урана, плутония, пальмиерита и искусственного соединения $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$.

Структура гипса — $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$

Моноклинная ячейка: $a = 5.68$ Å, $b = 15.18$ Å, $c = 6.52$ Å, $\beta = 118°23'$.
Федоровская группа $2/a$; $Z = 4$.
Положение атомов (Atoji, Rundle, 1958):

Ca	4 (*e*)	1/2Y1/4		Y = 0.080	
S	4 (*e*)	0 Y3/4		Y = 0.078	
O_1	8 (*f*)	X YZ	X = 0.966	Y = 0.135	Z = 0.551
O_2	8 (*f*)	X YZ	X = 0.760	Y = 0.022	Z = 0.673
$O(H_2O)$	8 (*f*)	X YZ	X = 0.380	Y = 0.183	Z = 0.450

Химический состав и структурные мотивы слоистых сульфатов

Химический тип сульфатов		Мотивы структур сульфатов			
		слоистые			переходные от слоистых к каркасным
		«гладкие» слои	слои на «шипах»	неясно слоистые	
Простые сульфаты M^{2+} катионов	Водные	Гипс			
	$M(SO_4) \cdot nH_2O$	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	—	—	—
Простые сульфаты M^{4+} катионов	Водные	Циркосульфат *			
	$M(SO_4)_2 \ nH_2O$	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	—	—	—
Простые сульфаты с добавочными анионами	Водные				
	$M(SO_4)_p(OH, F)_z \cdot xH_2O$	—	—	—	$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$
Двойные сульфаты без добавочных анионов	Безводные	Пальмиерит *		Вантгоффит	Глауберит
	$M_nR_m(SO_4)_p$	$K_2Pb(SO_4)_2$; $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$	—	$Na_6Mg(SO_4)_4$	$Na_2Ca(SO_4)_2$
	Водные		Сингенит *		
	$M_nR_m(SO_4)_p \cdot xH_2O$	—	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	—	—
Двойные сульфаты с добавочными анионами	Безводные			Алунит *	Долерофанит *
	$M_nR_m(SO_4)_p \cdot (OH, F)_z$	—	—	$KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$	$Cu_2O(SO_4)$
					Брошантит
					$Cu_4(OH)_6(SO_4)$
	Водные		Натрохальцит		
	$M_nR_m(SO_4)_p \cdot (OH, F)_z \cdot xH_2O$	—	$NaCu_2(OH) \cdot (SO_4)_2 \cdot H_2O$	—	—

* В данном структурном типе кристаллизуются и другие сульфаты. Список изоструктурных соединений — в тексте.

Атомы кальция в структуре гипса имеют координационное число восемь (четыре атома кислорода из двух SO_4-тетраэдров и четыре молекулы воды). Ca — восьмивершинник с треугольными гранями отвечает нормальному (по Н. В. Белову) полиэдру для КЧ 8. Ca-полиэдры, соединяясь между собой по ребру, образуют бесконечные цепочки, параллельные оси Z. Эти цепочки в плоскости XZ (рис. 1) связаны между собой SO_4-тетра-

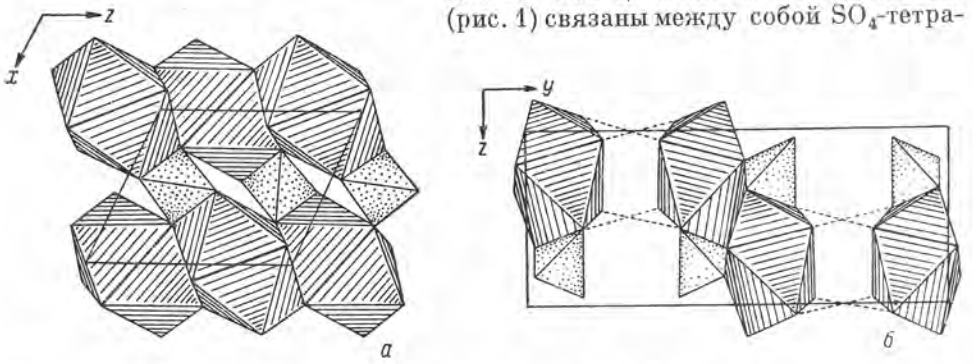


Рис. 1. Слой из Ca- и S-полиэдров в структуре гипса (*а*) и разрез, перпендикулярный слоям (*б*).

эдрами и образуют слои, параллельные плоскости XZ. Описанные слои соединяются при помощи водородных связей, связывающих молекулы воды с атомами кислорода из окружения серы (рис. 1, *б*).

Структура циркосульфата — $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Ромбическая ячейка.
Федоровская группа *Fddd*; Z = 8.
Положения атомов (Singer, Gromer, 1959):

Zr	8 (*a*)	000			
S	16 (*e*)	X00	X = 0.306		
O_1	32 (*h*)	XYZ	X = 0.088	Y = 0.229	Z = 0.537
O_2	32 (*h*)	XYZ	X = 0.022	Y = 0.148	Z = 0.784
O_3/H	0/32 (*h*)	XYZ	X = 0.066	Y = 0.055	Z = 0.217

Параметры ячейки $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и близких по структуре соединений приведены ниже.

Соединение	Пространственная группа	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Z
$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	*Fddd*	25.92	11.62	5.53	8
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	*Fddd*	26.59	11.93	5.73	8
$Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	*Fddd*	26.49	11.99	5.70	8
$Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	*Pnma*	14.57	11.01	5.66	4
$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	*Pnma*	14.67	11.09	5.69	4

Атомы Zr в структуре циркосульфата окружены четырьмя атомами кислорода и четырьмя молекулами воды, форма координационного многогранника — слегка искаженный томсоновский куб. Каждый Zr-полиэдр соединяется четырьмя общими вершинами с четырьмя SO_4-тетраэдрами, в результате чего в плоскости YZ образуются слои из чередующихся Zr-полиэдров и пар SO_4-тетраэдров (рис. 2, *а*). Слои соединяются между собой водородными связями (рис. 2, *б*).

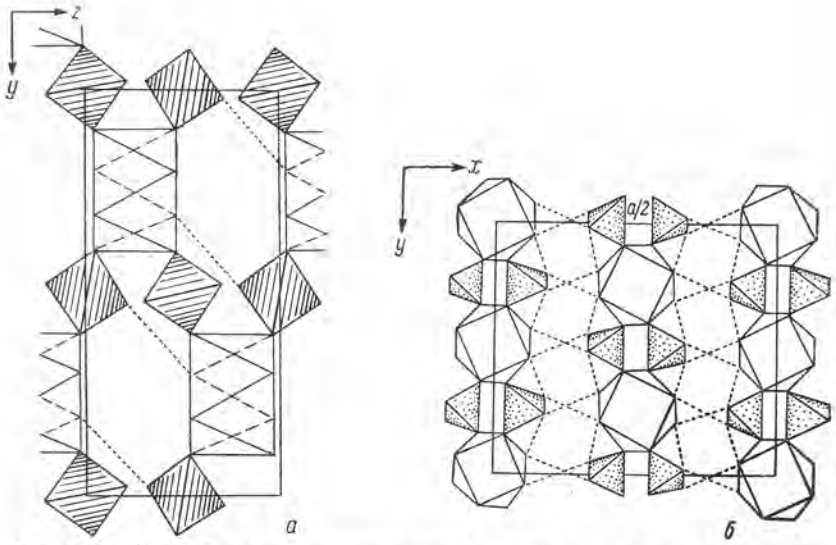


Рис. 2. Слой из Zr- и S-полиэдров в структуре циркосульфата (*а*) и проекция структуры циркосульфата на плоскость XY (*б*).

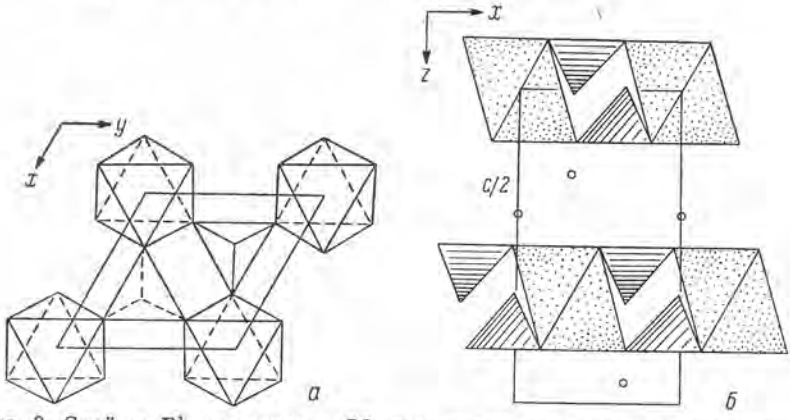


Рис. 3. Слой из Pb-октаэдров и SO_4-тетраэдров в структуре пальмиерита (*а*) и проекция структуры пальмиерита на плоскость XZ (*б*).

Кружками показаны атомы калия.

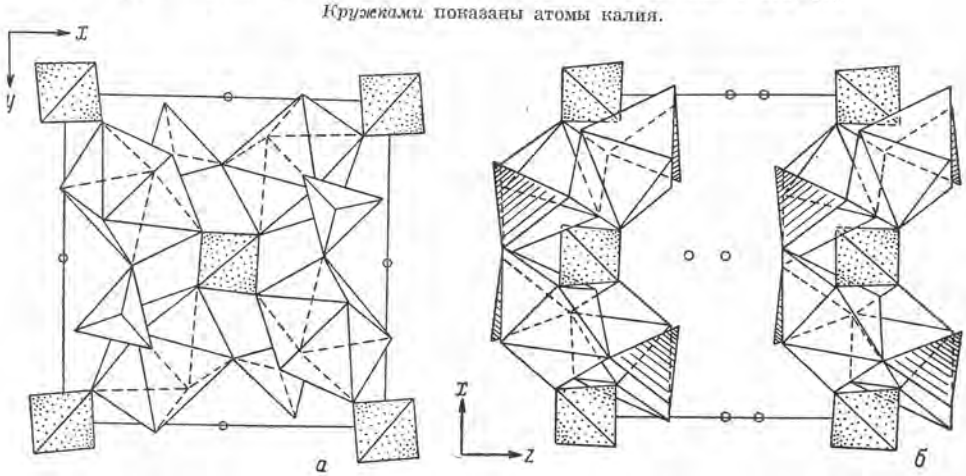


Рис. 4. Слой из U- и S-полиэдров в структуре Cs_2, $(UO_2)_2(SO_4)_3$ (*а*) и разрез, перпендикулярный слоям (*б*).

Кружками показаны атомы Cs.

Структура пальмиерита — $K_2Pb(SO_4)_2$

Тригональная ячейка, $a = 5.58$ Å, $c = 21.84$ Å.
Федоровская группа $R\bar{3}m$; $Z = 3$.
Положения атомов (Moller, 1954):

Pb	3 (*a*)	000		
S	6 (*c*)	00Z		Z = 0.394
K(NH_4)	6 (*c*)	00Z		Z = 0.200
O_1	6 (*c*)	00Z		Z = 0.325
O_2	18 (*h*)	XXZ	X = 0.820	Z = 0.083

Соединения типа $Me_2Pb[SO_4]_2$, где Me — K, NH_4, Pb и Tl являются изоструктурными (Moller, 1954).

В структуре пальмиерита атомы Pb находятся в шестерной координации (правильный октаэдр). Последние посредством общих вершин соединяются с SO_4-тетраэдрами и образуют слои, перпендикулярные оси *Z* (рис. 3, *а*). Эти слои чередуются с «рыхлыми» слоями из *K*-десятивершинников (рис. 3, *б*).

Структура $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$

Тетрагональная ячейка, $a = 9.62$ Å, $c = 8.13$ Å.
Федоровская группа $P4\bar{2}, m$; $Z = 2$.
Положения атомов (Ross, Evans, 1960):

U	4 (*e*)	X1/2 + XZ	X = 0.193	Y = 0.307	Z = 0.865
Cs_1	2 (*c*)	01/2Z			Z = 0.369
Cs_2	2 (*b*)	001/2			
S_1	4 (*e*)	X1/2 + XZ	X = 0.330	Y = 0.170	Z = 0.252
S_2	2 (*a*)	000			
O_1	4 (*e*)	X1/2 + XZ	X = 0.273	Y = 0.227	Z = 0.698
O_2	4 (*e*)	X1/2 + XZ	X = 0.113	Y = 0.387	Z = 0.031
O_3	8 (*f*)	XYZ	X = 0.295	Y = 0.022	Z = 0.300
O_4	4 (*e*)	X1/2 + XZ	X = 0.327	Y = 0.173	Z = 0.068
O_5	4 (*e*)	X1/2 + XZ	X = 0.225	Y = 0.275	Z = 0.315
O_6	8 (*f*)	XYZ	X = 0.096	Y = 0.082	Z = 0.890

Атомы урана в структуре $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$ окружены семью атомами кислорода: 5 атомов кислорода от пяти различных SO_4-тетраэдров и 2 из уранил-группы. Координационный многогранник вокруг атомов урана — почти правильная пятигранная бипирамида. U-полиэдры и SO_4-тетраэдры образуют слои $[(UO_2)_2(SO_4)_3]_n$, параллельные плоскости *XY*. Между слоями располагаются атомы цезия двух сортов Cs_1 и Cs_2, находящиеся соответственно в 8-й и 12-й координации (рис. 4, *б*).

СТРУКТУРЫ СО СЛОЯМИ НА «ШИПАХ»

Сюда относятся структуры минералов сингенита и натрохальцита.

Структура сингенита — $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$

Моноклинная ячейка, $a = 9.71$ Å, $b = 7.15$ Å, $c = 6.23$ Å, $\beta = 103°56'$.
Федоровская группа $P2_1$; $Z = 2$.
Положения атомов (Горогоцкая и др., 1968):

Ca	2 (*a*)	XYZ	X = 0.031	Y = 0.250	Z = 0.166
K_1	2 (*a*)	XYZ	X = 0.343	Y = 0.993	Z = 0.679
K_2	2 (*a*)	XYZ	X = 0.329	Y = 0.508	Z = 0.707
S_1	2 (*a*)	XYZ	X = 0.010	Y = 0.250	Z = 0.659
S_2	2 (*a*)	XYZ	X = 0.363	Y = 0.245	Z = 0.229
O_1	2 (*a*)	XYZ	X = 0.006	Y = 0.084	Z = 0.810
O_2	2 (a)	XYZ	X = 0.136	Y = 0.231	Z = 0.555
O_3	2 (*a*)	XYZ	X = 0.263	Y = 0.088	Z = 0.183
O_4	2 (*a*)	XYZ	X = 0.466	Y = 0.214	Z = 0.437
O_5	2 (*a*)	XYZ	X = 0.036	Y = 0.412	Z = 0.812
O_6	2 (*a*)	XYZ	X = 0.118	Y = 0.724	Z = 0.516
O_7	2 (*a*)	XYZ	X = 0.264	Y = 0.410	Z = 0.222
O_8	2 (*a*)	XYZ	X = 0.433	Y = 0.274	Z = 0.041
$(H_2O)O_9$	2 (*a*)	XYZ	X = 0.229	Y = 0.719	Z = 0.005

С сингенитом, очевидно, изоструктурен коктаит $(NH)_2Ca[SO_4]\cdot H_2O$, имеющий параметры элементарной ячейки: $a=10.17$ Å, $b=7.15$ Å, $c=6.34$ Å и $\beta=102°45'$.

В структуре сингенита Ca-девятивершинники (томсоновский куб с одной центрированной квадратной гранью) и SO_4-тетраэдры образуют слои, параллельные плоскости YZ. Кроме SO_4-тетраэдров, расположенных в плоскости слоя, в структуре присутствуют SO_4-тетраэдры, кристалло-

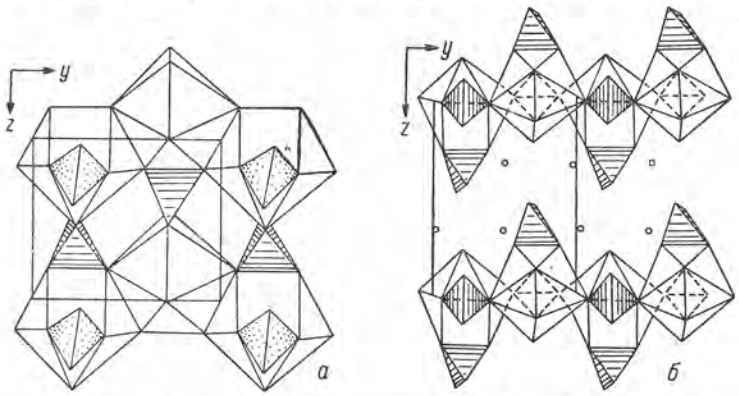


Рис. 5. Слой из Ca-девятивершинников и SO_4-тетраэдров в структуре сингенита (*а*) и проекция структуры сингенита на плоскость XY (*б*).

Точками показаны атомы калия.

графически неравноценные первым. Они соединяются по ребру с Ca-полиэдрами и обращены в сторону следующего слоя, далеко вдаваясь в калиево-кислородную прокладку (рис. 5).

Структура натрохальцита $NaCu_2(OH)(SO_4)_2\cdot H_2O$

Моноклинная ячейка: $a=8.75$ Å, $b=6.16$ Å, $c=7.44$ Å, $\beta=118°40'$.
Федоровская группа $C2/m$; $Z=2$
Положения атомов (Руманова, Володина, 1958):

Cu	4 (*e*)	1/41/40			
Na	2 (*d*)	01/21/2			
S	4 (*i*)	X0Z	X = 0.090		Z = 0.300
O_1	4 (*i*)	X0Z	X = 0.192		Z = 0.191
O_2	4 (*i*)	X0Z	X = 0.207		Z = 0.518
O_3	8 (γ)	XYZ	X = −0.017	Y = 0.200,	Z = 0.250
$OH(H_2O)$	4 (*i*)	X1/2Z	X = 0.157		Z = 0.074

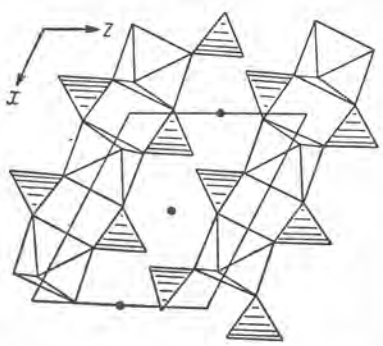


Рис. 6. Разрез, перпендикулярный слоям в структуре натрохальцита.

Точками показаны атомы натрия.

Атомы меди в структуре натрохальцита, как и в других сульфатах, имеют шестерную координацию, образуя вокруг себя искаженный октаэдр (4 вершины на расстоянии 2 Å и две вершины на —2.30 Å).

В натрохальците прослеживается весьма характерная для сульфатов меди цепочка из соединенных по ребру Cu-октаэдров (параллельно оси Y). Цепочки, соединяясь при помощи SO_4-тетраэдров, образуют в совокупности с последними более прочные слои, параллельные плоскости XY, разделенные прокладками из Na-восьмивершинников. SO_4-тетраэдры, располагаясь по краям более прочных слоев, образуют «шипы», далеко вдающиеся в натриевую прокладку (рис. 6).

НЕЯСНОСЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

Структура вантгоффита — $Na_6Mg(SO_4)_4$

Моноклинная ячейка: $a = 9.80$ Å, $b = 9.22$ Å, $c = 8.20$ Å, $\beta = 113°30'$.
Федоровская группа $P2_1/c$; $Z = 2$.
Положения атомов (Fischer, Hellner, 1964):

Mg 2 (*a*)	000			
Na_1 4 (*e*)	XYZ	X = 0.310	Y = 0.016	Z = 0.467
Na_2 4 (*e*)	XYZ	X = 0.445	Y = 0.152	Z = 0.091
Na_3 4 (*e*)	XYZ	X = 0.889	Y = 0.138	Z = 0.316
S_1 4 (*e*)	XYZ	X = 0.140	Y = 0.305	Z = 0.225
O_1 4 (*e*)	XYZ	X = 0.031	Y = 0.184	Z = 0.155
O_2 4 (*e*)	XYZ	X = 0.137	Y = 0.397	Z = 0.086
O_3 4 (*e*)	XYZ	X = 0.096	Y = 0.394	Z = 0.343
O_4 4 (*e*)	XYZ	X = 0.289	Y = 0.246	Z = 0.320
S_2 4 (*e*)	XYZ	X = 9.662	Y = 0.353	Z = 0.347
O_5 4 (*e*)	XYZ	X = 0.669	Y = 0.193	Z = 0.360
O_6 4 (*e*)	XYZ	X = 0.648	Y = 0.415	Z = 0.503
O_7 4 (*e*)	XYZ	X = 0.801	Y = 0.406	Z = 0.334
O_8 4 (*e*)	XYZ	X = 0.538	Y = 0.397	Z = 0.183

В структуре вантгоффита атомы магния имеют КЧ 6, а три кристаллографически различных атома Na соответственно Na_1 — 6, Na_2 — 7, Na_3 — 9.

Mg-октаэдры вместе с SO_4-тетраэдрами объединяются в слои, параллельные плоскости *YZ* (рис. 7, *а*). Пустоты в описанном слое заполнены Na_3-девятивершинниками, играющими роль «наполнителя» для более плотной основы слоя. Описанный слой имеет «гофрированную» поверхность с выступающими SO_4-тетраэдрами. Эти слои чередуются со слоями из Na_2-семивершинников и содержат дополнительные «стержни» из Na_1-октаэдров, соединенных попарно (рис. 7, *б*).

Структура алунита — $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$

Тригональная ячейка: $a = 6.97$ Å, $c = 17.27$ Å.
Федоровская группа $R\bar{3}m$; $Z = 3$.
Положения атомов (Wang Rong и др., 1965):

K 3 (*a*)	000			
S 6 (*c*)	00Z		Z = 0.303	
Al 9 (*d*)	1/201/2			
O_1 6 (*c*)	00Z		Z = 0.384	
O_2 18 (*h*)	X$\bar{X}$Z	X = 0.218	Z = −0.059	
OH 18 (*h*)	X$\bar{X}$Z	X = 0.125	Z = 0.142	

В этом структурном типе, кроме алунита, кристаллизуются минералы, параметры элементарных ячеек которых приведены ниже.

Минерал	Формула	*a* (Å)	*c* (Å)
Осариза ваит	$PbCuAl_2(OH)_6(SO_4)_2$	7.05	17.25
Натроалунит	$NaAl_3(OH)_6(SO_4)_2$	6.98	16.70
Натроярозит	$NaFe_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.19	16.33
Ярозит	$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.21	17.03
Аммонийярозит	$NH_4Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.21	17.03
Аргентоярозит	$AgFe_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.23	16.43
Плюмбоярозит	$PbFe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$	7.21	33.67
Биверит	$Pb(Cu, Fe, Al)_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.20	16.94
Гидроний ярозит	$(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.17	16.73
Искусственный	$(H_3O)Ga_3(OH)_6(SO_4)_2$	7.18	17.17

Атомы алюминия в структуре алунита находятся в октаэдрическом окружении. Al-октаэдры, соединяясь друг с другом вершинами, образуют

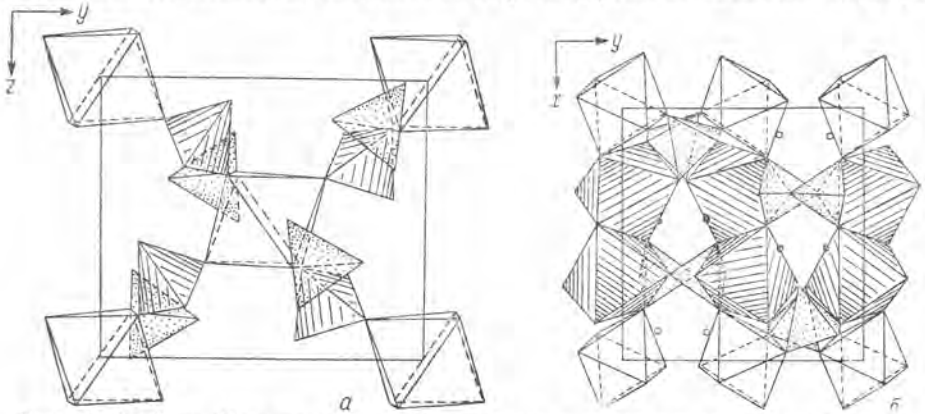


Рис. 7. Слой из Mg-октаэдров и SO_4-тетраэдров в структуре вантгоффита (*а*) и проекция структуры вантгоффита на плоскость *XY* (*б*).

Заштрихованные октаэдры принадлежат атомам Na_1, *светлыми кружками* показаны атомы Na_3, *темными* — Na_2.

слои, перпендикулярные оси *Z* (рис. 8, *а*). С внешних сторон к этим слоям причленяются SO_4-тетраэдры, тремя своими вершинами «стягивающие» три Al-октаэдра одного слоя, а четвертой — обращенные к соседнему слою (рис. 8, *б*). SO_4-«шипы» соседних слоев глубоко заходят друг за друга. Между слоями располагаются атомы калия, имеющие координацию 12.

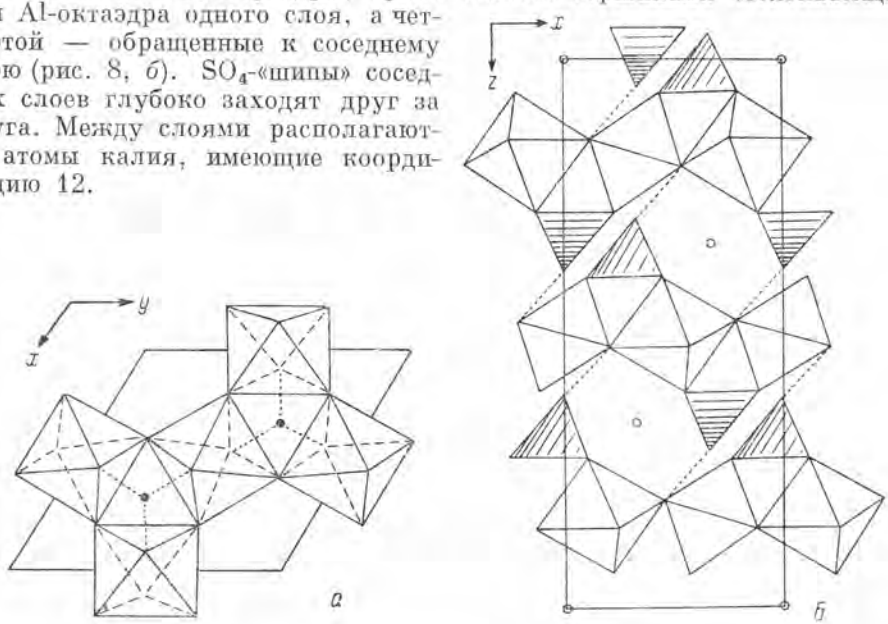


Рис. 8. Слой (*а*) и их чередование (*б*) в структуре алунита.

Кружками показаны атомы калия.

ПЕРЕХОДНЫЕ СТРУКТУРЫ ОТ СЛОИСТЫХ К КАРКАСНЫМ

Структура $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$

Моноклинная ячейка: $a = 13.056$ Å, $b = 6.507$ Å, $c = 15.092$ Å, $\beta = 96°21'$.
Федоровская группа $C2/c$; $Z = 4$.
Положения атомов (McWhan, Lundgren, 1966):

Zr 8 (*f*)	XYZ	X = 0.1053	Y = 0.0188	Z = 0.0842
S_1 4 (*e*)	0Y1/4		Y = 0.7201	

S_2 8 (*f*)	XYZ	X = 0.2098	Y = 0.4796	Z = 0.0662
O_1 8 (*f*)	XYZ	X = 0.0414	Y = 0.1209	Z = 0.9590
O_2 8 (*f*)	XYZ	X = 0.0713	Y = 0.8507	Z = 0.2070
O_3 8 (*f*)	XYZ	X = 0.0610	Y = 0.6014	Z = 0.3180
O_4 8 (*f*)	XYZ	X = 0.1435	Y = 0.3478	Z = 0.0904
O_5 8 (*f*)	XYZ	X = 0.1426	Y = 0.7062	Z = 0.0485
O_6 8 (*f*)	XYZ	X = 0.2509	Y = 0.4619	Z = 0.9816
O_7 8 (*f*)	XYZ	X = 0.2919	Y = 0.5581	Z = 0.1357
O_8 8 (*f*)	XYZ	X = 0.9872	Y = 0.2031	Z = 0.1439
O_9 8 (*f*)	XYZ	X = 0.2354	Y = 0.0359	Z = 0.1885

В структуре $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ атомы циркония имеют 8-ю координацию и находятся в додекаэдрическом окружении. Zr-полиэдры и SO_4-тетраэдры образуют слои, параллельные плоскости {101}. В слое каждый атом Zr контактирует с четырьмя атомами кислорода от 4 SO_4-тетраэдров, с двумя OH^- группами и двумя молекулами H_2O. Слои

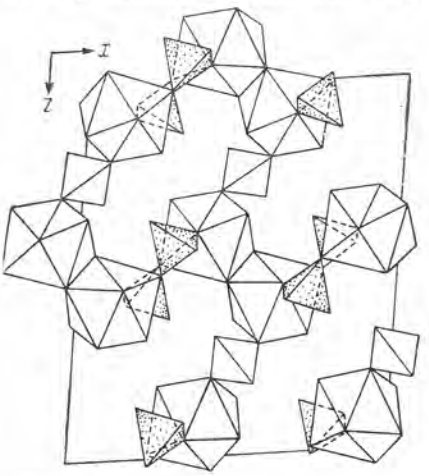


Рис. 9. Проекция структуры $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ на плоскость *XZ*.

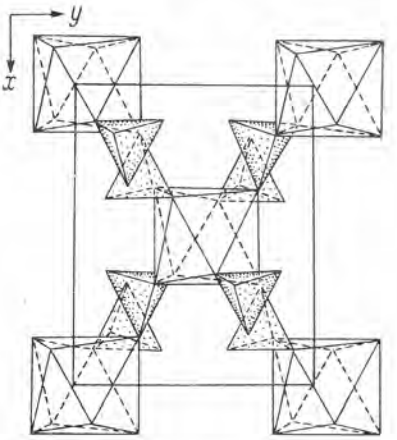


Рис. 10. Слой из Ca- и S-полиэдров в структуре глауберита.

соединяются друг с другом при помощи групп OH^-, общих для двух Zr-полиэдров соседних слоев (рис. 9).

Структура глауберита — $Na_2Ca(SO_4)_2$

Моноклинная ячейка: $a = 10.16$ Å, $b = 8.33$ Å, $c = 8.55$ Å, $\beta = 112°20'$
Федоровская группа $C2/c$; $Z = 4$.
Положения атомов (Cocco и др., 1965):

Ca 4 (*e*)	0Y1/4		Y = 0.064	
S 8 (*f*)	XYZ	X = 0.315	Y = 0.286	Z = 0.313
Na 8 (*f*)	XYZ	X = 0.362	Y = 0.055	Z = 0.060
O_1 8 (*f*)	XYZ	X = 0.162	Y = 0.274	Z = 0.274
O_2 8 (*f*)	XYZ	X = 0.337	Y = 0.338	Z = 0.158
O_3 8 (*f*)	XYZ	X = 0.384	Y = 0.131	Z = 0.364
O_4 8 (*f*)	XYZ	X = 0.374	Y = 0.412	Z = 0.441

В структуре глауберита атомы кальция имеют КЧ 8, а атомы натрия — 7. Ca-восьмивершинники вместе с SO_4-тетраэдрами, в плоскости *XY*, образуют слои, подобные слоям из Mg-октаэдров и SO_4-тетраэдров в вантгоффите (рис. 10). Описанные слои соединяются друг с другом при помощи общих ребер Ca-полиэдров, так что вдоль оси *Z* прослеживаются цепочки из Ca-полиэдров. В промежутках между выделенными

слоями к Ca-полиэдрам и к SO_4-тетраэдрам причленяются Na-семивершинники. Чередование более прочно связанных слоев, в которых расположены атомы Ca и S, с менее прочными, в которых расположены атомы Ca и Na, подчеркивается совершенной спайностью по {001} и делает структуру глауберита промежуточной между слоистой и каркасной.

Структура долерофанита — $Cu_2O(SO_4)$

Моноклинная ячейка: $a = 9.355$ Å, $b = 6.312$ Å, $c = 7.628$ Å, $\beta = 122°40'$.
Федоровская группа $C2/m$; $Z = 4$.
Положения атомов (Flügel-Kahler, 1963):

Cu_1 4 (*e*)	1/41/40			
Cu_2 4 (*i*)	X0Z	X = 0.072		Z = 0.218
S 4 (*i*)	X1/2Z	X = 0.102		Z = 0.316
O_1 4 (*i*)	X1/2Z	X = 0.206		Z = 0.224
O_2 4 (*i*)	X0Z	X = 0.293		Z = 0.450
O_3 4 (*i*)	X0Z	X = 0.153		Z = 0.021
O_4 8 (*j*)	XYZ	X = 0.494	Y = 0.189	Z = 0.245

В структуре долерофанита присутствуют два сорта кристаллографически независимых и кристаллохимически различных атомов Cu. Атом Cu_1 имеет координацию, типичную для атомов меди в сульфатах: (4+2). Связанные по ребру Cu_1-октаэдры образуют цепочки, подобные цепочкам в натрохальците и в других сульфатах меди. Описанные цепочки связываются SO_4-тетраэдрами в слои, параллельные плоскости XY (рис. 11). (Слои аналогичны слоям в структуре натрохальцита). Атомы Cu_2 имеют КЧ 5. Координационный многогранник — искаженная тригональная дипирамида. Cu_2-пятивершинники, соединяясь между собой попарно посредством общих ребер, а также при помощи ребра и вершин с тремя соседними Cu_1-октаэдрами каждая, входят в описанные выше слои. Соединение слоев происходит при помощи общих атомов кислорода для SO_4-тетраэдров и Cu_2-пятивершинников (рис. 11).

Структура брошантита — $Cu_4(OH)_6(SO_4)$

Моноклинная ячейка: $a = 13.08$ Å, $b = 9.85$ Å, $c = 6.02$ Å, $\beta = 103°22'$.
Федоровская группа $P2_1/a$; $Z = 4$.
Положения атомов (Cocco, Mazzi, 1959):

Cu_1 4 (*e*)	XYZ	X = 0.204	Y = 0.989	Z = 0.477
Cu_2 4 (*e*)	XYZ	X = 0.204	Y = 0.989	Z = 0.977
Cu_3 4 (*e*)	XYZ	X = 0.119	Y = 0.259	Z = 0.184
Cu_4 4 (*e*)	XYZ	X = 0.119	Y = 0.259	Z = 0.684
OH_1 4 (*e*)	XYZ	X = 0.088	Y = 0.133	Z = 0.419
OH_2 4 (*e*)	XYZ	X = 0.088	Y = 0.133	Z = 0.919
OH_3 4 (*e*)	XYZ	X = 0.138	Y = 0.386	Z = 0.454
OH_4 4 (*e*)	XYZ	X = 0.138	Y = 0.386	Z = 0.954
OH_5 4 (*e*)	XYZ	X = 0.255	Y = 0.104	Z = 0.752
OH_6 4 (*e*)	XYZ	X = 0.364	Y = 0.392	Z = 0.807
S 4 (*e*)	XYZ	X = 0.387	Y = 0.197	Z = 0.318
O_7 4 (*e*)	XYZ	X = 0.280	Y = 0.149	Z = 0.265
O_8 4 (*e*)	XYZ	X = 0.381	Y = 0.342	Z = 0.315
O_9 4 (*e*)	XYZ	X = 0.436	Y = 0.149	Z = 0.144
O_{10} 4 (*e*)	XYZ	X = 0.436	Y = 0.149	Z = 0.542

Четыре кристаллографически независимых атома меди в структуре брошантита находятся в октаэдрическом окружении. В плоскости YZ могут быть выделены слои, напоминающие слои в структурах натрохальцита и долерофанита. Основу слоя составляют цепочки из Cu_1 и Cu_2-октаэдров, связанные SO_4-тетраэдрами. Подобный слой «в чистом виде» наблюдается в структуре натрохальцита. В долерофаните в указанный слой

дополнительно входят Cu_2-полиэдры. В структуре брошантита слой усложняется за счет цепочек из Cu_3-, Cu_4-октаэдров, соединяющихся с Cu_1-, Cu_2-цепочками при помощи общих вершин и ребер октаэдров и дополни-

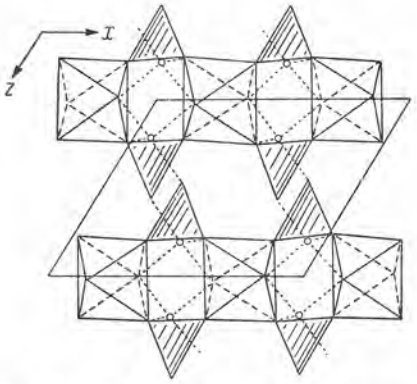


Рис. 11. Проекция структуры долерофанита на плоскость *XZ*.

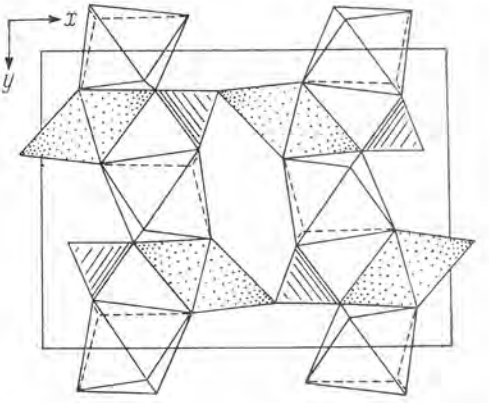


Рис. 12. Проекция структуры брошантита на плоскость *XY*. Светлые октаэдры — Cu_1-, Cu_2-октаэдры. Точками показаны Cu_3, Cu_4-октаэдры.

тельно через SO_4-тетраэдры (рис. 12). Образующиеся таким образом слои соединяются при помощи общих O-вершин SO_4-тетраэдров и Cu_3—Cu_4-октаэдров. Параллельно описанным слоям проходит совершенная спайность.

Литература

Бокий Г. Б., Л. И. Горогоцкая. (1969). О кристаллохимической классификации сульфатов. Журн. структ. химии, т. 10, № 2.

Горогоцкая Л. И., Н. В. Подберезовская, С. В. Борисов. (1968). Уточнение кристаллической структуры сингенита. Журн. структ. химии, т. 9, № 1.

Капустин Ю. Л. (1965). Циркосульфат — новый минерал. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 95, вып. 4.

Поваренных А. С. (1956). О дальнейшем развитии кристаллохимической классификации минералов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 12.

Поваренных А. С. (1966). Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд. «Наукова думка», Киев.

Руманова И. М., Г. Ф. Володина. (1958). Кристаллическая структура натрохальцита. ДАН СССР, т. 123, № 1.

Atoji M., R. E. Rundle. (1958). Neutron diffraction study of gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. J. Chem. Phys., v. 29, № 6.

Cocco G., E. Corazzo, C. Sabeolil. (1965). The crystal structure of glauberite, $Na_2Ca(SO_4)_2$. Z. Krist., Bd. 22, № 3—4.

Cocco G., E. Mazzi. (1959). La structura della brochantite. Period. miner., v. 28, № 2—3.

Fisher W., E. Hellner. (1964). Über die Strukture des Vanthoffites. Acta cryst., v. 17, № 12.

Flügel-Kahler E. (1963). Die Kristallstrukture von Dolerophanit, $Cu_2O(SO_4)$. Acta cryst., v. 16, № 10.

Mc Whan D. B., G. Lundgren. (1966). The crystal structure of $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. Inorg. Chem., № 2.

Moller K. C. (1954). The structure of $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$ and related compaunds. Acta chem. Scand., v. 8, № 1.

Ross M., H. T. Evans (1960). The crystal structure of $Cs(UO_2)_2(SO_4)_3$. J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 15, № 3—4.

Singer J., D. T. Cromer. (1959). The crystal structure analysis of Zirconium sulphate tetrahydrate. Acta cryst., v. 12, № 10.

Wang Rong, W. E. Braudly, H. Steinfink. (1965). The crystal structure of alunite. Acta cryst., v. 18, № 2.

А. С. Поваренных

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ БОРАТОВ

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет наравне с методом рентгеноструктурного анализа получать достаточно точную информацию об особенностях структуры минералов, причем в отличие от первого эти особенности выводятся, или точнее, прочитываются непосредственно из кривых поглощения ИК-спектров. Оба метода могут дополнять друг друга и соответственно корректировать получаемые каждым из них экспериментальные данные. При этом следует подчеркнуть, что рентгеноструктурный анализ, являясь весьма трудоемким методом, дает нам в итоге полное структурное решение исследуемого кристаллического объекта, тогда как ИК-спектр вещества получается предельно быстро, но по нему, однако, мы можем лишь косвенно судить о структуре последнего. Здесь можно говорить лишь о наличии тех или иных атомов (или радикалов) в структуре минерала, об их координации, искажении координационных полиэдров, длине связей и т. д. Но в одном ИК-спектры имеют заметное преимущество перед рентгеноструктурным методом — в определении наличия гидроксильно-водородных связей в структуре и их относительной длине, что, вообще говоря, очень важно, так как около $^3/_4$ всех минеральных видов содержат в своем составе водород (Поваренных, 1966).

Для любой химической связи в структуре кристалла различают два основных вида колебаний — валентные и деформационные (Лоусон, 1964; Накамото, 1966). Первые представляют собой растягивающие колебания вдоль связи катион—анион, вторые являются изгибающими колебаниями и направлены нормально к предыдущим. Каждому из них соответствует своя область поглощения на кривых ИК-спектра, причем область поглощения первых расположена в более коротковолновой части спектра, чем область поглощения вторых, что строго отвечает различию в их энергии.

Минералы с высокой симметрией кристаллической решетки и идеально выраженной координацией атомов дают на кривой ИК-спектра минимальное число полос поглощения достаточно простой формы. С понижением симметрии кристалла, и особенно с искажением формы координационных полиэдров, форма полос поглощения заметно усложняется, возникает мультиплетность пиков вплоть до перекрытия полос поглощения, отвечающих колебаниям различных атомов.

Разумеется, пока еще далеко не всегда удается с полной уверенностью расшифровывать колебательные спектры, т. е. приписать все полосы поглощения, записанные на кривых ИК-спектров, тем или иным химическим связям и атомным полиэдрам в структуре минерала, но в большинстве

случаев, особенно для соединений простого состава, такая расшифровка осуществляется достаточно легко.

Известно, что минералы класса боратов представляют и в химическом, и в структурном отношениях весьма своеобразные соединения (Поваренных, 1966). Они в значительной степени близки к силикатам, так как бор имеет в нормальном кислородном окружении BO_3 такой же коэффициент валентной насыщенности (равный $^1/_2$), как и кремний в SiO_4, обеспечивающий обоим элементам широкие возможности в соединении их полиэдров друг с другом через общие вершины. В настоящее время среди природных боратов установлены островные, цепные, слоистые и каркасные структурные мотивы. Однако в связи с почти одинаковой устойчивостью тройной и четверной координации атомов бора и широким развитием замещения кислорода на гидроксил в его полиэдрах структурные типы боратов существенно отличаются от структурных типов силикатов. Мы находим среди них совершенно другого рода островные группы, кольца, цепочки и каркасы, в которых одновременно принимают участие борокислородные и борокислород-гидроксильные полиэдры обоих типов координации. Низкотемпературный, обычно водный, генезис большинства боратов обусловливает также широкое развитие среди них кристаллогидратов, что еще более усложняет их конституцию. Все эти особенности кристаллохимии боратов чрезвычайно затрудняют как расшифровку их структуры, так и интерпретацию ИК-спектров поглощения. Тем не менее строение около 40% общего числа природных боратов сейчас уже полностью изучено, и неисследованными в основном остались лишь наиболее редкие или недавно открытые минеральные виды (Tennyson, 1963; Поваренных, 1966).

Изучение боратов методом инфракрасной спектроскопии началось с 1952 г., когда были получены первые точные ИК-спектры искусственных (Duval, Lecomte, 1952) и природных (Miller, Wilkins, 1952) боратов. Затем в ряде работ были опубликованы результаты исследования отдельных боратов и сделаны первые попытки структурной интерпретации их ИК-спектров поглощения (Bethel, Shepard, 1955; Сидоров, Соболев, 1957; Krogh-Moe, 1958; Moenke, 1959, 1961). В некоторых из них, особенно в работах, относящихся к исследованию боратных стекол (Jellyman, Procter, 1955; Douglas, 1961), была впервые установлена связь определенных полос поглощения ИК-спектров с различными борокислородными радикалами. Наконец, еще позже были проведены специальные исследования ИК-спектров наиболее распространенных боратов с попыткой обстоятельной расшифровки кривых поглощения (Ахманова, 1962; Плюснина и Харитонов, 1963). При этом были подтверждены общие выводы, установленные прежде на боратных стеклах, о природе главных характеристических полос на этих кривых. Большое количество ИК-спектров боратов было недавно записано Х. Мёнке (Moenke, 1962, 1965), который, однако, не дал их интерпретации, несмотря на хорошее качество записи кривых поглощения.

Целью настоящей работы является более детальное выяснение связи между природой ИК-спектров поглощения боратов и особенностями их строения на значительно большем количестве минералов, чем это делалось прежде и с попыткой анализа возможных боратных радикалов в неизученных минеральных видах.

Исследование ИК-спектров боратов проводилось на двухлучевых автоматических инфракрасных спектрометрах марки UR-10 и UR-20 (Карл Цейс, ГДР). Образцы готовились в виде таблеток KBr с примесью тонкоизмельченного минерала в пресс-форме под давлением около 10 т/см^2. Спектр регистрировался в интервале от 2.5 до 25 мк (или от 4000 до 400 см$^{-1}$).

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРТО-, МЕТА- И ДИМЕТАБОРАТОВ [1]

Из общего числа 10 изученных боратов два минеральных вида принадлежат к ортоборатам (синхалит и родицит), один — к ортометаборатам (борацит), три — к метаборатам (котоит, людвигит и гамбергит), а остальные четыре — к димета- и диортоборатом (суанит, ашарит, сасексит и пинноит). Все изученные минералы были проверены рентгенометрически и очищены от примесей.

Прежде чем рассматривать ИК-спектры перечисленных боратов, необходимо подчеркнуть, что характеристически полосы поглощения любого соединения, отвечающие основным частотам колебания атомных полиэдров (активных в ИК-спектре), зависят не только от симметрии и прочности связей в этих полиэдрах, но и от того, каким способом и посредством каких атомов они связаны вместе в единую кристаллическую постройку. В общем случае, чем прочнее связи в катион-анионном полиэдре, тем в более коротковолновой (высокочастотной) части ИК-спектра располагаются характеристические полосы поглощения. Однако в зависимости от связи полиэдров друг с другом эти полосы могут существенно смещаться. Предшествующие исследования в области силикатов и их аналогов (Lippincott et al., 1958; Tarte, 1960), а также сопоставление ИК-спектров окислов металлов с другими соединениями последних показали, что при связи полиэдров SiO_4, AlO_6, FeO_6 и др. непосредственно друг с другом (вершинами, ребрами или гранями) характеристические полосы поглощения их расположены в более коротковолновой части спектра. Те же полиэдры, связанные другими атомами (т. е. находящиеся в виде изолированных групп), поглощают в более длинноволновой области спектра (смещаясь на 150—300 $см^{-1}$) по сравнению с первыми, что обусловлено ослаблением внешней, межполиэдрической связи.

Это влияние прочности внешних связей легко проследить на боратах и их структурных аналогах — карбонатах и нитратах (Болдырев, Поваренных, 1968). С увеличением силовой константы треугольного радикала в направлении $BO_3 \rightarrow CO_3 \rightarrow NO_3$ характеристические полосы поглощения их должны смещаться в высокочастотную область. Но одновременно в связи с уменьшением заряда радикала RO_3, прочность связи между радикалами падает, что вызывает обратное действие. В результате с переходом от боратов к карбонатам мы видим заметное смещение характеристических полос поглощения в коротковолновую область ИК-спектра, тогда как для нитратов берет верх действие межполиэдрических связей, и это смещение идет в обратном направлении, хотя и не достигает области расположения характеристических полос в боратах (табл. 1). Для сравнения здесь же приведены характеристические полосы для радикала BO_4.

Силовая константа атомных полиэдров в виде прочности единичной связи R—X может быть приближенно вычислена по формуле

$$c = K \frac{w_k \cdot w_a}{CN \cdot d^2} \beta,$$

где K — коэффициент прочности связи, зависящий от степени ковалентности, W_k и W_a — валентности электроположительного атома, CN — координационное число, d — межатомные расстояния, β — коэффициент

[1] В связи с принципиальным изменением наших представлений о природе боратов и на основе кристаллохимической аналогии с силикатами мы относим к ортоборатам те минеральные виды, у которых бор находится в четверной координации $B(O, OH)_4$, а к метаборатам те минеральные виды, в которых бор выступает в виде треугольников $B(O, OH)_3$, что соответствует не только их химизму, но и обычному превращению (мета-) первых при нагревании во вторые.

Таблица 1

Главные характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах боратов, карбонатов и нитратов

Минерал и формула	Характеристические полосы поглощения, мк ($см^{-1}$)				Силовая константа связей R—O_2 (σ)
	ν_3	ν_1	ν_2	ν_4	
Котоит	7.80	11.70	13.51	15.15	1.62
$Mg_3(BO_3)_2$	(1285)	(910)	(740)	(660)	
Арагонит	6.78	9.22	11.62	14.00	
$CaCO_3$	(1475)	(1085)	(860)	(710)	2.90
Калинитрит	7.25	9.52	11.98	13.95	4.12
KNO_3	(1379)	(1050)	(834)	(716)	
Синхалит	9.17	—	—	16.95	1.00
$MgAlBO_4$	(1090)			(590)	(R—O_4)

ослабления связи, зависящий от строения электронной оболочки (Поваренных, 1963).

Поскольку координационное число атома непосредственно входит в уравнение силовой константы, легко заметить, что с уменьшением КЧ атома последняя возрастает, что является весьма существенным для боратов, часто заключающих атомы бора в тройной и четверной координации одновременно. Для радикала BO_3 пик ν_3 находится в пределах 1200—1400 $см^{-1}$, тогда как для радикала BO_4 тот же пик находится в пределах 1000—1100 $см^{-1}$ (Tarte, 1960; Douglas, 1961, Плюснина, 1967).

Минерал синхалит $MgAl[BO_4]$, редкий ортоборат со структурой оливинового типа, имеет кривую ИК-спектра с двумя основными полосами поглощения тетраэдров BO_4 (рис. 1, *1*; табл. 2). Полосе с колебаниями ν_3 отвечает главный пик поглощения 1090 $см^{-1}$, а полосе ν_4 — пик поглощения 590 $см^{-1}$, так как по правилу отбора для тетраэдрических радикалов колебания ν_1 и ν_2 обычно не активны (Накамото, 1966). Полосы поглощения с пиками 705 и 785—805 $см^{-1}$ принадлежат октаэдрам алюминия, которые заметно искажены и имеют три попарно различных расстояния Al—O: 1.85 1.88 и 1.97 Å (Fang, Newnham, 1965). Пики 515 и 430 $см^{-1}$ отвечают очевидно, колебаниям октаэдров Mg—O, которые также немного искажены. Наконец, слабая полоса поглощения 1280 $см^{-1}$ обязана, вероятно, сильному искажению тетраэдров BO_4 (три связи B—O=1.46 и одна — 1.58 Å), для которых возможно колебание с частотой, отвечающей радикалу BO_3. Слабая полоса с пиком 1430 $см^{-1}$ обусловлена, вероятно, примесью карбоната.

Кривая поглощения родицита $Cs[Al_4(LiBe_3B_{10})O_{28}]$ (рис. 1, *2*; табл. 2) немного сложнее кривой синхалита в связи с бóльшим числом элементов. В ней также четко проявляются две полосы, отвечающие BO_4-тетраэдрам (1095 и 615 $см^{-1}$), и триплет (710, 695 и 675 $см^{-1}$), связанный с октаэдрами AlO_6, причем последние образуют в структуре четверники Al_4O_{16} (Buerger, Taxer, 1966). Однако степень искажения октаэдров AlO_6 неизвестна, и поэтому две слабые полосы 790 и 805 $см^{-1}$ не могут быть с уверенностью отнесены к Al, так как более сильная полоса 930 $см^{-1}$, обусловлена колебаниями тетраэдров BeO_4 (Be имеет бóльшую силовую константу, чем Al в AlO_6), и если они сильно искажены, то обе указанные полосы могут принадлежать связям Be—O. Полоса 465 $см^{-1}$, вероятно, отвечает деформационным колебаниям ν_4 в тетраэдрах BeO_4 (Плюснина, 1967).

В структуре каркасного боранита $Mg[B_3B_4O_{12}]OCl$ участвуют одновременно тетраэдры BO_4 и треугольники BO_3 (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1951).

И те и другие заметно искажены, и поэтому характеристические полосы поглощения их усложнены, а из-за прочности каркасной структуры слегка сдвинуты в коротковолновую область (рис. 1, *3*; табл. 2). К колебаниям полиэдров BO_3 относятся ν_3 — 1415 и 1365 $см^{-1}$, ν_1 — триплет 935, 915 и 890 $см^{-1}$, ν_2 — дуплет 805 и 785 $см^{-1}$, ν_4 — дуплет 690 и 675 $см^{-1}$. К колебаниям тетраэдров BO_4 относятся полосы: ν_3 — триплет 1165; 1090 и 1000 $см^{-1}$, ν_4 — 625 и, вероятно, 608 и 585 $см^{-1}$. Сильная полоса поглощения 470 $см^{-1}$ отвечает колебаниям Mg—O.

Структура котоита $Mg_3[BO_3]_2$ весьма проста, и полиэдры мало искажены (Sadanaga, 1948). На кривой поглощения (рис. 1, *4*; табл. 2) про-

Таблица 2

Положение полос поглощения в ИК-спектрах орто-, мета- и диметаборатов

Минерал	Частота, $см^{-1}$								
	3400	1400	1200	1000	800	700	600	500	400
Синхалит	—	1430	1280	**1090** 1020 930	805 785	**705**	590 550	**515** 500 470	430
Родицит	—	—	—	**1095** 975 **930**	880 **805** 790 765	710 690 675	645 **615**	520	**465** 415
Боранит	—	**1415** **1365**	**1165**	**1090** **1000** 965 935	915 890 805 785	**715** 690 675	**625** 608 585 575	553 536 520	**470** 435 407
Котоит	—	—	**1285** **1205**	1100	860	**740** 712 685	**660** 610	480 460	**435**
Людвигит	—	1445	**1245**	1100 1020 930	890 860 805	785 745 **705**	680 **605**	520	**465** **455**
Гамбергит	3590 3540 **3470** **3405**	1630 1400	**1310**	**1160** 1105 1025	860 **830** 805	**780** 740	680 **650** 605	565 525	475 **450** 407
Суанит	1920	**1450** **1380**	**1270** **1230**	**1020** 985 **925**	845	**715** 695 680	670 **635**	**565** 535 512	**485** **435** 412
Ашарит	3605 **3570**	**1480** **1380**	**1280** 1260 **1230**	**1030** 985 **925**	840	**710** 680	625	**570** 535 **490**	440 **410**
Сасексит	**3565** 3520	1630 **1450** **1370**	**1280** **1235**	**1010** 980	890 835	**710** 690 670	635 **625**	540 525 505	455 **410**
Пинноит	**3590** **3430** **3180**	2550 1630	**1305** 1225 **1180** 1160	**1040** **970** 900	**805**	—	620 585	510 490	**450** 415

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4 полужирным набраны наиболее интенсивные полосы на кривой поглощения ИК-спектра минерала.

являются все характеристические полосы поглощения радикала BO_3 (табл. 1), причем расщепление полосы ν_3 на две — 1205 и 1285 $см^{-1}$ — обусловлено не только различием в расстояниях B—O, но и снижением симметрии самого радикала, как это характерно и для ромбических карбонатов (Накомото, 1966). Полоса 435 $см^{-1}$ отвечает полиэдру MgO_6.

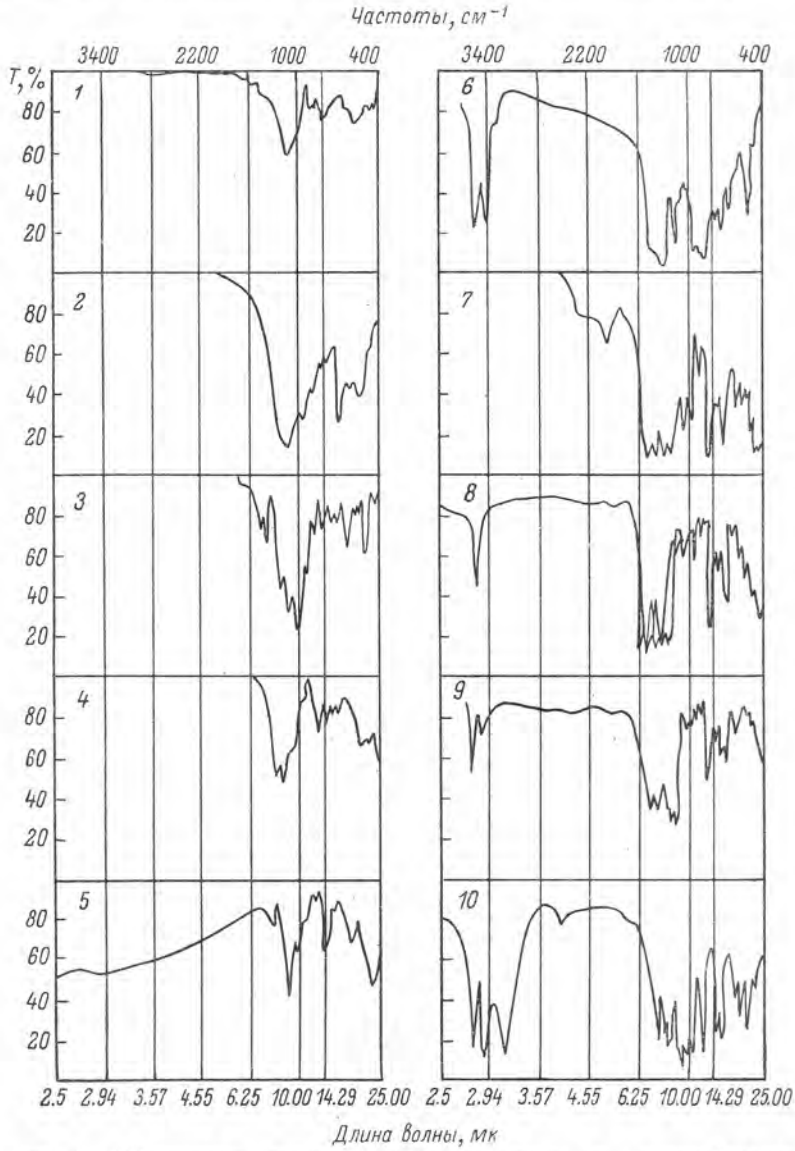


Рис. 1. ИК-спектры поглощения орто-, мета- и диметаборатов.

1 — синхалит; *2* — родицит; *3* — борацит; *4* — котоит; *5* — людвигит; *6* — гамбергит; *7* — суанит; *8* — ашарит; *9* — сасексит; *10* — пинноит.

В структуре людвигита $(Mg, Fe)_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$ октаэдры $(Mg, Fe)O_6$ и $Fe^{3+}O_6$ соединяются ребрами в колонки, которые скрепляются треугольниками BO_3 (Da Silva и др., 1955; Takeuchi, 1956). Октаэдры сильно искажены (ΔR—O достигает 0.2—0.3 Å), причем больше у $Fe^{2+}O_6$. Наш образец, судя по расположению поглощения ν_3, ν_2 и ν_4 (Некрасов, Бровкин, 1966), относится к ферролюдвигитовому подвиду и характеризуется сгла-

женностью пиков на кривой (рис. 1, *5*; табл. 2), как это вообще свойственно железистым минералам (Болдырев, Поваренных 1968). На кривой ИК-спектра слабо проявляется полоса ν_1 (890 $см^{-1}$), а полоса ν_4, вероятно, скрадывается более интенсивными колебанием Fe^{3+}—O в области 605 $см^{-1}$. Сильная полоса поглощения имеет широкий максимум 465—450 $см^{-1}$ и относится к валентным колебаниям связей (Fe, Mg)—O, значительно варьирующим по длине.

Кривая субкаркасного гамбергита $Be_2[BO_3]OH$ (рис. 1, *6*; табл. 2), несмотря на простоту состава и почти идеальную форму полиэдров BO_3 и $Be(O, OH)_4$, осложена полосами валентных и деформационных колебаний гидроксила. Первым соответствует резкая полоса поглощения с двумя главными пиками 3470 и 3405 $см^{-1}$ и несколькими сателлитами. Деформационные колебания OH проявляются в полосах поглощения 1160, 1100 и, возможно, 1025 $см^{-1}$ (Hartert, Glemser, 1956). Валентным колебаниям тетраэдров BeO_3OH отвечает широкая полоса 900—700 $см^{-1}$ с развитой микроструктурой, получившейся, вероятно, не только благодаря неравнопрочности связей Be—O и Be—OH, но и в результате наложения полос ν_1 и ν_2 колебания связей B—O. Полоса ν_3 последних имеет два пика 1400 и 1310 $см^{-1}$, а полоса ν_4 расположена на 650 $см^{-1}$. Полосы 475 и 450 $см^{-1}$, возможно, отвечают деформационным колебаниям тетраэдра Be(O, OH).

Суанит $Mg_2[B_2O_5]$ относится к диметаборатам, радикалом которых являются спаренные треугольники BO_3. Кривая поглощения его имеет сложный вид благодаря двум различным по частоте колебаниям B—O и B—O—B (рис. 1, *7*; табл. 2), обусловливающим дублетное строение каждой из характеристических полос поглощения. Полосе ν_3 отвечают два попарно раздвоенных пика 1450—1380 $см^{-1}$ и 1270—1230 $см^{-1}$. Для остальных полос мы имеем аналогичную картину: ν_1=1000—900 $см^{-1}$, ν_2=715—685 $см^{-1}$ и ν_4=670—635 $см^{-1}$. Полосы поглощения, отвечающие связям Mg—O (485—435 $см^{-1}$), также осложнены благодаря различной прочности связей в искаженных полиэдрах MgO_6 (Takeuchi, 1952).

Кривые поглощения изоструктурных ашарита $Mg_2[B_2O_4OH]OH$ и сасексита $Mn_2[B_2O_4OH]OH$ (рис. 1, *8* и *9*; табл. 2) почти совершенно идентичны и очень близки к кривой поглощения суанита, что свидетельствует о структурном подобии всех трех минеральных видов. За исключением полосы валентных колебаний OH (3570 $см^{-1}$), остальные полосы, приписываемые BO_3-радикалу и октаэдрам MgO_6 и MnO_6 расположены так же, как в суаните.

Кривая поглощения пинноита $Mg[B_2O(OH)_6]$ (рис. 1, *10*; табл. 2) вполне совпадает с его структурными данными (Paton, McDonald, 1957), из которых следует, что это диортоборат, основу которого составляют спаренные тетраэдры $BO(OH)_3$. Двойные полосы поглощения ν_3 соответствуют различным связям B—O—B и B—OH, причем расположение одной из полос в области 1305—1180 $см^{-1}$, т. е. на месте полосы поглощения радикала BO_3 обусловлено короткими B—O связями 1.42 Å, лишь немного превышающими средние расстояния B—O в любом радикале BO_3 (1.37 Å). Связям B—OH отвечают полосы поглощения с пиками 1040 и 970 $см^{-1}$, тогда как полоса поглощения 805 $см^{-1}$ и полосы с дублетным пиком 620 и 585 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям ν_4 связей B—O—B и B—OH. Колебаниям связей в октаэдрах Mg—O, OH отвечают полосы 490 и 450 $см^{-1}$. Полосы поглощения в коротковолновой части ИК-спектра принадлежат связям Mg—OH и водородным связям.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОСТРОВНЫХ БОРАТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

В этом разделе рассматриваются 8 минеральных видов; среди них два сложных бората с добавочными радикалами (боркарит и люнебургит)

и шесть боратов со сложными островными группами (индерит, индерборит, иньоит, тинкалконит, улексит и бура). Эти группы состоят из треугольников $B(O, OH)_3$ и тетраэдров $B(O, OH)_4$, соединенных друг с другом через общие вершины в различных количественных соотношениях. Катионы Mg, Ca или Na связывают эти группы в кристаллическую постройку, причем помимо OH-групп часть вершин катионных полиэдров занимают моле-

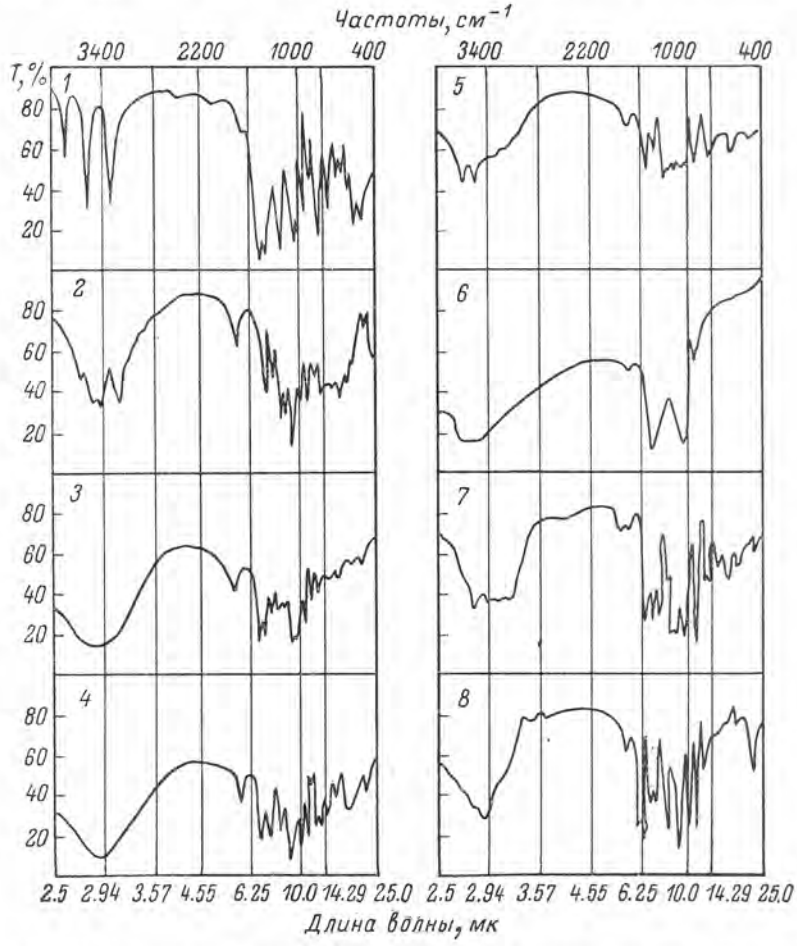


Рис. 2. ИК-спектры поглощения островных боратов сложного состава.

1 — боркарит; *2* — люнебургит; *3* — индерит; *4* — индерборит; *5* — иньоит; *6* — тинкалконит; *7* — улексит; *8* — бура.

кулы H_2O, которые иногда занимают и особые места в структуре минералов (так называемые буферные молекулы).

Боркарит является боратом с добавочными радикалами CO_3, первоначальная формула которого, по данным химического анализа и кривых ИК-спектра, считалась близкой к $H_2Ca_4Mn[BO_3]_4[CO_3]_2$ (Перцев и др., 1965). Однако структурное положение атомов водорода при этом было неясно. Судя по кривой ИК-спектра поглощения боркарита (рис. 2, *1*; табл. 3), две полосы поглощения, расположенные на 3690 и 3560 $см^{-1}$, говорят о наличии гидроксильной связи (Nakamoto и др., 1965; Pimentel, Sederholm, 1956), очень близкой по состоянию к гидроксильной связи в $Ca(OH)_2$ (Busing, Morgan, 1958) и в $Mg(OH)_2$ (Benesi, 1959). Третья полоса поглощения с пиком 3280 $см^{-1}$ относится, очевидно, к валентным колеба-

ниям ОН-связей средней длины (Nakamoto и др., 1965). Очень слабо выраженная полоса в области 1600 $см^{-1}$ свидетельствует об отсутствии молекул H_2O. К колебаниям ν_3 радикала CO_3 относится глубокая полоса поглощения с двойным пиком 1460 и 1420 $см^{-1}$. Столь же резкая полоса поглощения с максимумом в 1230 $см^{-1}$ как будто бы характерна для радикала BO_3, но на самом деле это не так. Как показала расшифровка структуры боркарита (Соловьева, Бакакин, 1968), атомы бора в нем находятся в четверной координации атомов О и гидроксильных групп, причем эти тетраэдры соединены вершинами в четверные кольца, образуя полианионы состава $[B_4O_6(OH)_6]$. Прочность связей в этом кольце из тетраэдров неодинакова; так, у связей В—О—В в смежных тетраэдрах она заметно выше, чем у связей В—О или В—ОН (в одном тетраэдре), как это характерно и для кольцевых силикатов (Плюснина, 1967).

Таким образом, полосу поглощения 1230 $см^{-1}$ следует приписать валентным колебаниям ν_3 связей В—О—В, а для связей В—О и В—ОН аналогичные колебания выразятся в полосах 1020 и 940 $см^{-1}$ соответственно. Полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям этих трех различных связей, будут соответственно 770, 600 и 550 $см^{-1}$. Не менее хорошо на кривой ИК-спектра боркарита выражены и остальные колебания радикала CO_3, которым отвечают такие полосы поглощения: ν_1 — 1070 $см^{-1}$, ν_2 — 880 $см^{-1}$, и ν_4 — 710 $см^{-1}$. В целом новая формула боркарита — $Ca_4Mg[B_4O_6(OH)_6][CO_3]_2$ — замечательно интерпретируется (и согласуется с) кривой ИК-спектра поглощения.

На кривой поглощения люнебургита $Mg_3(H_2O)_6[PO_4]_2[B_2O(OH)_4]$ (Braitsch, 1961) (рис. 2, *2*; табл. 3) отчетливо вырисовываются полосы гидроксильной связи как Mg—OH (3510—3400 $см^{-1}$), так и валентные колебания ОН-связей молекул кристаллизационной воды (3235 и 3130 $см^{-1}$). Колебаниям ν_3 радикала $[B_2O(OH)_4]$ отвечают, вероятно, две полосы 1285 и 1185 $см^{-1}$, а колебаниям ν_3 радикала PO_4 — полоса поглощения 1080 $см^{-1}$ (Накамото, 1966).

Следует, однако, отметить, что радикал $[B_2O(OH)_4]$ был предложен Брайчем (Braitsch, 1961) без какого-либо обоснования, скорее просто на основе необходимости баланса валентностей. Более уверенно можно предположить, что бор выступает здесь в четверной координации и имеет радикал $[B_2O(OH)_6]$, чему не противоречат и полосы поглощения в области 1285 и 1185 $см^{-1}$, отвечающие колебаниям ν_3 связи В—О—В, как уже отмечалось выше, для пинноита. Колебания же связей В—ОН в тетраэдрах фиксируются пиками полос поглощения 1025—980 и 900 $см^{-1}$. Но, принимая этот боратный радикал, мы должны (тоже для баланса валентностей) допустить наличие в структуре люнебургита вместо двух радикалов PO_4 одной диортофосфатной группы P_2O_7. Колебаниям ν_3 связей Р—О—Р и Р—О соответствуют, вероятно, полосы поглощения с пиками 1130 и 1080 $см^{-1}$. Деформационным колебаниям ν_4 связей В—О—В, Р—О и В—ОН можно достаточно уверенно приписать полосы с пиками 780—710, 640—575 и 540—525 $см^{-1}$ соответственно. Резкая полоса поглощения с пиком 1660 $см^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям ОН-связей молекул воды. В новом истолковании структуры люнебургита на основе кривой ИК-спектра поглощения его формула примет следующий вид: $Mg_3(H_2O)_5[B_2O(OH)_6][P_2O_7]$; причем если она подтвердится, то это будет первый случай обнаружения спаренных тетраэдров PO_4 в структуре минерала.

Минералы группы индерита — индерит $Mg(H_2O)_5[B_2BO_3(OH)_5]$, индерборит $CaMg(H_2O)_6[B_2BO_3(OH)_5]_2$ и иньоит $Ca(H_2O)_4[B_2BO_3(OH)_5]$ — имеют в основе сложный боратный радикал, состоящий из двух тетраэдров $BO_2(OH)_2$ и одного треугольника BO_2OH. Однако их сочетание с катионами в каждом из указанных минералов различное, так же как раз-

лично и окружение последних анионами O, OH или молекулами H_2O, часть которых занимает в их структурах независимые позиции (Румянова, Аширов, 1963а; Куркутова и др., 1965). Естественно, что на кривых ИК-спектров всех трех минералов отчетливо проявляются сходные черты их строения (рис. 2, *3—7*; табл. 3). Так, для всех характерны резкие полосы поглощения ν_3 с глубокими двойными пиками, отвечающие колебаниям треугольных и тетраэдрических полиэдров бора и расположенные в областях 1430—1340 $см^{-1}$ и 1100—1000 $см^{-1}$. Нетрудно обнаружить на кривых и другие характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям ν_1, ν_2 и ν_4, которые отчасти немного расширены, а отчасти слегка замаскированы за счет наложения разных колебаний, отвечающих различным полиэдрам бора. Так, например, полоса поглощения с пиками

Таблица 3

Положение полос поглощения в ИК-спектрах островных боратов сложного состава

Минерал	Частота, $см^{-1}$								
	3400	1400	1200	1000	800	700	600	500	400
Боркарит	**3690** **3560** **3280**	1610 **1460** **1420**	1285 **1230**	1070 **1020** 980 **940**	**880** 810	770 730 **710**	690 675 **635**	575 550 540 510	485 **440** **405**
Люнебургит	3510 **3440** **3400** 3275 3130 2990	**1660** 1340	**1285** 1185 1130	1080 1025 980	**900**	780 710	640	**575** 540 525	464
Индерит	**3630** 3590 **3460** **3300**	**1710** 1670 1450 **1410**	**1350** 1280 1180 1135	**1050** **1000** 958	**870** **800**	745	660	585 570	490 456 440
Индерборит	3650 3560 **3430** 2430	**1685** 1470 **1430** **1360**	1295 1220	**1070** 980	**880** 820	**765** **740**	680 640	**535**	450 415
Иньоит	**3540** **3450** 3340 3250	1650 1480 **1430** **1335**	1230 **1170** 1110	1065 **1010** 960	**892** **805**	**720**	—	565 **545**	490 **465** 410
Тинкалконит	3630 3580	1670 1460 **1370**	1290 1150	**1040** 920	880	**750** 720	615 600	550	460 405
Улексит	**3595** 3520 **3430** 3310 3230 3140	1660 1625 **1415** 1355 **1320**	1212 **1108**	**1065** **1008** 930	868 836	750 **725**	682 645 610	542	476 450 430
Бура	3600 3520 **3370** 2640 2490	1670 **1490** 1440 1390 **1360**	**1280** 1260 1220 **1135**	1085 **1010** **950**	890 **830**	785 710	610	580 530 505	465 410

880—820 $см^{-1}$ соответствует колебаниям ν_2 треугольников BO_2OH, а полоса с пиками 570—535 $см^{-1}$ — колебаниям ν_4 тетраэдров $BO_2(OH)_2$. Здесь следует лишь отметить следующую важную особенность: полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей, в треугольниках BO_2OH заметно (на 100—150 $см^{-1}$) смещены в область более коротких волн, чем это наблюдается у нормальных метаборатов (табл. 1). Основная причина этого — упрочение связи в треугольниках BO_2OH благодаря соединению двух его вершин с вершинами двух соседних тетраэдров $BO_2(OH)_2$ и образованию самой прочной связи B—O—B в структуре боратов (ср. ИК-спектр борацита, рис. 1, *3*). Кроме того, смещению полос поглощения в коротковолновую часть ИК-спектра способствует наличие более прочных (тетраэдрических) гидроксильно-водородных связей и малая (за счет молекул воды) плотность минералов. В той или иной мере эта особенность наблюдается во всех сложных боратных радикалах, в том числе в цепных и слоистых боратах.

Относительно высокое содержание кристаллизационной воды в этих минералах обусловливает наличие широкой размытой полосы поглощения в области 3600—3200 $см^{-1}$, характерной для валентных колебаний OH именно воды (Накамото, 1966), которые заглушают валентные же колебания связей Mg—OH и Ca—OH, относительно менее обильных в структурах рассматриваемых минералов. Лишь в чисто кальциевом и чуть менее водном иньоите проявляются слабые пики на волнах 3540 и 3450$см^{-1}$ (рис.2, *5*), которые можно отнести к колебаниям связей Ca—OH (Busing, Morgan, 1958).

В структуре тинкалконита $Na_2(H_2O)_3[B_2B_2O_5(OH)_4]$ и буры $Na_2(H_2O)_8 \cdot [B_2B_2O_5(OH_4]$ находятся сложные островные боратные радикалы, состоящие из двух треугольников BO_2OH и двух тетраэдров BO_3OH (Morimoto, 1956). Несмотря на общее сходство радикалов, кривые поглощения ИК-спектров обоих минералов довольно существенно различаются друг от друга. Кривая ИК-спектра тинкалконита (рис. 2, *6*; табл. 3) напоминает больше (по конфигурации полос поглощения ν_3 для BO_2OH и BO_3OH) кривую ИК-спектра цепного кернита (рис. 3, *6*; табл. 4). Но она еще проще по рисунку, чем у последнего, что, должно быть, объясняется более высокой симметрией минерала, увеличивающей число вырожденных колебаний.

Значительно более богат полосами поглощения ИК-спектр буры (рис. 2, *8*; табл. 3), особенно в области 1500—700 $см^{-1}$, что обусловлено прежде всего сложным строением боратного радикала и отчасти, вероятно, наложением на валентные колебания полиэдров бора маятниковых и веерных колебаний OH-групп молекул воды (Накамото, 1966). На кривой ИК-спектра буры выделяются две сложные полосы в области 1490—1360 и 1280—1260 $см^{-1}$. отвечающие колебаниям ν_3 связей B—O—B и B—OH в треугольниках BO_2OH. В более длинноволновой части спектра обнаруживаются три интенсивные полосы с главными пиками 1135, 1010 и 950 $см^{-1}$, которые логично отнести к валентным колебаниям тетраэдров BO_3OH, обладающим тремя различными по прочности связями (в порядке уменьшения): $B_{тетр.}—O—B_{триг.}$, $B_{тетр.}—O—B_{тетр.}$ и B—OH. Полосы поглощения с пиками 830 и 710 $см^{-1}$ относятся к колебаниям ν_2 треугольников BO_2OH, а полоса с пиком 465 $см^{-1}$ отвечает, возможно, деформационным колебаниям B—OH в тетраэдре BO_3OH.

Кривая поглощения улексита $NaCa(H_2O)_5[B_5B_2O_6(OH)_6]$ (рис. 2, *7*; табл. 3), полиборатный радикал которого состоит из одного тетраэдра BO_4, двух тетраэдров $BO_2(OH)_2$ и двух треугольников BO_2OH (Clark, Appleman, 1965), имеет заметное сходство с кривой ИК-спектра буры. Различие между ними состоит в том, что сложная полоса поглощения в улексите, отвечающая валентным колебаниям B—O, OH в треугольнике,

здесь немного уже (1415—1320 $см^{-1}$), тогда как сложная полоса поглощения аналогичных колебаний B—O, OH в тетраэдрах несколько шире (1212—1008 $см^{-1}$), что отвечает количественному их соотношению в этом радикале. Колебаниям ν_2 треугольников BO_2OH соответствуют в улексите полосы поглощения с пиками 868 и 725 $см^{-1}$, а колебаниям ν_4 тетраэдров $BO_2(OH)_2$ — полосы с пиками 542 и 450 $см^{-1}$.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦЕПНЫХ И СЛОИСТЫХ БОРАТОВ

В этом разделе рассматриваются 10 минеральных видов, из которых шесть относятся к цепным боратам (гидроборацит, колеманит, пандермит, преображенскит, пробертит и кернит), а четыре — к слоистым (сассолин, тьюнелит, хилгардит и хаулит). Почти всех их роднит с островными боратами то, что основные боратные структурные «кирпичи» представлены в них сочетаниями треугольников и тетраэдров, но соединенных друг с другом в бесконечные одномерные или двумерные радикалы.

Два цепных бората — гидроборацит $CaMg(H_2O)_3[B_2BO_4(OH)_3]_2$ и колеманит $Ca(H_2O)[B_2BO_4(OH)_3]$ — имеют одинаковый состав инкремента цепного радикала, однако сами цепочки несколько отличаются друг от друга (Поваренных, 1966). Правда, довольно существенное отличие кривых поглощения ИК-спектров обоих минералов (рис. 3, *1—2*; табл. 4) обусловлено в первую очередь различием в катионном их составе, содержании воды и типе окружения ею катионов. В гидробораците, заключающем в составе два сорта катионов (Ca и Mg) с различной координацией и составом окружения, кривая поглощения заметно более сложна, чем у колеманита, как в длинноволновой части ИК-спектра, так и в коротковолновой его части, в области валентных колебаний гидроксильно-водородной связи. В спектре гидроборацита проявляются полосы поглощения Ca—OH (3610 $см^{-1}$), Mg—OH (3400 $см^{-1}$), а также различной прочности гидроксильно-водородная связь (3350—2950 $см^{-1}$). В спектре колеманита обнаруживается узкая полоса поглощения Ca—OH (3610 $см^{-1}$) и широкая размытая полоса (3400—3200), отвечающая колебаниям гидроксильно-водородной связи.

Обилие полос поглощения в области 1400—800 $см^{-1}$ ИК-спектра гидроборацита довольно хорошо увязывается с его структурой (Руманова, Аширов, 1963б). Самые прочные связи B—O существуют в треугольниках BO_3, причем связи B—O—B в направлении цепочки (с чередующимися треугольниками и тетраэдрами) несколько прочнее, чем те же связи треугольника с замыкающим (боковым) тетраэдром. Именно валентным колебаниям ν_3 этих связей соответствуют две полосы поглощения с пиками 1410 и 1310 $см^{-1}$. Следующими в порядке уменьшения прочности идут связи в тетраэдрах, где выделяются четыре разных типа: связь B—O—B (тетраэдр—треугольник), B—O—B— (тетраэдр—тетраэдр), B—OH—Mg и B—OH—Ca, колебаниям ν_3 которых отвечают полосы поглощения с пиками 1200, 1110, 1000 и 970 $см^{-1}$. Деформационным колебаниям ν_2 неравнопрочных связей в треугольниках BO_3 соответствуют полосы поглощения 895 и 860 $см^{-1}$, а колебаниям ν_4, возможно, отвечают полосы с пиками 775 и 685 $см^{-1}$. Деформационным колебаниям ν_4 тетраэдров B (O, OH)$_4$ отвечает серия полос в области 610—510 $см^{-1}$.

На кривой ИК-спектра колеманита благодаря более простому катионному составу минерала и наличию буферных молекул воды в его структуре (Christ, Clark, Evans, 1958) число полос поглощения меньше и выражены они не так резко. Причем в результате относительного увеличения массы катиона на формульную единицу все они немного смещены

(по сравнению с ИК-спектром гидроборацита) в область длинных волн (Болдырев, Поваренных, 1968б). Заодно следует отметить, что, несмотря на наличие в колеманите молекул кристаллизационной воды, она на кривой ИК-спектра в области деформационных колебаний OH (1700—1600 $см^{-1}$) почти не проявляется и полоса поглощения едва намечается,

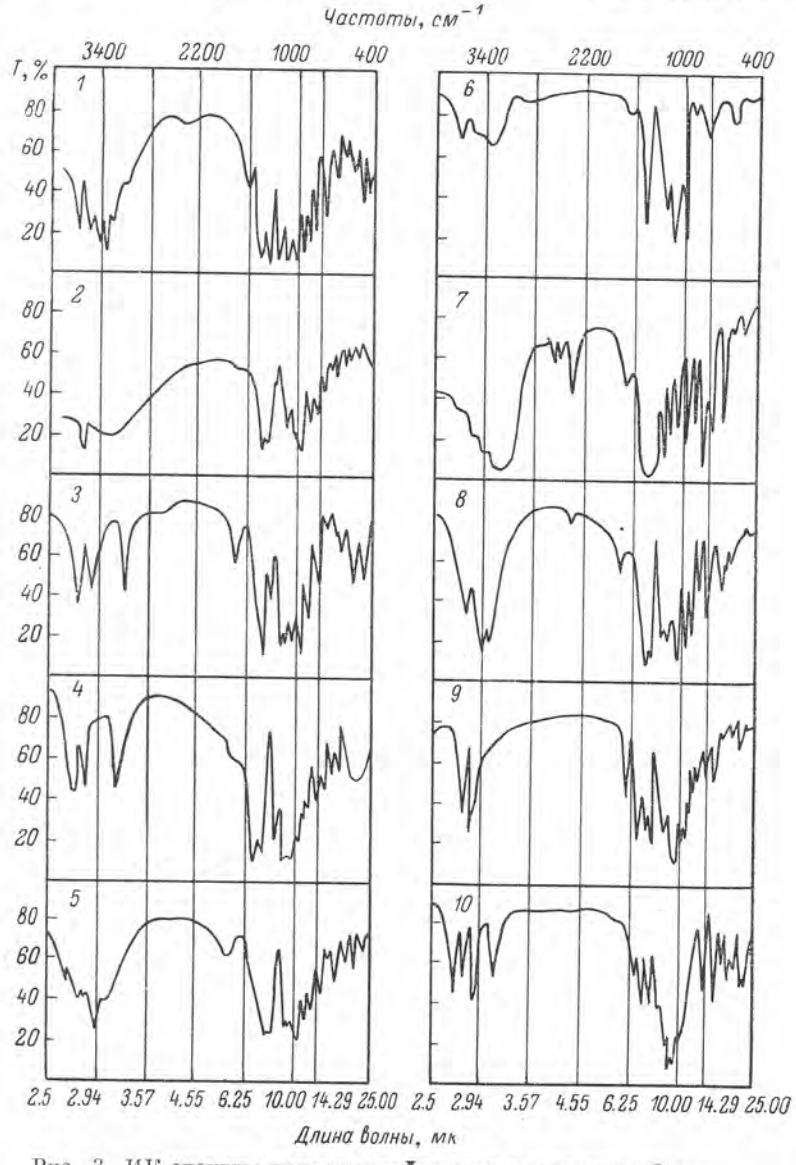


Рис. 3. ИК-спектры поглощения цепных и слоистых боратов.

1 — гидроборацит; *2* — колеманит; *3* — пандермит; *4* — преображенскит; *5* — пробертит; *6* — кернит; *7* — сассолин; *8* — тьюнелит; *9* — хилгардит; *10* — хаулит.

как это, между прочим, характерно и для других маловодных боратов (преображенскита, хаулита и др.).

Кривая поглощения структурно не изученного пандермита (рис. 3, *3*; табл. 4), для которого предполагается формула $Ca_2(H_2O)[B_4BO_7(OH)_5]$, подразумевающая, что инкремент цепного радикала состоит из четырех B-тетраэдров и одного B-треугольника (Поваренных, 1966), весьма по-

казательна. В ней четко проявляются большая интенсивность и сложность строения полосы поглощения ν_3 для тетраэдров, занимающей область 1140—910 $см^{-1}$ (что прямо свидетельствует о преобладании в структуре минерала тетраэдрически координированного бора), которые обладают различной прочностью связей как B—O—B, так и B—OH. Слабая мощность полосы поглощения в области 1380—1315 $см^{-1}$ говорит о подчиненном количестве в структуре минерала атомов бора в тройной координации, причем и здесь видна неравнопрочность связей B—O—B (в цепи и в боковом присоединении тетраэдра). Среди валентных колебаний OH отмечается наличие гидроксильных связей Ca—OH (3580—3475 $см^{-1}$), а также гидроксильно-водородных (пик 3100 $см^{-1}$) и водородных связей (2590 и 2550 $см^{-1}$). В работе А. Ф. Горбова (1960) утверждается, что в структуре (точнее, составе) пандермита не содержится кристаллизационной воды, в связи с чем предполагается для него островная структура и дается другая формула. На полученной нами кривой ИК-спектра (рис. 3, *3*) отчетливо проявляются как полосы поглощения валентных колебаний H_2O (3100 $см^{-1}$), так и особенно отчетливая полоса деформационных колебаний H_2O с пиком в 1670 $см^{-1}$.

Таким образом, кривая ИК-спектра поглощения пандермита в основном подтверждает прогнозную его формулу, но естественно, что абсолютно однозначных критериев для подтверждения цепного или слоистого строения боратов метод инфракрасной спектроскопии пока еще не дает и последнее слово остается за полным рентгеноструктурным анализом.

Структурно не изученный преображенскит $Mg_3(H_2O)[B_3B_2O_7(OH)_4]_2$ имеет такой же состав цепного инкремента, как и пробертит $NaCa(H_2O)_3[B_3B_2O_7(OH)_4]$, и его следует рассматривать вместе с последним (рис. 3, *4—5*; табл. 4). Во-первых, судя по более широкой и «разветвленной» полосе поглощения ν_3 в области 1100—900 $см^{-1}$, оба они характеризуются преобладанием B-тетраэдров над B-треугольниками в их структурах, правда несколько меньшим, чем в пандермите (ср. рис. 3, *3* и 3, *4*). Затем обе кривые отчетливо показывают, что от преображенскита к пробертиту резко возрастает количество воды в составе минералов и наряду с типичными гидроксильными связями (3600—3500 $см^{-1}$) заметно повышается роль гидроксильно-водородных связей H_2O (3400—3200 $см^{-1}$). Высказанное мнение, что в преображенските совсем нет молекул кристаллизационной воды (Горбов, 1960), вряд ли справедливо, так как на кривой его ИК-спектра поглощения имеется острый пик 3220 $см^{-1}$ и слабая (как и у колеманита) ступенька в области 1600 $см^{-1}$.

Конфигурация и ширина полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей B—O, OH, в B-треугольниках у обоих минералов очень сходны. Полосы же поглощения, отвечающие колебаниям ν_3, в B-тетраэдрах различаются в общем лишь в деталях. Любопытно, что, несмотря на большое сходство кривых ИК-спектров поглощения пробертита и улексита, островная структура последнего косвенно может быть доказана заметной разветвленностью полосы поглощения, отвечающей колебаниям связей B-треугольников, которые в нем, очевидно, менее жестко связаны, чем в цепном пробертите.

Естественно, что сложное строение инкрементов боратных цепочек этих минералов хотя и приводит к некоторому наложению и перекрытию полос поглощения ν_1, ν_2 и ν_4, соответствующих различной координации атомов бора, тем не менее кривые поглощения в области от 900 до 400 $см^{-1}$ могут быть удовлетворительно расшифрованы, как это сделано, например, для гидроборацита.

Кривая ИК-спектра кернита $Na_2(H_2O)_3[B_3BO_6(OH)_2]$ (рис. 3, *6*; табл. 4) немного сходна по внешнему виду с кривой поглощения колеманита,

Таблица 4

Положение полос поглощения в ИК-спектрах цепных и слоистых боратов

Минерал	Частота, $см^{-1}$									
	3400	2500	1400	1200	1000	800	700	600	500	400
Гидроборацит	**3610** 3410 3350 **3230** 3150	2420 2380 2300	1600 **1410** **1310** 1300	**1200** 1110	1000 **970**	**895** 860	**775**	**685** 610	582 557 510	**475** 435
Колеманит	**3610** **3520** 3300	—	1630 1460 **1380** 1350	1300 1245 1130	**1070** **960** **910**	820	**770** 740	670 635 610	**580** 555 520 500	**425** 415
Пандермит	3580 **3570** **3475** **3100**	2590 **2550**	**1670** 1430 **1380** **1360** 1315	1140 1130	**1070** 1030 **960** **910**	830 **805**	720	670 605	590 575 **520**	**475** 445 415
Преображенскит	3630 3540 3485 **3210**	—	1580 **1380** 1320	1220	**1080** **1020** 960 920	885 **820**	735 **710**	**670** 615 600	570 555	475 460 **445**
Пробертит	3650 **3580** 3520 **3395** 3300	2380 2350	1670 1480 **1390** 1360 1330	1220 1150 1100	1050 **970** 930	**850**	**770** 745 725	**690** 650 620	560 **525**	485 450
Кернит	**3550** 3430 **3340**	—	1700 1630 1430 **1370**	1160	**1075** **1020** **980** 960	880 835	775 745 730 **700**	650 620	**555**	465 405
Сассолин	3600 3400 3240	2680 2520 2400 2370 2270	1660 **1450**	**1205** 1115	1040 **935**	895 **800**	—	**655** 605	**550** 515	462
Тьюнелит	3630 **3600** **3390** 3310	2380	1690 1650 1460 **1380** 1330	1200 **1150**	**1020** 940 **900**	825	740	**685** 600	585 540	465 430
Хилгардит	**3610** 3485	2380	1490 **1430** 1360 1330	**1155** 1110	1025 **1000** 910	880 850 830	790 775 **740**	690 660 **645** 610	575 540	**492** 457 446
Хаулит (говлит)	3630 **3560** 3500 **3410** 3220	2350	1630 1460 **1420** 1385 1360 **1325**	**1230** 1140	**1030** **965** 920	880 **850**	785 750 715	**680** 620 **600**	**570** 557 **535** 518	**475** 457 407

но проще последней (приближается к кривой тинкалконита). Согласно последним структурным исследованиям (Giese, 1966; Cialdi, Corazza, Sabelli, 1967), в структуре кернита цепочки составлены из борокислородных тетраэдров и треугольников. Судя по очень простой полосе поглощения ν_3 треугольников BO_3 (пик 1370 $см^{-1}$), все три связи B—O в них примерно одинаковы. Напротив, валентные колебания в B-тетраэдрах проявляются в виде трех смежных полос с пиками 1075, 1020 и 980 $см^{-1}$, которые отвечают двум разным B—O—B связям (треугольник—тетраэдр, тетраэдр—тетраэдр) и связям B—OH.

Среди слоистых боратов сассолин $H_3[BO_3]$ занимает особое положение в связи со своей элементарно простой структурой. Кривая ИК-спектра поглощения сассолина (рис. 3, *7*; табл. 4) свидетельствует о наличии водородных связей как средней длины (широкий пик 3400—3000 $см^{-1}$), так и коротких (2600—2200 $см^{-1}$), что обусловлено осцилляцией протона между атомами кислорода в пределах от 0.98 до 1.84 Å (Zachariasen, 1954). Благодаря высокой прочности водородных связей в структуре сассолина все характеристические полосы поглощения радикала BO_3 смещены в сторону коротких волн (ν_3=1450, ν_1=1040, ν_2=800 и ν_4=655 $см^{-1}$). Полоса поглощения с пиком 1205 $см^{-1}$ относится к деформационным колебаниям OH (Hartert, Glemser, 1956), а полоса поглощения 550 $см^{-1}$, вероятно, обусловлена колебаниями плоских слоев структуры минерала.

Кривая поглощения ИК-спектра тьюнелита $Sr(H_2O)_3[B_3B_3O_9(OH)_2]$ (рис. 3, *8*; табл. 4) подтверждает основные черты его структуры, заключающиеся в строении его боратного полианиона из трех B-треугольников (1460—1380 $см^{-1}$) и трех B-тетраэдров (1150—900 $см^{-1}$). Наряду с гидроксильными связями Sr—OH (3630—3600 $см^{-1}$) отчетливо выражены длинные (3390—3310 $см^{-1}$) и короткие (2380 $см^{-1}$) водородные связи, существующие в его структуре (Clark, 1964).

Кривая поглощения ИК-спектра хилгардита $Ca[B_3B_2O_8(OH)_2]Cl$ (рис. 3, *9*; табл. 4) в длинноволновой части спектра имеет большое сходство с кривой тьюнелита, что вполне согласуется с близостью состава их боратных полианионов, различающихся лишь относительным числом треугольных и тетраэдрических полиэдров бора. Последнее проявляется в более широкой и многопиковой полосе поглощения ν_3, захватывающей область 1490—1330 $см^{-1}$, и свидетельствует как будто о преобладании B-треугольников над B-тетраэдрами в его структуре, что противоречит приведенной выше формуле (Tennyson, 1963; Поваренных, 1966).

Весьма любопытна кривая поглощения ИК-спектра последнего минерала силикобората хаулита (говлита) $Ca_2(H_2O)[B_2B_3SiO_{10}(OH)_3]$ (рис. 3, *10*; табл. 4). На ней отчетливо записаны гидроксильные связи типа Ca—OH (3560 и 3500 $см^{-1}$), а также гидроксильно-водородные связи различной прочности с пиками 3410 (B—OH), 3220 (OH-воды) и 2350 $см^{-1}$ (H-связи). Резко разветвленная двойная полоса с двумя главными максимумами 1420 и 1325 $см^{-1}$ говорит о наличии в структуре минерала треугольных радикалов BO_3 с гетеродесмическими связями, обусловленными заменой одного из координирующих атомов кислорода на гидроксил. Широкая полоса поглощения с двумя малыми пиками 1230 и 1140 $см^{-1}$ и с двумя более глубокими пиками 1030 и 965 $см^{-1}$ соответствует колебаниям ν_3 радикалов $B(O, OH)_4$ и SiO_4 с различной прочностью связей. В этой области, несмотря на некоторое наложение полос поглощения, первые две полосы несомненно отвечают связям B—O—B в борокислородных тетраэдрах (очевидно, тетраэдр—треугольник и тетраэдр—тетраэдр), полоса 1030 $см^{-1}$ отражает колебания связей Si—O в Si-тетраэдрах, а полоса с пиком 965 $см^{-1}$ соответствует колебаниям связей B—OH—Ca. В области кривой ИК-спектра между 900 и 400 $см^{-1}$ выделяется полоса с двумя

пиками 880 и 850 $см^{-1}$, отвечающая колебаниям ν_2 треугольников $B(O, OH)_3$, и полоса с пиками 715 и 680 $см^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям ν_4 тех же треугольников. Полосы поглощения с пиками 620, 600, 570 и 535 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям ν_4 различных по прочности связей B- и Si-тетраэдров.

Мнение, что в хаулите не содержится кристаллизационной воды (Cipriani, 1957) безусловно ошибочно, так как на кривой ИК-спектра обнаруживаются валентные колебания OH-связей воды и слабый пик деформационных колебаний 1630 $см^{-1}$. Кроме того, по балансу валентностей комплексный борокремнекислородный радикал не может содержать в своем составе более трех OH-групп, в чем легко убедиться. Из вышеприведенных данных ИК-спектра поглощения с очевидностью следует, что комплексный радикал хаулита состоит из трех B-треугольников, двух B-тетраэдров и одного Si-тетраэдра, а это формально сближает его со структурным типом слоистого тьюнелита (Clark, 1964), в котором один тетраэдр BO_4 замещен на тетраэдр SiO_4 и добавлены один атом кислорода и OH-группа.

Подытоживая, необходимо подчеркнуть, что исследование минералов методом инфракрасной спектроскопии дает быструю и надежную информацию о многих важных структурных их особенностях, исключительно ценную для боратов в связи с различной координацией в них атомов бора. Правильной расшифровке кривых ИК-спектра помогает определение относительной прочности связей (силовой константы) в соответствующих радикалах и полиэдрах. Но, разумеется, этот метод не дает пространственного положения атомов в структуре минералов. Являясь ценным подспорьем в расшифровке строения последних, окончательное решение вопроса он оставляет за рентгеноструктурным анализом. Поэтому справедливость высказанных выше соображений о строении и кристаллохимических формулах люнебургита, тинкалконита, пандермита, преображенскита, хилгардита и хаулита требует проверки основным структурным методом.

В заключение автор приносит глубокую благодарность К. Фронделю, Ж. Виару, И. Я. Некрасову и Н. Н. Перцеву за представление образцов редких боратов, а А. И. Болдыреву и С. В. Геворкьян за помощь в получении ИК-спектров.

Литература

Ахманова М. В. (1962). Применение ИК-спектров поглощения к исследованию структуры природных боратов. Журн. структ. химии, т. 3, № 1.

Болдырев А. И., А. С. Поваренных. (1968а). Инфракрасные спектры поглощения важнейших окислов. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 97, вып. 1.

Болдырев А. И., А. С. Поваренных. (1968б). Инфракрасные спектры поглощения важнейших минералов из классов карбонатов и нитратов. Минерал. сб. Львовск. гос. унив., № 22, вып. 1.

Горбов А. Ф. (1960). Основы генетической классификации боратов. Тр. ВНИИГ, вып. 40.

Куркутова Е. Н., И. М. Румянова, Н. В. Белов. (1965). Кристаллическая структура индерборита. ДАН СССР, т. 164, № 1.

Лоусон К. (1964). Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. Изд. «Мир».

Накамото К. (1966). Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд. «Мир».

Некрасов И. Я., А. А. Бровкин. (1966). Возможность определения состава минералов людвигит-вонсенитового ряда по ИК-спектрам поглощения. Рентгеногр. минер. сырья, вып. 5.

Перцев Н. Н., И. В. Островская, И. Б. Никитина. (1965). Новый минерал боркарит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 94, вып. 2.

Плюснина И. Н., Ю. А. Харитонов (1963). Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов. Журн. структ. химии, т. 4, № 4.

Плюснина И. Н. (1967). Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ.
Поваренных А. С. (1963). Об использовании электроотрицательности элементов в кристаллохимии и минералогии. В кн.: Теоретич. и генетич. вопр. минерал. и геохимии. Изд. «Наукова думка», Киев.
Поваренных А. С. (1966). Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд. «Наукова думка», Киев.
Руманова И. М., А. Аширов. (1963а). Определение кристаллической структуры индерита. Кристаллография, т. 8, № 4.
Руманова И. М., А. Аширов. (1963б). Определение кристаллической структуры гидроборацита. Кристаллография, т. 8, № 6.
Сидоров Т. А., Н. Н. Соболев. (1957). Инфракрасный и раман-спектры окиси бора. Оптика и спектроскопия, № 3.
Соловьева Л. П., В. В. Бакакин. (1968). Кристаллическая структура боркарита. ДАН СССР, т. 180, № 6.

Braitsch O. (1961). Neue Daten für Lüneburgit und Sulfoborit. Beitr. Miner. Petrogr., Bd. 8.
Benesi H. A. (1959). Infrared spectrum of $Mg(OH)_2$. Journ. Chem. Phys., v. 30, № 1.
Bethel D. E., N. Shepard. (1955). The infrared spectrum and the structure of boron acid. Trans. Faraday Soc., v. 51, № 9.
Buerger M., K. Taxer. (1966). Rhodizite: structure and composition. Science, v. 122, № 3721.
Busing W. R., H. W. Morgan. (1958). Infrared spectrum of $Ca(OH)_2$. Journ. Chem. Phys., v. 28, № 5.
Christ C. L., J. R. Clark, H. T. Evans. (1958). The crystal structure of colemanite, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. Acta Cryst., v. 11, № 7.
Cialdi G., E. Corazza, C. Sabelli. (1967). La struttura cristallina della kernite. Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e. natur., t. 42, № 2.
Cipriani C. (1958). Ricerche sulla disidratazione di alcuni borati naturali. Atti Soc. Tosc. Sci. Natur., t. 65.
Clark J. R. (1964). The crystal structure of tunellite. Amer. Miner., v. 49, № 11—12.
Clark J. R., D. E. Appleman. (1965). Crystal structure of the sodium calcium borate, ulexite. Amer. Miner., v. 50, № 1—2.
Da Silva J. C., J. R. Clark, C. L. Christ. (1955). Refinement of the structure of ludvigite. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 66, pt. 12.
Douglas R. W. (1961). The properties and structure of glasses. Progress Ceram. Sci., v. 1. New York (ed J. E. Burke).
Duval C., J. Lecomte. (1952). Le spectre infrarouge dans ions de type BO_2^- et BO_3^-. Bull. Soc. chim. France, t. 19.
Fang J. H., R. E. Newnham. (1965). The crystal structure of sinhalite. Miner. Mag., v. 35, № 269.
Giese R. F. (1966). Crystal structure of kernite $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$. Science, v. 154, № 3755.
Hartert E., O. Glemser. (1956). Ultrarotspectroskopische Bestimmung der Metallsauerstoff-Abstände in Hydroxyden, basischen Salzen und Salzhydraten. Zeit. Elektrochem., Bd. 60, № 7.
Ito T., N. Morimoto, R. Sadanaga. (1951). The crystal structure of boracite. Acta Cryst., v. 4, pt. 3.
Jellyman P. E., J. P. Procter. (1955). Infrared reflection spectra of glasses. Journ. Soc. Glass Technol. Amer., v. 39, № 189.
Krogh-Moe J. (1958). Infrared spectra of some glass-and crystalline borates. Arkiv. Kemi, № 12.
Lippincot E. R., A. Van Valkenburg, C. E. Weir, E. N. Bunting. (1958). Infrared studies on polymorphs of silicon and germanium dioxide. Journ. Research Nat. Bur. Stand., v. 61, № 1.
Miller F. A., C. H. Wilkins. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of nonorganic ions. Anal. Chem., v. 24, № 8.
Moenke H. (1959). Ultrarot-spektralphotometrische Bestimmung der Gesteinsbildenden Salzmineralien. Jenaer Jahrb., № 2, 361.
Moenke H. (1961). Über Inderit und Kurnakovit. Ein Beitrag zur Anwendung der Ultrarot-spektralphotometrischen Analysen Methode. Jenaer Jahrb., № 1, 239.
Moenke H. (1962). Mineralspektren, I. Berlin, Akad. Verlag.
Moenke H. (1966). Mineralspektren, II. Berlin, Akad. Verlag.
Morimoto N. (1956). The crystal structure of borax. Mineral. Journ. (Japan.), № 2.
Nakamoto K., M. Margoshes, R. E. Rundle. (1955). Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. Journ. Amer. Chem. Soc., v. 77, № 24.

Paton F., S. G. McDonald. (1957). The crystal structure of pinnoite. Acta Cryst., v. 10, pt. 6.
Pimentel G. C., C. H. Sederholm. (1956). Correlation of infrared stretching frequencies and hydrogen bond distances in crystals. Journ. Chem. Phys., v. 24, № 4.
Sadanaga R. (1948). The crystal structure of kotoite $Mg_3B_2O_6$. X-rays, Osaka Univ., v. 5.
Takeuchi Y. (1952). The crystal ctructure of magnesium pyroborate. Acta Cryst., v. 5, pt. 5.
Takeuchi Y. (1956). The crystal structure of vonsenite. Mineral. Journ. (Japan), № 2.
Tarte P. (1960). Resherches sur le spectre infrarouge des silicates. Silicates Industriels, t. 25, № 4.
Tennyson Ch. (1963). Eine Systematik der Borate auf kristallchemischer Grundlage. Fortschr. Miner., Bd. 41, № 1.
Zachariasen H. (1954). The precise structure of orthoboric acid. Acta Cryst., v. 7, pt. 3.

Е. С. Макаров

ОБ ОДНОЙ ИНТЕРЕСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОСОБЕННОСТИ СОВОКУПНОСТЕЙ СТРУКТУРНО-ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПОЗИЦИЙ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ

В литературе имеется несколько различных терминов для названия одного и того же кристаллографического понятия — совокупности эквивалентных точек, которая возникает при применении к одной начальной точке всех операций симметрии, свойственной данной пространственной группе. В «Интернациональных таблицах по рентгеновской кристаллографии» (International tables, 1952) это просто «эквивалентные позиции» (equivalent positions), Ф. Лавес (Laves, 1965) употребляет термин «трансляционная решетка» (translationsgitter). Благодаря учебникам Г. С. Жданова (1940) и Г. Б. Бокия (1954) в русской кристаллографической литературе часто употребляется термин «правильная система точек». Для выражения указанного понятия мы будем применять более понятный термин — «совокупность структурно-эквивалентных позиций» атомов в кристаллах, который наиболее близок к интернациональному термину «equivalent positions».

Известно, что неупорядоченное — статистическое — распределение атомов или ионов разных элементов по эквивалентным позициям кристаллов твердых растворов замещения атомарного строения составляет структурно-кристаллографическую основу явления изоморфизма. Как уже указывалось ранее при обсуждении причины изоморфной взаимозаместимости атомов в кристаллах минералов (Макаров, 1968), совокупности эквивалентных позиций, это чисто теоретическое понятие структурной кристаллографии, возникшее из учения о симметрии решеточного дисконтиниума, при материализации в атомной структуре реального кристалла приобретает определенное химическое содержание и значение. Именно химическое, а, по-видимому, не физическое, как это будет видно ниже, если понимать в данном случае под химией электронное взаимодействие атомов, а под физикой — ядерные характеристики и свойства атомов. Можно в известном смысле говорить о «химической» особенности совокупностей эквивалентных позиций атомов в кристаллах, имея в виду следующее.

При рассмотрении экспериментальных данных об атомной структуре кристаллических веществ можно видеть, что каждая из совокупностей структурно-эквивалентных положений в данной структуре заполняется:

а) атомами одного и того же химического элемента в кристаллах элементарных тел и химических соединений;

б) химически взаимноиндифферентными атомами разных элементов в кристаллах твердых растворов и некоторых соединений, примеры которых будут даны ниже.

Пункт *а* не требует пояснений — это давно известно. Еще в 1926 г. шведские кристаллохимики А. Вестгрен и Г. Фрагмен (Westgren, Phragmen, 1925) сформулировали следующий структурный критерий: «в идеальном химическом соединении структурно-эквивалентные атомы тождественны и химически, а в идеальном твердом растворе все атомы структурно эквивалентны» (дается по: Н. В. Агеев, 1932, стр. 1127).

В пункте *б* новым является требование взаимной химической индифферентности атомов разных элементов, заполняющих (статистически) данную совокупность структурно-эквивалентных позиций в кристаллах твердых растворов. Химически взаимноиндифферентной мы называем такую пару атомов A и B, которые не обладают ярко выраженным химическим сродством друг к другу и которые не образуют друг с другом химических соединений в двойной элементарной системе A—B.

Экспериментальные физико-химические критерии взаимной химической индифферентности атомов разных элементов — диаграммы состояния — рассмотрены более подробно ранее (Макаров, 1968). Там же приведены многие примеры выполнения этого критерия (без исключений) при образовании изоморфных смесей в минералах и искусственных неорганических системах.

Здесь лишь отметим, что указаниями на взаимный химический индифферентизм компонентов являются экспериментально установленные диаграммы состояния следующих типов: а) с несмешиваемостью в жидком и твердом состоянии; б) с эвтектикой; в) с непрерывным рядом твердых растворов; г) с очень широкими областями твердых растворов при обоих компонентах — почти непрерывный ряд твердых растворов (пример: система литий—магний); д) с широкой (условно $\geqslant 20$ ат.%), областью твердых растворов у одного из компонентов.

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих правило о том, что в кристаллической структуре твердых растворов и некоторых соединений постоянного состава статистическое заполнение данной совокупности эквивалентных позиций происходит предпочтительно химически взаимноиндифферентными атомами разных элементов. Естественно, что таких «данных совокупностей» может быть несколько в одной и той же структуре, а «предпочтительно» потому, что по теории вероятностей и в связи со всякого рода «ошибками» при росте и дефектами реальной структуры кристаллов в той или иной степени возможна взаимозаместимость любой пары атомов разных элементов в данной совокупности эквивалентных позиций.

Совершенный гетеровалентный изоморфизм $Na^{+}Si^{4+} \leftrightarrows Ca^{2+}Al^{3+}$ с одновременной параллельной взаимозаместимостью ионов натрия и кальция, а также ионов кремния и алюминия в разных совокупностях эквивалентных позиций широко распространен и хорошо изучен [1] в плагиоклазах и других алюмосиликатах. Указанные пары элементов являются химически взаимноиндифферентными, доказательством чего служат их диаграммы состояния: система Na—Ca дает диаграмму плавкости с несмешиваемостью в жидком и твердом состоянии; система Al—Si имеет диаграмму эвтектического типа. Сведения об экспериментально установленных термических диаграммах состояния (Хансен, Андерко, 1962; Диаграммы. . ., 1965—1968; Elliot, 1965) можно найти в соответствующих справочниках.

Совершенный изовалентный изоморфизм ионов $Mg^{2+} \leftrightarrows Fe^{2+}$ детально изучен в природных силикатах и боратах: оливинах, пироксенах, биотитах, людвигитах, вонсенитах и др., а также в шпинелях — ферритах и в искусственной системе MgO—FeO. Взаимный химический индифферен-

[1] Литературные ссылки для этого и последующих примеров см. в статье Макарова (1968).

тизм магния и железа доказывается диаграммой состояния этих элементов, характеризующейся несмешиваемостью в жидком и твердом состоянии.

Диаграммы состояния с расслаиванием дают также, например, системы кальций—лантан, кальций—церий (и другие лантаноиды), кальций—уран, уран—лантан (церий и другие лантаноиды), торий—уран, что обеспечивает указанным парам элементов совершенную или очень широкую изоморфную взаимозаместимость в кальциевых, TR-урановых и ториевых минералах и соединениях (Макаров, 1968).

Диаграммы состояния эвтектического (перитектического) типа, кроме упомянутой выше важнейшей минералогической системы алюминий—кремний, дают также, например, системы калий—натрий, алюминий—галлий, цинк—индий, цинк—кадмий, свинец—висмут. Следовательно, эти пары элементов химически взаимноиндифферентны и изоморфно взаимозаместимы, что и подтверждается всеми имеющимися минералогическими и физико-химическими данными (Макаров, 1968).

Случаи взаимозаместимости атомов или ионов элементов, которые образуют непрерывные ряды твердых растворов в элементарном состоянии, наиболее многочисленны в кристаллах изовалентных изоморфных смесей как в различных классах природных минералов, так и в искусственных системах. Приведем только некоторые примеры элементарных систем с непрерывными рядами твердых растворов: калий—рубидий, калий—цезий, рубидий—цезий, кальций—стронций, стронций—барий, кремний—германий, церий—иттрий, церий—торий, титан—цирконий, цирконий—гафний, титан—ниобий, титан—ванадий, вольфрам—молибден, железо—марганец, железо—никель, железо—хром и т. д. Это — наиболее близкие к классическому пониманию случаи изоморфизма. Здесь каждая пара элементов находится в одной и той же (или в соседней) подгруппе периодической системы, изовалентна и изоструктурна (в соответствующих модификациях) и поэтому в значительной мере химически сходна. Большинство современных определений понятия изоморфизма требует именно этой химической однотипности, хотя, как мы видели выше, в общем случае она совершенно не обязательна. Например, такие пары ионов как Mg^{2+}—Fe^{2+}, Al^{3+}—Si^{4+}, Li^{1+}—Fe^{3+}, обладающие совершенной взаимозаместимостью в существенно ионных соединениях, образуются элементами далеко химически не однотипными. Главным в изоморфизме является не химическая аналогичность взаимозамещающихся атомов (ионов), а их взаимная химическая индифферентность. Вторым по значению фактором изоморфизма является фактор соотношения размеров атомов (ионов).

Дальнейшими примерами статистического распределения атомов разных элементов по эквивалентным позициям кристаллической структуры являются обширные группы шпинелей — ферритов (обращенных и смешанных), гранатов и твердых растворов на их основе. Нет смысла приводить здесь фактический материал по этим веществам — он огромен. Отметим лишь, что рассмотрение этого материала по наиболее представительным обзорам (Гортер, 1955, Geller, 1967) показало, что в указанных группах шпинелей — ферритов и гранатов — для хорошо изученных случаев требование о химической индифферентности взаимозамещающихся структурноэквивалентных атомов выдерживается.

На примере шпинелей и гранатов видно, что неупорядоченное заполнение данной совокупности эквивалентных позиций атомами разных элементов может иметь место не только в структуре твердых растворов, но и в структуре химических соединений постоянного состава. Интересными примерами этого типа являются высокотемпературные кубические модификации $LiFeO_2$, $CuFeO_2$ и $CuFeS_2$.

При температурах выше 670° С $LiFeO_2$ имеет кубическую структуру типа NaCl с неупорядоченным распределением ионов Li^{1+} и Fe^{3+} в катионных позициях 4(a) группы $Fm3m$. При отжиге при 670° С происходит упорядочение структуры по типу халькопирита. Атомы лития и железа сугубо химически взаимноиндифферентны: диаграмма состояния Li—Fe характеризуется несмешиваемостью компонентов.

Синтетический двойной окисел $CuFeO_2$ (Strukturbericht, 1961), а как теперь стало ясно (Wiedersich и др., 1968), и природный минерал делафоссит этого же состава имеют при низких температурах упорядоченную ромбоэдрическую структуру, которая при высоких температурах, по-видимому, разупорядочивается. Как известно, и халькопирит $CuFeS_2$ при высоких температурах приобретает кубическую структуру сфалерита с неупорядоченным распределением атомов меди и железа по эквивалентным катионным позициям (Structure Reports, 1961). Медь и железо химически взаимноиндифферентны, согласно диаграмме плавкости с расслаиванием в жидком состоянии.

На этом мы ограничимся в приведении дальнейших примеров интересной химической особенности совокупностей структурно-эквивалентных позиций атомов в кристаллах, заключающейся в том, что каждая из этих совокупностей в структуре кристаллов заполняется или химически идентичными атомами одного и того же элемента, или химически взаимноиндифферентными атомами разных элементов. Эта особенность, как мы уже отметили в начале статьи, определяет основные черты атомной структуры кристаллов простых элементарных тел, химических соединений и твердых растворов: пространственную дифференциацию и обособленность атомов компонентов, несущих одинаковую химическую функцию в кристаллической структуре (анионы, катионы, различные структурные сорта атомов).

Неупорядоченное распределение атомов или ионов разных химических элементов в одной и той же совокупности эквивалентных позиций соединения или твердого раствора указывает на их полную структурную эквивалентность и, следовательно, на полную идентичность их координационных многогранников и межатомных расстояний. Этот факт вполне понятен в случае одинаково заряженных катионов (анионов) и близости их радиусов при изовалентном изоморфизме. Однако в случае гетеровалентного изоморфизма в существенно ионных кристаллах, особенно при сильном различии зарядов ионов, как например в рассмотренной выше паре Li^{1+}—Fe^{3+} в $LiFeO_2$, резкое различие в силе электростатического взаимодействия кислорода с литием и железом неизбежно привело бы к разным по длине межатомным расстояниям литий—кислород и железо—кислород, а следовательно, и разным для лития и железа координационным многогранникам. Чем же объяснить факт одинаковости координации и межатомных расстояний у гетеровалентных ионов в кристаллах изоморфных смесей и высокотемпературных модификаций соединений типа $LiFeO_2$? По-видимому, это объясняется выравниванием зарядов всех ионов, находящихся в данной совокупности эквивалентных позиций, и приведением их к какому-то одинаковому эффективному заряду. Большая подвижность атомов и электронов при повышенных температурах способствует, конечно, этому выравниванию зарядов вследствие увеличения обменного взаимодействия атомов. Требуется экспериментальная проверка этого предположения, которая, однако, едва ли осуществима дифракционными структурными методами благодаря статистической картине получаемых результатов. Необходимо определение локальных зарядов отдельных атомов в кристалле, и, возможно, это удастся сделать одним из спектроскопических методов.

Известно, что при понижении температуры неупорядоченные при высоких температурах кристаллические фазы очень часто претерпевают или распад на компоненты, или переход в упорядоченное состояние, при котором атомы каждого химического элемента занимают свои особые совокупности эквивалентных позиций в новой пространственной группе симметрии — обычно более низкой. Как в случае распада, так и в случае упорядочения наблюдается все та же тенденция: каждая совокупность структурноэквивалентных позиций в кристаллах заполняется химически идентичными атомами.

В этом заключается, так сказать, «нормальное» физическое состояние этих геометрических образов — эквивалентных точек бестелесной решетки в кристаллах, а именно когда они заполнены атомами одного и того же химического элемента. Однако природа допускает некоторое отступление от этого нормального состояния, когда при образовании неупорядоченных структур изоморфных смесей и соединений в одной совокупности эквивалентных позиций могут статистически размещаться атомы разных химических элементов, но при обязательном условии, что они будут химически взаимноиндифферентны. В этом и заключается, по нашему мнению, интересная химическая особенность совокупностей эквивалентных позиций в атомной структуре кристаллов. Почему «химическая»? Потому что разные изотопы одного и того же элемента не дифференцируются по разным совокупностям эквивалентных позиций. Впрочем, точных экспериментальных данных о структуре кристаллов соединений с разными изотопами одного и того же элемента пока очень мало, и этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Делая заключение, можно сказать, что законы кристаллографической симметрии не только определяют геометрическую форму многогранников в трехмерном континууме, но, что особенно важно для химии и физики, управляют геометрией атомной структуры кристаллов элементарных тел, химических соединений и твердых растворов. По интересному замечанию Г. Б. Бокия (1964), отдельные совокупности эквивалентных позиций (он их называет «правильными системами точек») атомов в кристаллах являются своего рода аналогами так называемых «простых форм» кристаллов. Так же как все внешние «простые формы» кристаллов возникают путем размножения какой-либо исходной плоскости элементами симметрии континуума 32 классов симметрии, так же все внутренние «формы» нахождения атомов в кристаллах — совокупности эквивалентных позиций (правильные системы точек) — являются результатом размножения исходной точки элементами симметрии кристаллического дисконтинуума 230 пространственных (федоровских) групп симметрии. Таким образом, можно считать, что причина рассмотренной химической особенности совокупностей эквивалентных позиций атомов в кристаллах лежит в требовании соблюдения «химической» симметрии атомов в пределах данной совокупности: атомы должны быть или химически идентичны, или аналогичны по несению одинаковой химической функции в структуре. Последнее обеспечивает их взаимная химическая индифферентность, близость размеров и, по-видимому, одинаковые эффективные заряды или какие-то другие характеристики межатомной связи.

Литература

Агеев Н. В. (1932) Работы А. Вестгрена в области химии металлических сплавов. ЖПХ, т. 5, вып. 8

Бокий Г. Б. (1954). Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ.

Бокий Г. Б., М. А. Порай-Кошиц (1964). Рентгеноструктурный анализ, т. 1. Изд. МГУ.

Гортер Е. В. (1955). Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферримагнитных окислов. Успехи физ. наук, т. LVII, вып. 2—3.
Диаграммы состояния металлических систем (1965—1968). Изд. ВИНИТИ.
Жданов Г. С. (1940). Основы рентгеноструктурного анализа. ГОНТИ.
Макаров Е. С. (1968). Фактор взаимной химической индифферентности атомов при изоморфных замещениях в кристаллах. Геохимия, № 8.
Хансен М., К. А. Андерко. (1962). Структура бинарных сплавов, тт. 1, 2. ИЛ.

Elliot R. P. (1965). Constitution of Binary Alloys. Mc Graw-Hill Book Company.
Geller S. (1967). Crystal chemistry of the garnets. Z. Krist., Bd. 125.
International tables for X-ray crystallography (1952). The Kynoch press. Birmangham, England.
Laves F. (1965). Symmetrie und Unordnung in der Keistallwelt. Math. und naturwiss. Unterricht, Bd. 18, № 3.
Structure Reports (1961), v. 20, p. 93.
Strukturbericht (1961), Bd. III.
Westgren A., G. Phragmen. (1925). Phil. Mag., v. 50.
Wiedersich H., J. W. Savage, A. H. Muir, D. G. Swarthout. (1968). On the composition of delafossite. Miner. Mag., v. 36, № 3.

А. А. Маракушев

НЕКОТОРЫЕ СВЯЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ

В работах Е. С. Федорова впервые была убедительно показана связь внешних форм кристаллов с их внутренней симметрией и выведено все разнообразие пространственных групп (общее число их составляет 230, тогда как классов кристаллов — 32). Эти работы составляют основу рентгеноструктурного анализа минералов, начало которого было положено исследованиями У. Г. и У. Л. Брегтов. Структурное направление в минералогии (развиваемое в нашей стране школой Н. В. Белова) привело к созданию классификации минералов по структурным признакам.

Одновременно во многих работах (начиная с А. Е. Ферсмана и А. Ф. Капустинского) подчеркивались недостаточность чисто геометрической структурной характеристики минералов и необходимость дополнения ее энергетической характеристикой. Энергетическое направление в минералогии до последнего времени ограничивалось главным образом рассмотрением теплот разложения минералов на более простые вещества: газообразные ионы (энергия кристаллической решетки, U°), газообразные атомы (энергия атомизации, E_A), стандартные элементы (энтальпия — $\Delta H^0_{эл.}$) или окислы (энтальпия — $\Delta H^0_{ок.}$). Собственно термодинамические свойства — теплоемкость (C_p), энтропия $\left(S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT\right)$, теплосодержание $\left(H^0_T - H^0_0 = \int_0^T C_p dT\right)$ и другие — в связи с составом и структурой минералов в должной мере не рассматривались. Между тем именно они непосредственно связаны со многими кристаллохимическими особенностями минералов и несомненно должны учитываться при исследовании прочности кристаллических решеток.

Остановимся вначале на простейших соединениях — галогенидах щелочных металлов (табл. 1). Важным кристаллохимическим параметром является межатомное (межядерное) расстояние, в зависимости от которого рассмотрим их термодинамические свойства. Как показано на рис. 1, теплоемкость и энтропия щелочных галогенидов закономерно возрастают с увеличением расстояния между атомами, что обусловлено как изменением галогенного состава соединений в последовательности $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$, так и замещением металлов $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. Посмотрим, каким образом это изменение термодинамических свойств коррелируется с энергией химических связей между атомами. Показателем ее на графике (рис. 1) является энтальпия образования соединений из элементов в стандартном состоянии: снижение или возрастание абсолютного

Таблица 1

Термодинамические свойства (в кал.) и кристаллохимические параметры (межатомные расстояния в Å) галогенидов щелочных металлов

Подгруппа элементов	Формула	$C_{p_{298}}^{\text{мол.}}$	$S_{298}^{\text{мол.}}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta S_{298}^{\circ}$	$-\Delta Z_{298}^{\circ}$	$-\Delta H_A = E$	U_{298}	Межатомные расстояния	Молекулярный вес
I-A	LiF	10.69	8.5	145600	22.50	138892	203040	241000	2.01	25.94
	NaF	11.19	13.1	136000	23.49	128996	180919	216000	2.31	41.99
	KF	11.95	15.91	134000	23.77	126913	174376	192000	2.66	58.10
	RbF	12.06	18.0	133200	24.50	125895	171800	184000	2.82	104.47
	CsF	12.11	19.8	131700	24.66	124347	169370	171000	3.05	151.90
I-A	LiCl	12.01	13.9	97700	19.45	91901	165092	198000	2.57	42.39
	NaCl	12.14	17.3	98300	21.64	91848	153171	184000	2.81	58.45
	KCl	12.31	19.76	104250	22.27	97610	154578	167000	3.14	74.56
	RbCl	12.24	22.6	105200	22.25	98566	153752	162000	3.28	120.92
	CsCl	12.58	23.9	106300	22.91	99469	153922	153000	3.47	168.35
I-A	LiJ	13.0	18.1	64800	2.55	64040	128723	175000	3.02	133.84
	NaJ	12.98	21.8	69300	4.44	67976	120702	165000	3.23	149.89
	KJ	13.16	24.9	78300	4.43	76979	125159	151000	3.53	166.00
	RbJ	—	28.2	78500	3.95	77322	123583	147000	3.66	212.37
	CsJ	—	31.0	80500	3.11	79573	124653	140000	3.83	259.80

Примечание. В этой и последующих таблицах величины $C_{p_{298}}^{\text{мол.}}$, $S_{298}^{\text{мол.}}$, $-\Delta H_{298}^{\circ}$ заимствованы из справочников: Верятин и др., 1965; Барон и др., 1967; Карпов и др., 1968; Robie, 1966.

значения энтальпии образования в какой-то мере связывается с соответствующим ослаблением или усилением химических связей. Необходимо отметить, что только при $T=0°$ К величина ΔH целиком обусловлена изменением химической энергии ($\Delta H_0^{\circ}=\Delta Z_0^{\circ}$). В стандартных условиях энтальпийный эффект слагается из свободной энергии, связанной с изменением химической энергии (ΔZ_{298}), и энтропийного члена ($T\Delta S=298.16\cdot\Delta S_{298}$) в соответствии с уравнением $\Delta H_T^{\circ}=\Delta Z_T^{\circ}+T\Delta S_T^{\circ}$. Энтропии элементов в стандартном состоянии, необходимые для вычисления ΔS минералов, приводятся в табл. 2.

Мерой химического сродства в этих условиях является не энтальпия, а свободная энергия (ΔZ_{298}), что уже подчеркивалось в литературе (Летников, 1965). Рассмотрим величины ΔH и ΔZ в зависимости от температуры на конкретном примере кварца:

$$Si + O_2 = SiO_2;\ \Delta H_{298}^{\circ} = -217750 \text{ кал.};\ \Delta Z_{298}^{\circ} = -204780 \text{ кал.};$$

$$\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = -1188 \text{ кал.};\ \Delta(Z_{298}^{\circ} - Z_0^{0}) = 11782 \text{ кал.}$$

Вычислим значения ΔH и ΔZ при $T=0°$ К:

$$\Delta H_0^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = -217750 - (-1188) = -216\,562 \text{ кал.}$$

$$\Delta Z_0^{\circ} = \Delta Z_{298}^{\circ} - \Delta(Z_{298}^{\circ} - Z_0^{\circ}) = -204780 - 11782 = -216\,562 \text{ кал.}$$

С понижением температуры ΔH и ΔZ сближаются и становятся одинаковыми при 0° К, но при этом значительному изменению ΔZ (на 11782 кал.) отвечает только небольшое изменение ΔH (всего на 1182 кал.). Эти соотношения очень важны. Они показывают, что стандартная энтальпия минералов практически может рассматриваться как мера химического

Таблица 2

Стандартные энтропии элементов (S^0_{298}) и энтальпии образования (в кал.) одноатомных газов из элементов в стандартных состояниях ($\Delta H^0_{дисс.}$ и $\Delta H^0_{субл.}$) (Коттрелл, 1965; Верятин и др., 1965; Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. II, 1962)

Элемент	S°_{298}	$\Delta H^\circ_{дисс.\ субл.}$	Элемент	S°_{298}	$\Delta H^\circ_{дисс.\ субл.}$	Элемент	S°_{298}	$\Delta H^\circ_{дисс.\ субл.}$
Ag	10.20	67730	H_2	31.21	52100	Ra	17.0	—
Al	6.77	76060	Hf	13.1	168000	Rb	(18.2)	19600
As	8.4	69400	Hg	18.2	14650	Re	8.89	185650
Au	11.34	87570	In	(13.9)	56700	Rh	7.6	132500
B	1.40	131219	Ir	8.7	159900	Ru	6.9	144000
Ba	(15.52)	46640	J_2	27.9	25483	S	7.62	65230
Be	2.28	78010	K	15.38	21376	Sb	(10.92)	62800
Bi	13.6	47500	Li	6.70	38440	Se	10.15	49400
Br_2	36.4	26730	Mg	7.78	35291	Si	4.5	112035
C	1.37	170910	Mn	7.59	66700	Sn	12.3	72000
Ca	9.95	42200	Mo	6.83	157500	Sr	13.0	39130
Cd	12.37	26750	Na	12.29	25919	Te	11.88	46500
Cl_2	53.30	28952	Ni	7.14	101260	Tc	8.0	155000
Co	7.18	102000	O_2	49.00	59558	Th	12.76	136000
Cr	5.68	94000	Os	7.8	160000	Ti	7.33	112600
Cs	20.16	18670	P	10.6	75590	Tl	15.35	43000
Cu	7.96	81100	Pa	13.5	—	U	12.03	126000
F_2	48.6	19000	Pb	15.5	46840	W	7.8	200000
Fe	6.49	99830	Pd	8.9	91000	Zn	9.94	31180
Ga	9.8	58800	Pt	10.0	135200	Zr	9.3	145316
Ge	10.1	90000						

сродства, но не при стандартной температуре ($T=298°$ K), а при температуре, близкой к абсолютному нулю.

Недостатком величин ΔH и ΔZ как показателей прочности химических связей является то, что они относятся к реакциям образования минералов из довольно сложных соединений, выбранных в качестве стандартных (двухатомных газов и твердых металлов), в которых уже имеются прочные и неодинаковые по энергии химические связи. Поэтому отсчет энергии, из которой слагаются величины ΔH и ΔZ минералов, происходит от различных уровней. Одинаковым для всех веществ состоянием с минимумом энергии химических связей может быть состояние разреженного одноатомного газа. Приведение стандартных элементов к этому состоянию путем диссоциации газов и сублимации твердых веществ требует значительной затраты энергии. Величины этой энергии приводятся в табл. 2. При расчете энтальпии образования минерала из атомов в газообразном состоянии они должны вычитаться из стандартной энтальпии ($\Delta H^0_A = \Delta H^0_{298} - \Delta H_{дисс.} - \Delta H_{субл.}$). Рассмотрим для примера окислы B_2O_3 и Al_2O_3:

$$2B_{тв.} + 1.5O_2 = B_2O_3, \quad \Delta H^\circ_{298} = -302.0 \text{ ккал.}$$
$$+$$
$$2B_{газ.} = 2B_{тв.}, \quad \Delta H'_{298} = -\Delta H^\circ_{субл.} = -262.4 \text{ ккал.},$$
$$+$$
$$3O_{газ.} = 1.5O_2, \quad \Delta H''_{298} = -\Delta H^\circ_{дисс.} = -178.7 \text{ ккал.}$$
$$2B_{газ.} + 3O_{газ.} = B_2O_3,$$
$$\Delta H^\circ_A = \Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_{субл.} - \Delta H^\circ_{дисс.} = -302.0 - 262.4 - 178.7 = -743.1 \text{ ккал.}$$

Аналогично для Al_2O_3:

$$2Al_{газ.} + 3O_{газ.} = Al_2O_3;\ \Delta H^\circ_A = -731.0 \text{ ккал.}$$

По абсолютной величине ΔH°_A энтальпия образования минерала из элементов в состоянии одноатомного газа при стандартных температуре и давлении равна энергии атомизации $\Delta H^\circ_A = -E$. По рассчитанным выше значениям ΔH°_A можно заключить, что в B_2O_3 химические связи

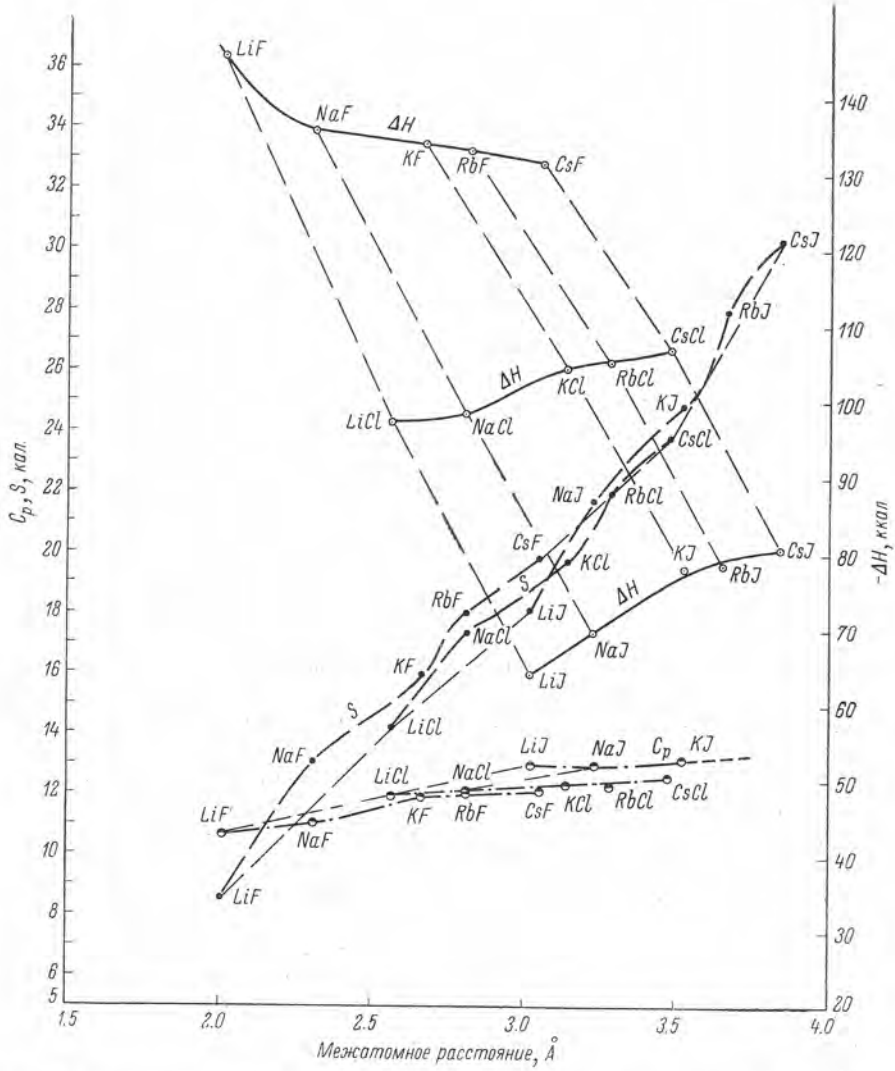


Рис. 1. Теплоемкость (C°_p), энтропия (S°_{298}) и энтальпия образования (ΔH°_{298}) щелочных галогенидов в зависимости от межатомного (межядерного) расстояния.

более прочны по сравнению с Al_2O_3, хотя теплота образования B_2O_3 ($\Delta H^\circ_{298} = -302.0$ ккал.) значительно ниже, чем теплота образования Al_2O_3 ($\Delta H^\circ_{298} = -400.2$ ккал.). Различие соединений по теплоте образования из стандартных элементов в данном случае с избытком перекрылось различием бора и алюминия по теплоте сублимации (табл. 2).

При строгом подходе величину ΔH°_A необходимо относить к температурной области $\sim 0^\circ$ К, в которой энергетические эффекты целиком связаны с изменением химической энергии, тогда как в стандартную величину (ΔH°_A, $T=298^\circ$) входит тепло, обусловленное разницей в теплосодержании ($H^\circ_T - H^\circ_0$) минерала и газообразных элементов. Рассмотрим соотношение этих величин на примере корунда. Для расчета необходимы следующие величины (Гурвич и др., 1962):

$$Al_{газ.},\ H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 1654 \text{ кал.};\ O_{газ.},\ H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 1608 \text{ кал.};$$

$$Al_2O_{3тв.},\ H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 2394 \text{ кал.},$$

$$2Al_{газ.} + 3O_{газ.} = Al_2O_{3_{тв.}};\ \Delta H^\circ_A = -731.0 \text{ ккал.}\ (T = 298^\circ),$$

$$\Delta (H^\circ_{298} - H^\circ_0) = -5.7 \text{ ккал.},$$

$$\Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_A - \Delta (H^\circ_{298} - H^\circ_0) = -731.0 - (-5.7) = -725.3 \text{ ккал.}$$

Величина ΔH°_0 (энтальпия образования минерала из атомов при $T=0^\circ$ К, соответствующая энергии атомизации $E^\circ_0 = -\Delta H^\circ_0$) полностью относится к энергии химических связей. Но в общем величины ΔH°_0 ($T=0^\circ$ К) и ΔH°_A ($T=298^\circ$ К) близки, и практически любая из них может использоваться для характеристики прочности химических связей в минералах в температурной области, близкой к 0° К. При стандартной и более высокой температурах недостаточно использование ΔH°_A и требуется вычисление новых функций, которые еще не использовались в минералогии, — свободных энергий атомизации ($-\Delta Z_A$), связанных с ΔH_A соотношением $\Delta Z_A = \Delta H_A - T\Delta S_A$. Например, для кварца:

$$Si_{газ.} + 2O_{газ.} = SiO_2;\ \Delta H_A = -448901 \text{ кал.}$$

Стандартная энтропия одноатомных газов:

$$S^\circ_{Si} = 40.1245 \text{ кал.},\ S^\circ_0 = 38.4687 \text{ кал.}$$

и кварца:

$$S_{SiO_2} = 10.00 \text{ кал.},\ \Delta S^\circ_{298} = -107.06 \text{ кал.},$$

$$\Delta Z_A = \Delta H_A - T\Delta S_A = -448901 + 298.16 \cdot 107.06 =$$

$$= -448901 + 31921 = -416\ 980 \text{ кал.}$$

Таким образом, уже при стандартной температуре разница в величинах ΔH и ΔZ значительна, но она быстро сокращается с падением температуры и при 0° К функции становятся идентичными:

$$\Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_A - \Delta (H^\circ_{298} - H^\circ_0) = -448901 - (-3364) = -445537 \text{ кал.},$$

$$\Delta Z^\circ_0 = \Delta Z^\circ_A - \Delta (Z^\circ_{298} - Z^\circ_0) = -416980 - 28557 = -445537 \text{ кал.}$$

Свободная энергия атомизации ($-\Delta Z_A$), позволяющая рассматривать прочность химических связей и кристаллических решеток минералов в зависимости от температуры, должна играть большую роль в генетической минералогии. Но в настоящей статье будут использоваться лишь величины ΔH°_A, характеризующие минералы в низкотемпературной области.

Возникает вопрос, насколько показательными являются энергии атомизации при характеристике прочности кристаллических решеток ионных кристаллов, таких как щелочные галогениды. Возможно, целесообразнее использовать в этом случае реакции с газообразными ионами. Например, $Na^+_{газ} + Cl^-_{газ} = NaCl_{тв.}$, $\Delta H^\circ_i = -184$ ккал. Энтальпией ре-

акции (ΔH_i°) определяется энергия ионной кристаллической решетки галита $U_{298} = -\Delta H_i^\circ$. Функция U отличается от E на величину энергии ионизации и определяется обычно с невысокой точностью (см.: Николаев, Доливо-Добровольский, 1961). Величины U для щелочных галогенидов, приводимые в табл. 1, заимствованы из работы М. Сиенко и др. (1968). На рис. 2 они сопоставляются со стандартной свободной энергией образования соединений (ΔZ_{298}) и энергией их атомизации ($E = -\Delta H_A^\circ$). По величинам ΔZ и E намечаются совершенно обособленные ряды галогенидов (в порядке понижения энергии: фториды, хлориды, иодиды). Энергия кристаллической решетки (U) находится в иной зависимости: увеличение межатомного расстояния в галогенидах сопровождается ее снижением, причем зависимость является практически общей для всех галогенидов, так что различные галогениды с близкими межатомными расстояниями характеризуются близкими величинами энергии кристаллической решетки. Например, близкие по межатомному расстоянию хлорид натрия и фторид рубидия имеют практически одинаковую энергию кристаллической решетки $U = 184$ ккал./моль, но термическая устойчивость этих соединений различна (температуры плавления 800° и 760°), а теплоты растворения характеризуются различными знаками: +1 ккал./моль NaCl и —6 ккал./моль RbF (Сиенко и др., 1968). Энергии кристаллических решеток иодидов лития (175 ккал.) и натрия (165 ккал.) значительно превышают энергии близких к ним по размеру хлорида калия (167 ккал.) и фторида цезия (171 ккал.). Между тем известна их низкая термическая устойчивость по сравнению с хлоридами и фторидами, о чем можно судить по температурам плавления: LiJ — 450, NaJ — 663, KCl — 770, CsF — 683° (Берч и др., 1949).

Приведенные соотношения позволяют полагать, что функция U не представляет надежной характеристики прочности кристаллической решетки даже в случае существенно ионных соединений. Для обычных же минералов с относительно высокой ковалентностью химических связей таких, как силикаты, энергия атомизации является лучшим показателем прочности кристаллических решеток по сравнению с величиной U, что неоднократно подчеркивалось в минералогической литературе (Щербина, 1965; Урусов, 1967, и др.). Так, В. С. Урусовым было показано, что замещение компонентов в мета- и ортосиликатах Ba → Sr → Ca → Mg и Mn → Fe ведет к возрастанию энергии кристаллической решетки (U_{298}), но энергия атомизации при этом понижается в соответствии с понижением температуры плавления минералов (табл. 3).

Как можно судить по величинам U и E, в галогенидах наиболее слабые химические связи образуются в ряду иодидов и замещение в последовательности J → Cl → F ведет к значительному усилению химических связей. При этом резко снижается теплоемкость и энтропия соединений (рис. 1), что заслуживает специального рассмотрения. Но для этого необходимо более детально остановиться на энергетической характеристике химических связей. До сих пор прочность химических связей характеризовалась путем сравнения двух состояний, в одном из которых связи разорваны и образовались химически не связанные элементарные вещества — атомы ($E = -\Delta H_A^\circ$) или ионы ($U = -\Delta H_i^\circ$). Однако особый интерес представляет такой энергетический параметр, который отражал бы свойства химических связей в том состоянии, в котором они существуют в кристалле. Этому условию отвечает силовая постоянная химических связей (k, дин/см), которая является мерой сопротивления при изменении их длины (относительно равновесного значения), отражая, таким образом, склонность структуры к деформациям (ее «жесткость»). В газовых молекулах силовые постоянные связей рассчитываются по молекулярным колебательным спектрам в инфракрасной области (Коттрелл, 1956). В табл. 4

приводятся значения длин связи, энергий диссоциации и силовые постоянные некоторых гидридов и галогенидов, подобранные таким образом, чтобы можно было судить об изменении этих параметров при изменении

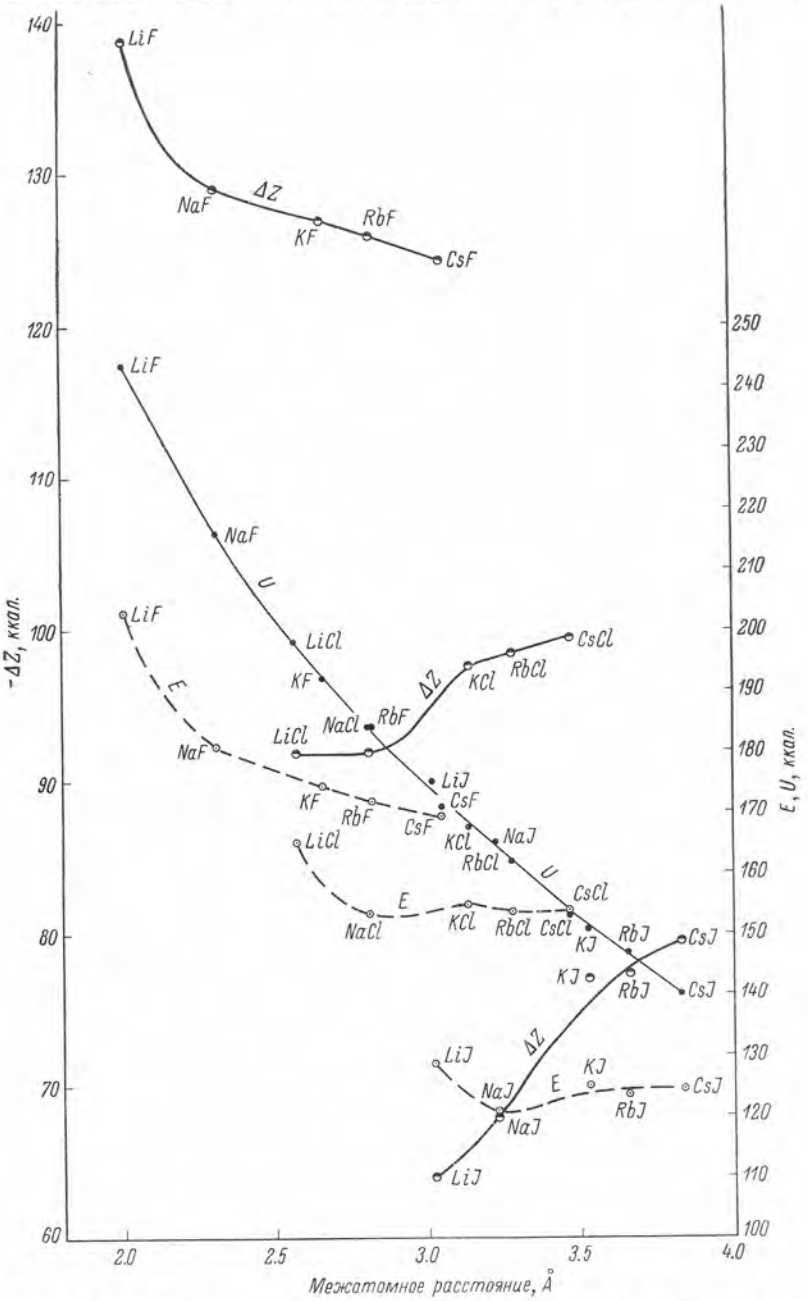


Рис. 2. Свободная энергия образования (ΔZ_{298}), энергия атомизации (E) и энергия кристаллической решетки (U) щелочных галогенидов.

галогенного состава соединений в последовательности F → Cl → Br → J. Увеличение при этом замещении длины связи сопровождается уменьшением энергии диссоциации (D_0°) и особенно значительным понижением силовой постоянной (k): в три раза в молекулах гидридов и в два раза —

Таблица 3

Теплоты образования (в ккал.) мета- и ортосиликатов из элементов в стандартном состоянии ($-\Delta H^\circ_{298}$), из окислов ($-\Delta H^\circ_{298}$) и разреженных газов в виде ионов (U_{298}) и атомов (E) (по: Урусов, 1967)

Соединение	$-\Delta H^\circ_{298}$ (из окисл.)	$-\Delta H^\circ_{298}$	E	U_{298}	$T_{пл.}$ ° С
$BaSiO_3$	38.0	389.6	727	3880	1604
$SrSiO_3$	31.2	390.1	720	3908	1578
$CaSiO_3$	21.2	390.5	717	3941	1544
$MgSiO_3$	8.7	370.2	692	4022	1557—1563 (инконгр.)
$MnSiO_3$	5.1	314.7	688	4010	1291
$FeSiO_3$	6.9	288.2	679	4036	—
Ba_2SiO_4	64.5	548.0	992	4638	—
Sr_2SiO_4	50.0	550.0	979	4695	—
Ca_2SiO_4	32.7	554.0	985	4763	2130
Mg_2SiO_4	15.1	520.5	947	4933	1860—1890
Mn_2SiO_4	11.8	414.4	898	4913	1345
Fe_2SiO_4	13.2	358.2	903	4962	1205

в молекулах щелочных галогенидов. Можно предполагать аналогичные соотношения в кристаллах галогенидов, которые по сравнению с газовыми молекулами характеризуются более ионным характером химических связей. Об этом можно судить по увеличению межатомных расстояний с переходом из газообразного в твердое кристаллическое состояние (длины связей в Å): NaCl 2.51 → 2.81, NaBr 2.64 → 2.98, NaJ 2.90 → 3.23, KF 2.55 → 2.66, KCl 2.79 → 3.14, KBr 2.94 → 3.29, KJ 3.23 → 3.53, и т. д.

Таблица 4

Энергетическая характеристика химических связей в молекулах гидридов галогенов и галогенидов (по: Коттрелл, 1965)

Связь	Длина связи, Å	D°_0, ккал./моль	$k \cdot 10^5$, дин/см
H—F	0.917	134	8.8
H—Cl	1.275	102.2	4.806
H—Br	1.414	86.5	3.840
H—J	1.604	70.5	2.929
Na—F	—	107	—
Na—Cl	2.51	98	1.17
Na—Br	2.64	88	1.03
Na—J	2.90	71	0.93
K—F	2.55	118	1.24
K—Cl	2.79	101	0.85
K—Br	2.94	91	0.82
K—J	3.23	77	0.69

Силовые постоянные химических связей в кристаллах должны быть ниже силовых постоянных соответствующих связей в газовых молекулах, причем данные инфракрасной спектроскопии свидетельствуют об аналогичном характере их изменения: замещение анионов в порядке F → Cl → → Br → J сопровождается значительным снижением силовых постоянных химических связей, т. е. уменьшением их жесткости. Это сопровождается снижением частоты собственных колебаний галогенидов, определяемых по положению полос поглощения в инфракрасных спектрах (NaCl — 0.491 сек.$^{-1}$, NaJ — 0.352 сек.$^{-1}$, и т. д.), и отражается на упругих свойствах кристаллов, с которыми непосредственно связаны теплоемкость и энтропия. Основная часть молярной теплоемкости кристаллов определяется низкочастотными колебаниями (Мюллер, 1954):

$$C_p = 2.16\,(3N - P),$$

где N — число атомов в молекуле, $3N$ — общее максимальное число низкочастотных колебательных степеней свободы, P — число «замороженных» степеней свободы, выключенных из распределения термической энергии. Величина P находится в прямой зависимости от силовой постоянной химической связи. Иодиды характеризуются низкими значениями силовых постоянных, число P для них практически равно нулю; соответственно они обладают максимальной теплоемкостью, близкой к $C_p=2.16\ (3N-P)=6.48\cdot N$. Например, LiJ — $C_p^\circ=13.0$; NaJ — $C_p^\circ=12.98$, и др. Переход к бромидам, хлоридам и фторидам сопровождается усилением химических связей, повышением их жесткости и частоты упругих колебаний кристаллов (возрастанием числа P). Например, для фторидов лития и натрия: $C_p=2.16\ (3N-P)=2.16\ (3N-1)=10.8$ (экспериментальные данные: для LiF $C_p^\circ=10.69$, NaF — 11.0). Аналогичные закономерности относятся и к энтропии, но в этом случае они должны рассматриваться в аспекте температурной зависимости. Энтропия — величина интегральная, и ее стандартное значение зависит от особенностей химических связей во всем температурном интервале 0—298° К $\left(S_T^0=\int_0^T C_p d\ln T\right)$. Соответственно размах изменения энтропии при изменении галогенного состава соединений более значителен, но общая закономерность сохраняется: при одинаковом катионном составе наиболее высокоэнтропийными соединениями являются иодиды, и энтропия соединений последовательно понижается с переходом к бромидам, хлоридам, фторидам.

Рассмотренные зависимости не являются специфическими для галогенидов, а отражают общую закономерность изменения химических связей и термодинамических свойств минералов при изменении их анионного состава: вхождение в минералы все более крупных анионов сопровождается снижением силовых постоянных, энергии химических связей и возрастанием молярных теплоемкости и энтропии. Это положение целесообразно иллюстрировать некоторыми другими примерами. Сопоставим термодинамические свойства окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов какого-то одного металла, например свинца (табл. 5, рис. 3). В перечисленной последовательности свинец соединяется со все более крупными анионами, что приводит к ослаблению химической связи и уменьшению ее «жесткости» с одновременным возрастанием молярной теплоемкости и энтропии соединений.

Таблица 5

Сопоставление термодинамических свойств некоторых минералов свинца

Минералы	$C_{p298}^{мол}$, кал.	$S_{298}^{мол}$, кал.	$-\Delta H_{298}^\circ$, кал.	Межатомные расстояния, Å	Молекулярный вес, г
Глёт PbO	10.94	16.42	52400	2.30	223.18
Галенит PbS	11.83	21.8	22500	2.95	239.25
Клаусталит PbSe	—	24.48	—	(3.08)	286.15
Алтаит PbTe	—	26.26	16921	(3.22)	334.79

Рассмотренные зависимости должны коррелироваться с изменением ионности-ковалентности химических связей, но этот вопрос не вполне ясен. Исходя из величин электроотрицательности элементов, можно полагать, что соединение металла с анионом все большего размера ($F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$, $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$ и др.) сопровождается понижением степени ионности химической связи, так как при этом сближаются величины электроотрицательности соединяющихся атомов (Pauling, 1960; Григорьев, 1962, и др.).

Ковалентные связи в отличие от ионных являются «жесткими», направленными, и ковалентные молекулы характеризуются определенными углами химических связей (например, молекулы газов: H_2O — 105°, H_2S — 97°, CO_2 — 180°, и т. д.). Поэтому снижение степени ионности должно при прочих равных условиях приводить к возрастанию «жесткости» связей, повышению их силовых постоянных, частоты соответствующих колебаний и уменьшению теплоемкости и энтропии минералов. Но с увеличением размера аниона максимальная дебаевская частота колебаний снижается ($\nu 10^{-12}$ сек.$^{-1}$): NaCl — 5.88; NaJ — 3.52; HF — 3.71; HCl — 2.68; HBr — 1.93; HJ — 1.53; H_2O — 4.02; H_2S — 2.72, и т. д., связи между атомами становятся все менее жесткими, и значительно возрастают молярные теплоемкость и энтропия соединений. Возможно, в данном случае эффект понижения степени ионности связей перекрывается влиянием очень значительного уменьшения их прочности (снижением энергии) (см. табл. 1), на чем мы еще остановимся ниже. Вопрос еще более усложняется с привлечением данных рентгеноспектрального исследования минералов. Оно дает возможность непосредственно определять степень ионности связей путем вычисления эффективных зарядов атомов (q) из смещений $K\alpha_{1,2}$-дублета в рентгеновском спектре элемента относительно теоретического смещения при полной ионизации (см. обзор Баринского и Нефедова, 1966). Эти эффективные заряды иногда находятся в соответствии с принципом электроотрицательности, например, в следующих парах: $Al_2O_3 - q_{Al} = 1.53$ и $Al_2S_3 - q_{Al} = 1.26$; $SiO_2 - q_{Si} = 1.97$ и $SiS_2 - q_{Si} = 1.65$; $AlCl_3 - q_{Al} = 1.90$ и $AlF_3 - q_{Al} = 2.0$. Но нередко в хлоридах рентгеноспектрально определяется более высокая степень ионизации атомов, чем во фторидах, а в сульфидах выше, чем в окислах, но ниже, чем в селенидах и теллуридах (Баринский и Нефедов, 1966): $NaCl - q_{Na} = 0.92$ и $NaF - q_{Na} = 0.58$; $MgCl_2 - q_{Mg} = 1.50$ и $MgF_2 - q_{Mg} = 1.30$; $MgS - q_{Mg} = 1.05$ и $MgO - q_{Mg} = 1.01$; $Al_2S_3 - q_{Al} = 1.26$ и $Al_2Se_3 - q_{Al} = 1.44$, $Al_2Te_3 - q_{Al} = 1.44$ и др. Вопрос, таким образом, нуждается в дополнительном изучении.

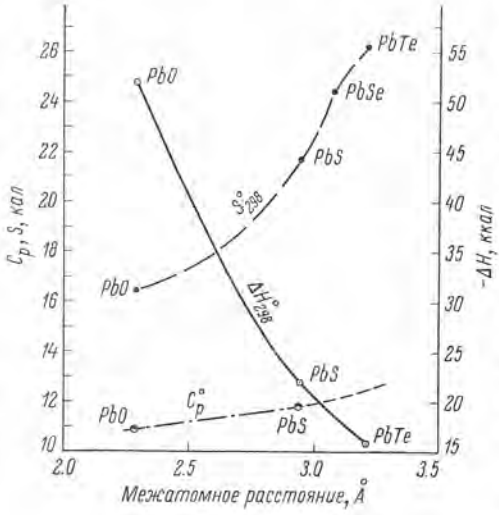


Рис. 3. Зависимость термодинамических свойств некоторых соединений свинца от длины химической связи.

Перейдем к обсуждению изменений в структуре и термодинамических свойствах минералов в связи с изменением катионного состава (при постоянном анионном составе). Как следует из рис. 1 и 2, замещение ще-

лочных металлов в последовательности Li → Na → K → Rb → Cs, т. е. образование все более ионных связей между атомами, сопровождается повышением молярных теплоемкости и энтропии минералов. Эти соотношения прослеживаются в соединениях не только со щелочными металлами, но и с элементами других подгрупп периодической системы элементов (II-A, III-A, III-B, IV-B). Объясняется это тем, что по мере усиления ковалентной составляющей химических связей и сближения соединяющихся атомов связи становятся все более «жесткими» и возрастают частоты колебаний, например максимальные дебаевские частоты ($\nu \cdot 10^{-12}$ сек.$^{-1}$): CsCl—2.94, KCl—4.82, NaCl — 5.88, HCl — 2.68, BaF_2 — 3.71, CaF_2 — 9.93, и т. д. Снижение при этом теплоемкости соединений коррелируется с уменьшением эффективных зарядов атомов (возрастанием суммарной ковалентности). Обозначим символами Q — валентность атома, т. е. его заряд, максимально возможный в данном соединении, и q — эффективный или реальный заряд. Степень ковалентности данной связи характеризуется разностью $Q-q$, а общая ковалентность минерала соответствует сумме абсолютных значений $Q-q$ атомов. В первом приближении она соответствует числу замороженных степеней свободы низкочастотных колебаний атомов $P=\sum_1^N (Q-q)_i$, что определяет теплоемкость минерала:

$$C_p = 2.16\,(3N-P) = 2.16\left[3N-\sum_1^N (Q-q)_i\right].$$

Для примера рассчитаем по этой формуле теплоемкость кварца, эффективный заряд кремния в котором $q_{Si} \approx 2$ (Баринский и Нефедов, 1966).

$$P=\sum_1^N (Q-q)_i = (4-2)+2\,(2-1)=4,$$

$C_p = 2.16\ (3N-P) = 10.8$ кал./моль, что близко к экспериментальной величине 10.62. Возможен и обратный расчет общей ковалентности и условных эффективных зарядов атомов в минералах по их теплоемкости. Например, для хлоридов получаем такие значения q: $NaCl - q_{Na} = 0.81$; $KCl - q_K = 0.85$; $CsCl - q_{Cs} = 0.91$; $MgCl_2 - q_{Mg} = 1.44$; $CaCl_2 - q_{Ca} = 1.53$; $BaCl_2 - q_{Ba} = 1.64$. В окислах определяются более низкие условные заряды соответствующих элементов: $Na_2O - q_{Na} = 0.68$; $Cs_2O - q_{Cs} = 0.84$; $MgO - q_{Mg} = 1.09$; $CaO - q_{Ca} = 1.37$; $SrO - q_{Sr} = 1.49$; $BaO - q_{Ba} = 1.50$ так же, как в карбонатах и силикатах: $Na_2CO_3 - q_{Na} = 0.78$; $K_2CO_3 - q_K = 0.84$; $MgCO_3 - q_{Mg} = 1.15$; $Mg_2SiO_4 - q_{Mg} = 1.02$; $MgSiO_3 - q_{Mg} = 1.05$; $CaCO_3 - q_{Ca} = 1.50$; $Ca_2SiO_4 - q_{Ca} = 1.32$; $CaSiO_3 - q_{Ca} = 1.23$; $BaCO_3 - q_{Ba} = 1.69$; $Ba_2SiO_4 - q_{Ba} = 1.70$.

Эти величины q, рассчитываемые по теплоемкости минералов, конечно, являются весьма условными даже для элементов I-A и II-A подгрупп периодической системы (с переходом к другим подгруппам в рассматриваемую формулу, возможно, необходимо введение поправочных коэффициентов). Но в общем они близки эффективным зарядам, определяемым рентгеноспектроскопически (Баринский и Нефедов, 1966), и ими правильно отображаются вариации ионности—ковалентности химических связей в зависимости от молярной теплоемкости минералов. Подробнее этот вопрос рассмотрен в специальной работе (Маракушев, 1969). Здесь же вновь вернемся к прочности химических связей. В щелочных галогенидах, как видно на рис. 1 и 2, с увеличением межатомного расстояния

(чему в каждой группе соответствует повышение степени ионности) энергия кристаллической решетки (U) понижается, но абсолютные величины ΔH°_{298}, ΔZ_{298}, E изменяются менее закономерно (отчетливо понижаются они только во фторидах). Интересно, что и в газовых молекулах гидридов и галогенидов щелочных металлов (табл. 6) увеличение размера катиона не сопровождается однозначным изменением энергии диссоциации (D°_0). В рядах этих соединений с возрастанием степени ионности (увеличением межатомного расстояния) энергия связи в гидридах монотонно уменьшается, имеет минимум в группе фторидов (NaF, D°_0=107 ккал./моль) и незакономерно изменяется в хлоридах и иодидах.

Таблица 6

Энергетическая характеристика химических связей в молекулах гидридов и галогенидов щелочных металлов (по: Коттрелл, 1965)

Связь	Длина связи, Å	D°_0, ккал./моль	$k \cdot 10^5$, дин/см
H—H	0.7417	103.2	5.135
H—Li	1.595	58	0.959
H—Na	1.887	47	0.73
H—K	2.244	43	0.529
H—Rb	2.367	39	0.484
H—Cs	2.494	42	0.441
F—H	0.926	134	8.833
F—Li	—	137	—
F—Na	—	107	—
F—K	2.55	118	1.24
F—Rb	—	119	1.39
F—Cs	2.34	121	1.45
Cl—H	1.284	102.2	4.086
Cl—Li	—	115	—
Cl—Na	2.51	98	1.17
Cl—K	2.79	101	0.85
Cl—Cs	~2.9 (3.0)	101	0.94
J—H	1.615	70.5	2.929
J—Li	—	81	—
J—Na	2.90	71	0.93
J—K	3.23	77	0.69

В случае двухатомных соединений величины E, а в чисто ионных кристаллах U вполне определяют энергию химической связи, но в более сложных многоатомных соединениях разрыв связи ведет к изменению конфигурации оставшихся атомов (например, комплексных ионов). Тепловой эффект этой перегруппировки нередко существенен, и энергия разрыва связи в сложных соединениях может не соответствовать энергии связи. Поэтому вводится понятие средней энергии связи (Коттрелл, 1965) как некоторой условной величины, которая при суммировании по всем связям дает теплоту образования молекулы из атомов (ΔH_A) или энергию кристаллической решетки U_{298} (в случае чисто ионных кристаллов). Если в многоатомной молекуле имеются связи только одного типа, как в MX_n, энергия связи MX равна одной n-й части полной энергии образования соединения. Если имеются связи более чем одного типа, необходимо, чтобы были известны средние энергии связей для всех типов, за исключением одного. Эти энергии находятся из энергий образования

соединений, содержащих только связи данного типа, а неизвестная средняя энергия связи может быть найдена по разности.

При допущении, что средняя энергия данной связи сохраняется постоянной при переходе от одной молекулы к другой, средние энергии связи определяются из термохимических данных: средняя энергия связи M—X, обозначаемая E (M—X), равна $1/n$-й части от теплоты атомизации соединения MX_n; затем, если известна E (M—X), то из теплоты атомизации соединения MX_pY_{n-p} можно найти E (M—Y), и т. д.

Но практически расчет энергий конкретных связей имеет смысл лишь для простейших гомодесмических соединений и применительно к реальным минералам обычно затруднен сложностью и многообразием в них химических связей. Даже в простейших, на первый взгляд, двухатомных и трехатомных минералах при детальных исследованиях обнаруживаются разнообразные связи, различающиеся по длине. Приведем некоторые примеры (Минералы, 1960; Bragg et al., 1967). Ковеллин с общей формулой CuS характеризуется двумя типами ионов серы — единичными S^{2-} и спаренными S_2^{2-} с расстоянием S—S=2.10 Å и двумя типами ионов меди: Cu^+ и Cu^{2+}. Более мелкие Cu^{2+} окружены тремя S^{2-} в виде равносторонних треугольников, а Cu^+ находятся в центрах тетраэдров. Соответственно длины связи равны: Cu^{2+}—S 2.19 Å, Cu^+—S 2.31 и 2.35 Å. Таким образом, в ковеллине насчитывается четыре типа химических связей. В пирите FeS_2 каждый атом железа находится в октаэдрическом окружении атомов серы, которая образует комплексные ионы S^{2-}; связь между Fe—Fe металлическая, между Fe—S гетерополярная, а между S—S ковалентная. Расстояние S—S 2.10 Å в радикалах S_2 и S—S 3.09 Å для S, принадлежащих разным радикалам, Fe—S — 2.26 Å.

Нередко сложны соотношения и в типичных комплексных соединениях — титанатах, карбонатах, силикатах. Так, в силикатах алюминия с общей формулой Al_2SiO_5 часть атомов алюминия находится в шестерной координации с длинами связей Al—O, равными 1.91 Å (силлиманит), 1.83, 1.89, 2.02 Å (андалузит) и 1.81—2.00 Å (кианит), в пятерной координации Al—O — 1.84 Å (андалузит) и в четверной координации Al—O — 1.77 Å (силлиманит) при длине связей Si—O в тетраэдрах 1.62—1.63 Å.

Учесть распределение энергии по очень разнообразным химическим связям в минералах трудно, а во многих случаях и вообще невозможно. Здесь мы ограничимся рассмотрением суммарных показателей прочности химических связей. В табл. 7—11 приведены данные по теплоемкости, энтропии и энтальпии образования минералов, выбранные из сводок (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Robie, 1962; Верятин и др., 1965; Уикс, Блок, 1965; Бабушкин и др., 1965; Барон и др., 1967; Третьяков, 1967; Карпов и др., 1968, и др.), и рассчитанные на их основе свободные энергии образования (ΔZ_{298}) и энергии атомизации ($E=-\Delta H^0_A$). Для расчета использовались данные по энтропиям стандартных элементов и энергиям диссоциации и сублимации из табл. 2. При сопоставлении термодинамических свойств таких сложных по составу гетеродесмических соединений, как большинство минералов, затруднительно найти единый и общий для всех их кристаллохимический параметр (как межатомное расстояние в двухатомных гомодесмических соединениях). Поэтому естественно использование некоторых условных величин или косвенных показателей длины химических связей. К условным величинам относятся «ионные» радиусы атомов. Они рассчитываются по межъядерным расстояниям и размерам элементарных ячеек, определенным рентгеноструктурно для ограниченного числа сравнительно простых соеди-

нений, и распространение их на сложные минералы является условным. Кроме того, деление межъядерных расстояний на два радиуса неизбежно субъективно, и системы ионных радиусов, предлагаемые различными исследователями, обычно неодинаковы. Здесь будет использоваться система кажущихся ионных радиусов, вычисленных Аренсом (цит. по: Сиенко и др., 1968). Косвенным показателем длин химических связей может служить также молекулярный вес минералов. Изменение молекулярного веса в однотипных соединениях с элементами одинаковой подгруппы периодической системы однозначно коррелируется с длиной химических связей и с изменением их ионности—ковалентности. Например, следующий ряд окислов соответствует образованию все более ионных и длинных связей между атомами (указаны длины химических связей в ангстремах, а в скобках — молекулярный вес соединений в граммах): BeO 1.65 (25.013) — MgO 2.10 (40.32) — CaO 2.40 (56.08) — SrO 2.54 (103.62) — BaO 2.75 (153.34).

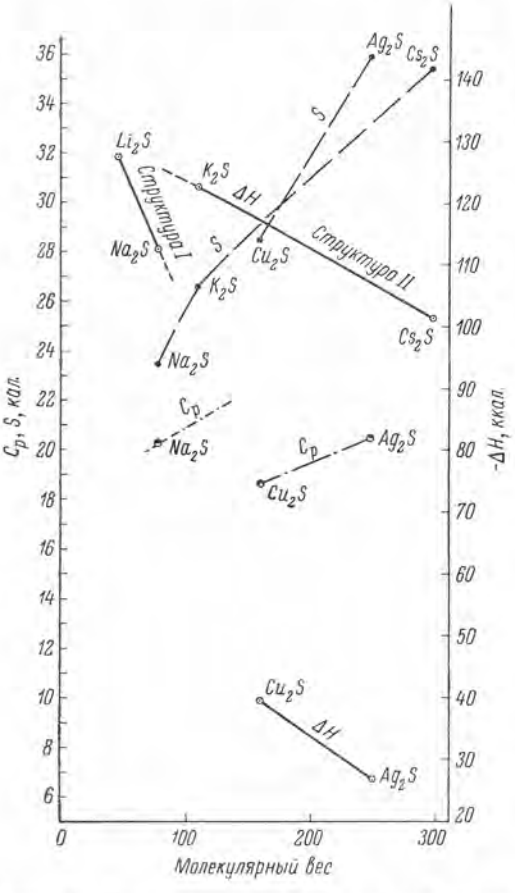


Рис. 4. Термодинамические свойства минералов (C_p, S°_{298}, ΔH°_{298}) в зависимости от их молекулярного веса. Сульфиды типа M_2S.

Аналогичны соотношения в других минеральных группах (окислах, сульфидах, титанатах, карбонатах, силикатах). Поэтому представляет интерес рассмотрение термодинамических свойств в зависимости от молекулярного веса минералов (рис. 4—20). Для молярных теплоемкости и энтропии неизменно намечается прямая зависимость, но она отчетливо ограничена рядами элементов одинаковых подгрупп периодической системы. В результате выделяются термодинамические ряды минералов, различающиеся по теплоемкости и энтропии (при сопоставлении минералов одинакового молекулярного веса). Ниже приводятся некоторые примеры в порядке возрастания теплоемкости и энтропии (которые увеличиваются в рядах слева направо и от ряда к ряду сверху вниз). В круглые скобки заключены минералы, положение которых предположительно (точные термодинамические данные по ним отсутствуют), в квадратные скобки — минералы, относящиеся к другим рядам (положение их обусловлено совмещением рядов на диаграммах).

Сульфиды одновалентных металлов (рис. 4):

$$Cu_2S—Ag_2S—(Au_2S),$$

$$(Li_2S) — Na_2S — K_2S — (Rb_2S) — Cs_2S.$$

Сульфиды двухвалентных металлов (рис. 5):

$$NiS—(PdS) — PtS,$$

$$ZnS — CdS — HgS,$$

$$BeS—MgS — CaS — [FeS, MnS] — SrS — BaS,$$

$$GeS — SnS — PbS.$$

Сульфиды трехвалентных металлов (рис. 6):

$$As_2S_3—[Mo_2S_3] — Sb_2S_3 — Bi_2S_3,$$

$$B_2S_3—Al_2S_3 — (Ga_2S_3) — In_2S_3 — (Tl_2S_3).$$

Сульфиды четырехвалентных металлов (рис. 7):

$$FeS_2 — RuS_2 — OsS_2 — [PtS_2],$$

$$(CrS_2) — MoS_2 — WS_2,$$

$$(GeS_2) — SnS_2 — PbS_2.$$

В этих рядах закономерного изменения энтропии и теплоемкости соединений и ионности-ковалентности химических связей изоморфизм между компонентами затруднен, так как с переходом от соединения к соединению значительно изменяются межатомные расстояния. Легче осуществляется изоморфизм между рядами компонентов при соответствии их по размеру. Рассмотрим, например, ряд сфалерит ZnS—хоулиит CdS—метациннабарит HgS. Хотя эти минералы относятся к одному структурному типу, изоморфизм ZnS → CdS и CdS → HgS очень ограничен, причем вхождение кадмия приводит к деформации структуры сфалерита, способствуя структурной перестройке его в форму вюртцита. Более обычно изоморфное замещение ZnS → FeS вследствие близости ионных радиусов элементов: Zn^{2+} — 0.74 Å, Fe^{2+} — 0.74 Å. При замещении цинка железом заметно увеличиваются параметры элементарной ячейки (межатомные расстояния) минерала, что приводит к предположению о более ионном характере связей Fe—S по сравнению со связями Zn—S (Kullerud, 1953). Об этом же свидетельствует возрастание теплоемкости и энтропии минерала. На первый взгляд возникает противоречие, так как в ряду ZnS—CdS—HgS также возрастают межатомные расстояния и молярные теплоемкость и энтропия минералов, но степень ионности связей при этом должна понижаться, так как щелочные свойства элементов нарастают в обратной последовательности Hg → Cd → Zn. Чтобы понять это, необходимо привлечь дополнительные данные по энергии химических связей (табл. 7).

Переход от сфалерита к хоулииту и метациннабариту сопровождается резким ослаблением химических связей, о чем свидетельствует понижение $-\Delta H^\circ_A$ минералов: ZnS —144.6 ккал., CdS —126.5 ккал., HgS —93.8 ккал. Это должно сопровождаться снижением силовых постоянных связей (и соответственно частоты колебаний), что перекрывает в данном случае обратное влияние на теплоемкость и энтропию возрастания ковалентности соединений. При замещении цинка железом энергия химических связей не снижается, а возрастает ($-\Delta H^\circ_A$): ZnS —144.6 ккал., FeS —187.8 ккал. и повышение при этом межатомного расстояния, теплоемкости и энтропии минералов должно относиться за счет повышения степени ионности, т. е. соответствовать по типу изменения кристаллохимических и термодинамических параметров переходу MgS → CaS (табл. 7). Подробнее на этом вопросе остановимся ниже.

Наиболее ионными в группе сульфидов представляются соединения со щелочными металлами, которые характеризуются очень большими межатомными расстояниями (например, Na—S=2.83 Å) и высокой теплоемкостью (Na_2S, C_p=20.3 кал./моль). Как следует из табл. 7, сульфиды Na_2S, K_2S, Cs_2S отличаются очень низкими энергиями атомизации

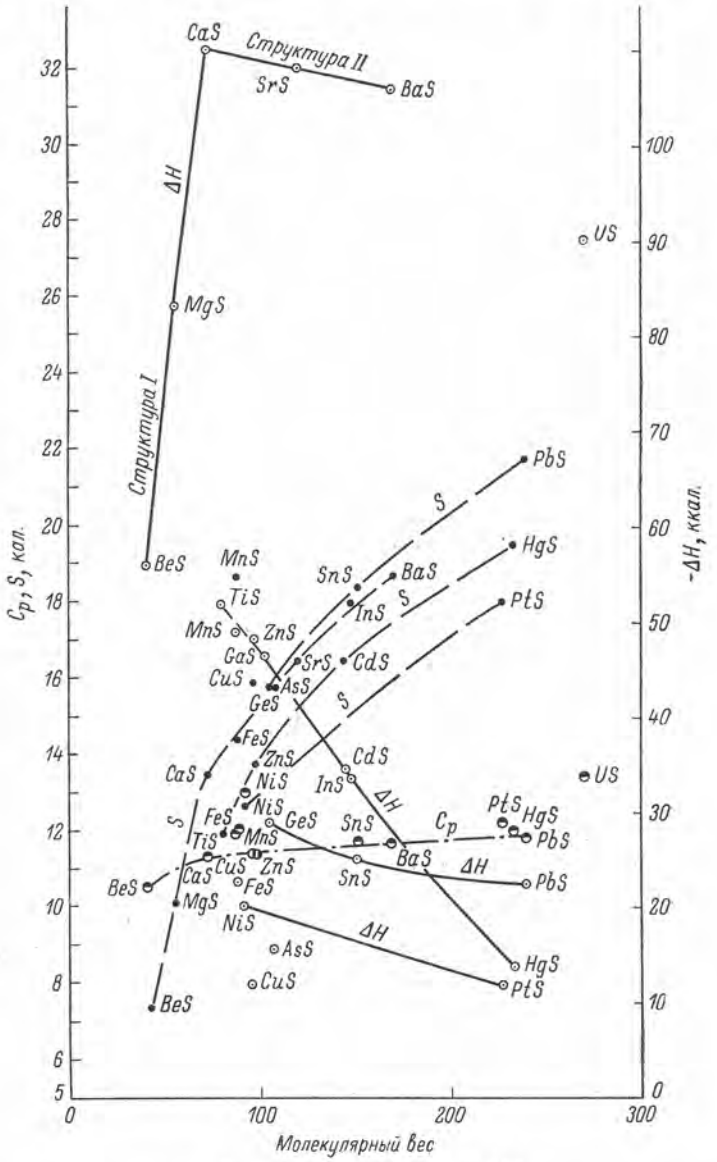


Рис. 5. Моносульфиды MS.

183—209 ккал./моль, т. е. слабыми связями, чем и объясняется их неустойчивость в природе. Более прочные связи в Li_2S—ΔH_A — 250 ккал./моль. По прочности связей, как это следует из построений на рис. 4, щелочные сульфиды распадаются на два ряда Li_2S—Na_2S и K_2S—Rb_2S—Cs_2S, характеризующиеся различной зависимостью ΔH от молекулярного веса (или межатомного расстояния). По-видимому, укрупнение катиона при переходе Na → K ведет к перестройке струк-

Термодинамические свойства сульфидов

Подгруппа элементов	Формула	$C_{мол.}$, p_{298}, кал.	$S_{мол.}$, $_{298}$, кал.	$-\Delta H_{298}$, кал.	$-\Delta S_{298}$, кал.	$-\Delta z^{\circ}_{298}$, кал.	$-\Delta H_A$, кал.	Молекулярный вес
I-A	Li_2S	—	—	107400	—	—	249510	45.94
	Na_2S	20.30	23.5	92400	8.70	89806	209468	78.04
	K_2S	—	26.6	102400	11.78	98888	210382	110.26
	Cs_2S	—	35.4	81100	12.54	77360	183670	297.87
I-B	Cu_2S	18.68	28.5	19600	—4.96	21079	247030	159.15
	Ag_2S	20.51	35.9	7010	—7.88	9360	207700	247.80
IV-B	Pb_2S	—	32.0	83200	6.62	81227	242110	446.44
I-B	CuS	11.43	15.9	12100	— 0.32	12195	158430	95.61
II-A	BeS	10.54	7.4	55900	2.50	55155	199140	41.07
	MgS	—	10.2	83000	5.20	81450	183521	56.37
	CaS	11.33	13.5	110000	4.07	108599	217430	72.15
	SrS	—	16.5	108100	4.12	106872	212460	119.68
	BaS	11.7	18.7	106000	4.44	104676	217870	169.40
II-B	ZnS	11.44	13.8	48200	3.76	47079	144610	97.45
	CdS	—	16.5	34500	3.49	33460	126480	144.48
	HgS	12.00	19.5	13900	6.32	12016	93780	232.68
III-A	US	13.45	45.0	90000	—25.35	97558	281230	270.09
III-B	GaS	—	—	46400	—	—	170430	101.78
	InS	—	18.0	33600	3.52	32550	155530	146.88
IV-A	TiS	—	12.0	52000	2.95	51120	229830	79.96
IV-B	GeS	—	15.77	29000	1.95	28419	184230	104.65
	SnS	11.77	18.4	25100	1.52	24647	162330	150.78
	PbS	11.83	21.8	22500	1.32	22106	134570	239.28
V-B	AsS	—	15.80	15850	0.22	15784	150480	106.98
VII-A	MnS	11.94	18.7	49000	—3.49	50040	180930	87.01
VIII-B	FeS	12.07	14.41	22800	—0.30	22889	187860	87.92
VIII-D	NiS	13.06	12.66	20290	2.10	19664	186780	90.78
	PtS	12.25	18.00	12000	—0.38	12113	212430	227.16
III-B	B_2S_3	—	13.7	57000	11.96	53434	515128	117.80
	Al_2S_3	—	23.0	172900	13.40	168905	520710	150.14
	Ga_2S_3	—	—	136800	—	—	450090	235.62
	In_2S_3	28.2	39.1	101600	11.56	98153	410690	325.82
V-B	As_2S_3	27.8	26.8	35000	12.86	31166	369490	246.02
	Sb_2S_3	28.13	30.3	40500	14.40	36200	361790	339.68
	Bi_2S_3	29.2	47.9	42200	2.16	41556	332890	514.20
VI-A	Mo_2S_3	—	28.0	102000	8.52	99460	612690	288.06
	Co_2S_3	—	—	51000	—	—	450690	214.04
VIII-C	Ir_2S_3	—	—	42000	—	—	557490	480.58
IV-A	TiS_2	16.23	18.73	80000	3.84	78855	323060	112.03
IV-B	SiS_2	—	19.2	49000	0.54	48839	291495	92.21
	SnS_2	16.76	20.9	51500	6.64	38020	253960	182.82
VI-A	MoS_2	15.22	14.96	60500	7.11	58380	348460	160.08
	WS_2	—	22.70	48400	0.34	48299	378860	247.99
VII-A	MnS_2	—	—	49500	—	—	246660	119.06
VIII-B	FeS_2	14.84	12.7	44200	9.03	41508	274490	120.08
	RuS_2	—	17.5	40000	4.64	38617	314460	165.19
	OsS_2	—	20.1	35000	2.94	23124	325460	254.32
VIII-C	CoS_2	—	—	33500	—	—	265960	123.05
	IrS_2	—	25.2	30000	—1.26	30376	320360	256.32
VIII-D	NiS_2	—	—	34000	—	—	265720	122.83
	PtS_2	15.99	20.2	20600	5.04	19097	286260	259.22

туры минералов, направленной в сторону ее уплотнения. Подробнее это рассматривается ниже.

Переход от щелочных сульфидов к сульфидам металлов I-B подгруппы сопровождается сокращением межатомных расстояний (Cu—S=2.41 Å, Ag—S=2.5 Å) и снижением молярной теплоемкости, что связывается с образованием в минералах значительно более прочных химических

связей. Но прочность связей быстро падает с возрастанием размера атомов, так что сульфид золота — крайнее возможное соединение ряда Cu_2S—Ag_2S—Au_2S — является нестойким.

При переходе от сульфидов одновалентных металлов (гомодесмических соединений с существенно ионными связями) к сульфидам, все более богатым серой $M_2S \rightarrow MS \rightarrow M_2S_3 \rightarrow MS_2$, структура минералов усложняется и все большую роль приобретают ковалентные группи-

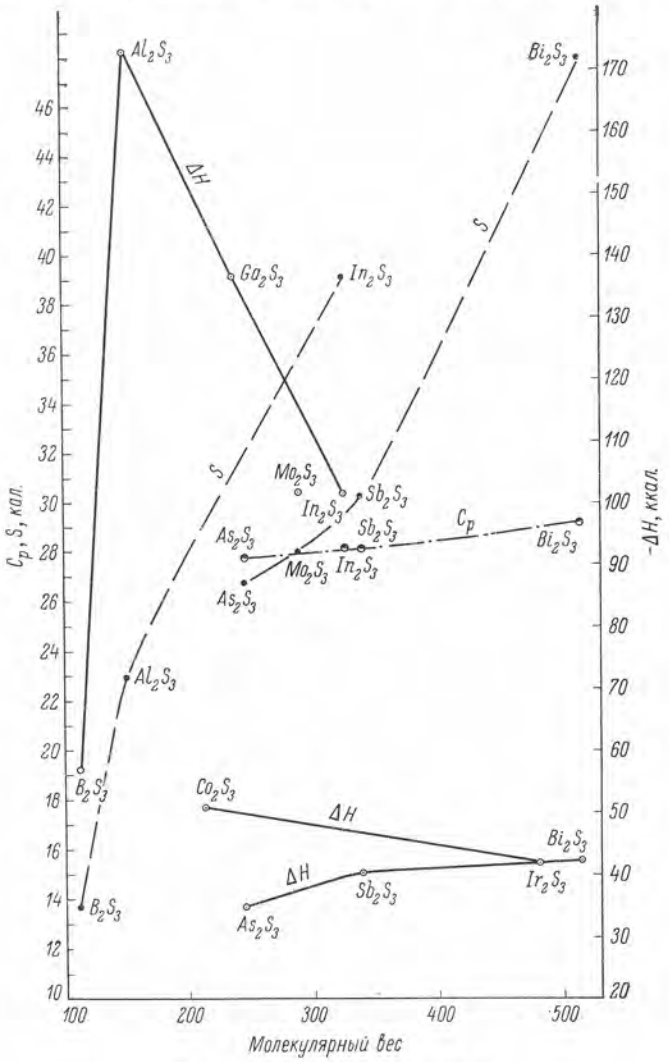


Рис. 6. Сульфиды типа M_2S_3.

ровки атомов. Дисульфиды MS_2 уже являются по существу гетеродесмическими комплексными соединениями, в которых сера образует ковалентно координированные комплексы S_2. Усиление ковалентных связей приводит к сокращению длины межатомных расстояний и снижению атомных теплоемкости и энтропии минералов ($FeS — C^0_{p_{ат.}} = 6.04$, $S^0_{ат.} = 7.20$; $FeS_2 = C^0_{p_{ат.}} = 4.95$, $S^0_{ат.} = 4.23$ и т. д.). Например, в пирротине $Fe_{1-x}S$ с уменьшением содержания железа (возрастанием x) возрастает плотность минерала, что связывается с уменьшением межатомных расстоя-

ний в кристаллической решетке, и при $x=0.113$ происходит превращение гексагонального пирротина в моноклинный (Минералы, 1960). Крупные катионы со щелочными и основными свойствами, у которых с серой возникают связи с относительно высокой степенью ионности, не образуют сульфидов, богатых серой (известны моносульфиды бария, стронция, кальция, свинца, но нет дисульфидов этих металлов).

В рассматриваемых рядах сульфидов слева направо возрастают межатомные расстояния, теплоемкость и энтропия, но по характеру изменения прочности химических связей различаются два типа.

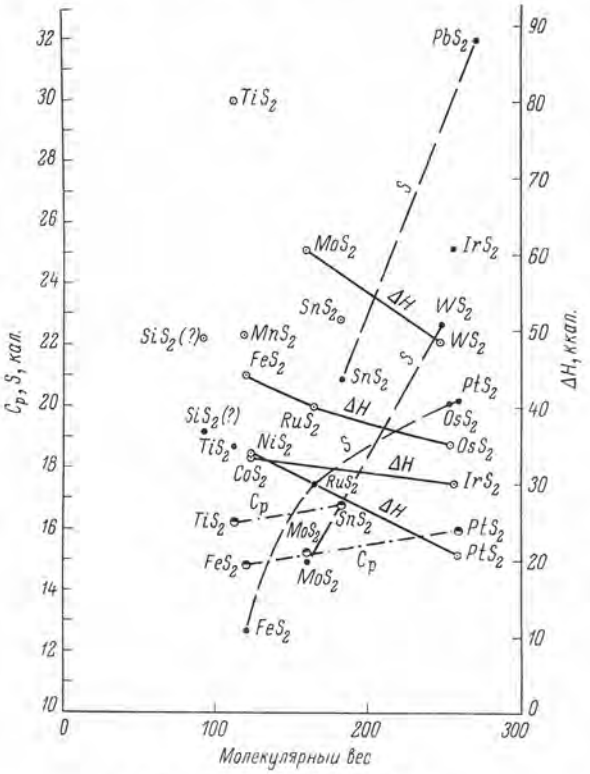


Рис. 7. Дисульфиды MS_2.

I. В первом типе укрупнение катионов в соединениях (и увеличение их молекулярного веса) сопровождаются:

а) повышением прочности химических связей (MgS—CaS),

б) незакономерным изменением или слабым понижением энергии связей (Na_2S—K_2S—Rb_2S—Cs_2S, CaS—SrS—BaS и др.).

II. Во втором типе соединений увеличение межатомных расстояний коррелируется с резким ослаблением связей между атомами (Cu_2S—Ag_2S—Au_2S; ZnS—CdS—HgS и др.).

Выделение этих типов подчеркивает принципиальное различие сульфидных рядов, в которых намечаются две противоположные тенденции: увеличение размера атомов в соединениях первого типа сопровождается увеличением степени ионизации составляющих их атомов, а во втором типе, наоборот, приводит к образованию все более ковалентных структур. Отчетливое разделение на два типа прослеживается и в рядах других минералов — в окислах, шпинелидах, титанатах, карбонатах и силикатах.

Таблица 8

Термодинамические свойства окислов

Подгруппа элементов	Формула	$C_{p298}^{мол}$, кал.	$S_{298}^{мол}$, кал.	$-\Delta H_{298}^{0}$, кал.	$-\Delta S_{298}^{0}$, кал.	$-\Delta Z_{298}^{0}$, кал.	$-\Delta H_{A}^{0}$, кал.	Молекулярный вес.
I-A	Li_2O	12.55	9.1	142570	28.80	133983	279008	29.88
	Na_2O	17.0	17.4	99400	31.68	89954	210796	61.98
	K_2O	17.81	23.0	86400	32.26	76781	188710	94.19
	Cs_2O	18.1	29.6	75900	35.22	65399	172798	281.81
I-B	Cu_2O	16.7	22.44	39840	17.98	34479	261598	143.08
	Ag_2O	15.74	29.09	7306	15.81	2592	202324	231.71
II-A	Ca_2O	—	22.5	82000	21.90	75471	225958	96.15
	Ba_2O	20.65	23.5	147000	32.04	137447	152838	290.67
II-B	Hg_2O	7.84	30.0	22000	38.90	10402	110858	417.17
III-B	In_2O	17.02	28.0	40000	24.30	32755	172958	245.63
II-A	BeO	6.07	3.37	143100	23.41	136120	280668	25.01
	MgO	9.03	6.55	143840	25.73	136168	238689	40.32
	CaO	10.23	9.5	151700	24.95	144261	253458	56.08
	SrO	10.76	13.0	141000	24.50	133695	239688	103.62
	BaO	10.82	16.8	133400	23.22	126477	239598	153.34
II-B	ZrO	9.62	10.4	83200	24.04	76032	173938	81.36
	CdO	10.38	13.1	62200	23.77	55113	148508	128.41
	HgO	14.09	16.84	21708	25.9	13986	95916	216.58
III-B	InO	10.95	14.5	65000	23.9	57874	181258	130.81
IV-B	SnO	10.48	13.5	68400	23.30	61453	199958	134.68
	PbO	10.94	16.42	52400	23.58	45369	158798	223.21
V-B	BiO	10.59	15.0	50000	23.1	43113	157058	224.97
VII-A	MnO	10.71	14.3	92000	17.79	86696	218258	70.94
VIII-B	FeO	11.50	13.74	63700	17.25	58557	223088	69.22
VIII-D	CoO	10.46	10.5	57200	21.18	50885	218758	74.92
I-A	K_2O_3	26.0	33.5	134000	70.76	112902	355426	126.20
I-B	Au_2O_3	24.93	30.0	30800	66.18	11068	384614	441.89
III-B	B_2O_3	14.98	12.91	302000	63.39	283100	743112	69.62
	Al_2O_3	18.88	12.18	400200	74.86	377880	730994	101.96
	Ga_2O_3	22.0	20.31	258000	72.79	236297	554274	187.44
	In_2O_3	22.0	24.9	221270	76.40	198491	513344	277.64
IV-A	Ti_2O_3	23.26	18.83	362900	69.33	342229	766774	143.80
IV-B	Pb_2O_3	25.74	36.3	—	68.20	—	—	462.38
V-B	P_2O_3	34.5	34.0	262000	60.70	243902	591854	109.91
	As_2O_3	22.86	25.6	156000	64.70	136709	473474	197.82
	Sb_2O_3	24.23	29.4	167100	65.94	147439	471374	291.52
	Bi_2O_3	27.13	36.2	138000	64.50	118769	411674	465.96
VI-A	Cr_2O_3	25.0	19.78	270000	65.08	250596	636674	52.02
VII-A	Mn_2O_3	25.73	26.40	232100	62.28	213531	544174	157.88
VIII-B	Fe_2O_3	24.80	21.5	196500	64.98	177126	574834	159.70
II-A	MgO_2	12.82	20.5	148800	36.28	137983	303207	56.29
	SrO_2	—	14.8	153600	47.20	139527	311846	119.60
III-A	UO_2	15.22	18.63	259200	42.40	246558	504316	270.07
IV-A	TiO_2	13.16	12.04	225500	44.29	212295	457216	79.90
	ZrO_2	13.42	12.03	261500	46.27	247704	525932	123.22
	HfO_2	18.03	14.18	266000	48.0	251688	553116	210.47
IV-B	SiO_2	10.62	10.0	217750	43.50	204780	448901	60.09
	GeO_2	12.45	13.21	128600	45.89	114918	337716	104.59
	SnO_2	12.67	12.5	138800	48.80	124250	329916	150.69
	PbO_2	15.02	18.3	66200	46.20	52425	232156	239.19
V-B	PO_2	12.79	11.5	65000	48.10	50659	259706	62.97
	AsO_2	11.30	13.0	87800	44.4	74562	276316	106.90
	SbO_2	13.71	15.2	107000	44.72	93666	288916	153.75
VI-A	CrO_2	13.61	11.5	141000	43.18	128126	354116	83.97
	MoO_2	13.71	13.3	131000	42.53	118319	407616	127.92
	WO_2	14.35	15.00	136300	41.80	123837	455416	215.85
VI-B	SeO_2	14.40	15.00	55000	44.15	41836	223516	110.96
VII-A	MnO_2	12.91	12.68	124500	43.91	111408	310316	86.94
	TcO_2	13.07	13.5	103720	43.50	90750	377836	131.0
	ReO_2	13.72	15.0	103400	42.89	90612	408166	218.20
VIII-B	RuO_2	13.19	12.50	52500	43.40	39560	315616	133.07
	OsO_2	13.26	14.5	62000	42.30	49388	341116	222.20
VIII-C	IrO_2	13.70	15.9	44000	41.80	31537	323016	224.20
VIII-D	PtO_2	13.96	16.5	32000	42.50	19328	286316	227.09

В группе окислов (табл. 8 и 9, рис. 8—12) к типу I относятся ряды $Na_2O—K_2O—Rb_2O—Cs_2O$; $BeO—MgO—CaO—SrO—BaO$; $B_2O_3—Al_2O_3$; $As_2O_3—Sb_2O_3—Bi_2O_3$ и др. Иные зависимости (тип II) прослеживаются в рядах $Cu_2O—Ag_2O—(Au_2O)$; $[BeO]—ZnO—CdO—HgO$; $SnO—PbO$; $SiO_2—SnO_2—PbO_2$.

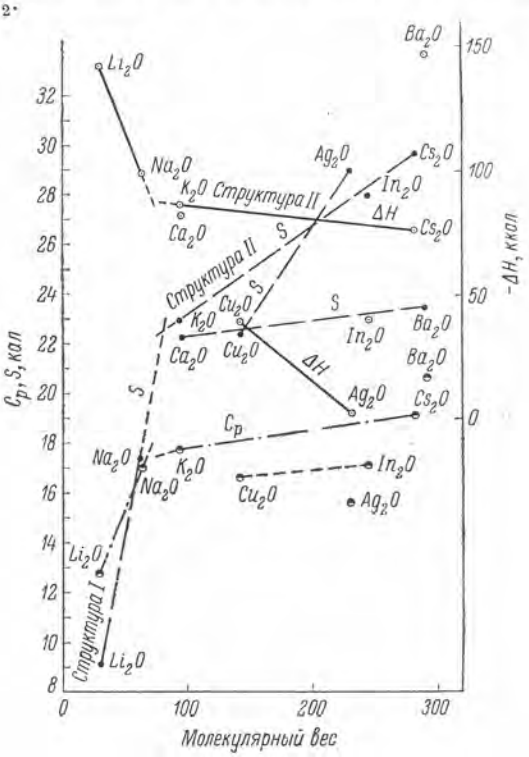


Рис. 8. Окислы типа M_2O.

Остановимся на окислах двухвалентных металлов: $BeO—MgO—CaO—SrO—BaO$. В этом ряду особое положение занимает окись бериллия (бромеллит), структура которого отлична от структуры других окислов этой группы: структурный тип бромеллит—цинкит (BeO—ZnO) с катионами в четверной координации. В ряду $MgO—CaO—SrO—BaO$ с переходом от периклаза к извести (MgO—CaO) энергия атомизации несколько возрастает и далее последовательно снижается $CaO—SrO—BaO$. Но такой

Таблица 9

Термодинамические свойства сложных окислов и шпинелидов

Подгруппа элементов	Формула	$C^{мол.}_{p298}$, кал.	$S^{мол.}_{298}$, кал.	$-\Delta H^0_{298}$, кал.	$-\Delta S^0_{298}$, кал.	$-\Delta Z^0_{298}$, кал.	$-\Delta H^0_A$, кал.	Молекулярный вес
IV-B	Pb_3O_4	35.14	50.5	175600	94.00	147573	554352	685.57
VII-A	Mn_3O_4	33.29	35.5	331400	85.27	305976	769732	228.82
VIII-B	Fe_3O_4	34.28	35.0	267900	82.47	243311	805622	231.55
VIII-C	Co_3O_4	34.57	35.5	204000	84.04	178943	748232	240.79
VIII-D	Pt_3O_4	35.99	41.0	64000	87.00	38060	707832	649.27
II-A	$BeAl_2O_4$	25.18	15.84	—	97.98	—	—	126.97
	$MgAl_2O_4$	27.69	19.25	549890	100.07	520053	975533	142.28
	$CaAl_2O_4$	28.82	27.3	554800	94.19	526716	987352	158.04
	$BaAl_2O_4$	—	30.3	557500	96.76	528650	994492	255.30
VIII-B	$FeAl_2O_4$	29.52	25.4	473500	92.63	445881	963682	173.81

порядок изменения прочности связей не находит отражения в физико-химических свойствах соединений. Например, температура плавления минералов в рассматриваемом ряду последовательно понижается (Берч и др., 1949): MgO — 2800, CaO — 2570 , SrO — 2430°, BaO — 1925°, что в большей мере отвечает последовательному снижению энергии кри-

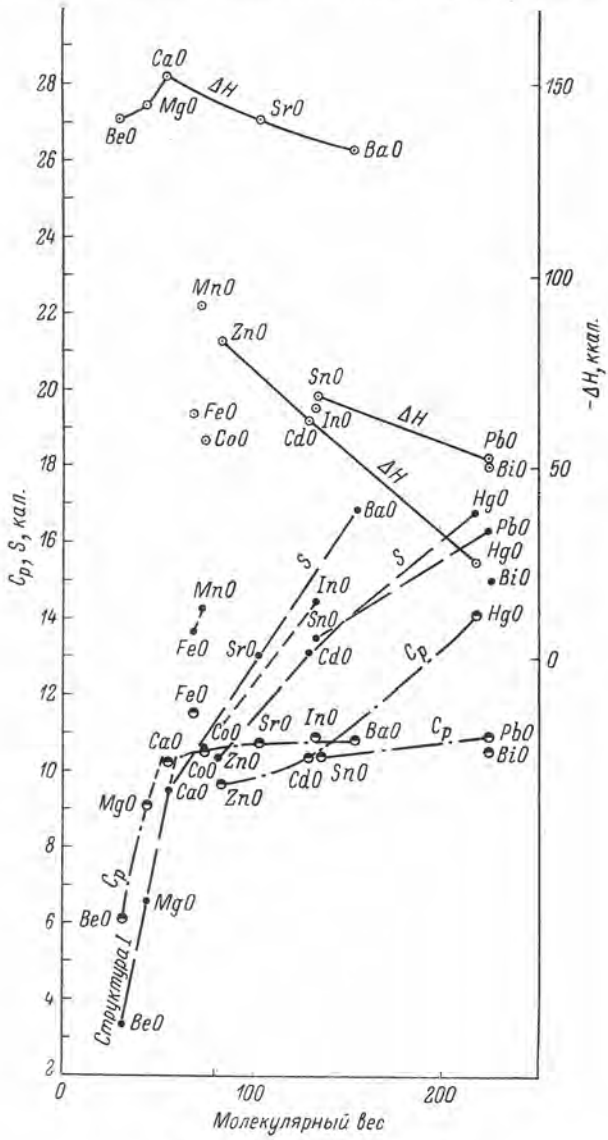


Рис. 9. Окислы типа MO.

сталлической решетки (расчеты Уоддингтона, цит. по: Сиенко и др., 1968): MgO — 938 ккал., CaO — 841, SrO — 792, BaO —746 ккал. Однако и по этим данным уменьшение прочности химических связей несравнимо меньше, чем в ряду [BeO]—ZnO—CdO—HgO, в котором энергия атомизации уменьшается почти в три раза. Чтобы понять соотношения рассматриваемых рядов, наглядно выраженное на рис. 20, рассмотрим детальнее изменение структурных и термодинамических параметров при переходах BeO → MgO и BeO → ZnO. И в том и другом

случаях место крайне маленького катиона бериллия (радиус Be^{2+} — 0.35 Å) занимают значительно более крупные катионы (Mg^{2+} — 0.66 Å, Zn^{2+} — 0.74 Å). В первом случае это сопровождается значительным повышением степени ионизации атомов, что приводит к неустойчивости «ковалентной» структуры типа вюртцита, в которой кристаллизуется бромеллит, и замене ее более «ионной» структурой типа галита, в которой кристал-

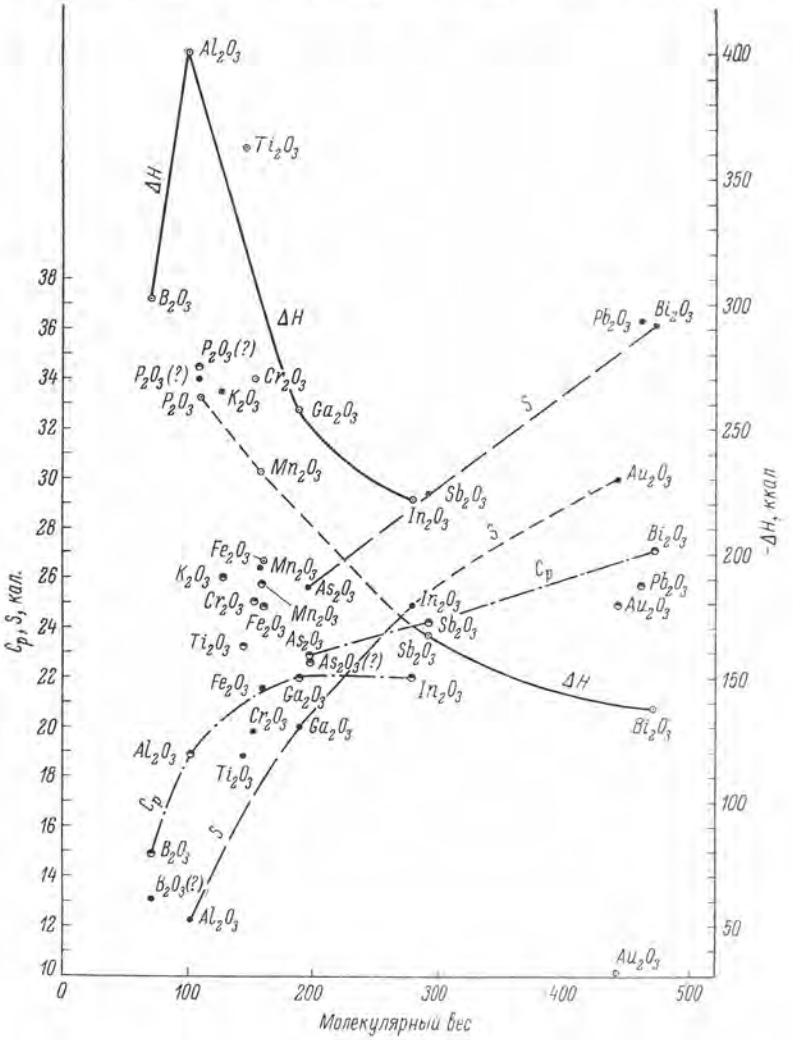


Рис. 10. Окислы типа M_2O_3.

лизуется периклаз, т. е. приосходит структурное преобразование с повышением координации катионов с четверной на шестерную. При этом прочность химических связей, по-видимому, мало изменяется. Она или возрастает, как можно судить по соотношению температур плавления минералов (BeO — 2530°, MgO — 2800°), или слабо понижается, судя по соотношению энергий атомизации минералов (табл. 8).

Иные соотношения наблюдаются в минеральной паре бромеллит—цинкит. Хотя цинк является более крупным катионом, чем магний, замещение им бериллия сопровождается не усилением, а, наоборот, некоторым снижением степени ионизации атомов. Об этом можно судить по

сохранению тетраэдрической структуры минерала при переходе BeO → ZnO. В цинките сохраняется как бы «замороженной» структурная группа бромеллита, и причина этого кроется, по-видимому, в резком ослаблении химических связей при переходе BeO → ZnO, как об этом можно судить по очень значительному снижению энергии атомизации минералов и температуры их плавления (ΔH^0_A BeO — 280.7 ккал., ZnO — 173.9 ккал.; $t_{пл.}$ BeO — 2530°, ZnO — 1975°). В ряду [BeO]—ZnO—CdO—HgO структурная перестройка происходит при переходе к еще более крупным катионам Cd^{2+} — 0.97 Å и Hg^{2+} — 1.10 Å: цинкит (структура типа вюртцита группы бромеллита) → → монтепонит (структура типа галита) → монтроидит (структура типа глёта). Структурные превращения, происходящие при укрупнении катионов, очень распространены и прослеживаются во многих минеральных рядах, нередко заметно отражаясь на соотношениях термодинамических и кристаллохимических свойствах минералов. Здесь мы остановимся на некоторых, наиболее типичных из них.

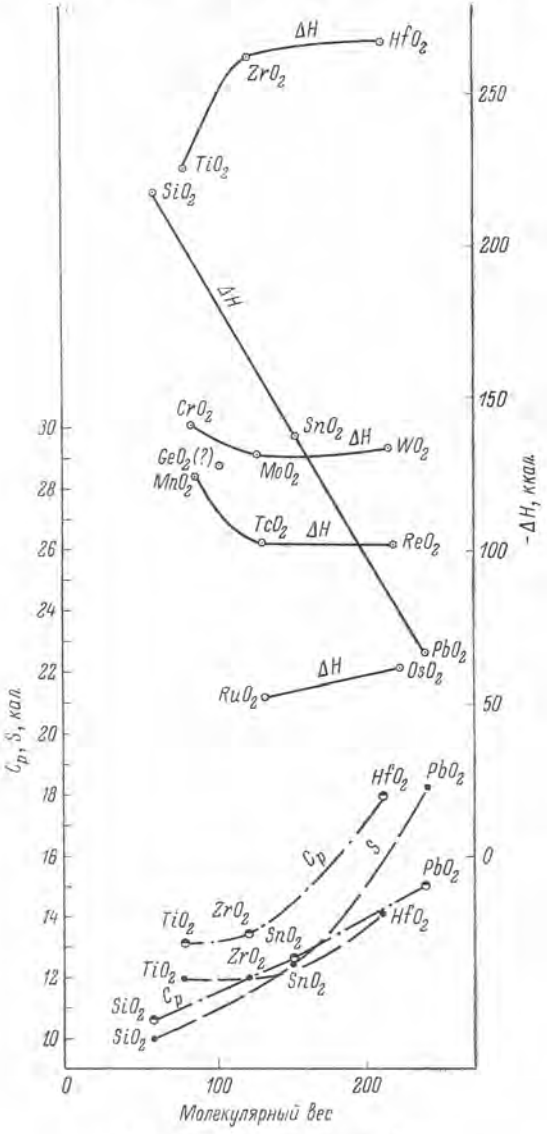


Рис. 11. Окислы типа MO_2.

В большинстве соединений щелочных металлов укрупнение размера катионов ведет к ослаблению химических связей, что выражается в понижении теплоты образования и энергии атомизации. Но эта зависимость различна для относительно «мелких» катионов Li—Na и катионов более крупного размера K—Rb—Cs, что хорошо видно на примере сульфидов M_2S (рис. 4, табл. 7), окислов M_2O (рис. 8), карбонатов (рис. 13) и силикатов (рис. 16). Нередко это связано с образованием различных структурных типов минералов. Поскольку наиболее детально исследованы структуры щелочных карбонатов, остановимся подробнее на этой группе (табл. 10). Карбонаты лития и натрия принадлежат к структурному типу кальцита, и укрупнение катиона в этом структурном типе ведет к относительно быстрому снижению теплоты образования соединений (рис. 13) и энергии атомизации (энергии химических связей) и резкому повышению теплоемкости и энтропии. При переходе Na_2CO_3 → K_2CO_3 структура

перестраивается на арагонитовый тип. В арагонитовом типе повышение размера катиона в ряду карбонатов K_2CO_3—Rb_2CO_3—Cs_2CO_3 ведет уже к относительно малому снижению теплоты образования и небольшому возрастанию теплоемкости и энтропии соединений. Аналогичная перестройка структуры с увеличением размера катионов исследована в кристаллах селитры: натровая селитра ($NaNO_3$) имеет структуру типа кальцита, калиевая селитра (KNO_3) — типа арагонита (Bragg et al., 1967). Как следует из соотношения термодинамических параметров, сходные структурные изменения (I—II) могут иметь место в сульфидах, окислах, силикатах. Два структурных типа различаются и в минералах элементов II-А подгруппы периодической системы: соединения Be—Mg—Ca относятся к одному структурному типу (I), а соединения Ca—Sr—Ba принадлежат к другому (II), что особенно наглядно выражено в ряду карбонатов (рис. 14), в котором наблюдается структурное превращение кальцит → арагонит. В кальците и арагоните группы CO_3 окружены шестью атомами кальция, но каждый атом кислорода связан в кальците с двумя атомами кальция, а в арагоните — с тремя атомами кальция. Эта перестройка структуры с повышением координации элементов сопровождается следующими изменениями стандартных термодинамических параметров: кальцит → арагонит $\Delta V = -2.8$ см^3, $\Delta C_p = -0.15$ кал., $\Delta S = -1.14$ кал., $\Delta H = -59$ кал., $\Delta Z = +230$ кал.

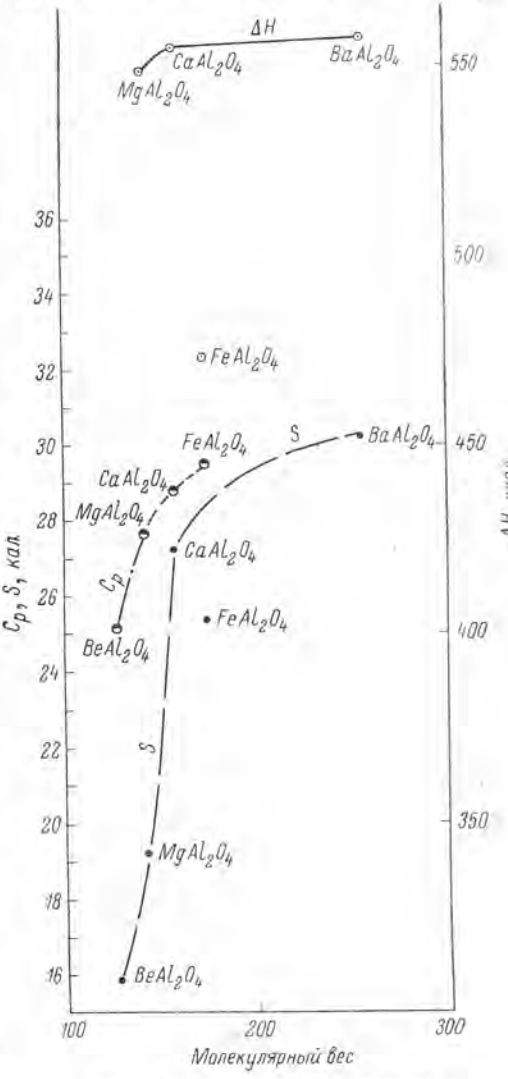


Рис. 12. Шпинелиды MAl_2O_4.

В кальците и минералах его структурного типа ($CaCO_3$, $CaMgC_2O_6$, $MgCO_3$, $BeCO_3$) изоморфизм компонентов сопровождается большими энергетическими эффектами, о чем можно судить по очень значительному закономерному изменению термодинамических свойств в ряду минералов (табл. 10): ΔH_A для $MgCO_3$ 646.9 ккал., (Ca, Mg)CO_3 — 667.1, $CaCO_3$ — 680.2 ккал. (значительно возрастают теплоемкость и энтропия). В соединениях арагонитового структурного типа (арагоните, стронцианите, витерите) изоморфные замещения энергетически индиферентны и карбонаты резко различного химического состава мало и довольно незакономерно различаются по термодинамическим свойствам (табл. 10): ΔH_A для $CaCO_3$ 680.2 ккал., $SrCO_3$ — 679.8, $BaCO_3$ — 686.2 ккал. (незначительно изменяются ΔZ, C_p и S). Но по величинам энергии кристал-

лической решетки (U) структурное различие карбонатов с «мелкими» катионами и карбонатов более крупных катионов не прослеживается: энергия кристаллической решетки монотонно уменьшается во всем ряду карбонатов с ростом ионного радиуса катиона: (данные Уоддингтона, цит. по: Сиенко и др., 1968): $MgCO_3$ — 760 ккал., $CaCO_3$ — 714, $SrCO_3$ — 650, $BaCO_3$ — 625 ккал.

По мере укрупнения катионов их связи в структурах карбонатов рассматриваемого ряда становятся все более ионными (ряд I типа). Обратные

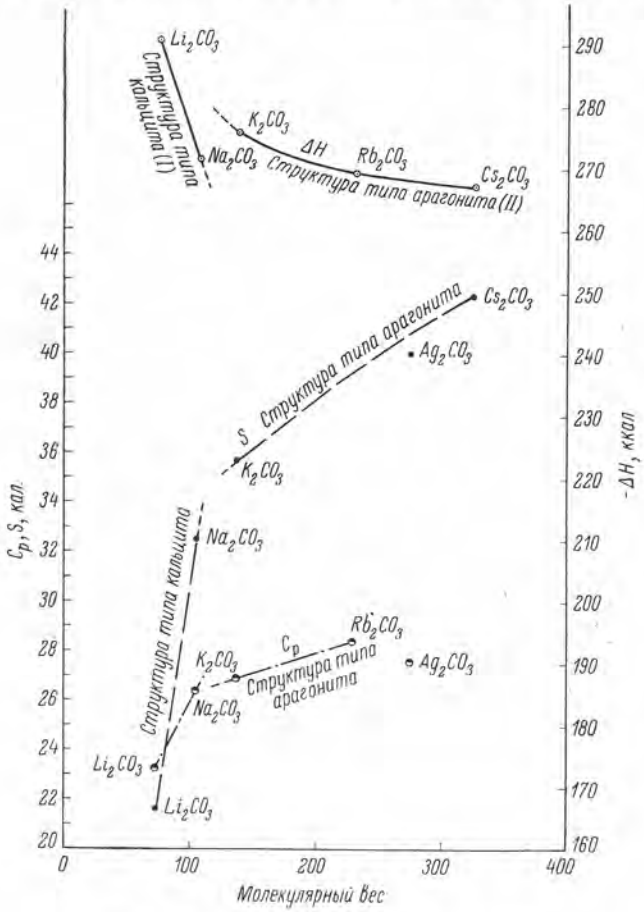


Рис. 13. Щелочные карбонаты M_2CO_3.

соотношения в карбонатах хорошо выражены в ряду $ZnCO_3$—$CdCO_3$—$HgCO_3$, в котором укрупнение катионов сопровождается некоторым повышением ковалентности соединений, что обусловлено значительным ослаблением химических связей: ΔH^0_A для $ZnCO_3$ — 574.9 ккал., $CdCO_3$ — 555.4, $HgCO_3$ — 496.5 ккал. В этом ряду смитсонит и отавит кристаллизуются в структуре кальцита, а нестойкий карбонат ртути должен кристаллизоваться, по-видимому, уже в структуре арагонита, как и церуссит $PbCO_3$. По длине связи металла с кислородом и молекулярному весу церуссит близок к карбонату ртути (ионные радиусы: Hg — 1.12 Å, Pb — 1.26 Å; молекулярные веса: $HgCO_3$ — 260.6; $PbCO_3$ — 267.2), но характеризуется более прочными химическими связями (ΔH^0_A для $HgCO_3$ 496.5 ккал., $PbCO_3$ — 563.7 ккал.), что и определяет его обычную

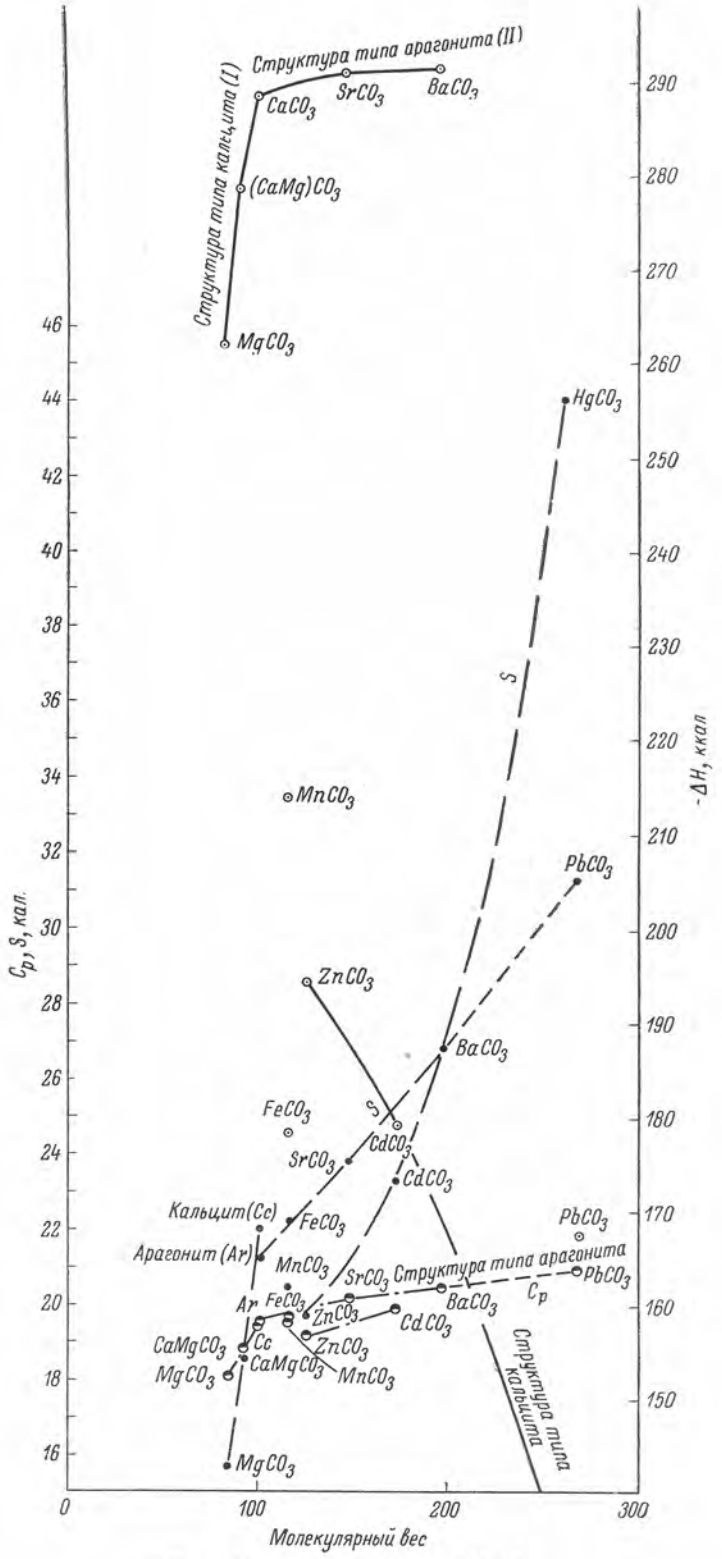


Рис. 14. Карбонаты типа MCO_3.

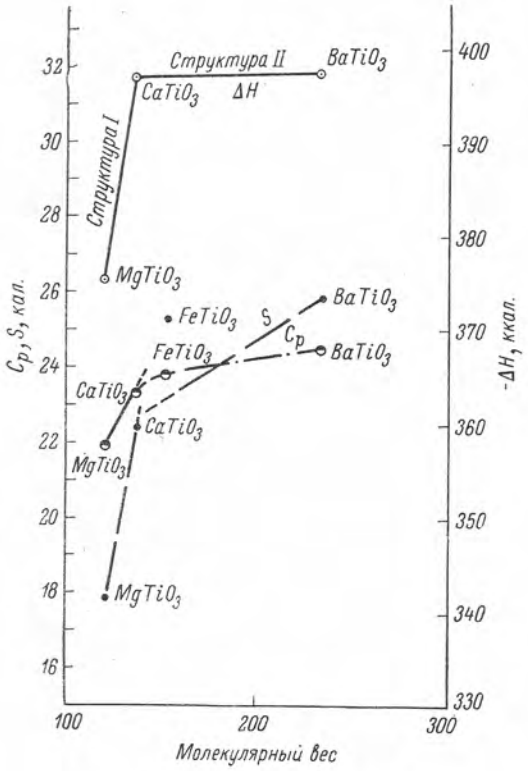


Рис. 15. Титанаты типа $MTiO_3$.

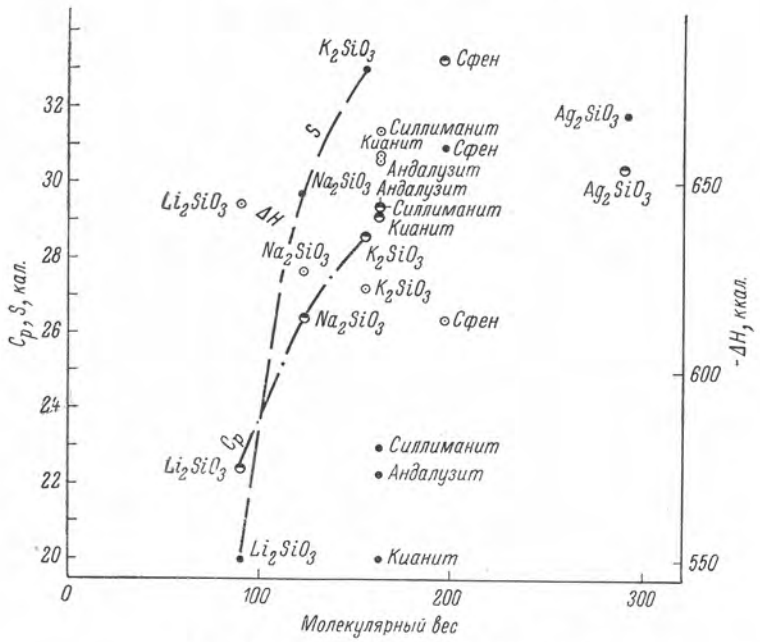


Рис. 16. Метасиликаты типа M_2SiO_3.

Таблица 10

Термодинамические свойства карбонатов и титанатов

Подгруппа элементов	Формула	$C_{298}^{мол.}$, кал.	$S_{298}^{мол.}$, кал.	$-\Delta H_{298}^0$, кал.	$-\Delta S_{298}^0$, кал.	$-\Delta Z_{298}^0$, кал.	$-\Delta H_A^0$, кал.	Молекулярный вес
I-A	Li_2CO_3	23.3	21.6	290800	66.67	270922	717264	73.89
	Na_2CO_3	26.41	32.5	271600	66.95	251638	673022	105.99
	K_2CO_3	26.97	35.7	273930	69.93	253080	666266	138.21
	Rb_2CO_3	28.40	—	269600	—	—	658384	230.95
	Cs_2CO_3	—	42.4	267400	72.79	245697	654324	325.82
I-B	Ag_2CO_3	27.6	40.00	121000	55.27	104521	606044	275.75
II-A	$MgCO_3$	18.05	15.7	262000	66.95	242038	646875	84.33
	$(CaMg)CO_3$	18.83	18.54	278780	65.19	259343	667110	92.21
	$CaCO_3$(*Ar*)	19.42	21.2	288651	62.63	269678	680435	100.09
	$CaCO_3$(*Cc*)	19.57	22.06	288592	62.76	269908	680376	100.09
	$SrCO_3$	20.17	23.8	291100	64.07	271997	679814	147.64
	$BaCO_3$	20.4	26.8	291300	63.59	271040	686224	197.37
II-B	$ZnCO_3$	19.16	19.7	194200	65.11	174787	574964	125.39
	$CdCO_3$	19.89	23.3	179040	63.94	159976	555374	172.42
	$HgCO_3$	—	44.0	132240	49.07	117609	496474	260.60
IV-B	$PbCO_3$	20.9	31.3	167300	59.07	149688	563724	267.22
VII-A	$MnCO_3$	19.48	20.5	213900	61.96	195426	630184	114.95
VIII-B	$FeCO_3$	19.63	22.2	178700	59.16	161061	628114	115.86
II-A	$MgTiO_3$	21.93	17.87	375600	70.74	354508	702165	120.22
	$CaTiO_3$	23.34	22.4	396900	68.38	376512	730374	135.98
	$BaTiO_3$	24.48	25.82	397600	70.53	376571	735514	233.24
VIII-B	$FeTiO_3$	23.78	25.3	295600	62.02	277108	686704	151.75

устойчивость в природных условиях. Аналогичны соотношения в титанатах (рис. 15).

Перейдем к рассмотрению силикатов (табл. 11, рис. 16—20). В щелочноземельных ортосиликатах намечаются два ряда, аналогичных структурным рядам карбонатов:

$$Be_2SiO_4—Mg_2SiO_4—CaMgSiO_4—\gamma Ca_2SiO_4,\quad \beta Ca_2SiO_4—Sr_2SiO_4—Ba_2SiO_4.$$

Увеличение размера катионов в первом из этих рядов коррелируется с возрастанием прочности соединений, а во втором ряду обнаруживается тенденция некоторого снижения прочности связей. Эти две тенденции выявляются не только по термодинамическим свойствам минералов, но и по температуре их плавления: $t_{пл.}$ для Be_2SiO_4 ~1750°, Mg_2SiO_4 — 1890, Ca_2SiO_4 — 2130, Sr_2SiO_4 — ~1700, Ba_2SiO_4 — 1700° (Берч и др., 1949). Наиболее прочным соединением по приведенным данным является ортосиликат кальция — ларнит. Структурные модификации этого минерала очень сильно различаются по плотности (молярные объемы: γCa_2SiO_4 58.63 см³, βCa_2SiO_4 — 51.60 см³; Robie, 1966). В первом ряду минералов структурно обособлен фенакит (Be_2SiO_4), в котором каждый атом бериллия (так же, как и каждый атом кремния) окружен четырьмя атомами кислорода (Bragg et al., 1967), тогда как магний и кальций в оливинах имеют шестерную координацию. Поэтому положение фенакита в этом ряду несколько условно. С фенакитом изоструктурен ортосиликат цинка — виллемит (Zn_2SiO_4). С переходом к этому силикату замена бериллия на более крупный и тяжелый катион — цинк — приводит к увеличению параметров элементарной ячейки (Be_2SiO_4: a_0=12.472, c_0=8.252; Zn_2SiO_4: a_0=13.94, c_0=9.309), при этом, как следует из рис. 19 и 20, значительно возрастают молярные теплоемкость и энтропия, но теплота образования минералов резко снижается, как и энергия атомизации: ΔH_A для Be_2SiO_4 — 1022.2 ккал., Zn_2SiO_4 —808.3 ккал. Это связано с ослаблением химических связей металлов с кислородом и усилением их кова-

Таблица 11

Термодинамические свойства силикатов

Подгруппа элементов	Формула	$C_{мол.,\ p298}$, кал.	$S_{мол.,\ 298}$, кал.	$-\Delta H^0_{298}$, кал.	$-\Delta S^0_{298}$, кал.	$-\Delta Z^0_{298}$, кал.	$-\Delta H^0_A$, кал.	Молекулярный вес
I-B	Be_2SiO_4	22.84	15.37	497400	91.66	470071	1003687	110.12
	Mg_2SiO_4	28.18	22.75	520530	95.31	492112	941379	140.73
	$CaMgSiO_4$	29.61	25.9	540890	94.33	512765	968648	156.49
	βCa_2SiO_4	30.73	30.5	551700	91.8	524329	986367	172.25
	γCa_2SiO_4	30.31	28.8	554210	93.5	526332	988877	172.25
	Sr_2SiO_4	—	43.00	556570	85.5	531077	985097	267.33
	Ba_2SiO_4	34.04	46.4	560250	87.1	534280	1003797	366.77
II-B	Zn_2SiO_4	29.48	31.4	395650	90.98	368523	808277	222.85
IV-B	Pb_2SiO_4	33.97	43.0	329550	90.50	302567	773497	506.47
VII-A	Mn_2SiO_4	31.67	39.0	413550	86.08	387884	897217	201.97
VIII-B	Fe_2SiO_4	31.76	34.7	352150	80.78	328065	902077	203.79
I-A	$NaAlSiO_4$	28.39	29.7	498450	91.86	471061	950696	142.06
	$KAlSiO_4$	29.63	31.8	510050	92.85	477400	957753	158.17
I-A	Li_2SiO_3	22.45	20.0	394400	71.4	373112	761989	89.97
	Na_2SiO_3	26.41	29.7	376830	72.9	355094	719377	122.07
	K_2SiO_3	28.56	33.0	372500	75.8	349900	705961	154.29
I-B	Ag_2SiO_3	30.35	31.8	—	66.60	—	—	291.83
II-A	$MgSiO_3$	18.95	16.22	357200	69.56	349550	683200	100.41
	$(CaMg)SiO_3$	19.9	17.9	374645	69.77	353842	704100	108.29
	Волластонит $CaSiO_3$	20.38	19.60	390950	68.35	370571	723859	116.17
	Псевдоволластонит $CaSiO_3$	20.67	20.90	—	67.05	—	—	116.17
	$SrSiO_3$	—	23.9	393330	67.10	370094	723169	163.71
	$BaSiO_3$	21.59	26.8	394700	66.72	369707	732049	213.43
II-B	$ZnSiO_3$	20.15	20.5	294600	67.44	274492	616489	141.46
IV-B	$PbSiO_3$	21.52	26.2	272650	67.30	252584	610199	283.28
VII-A	$MnSiO_3$	20.66	21.30	315650	64.29	296481	673059	131.03
VIII-B	$FeSiO_3$	21.05	20.3	288200	61.49	269866	678739	131.94
I-A	Жадеит $NaAlSi_2O_6$	38.23	31.90	721800	143.16	679115	1405197	202.15
	Лейцит $KAlSi_2O_6$	—	44.0	727700	134.2	687687	1406554	218.26
II-A	Апортит $CaAl_2Si_2O_8$	49.48	45.80	1009210	180.04	958769	1907304	278.22
II-A	Ca_2SiO_5	40.99	40.3	699860	116.55	665110	1236285	188.25
	Sr_2SiO_5	40.36	49.0	709890	117.00	675005	1237105	283.33
II-A	Сфен $CaTiSiO_5$	33.21	30.90	613950	113.38	580145	1178575	196.07
	Кианит Al_2SiO_5	29.10	20.02	619930	120.52	584000	1181875	162.05
III-B	Силлиманит Al_2SiO_5	29.31	22.97	618650	117.57	583600	1180595	162.05
	Андалузит Al_2SiO_5	29.34	22.28	619390	118.26	584134	1181335	162.05
I-A	Альбит $NaAlSi_3O_8$	48.97	50.2	937146	178.36	883988	1851694	262.24
	Ортоклаз $KAlSi_3O_8$	48.62	52.2	946265	179.45	892817	1856270	278.35
III-B	Диккит $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$	57.24	47.1	979176	258.36	902143	2099788	258.17
	Каолинит $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$	58.62	48.5	979476	256.96	902861	2100088	258.17
	Галлуазит $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$	58.86	48.6	975006	256.86	898421	2095618	258.17
I-A	Анальцим $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	50.17	56.0	786368	174.77	734259	1633523	220.17
I-A	Мусковит $KAl_2Si_3O_{11} \cdot H_2O$	76.8	69.0	1420968	305.40	1329910	2825525	398.33
II-A	Тальк $Mg_3Si_4O_{11} \cdot H_2O$	76.89	62.33	1415200	304.22	1324300	2743747	379.34
II-A	Тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{24} \cdot H_2O$	156.7	131.2	2832918	582.81	2659147	5523645	812.50
I-A	Флогопит $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{22} \cdot 2H_2O$	—	491.4	1520500	277.0	1437910	4237120	834.66

лентности, что препятствовало изменению структуры кристаллической решетки: атомы цинка в виллемите имеют четверную координацию, как и атомы бериллия в фенаките, несмотря на их значительно больший размер.

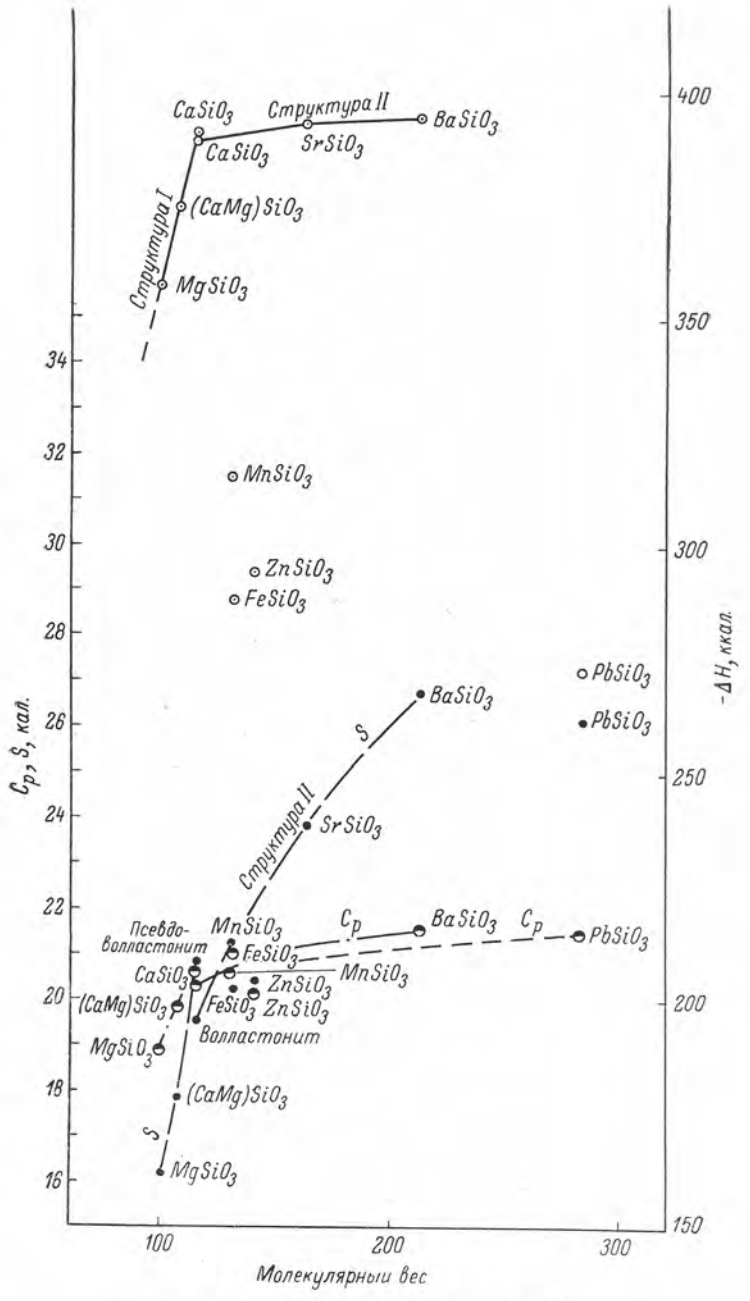


Рис. 17. Метасиликаты типа $MSiO_3$.

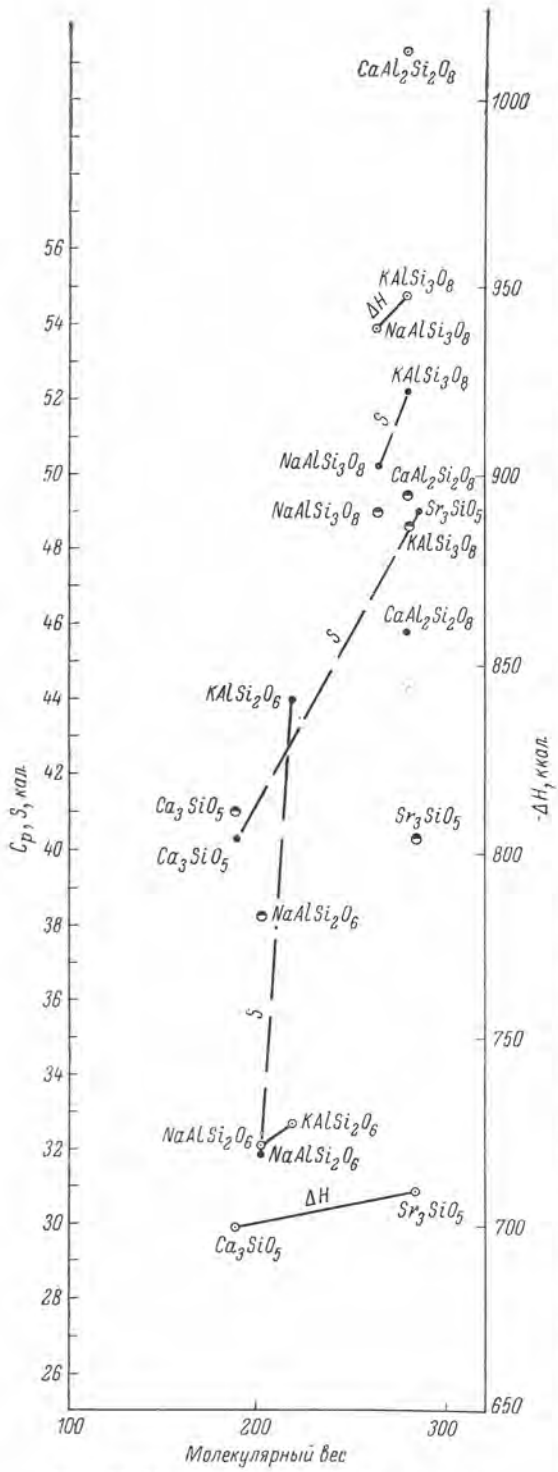


Рис. 18. Метасиликаты M_3SiO_5 и другие.

Таким образом, в силикатах, как и во многих других минералах, в соотношении термодинамических и кристаллохимических свойств проявляются две тенденции. В общем эти тенденции обусловлены принципиальным различием химических элементов подгрупп I-A, II-A, III-B, IV-B, V-B, с одной стороны (минеральные ряды типа I), и I-B, II-B, VI-A, VII-A, VIII-D — с другой (минеральные ряды типа II). Промежуточное положение (в котором проявляются обе эти тенденции) занимают соединения с элементами III-A, IV-A, V-A, VI-B, VII-B и VIII подгрупп.

Эти тенденции имеют общее значение, отражая основные закономерности состава и строения химических соединений. Аналогичные два типа зависимостей прослеживаются и при изменении анионного состава соединений. Проследим их, например, в группе бинарных гидридов, константы диссоциации которых на протоны и анионы (pK), определенные Беллом (цит. по: Сиенко и др., 1968), сопоставим с энергиями диссоциации (D_0°) и силовыми постоянными (k) химических связей (H—N, H—O, H—F и др.) соответствующих газовых молекул из сводки Т. Коттрелла (1965). Соединения в табл. 12 расположены рядами, в которых слева направо возрастает кислотность и связь анионов становится более полярной, что коррелируется с последовательным увеличением энергии связи (приблизительно вдвое). В рядах же сверху вниз кислотность возрастает не с повышением, а, наоборот, с уменьшением полярности связи аниона с H, что отражает тенденцию ослабления связи с атомами увеличивающегося размера (в галогенидах энергия диссоциа-

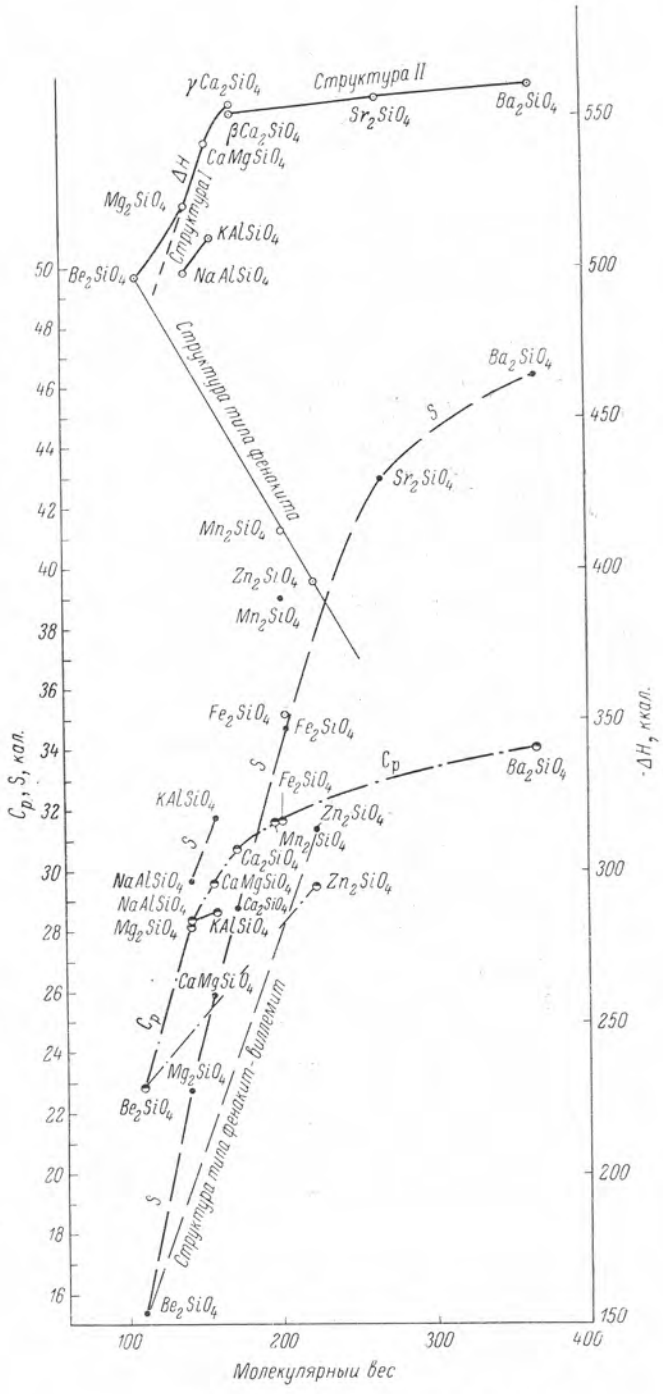


Рис. 19. Ортосиликаты M_2SiO_4.

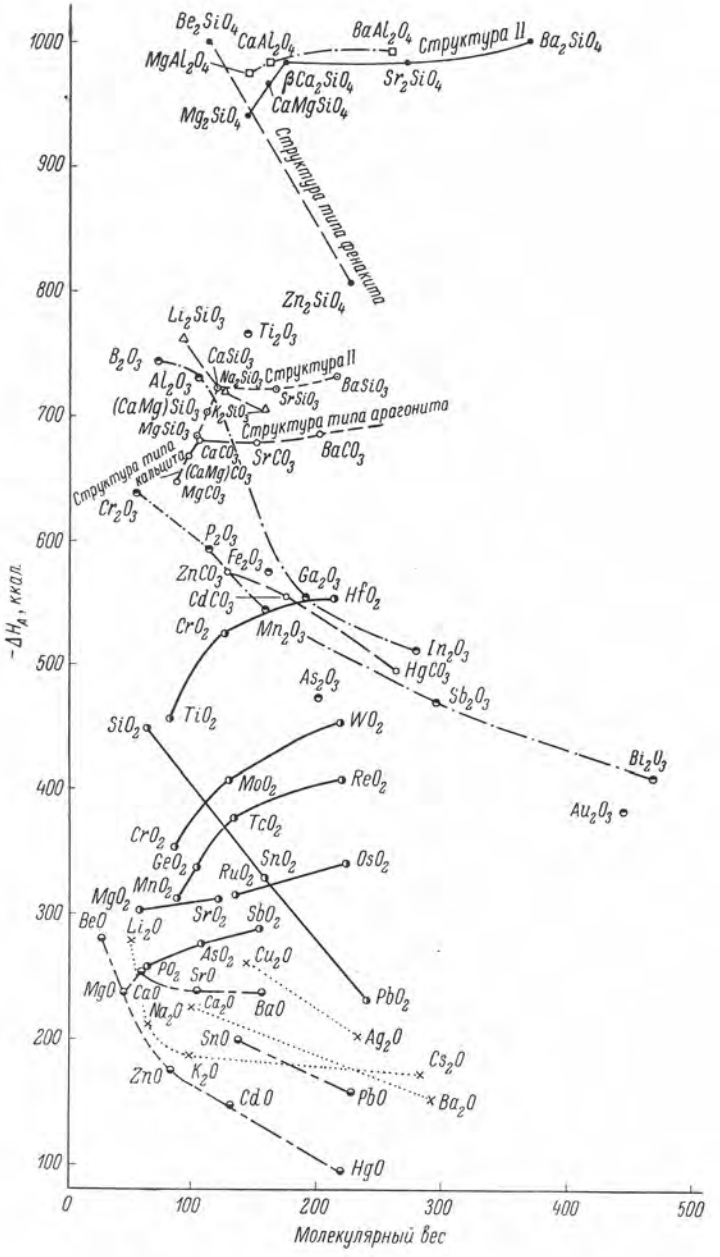


Рис. 20. Энергия атомизации минералов ($E = -\Delta H_A$).

Таблица 12

Значения pK бинарных гидридов, энергии диссоциации (D_0°) в ккал. и силовые постоянные (k) в дин/см · 10^5 химических связей в соответствующих им газовых молекулах

Соединение	pK	Соединение	pK	D_0°	k	Соединение	pK	D_0°	k	Соединение	pK	D_0°	k
CH_4	58	NH_3	35	~85	—	H_2O	16	103	7.12	HF	3	134	8.88
—	—	PH_3	27	~76	3.2	H_2S	7	85	3.84	HCl	— 7	102	4.81
—	—	—	—	—	—	H_2Se	4	—	—	HBr	— 9	86	3.84
—	—	—	—	—	—	H_2Te	3	—	—	HJ	—10	70	2.92

ции снижается почти вдвое — с 134 до 70 ккал., а силовая постоянная уменьшается втрое — с 8.9 до 2.9 дин/см).

В заключение отметим, что затронутые в статье вопросы являются очень сложными, многие из них в настоящее время не могут быть окончательно разрешены и рассматривались в порядке постановки.

Литература

Бабушкин В. И., Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. (1965). Термодинамика силикатов. Изд. лит. по строит.

Баринский Р. Л., В. И. Нефедов. (1966). Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. Изд. «Наука».

Барон Н. М., Э. И. Квят, Е. А. Подгорная, А. М. Пономарева, А. А. Равдель, З. И. Тимофеева. (1967). Краткий справочник физико-химических величин. Изд. ЛО «Химия».

Белов Н. В. (1961). Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд. АН СССР.

Берч Ф., Д. Шерер, Г. Спайсер. (1949). Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ.

Верятин У. Д., В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, Б. Д. Рогозкин, И. В. Коробов. (1965). Термодинамические свойства неорганических веществ (справочник). Атомиздат.

Григорьев Д. П. (1967). Основы конституции минералов, Госгеолтехиздат.

Гурвич Л. В., Г. А. Хачкуразов и др. (1962). Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I и II. М.

Карпов И. К., С. А. Кашик, В. Д. Пампура. (1968). Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд. «Наука».

Коржинский Д. С. (1957). Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР.

Коттрелл Т. (1956). Прочность химических связей. ИЛ.

Лебедев В. И. (1967). Энергетические и размерные закономерности изоморфизма в минералах. В сб.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Изд. ЛО «Наука».

Летников Ф. А. (1965). Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. Изд. «Недра».

Маракушев А. А. (1969). Теплоемкость, энтропия и химические связи в минералах. В сб.: Очерки физико-химической петрологии, т. 1. Изд. «Наука».

Минералы, т. I. (1960). Справочник под редакцией Ф. В. Чухрова и Э. М. Бронштед-Куплетской. Изд. АН СССР.

Мюллер Р. Л. (1954). О теплоемкости ионно-атомновалентных твердых веществ. ЖФХ, т. XXVIII, вып. 7.

Николаев В. А., В. В. Доливо-Добровольский. (1961). Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат.

Сиенко М., Р. Плейн, Р. Хестер. (1968). Структурная неорганическая химия. Изд. «Мир».

Третьяков Ю. Д. (1967). Термодинамика ферритов. Изд. «Химия».

Уикс К. Е., Ф. Е. Блок. (1965). Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. Изд. «Металлургия».

Урусов В. С. (1967). Химическая связь в кремнеземе и силикатах. Геохимия, № 4.

Щербина В. В. (1965). Зависимость изоморфных замещений от давления. Геохимия, № 5.

Bragg L., G. F. Claringbull, W. H. Taylor. (1965). Cristal structures of minerals. London.

Kelley K. K. (1960). High-temperature heat-content, heat-capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds. Bureau of Mines, Bull. 584, Washington.

Kelley K. K., E. G. King. (1961). Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIV Entropies of the elements and inorganic compounds. Bureau of Mines. 592, Washington.

Kullerud G. (1953). The FeS—ZnS system, a geological thermometer. Norsk. Geol. Tids., 32, 61.

Pauling L. (1960). The nature of the chemical bond. Ithaca.

Robie R. A. (1962). Thermodynamic properties of minerals. Washington (U. S. Geol. Surv.).

Н. Н. Стулов

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ТЕЛ ОТ ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ [1]

К настоящему времени внутренняя структура значительного числа кристаллических веществ установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Это позволило выделить и обосновать типы химической связи в кристаллах, глубже раскрыть характер некоторых химических превращений, уточнить химические формулы многих сложных соединений, понять процессы изоморфных замещений и создать более рациональную классификацию кристаллических веществ.

Что касается выявления зависимости между внутренней структурой кристаллов и их физическими свойствами, то таких работ сравнительно мало и они касаются узкого круга вопросов. Исходя из структуры кристаллов и их химической связи, рассматриваются появление в них спайности, внешняя форма кристаллических веществ, взаимные срастания кристаллов различного химического состава, твердость и некоторые другие свойства. Из анализа структуры вещества дается качественное объяснение пьезоэлектрическим свойствам кристаллов, их повышенным или пониженным удельным весам, светопреломлению и некоторым другим свойствам. Детальное изучение и выявление зависимости физических свойств, таких как тепловые, электрические, магнитные и другие, от внутренней структуры кристаллических веществ и их количественное выражение остается большой и важной проблемой.

Нами предпринята попытка выявить и исследовать зависимость теплофизических свойств веществ от их кристаллической структуры. Учитывая многообразие кристаллических веществ и их специфические физические свойства для отдельных групп, на первом этапе работы была выбрана для изучения лишь группа простых тел. Структуры таких веществ являются в общем более простыми.

Отметим сразу же, что точные расчеты энергии кристаллических структур с неионной связью в настоящее время неосуществимы (Лебедев, 1957, 1961). При энергетическом анализе поведения простых тел при нагревании применяют формулы квантовой теории теплоемкости. Не излагая сущности этой теории, отметим лишь, что вопрос о зависимости теплоемкости от температуры привлекал особое внимание физиков уже

[1] Черновик рукописи настоящей статьи был обнаружен среди бумаг покойного Н. Н. Стулова. Несмотря на некоторую незаконченность, рукопись Н. Н. Стулова может представить определенный интерес для всех, интересующихся связью физических свойств веществ с их кристаллической структурой, поэтому редакция настоящего сборника сочла целесообразным ее опубликование. Рукопись Н. Н. Стулова была несколько переработана и подготовлена к печати В. В. Доливо-Добровольским, которому принадлежат также подстрочные примечания.

в первые десятилетия нашего века. Общее направление исследований в этой области сводилось к выявлению зависимости между собственной частотой колебаний атомов в твердом теле и его различными физическими характеристиками, прежде всего с величиной внутренней энергии. Предложен целый ряд формул, связывающих между собой эти данные.

Однако следует указать, что при разработке квантовой теории теплоемкости твердого тела недостаточно учитывалась внутренняя кристаллическая структура веществ, которая, безусловно, предопределяет их физические свойства, в том числе и тепловые. Кроме того, расчет по предложенным формулам весьма сложен и громоздок. Для целого ряда веществ из-за отсутствия необходимых исходных данных невозможно вообще воспользоваться этими формулами или получаемые величины резко отличаются от экспериментальных.

Е. Грюнейзеном (Grüneisen, 1926) на основе квантовой теории разработан метод расчета коэффициентов линейного расширения твердых тел. При хорошем совпадении для целого ряда веществ экспериментальных значений с величинами, полученными расчетом по этому методу, в некоторых случаях, как например для свинца, экспериментальные данные по термическому расширению не соответствуют закономерностям Грюнейзена (Stokes, Wilson, 1941).

Х. Ф. Фишмейстер, много работавший по изучению термического расширения твердых тел, пишет: «К сожалению, до сих пор не имеется точной теории термического расширения веществ» (Fischmeister, 1956). К. А. Путилов (1936) в своем учебнике писал: «Было предложено множество формул, связывающих собственную частоту колебаний атомов с различными физическими величинами, но нет ни одной, про которую можно было бы сказать, что она вполне точна». Отсюда становится понятным и наблюдающийся разнобой в тепловых константах веществ, таких как коэффициенты термического расширения, теплоты плавления. Часто в различных справочниках для одного и того же вещества приводятся различные величины или даны приближенные данные. Нами уже отмечалось (Стулов, 1960, 1964а), что такое положение объясняется трудностью экспериментальных работ, особенно с веществами, имеющими высокую температуру плавления, а также различной степенью чистоты изучавшихся образцов и несовершенством экспериментальной техники у ранних исследователей.

Из вышеизложенного следует, что проблема тепловых свойств веществ нуждается в дальнейшем изучении. Настоящая работа является непосредственным продолжением исследований автора (Стулов, 1960, 1964а, 1964б), посвященных выявлению зависимости теплофизических свойств простых тел от их кристаллической структуры. Эти исследования привели к выводу о существовании определенной зависимости между температурой плавления простых тел, величиной их термического расширения и кристаллической структурой. Предлагаемая ниже формула, как нам представляется, наиболее удачно выражает эту зависимость и дает удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными. Формула имеет следующий вид:

$$T_{\text{пл.}} = K \frac{B}{\bar{\alpha} r^2}, \qquad (1)$$

где $T_{\text{пл.}}$ — абсолютная температура плавления простого тела, B — число, характеризующее структуру вещества (степень заполнения пространства атомами), r — радиус атома данного элемента при 0° С (или при комнатной температуре), $\bar{\alpha}$ — средний коэффициент линейного расширения простого тела (до температуры плавления), K — коэффициент («коэффициент плавления»).

Не пытаясь восстановить последовательно весь путь получения приведенной формулы, отметим лишь следующее.

При сравнении температур плавления простых тел и коэффициентов их термического расширения намечается достаточно четко выраженная взаимно обратная зависимость этих величин: чем выше температура плавления простых тел, тем меньше коэффициенты их объемного и линейного расширения и, наоборот, чем ниже температура плавления, тем больше коэффициент расширения.

Далее, можно предполагать, что коэффициенты расширения тел и в свою очередь их температуры плавления должны зависеть от структуры веществ, т. е. от числа атомов в единице объема (например, в 1 см^3) и объема каждого атома, составляющего данное простое тело. По-видимому, у элементов с более «рыхлой» структурой температура плавления будет меньше, а коэффициент теплового расширения — больше. В качестве величины, характеризующей степень заполнения пространства атомами (величина B в формуле (1)), нами взято произведение числа атомов элемента в единице объема на куб его атомного радиуса. Для каждого типа структуры характерна своя величина B; так, для структур с кубической гранецентрированной ячейкой $B=0.177$, для структур с кубической объемноцентрированной ячейкой $B=0.162$.[1] Легко показать, что $B=\frac{3\bar{V}}{4\pi}$, где $\bar{V}$ — отношение объема шаровидных атомов к общему объему ячейки (или объему кристалла произвольного размера). Исходя из изложенных выше соображений, температура плавления простого тела должна быть прямо пропорциональна числу B.[2]

Находящийся в знаменателе формулы (1) делитель r^2 (квадрат атомного радиуса элемента) установлен методом подбора соответствующей величины таким образом, чтобы рассчитанные по формуле данные совпадали с экспериментальными или были к ним близки.

Входящий в формулу коэффициент K, названный нами коэффициентом плавления, предполагается одинаковым для всех простых тел.[3] Для определения коэффициента плавления, впервые вводимого в практику, необходимо весьма тщательно подойти к отбору веществ с наиболее изученными теплофизическими свойствами. Нами для этой цели использованы теплофизические константы трех металлов — платины, золота и меди. Именно для этих металлов имеется уверенность, что экспериментально определенные температуры плавления, коэффициенты термического расширения и другие теплофизические константы определены наиболее точно и, следовательно, ближе всего к истинным (Nix, Mac Nair, 1941; Smithsonian Tables, 1956; Теплофизические свойства, 1956).

Из формулы плавления следует, что коэффициент плавления равен

$$K=\frac{T_{\text{пл.}}\bar{\alpha}r^2}{B}. \qquad (1')$$

В справочниках отсутствуют значения $\bar{\alpha}$ — среднего коэффициента линейного расширения до температуры плавления. Эти значения можно

---

[1] Для кубических гранецентрированной и объемноцентрированной ячеек величина B равна соответственно $\frac{\sqrt{2}}{8}$ и $\frac{3\sqrt{3}}{32}$.

[2] Вообще говоря, изложенных здесь соображений недостаточно для вывода о прямой пропорциональной зависимости между $T_{\text{пл.}}$ и B. Те зависимости, о которых говорилось в начале данного абзаца, не соответствуют форме уравнения (1), и последнее должно рассматриваться, как эмпирическое.

[3] Поскольку B — величина безразмерная, а $\bar{\alpha}$ имеет размерность град.$^{-1}$, коэффициент плавления оказывается имеющим размерность площади и может быть выражен в см^2 или, что удобнее, в Å^2.

получить, используя закон Грюнейзена, гласящий, что коэффициент термического расширения пропорционален теплоемкости при постоянном давлении, т. е. что при всех температурах отношение коэффициента расширения к теплоемкости при постоянном давлении есть величина постоянная. Дж. Робертс (1950) в своей книге пишет, что «закон Грюнейзена имеет большое значение и любая претендующая на достоверность теория твердого состояния должна с ним считаться». Из закона Грюнейзена следует, что

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_0 \bar{C}_p}{C_{p_0}}, \qquad (2)$$

где α_0 и C_{p_0} — соответственно коэффициент термического расширения и теплоемкость при 0° С, а $\bar{C}_p$ — средняя теплоемкость при постоянном давлении в интервале температур от 0° К до температуры плавления. В нашей работе (Стулов, 1964а) было показано, что средняя атомная теплоемкость простых кристаллических твердых тел от 0° К до температуры их плавления равна $3R$ (5.96 кал./град.). Отсюда следует, что

$$\bar{\alpha} = \frac{3R\alpha_0}{C_{p_0}}. \qquad (2')$$

Необходимо отметить, что под коэффициентом теплового расширения здесь и далее понимается всегда средний коэффициент линейного термического расширения, равный одной трети коэффициента объемного расширения. Это важно иметь в виду, в частности, для некубических кристаллов, для которых величины коэффициентов линейного термического расширения по разным направлениям вообще различны.

Расчет коэффициента плавления для платины, золота и меди по уравнениям (1′) и (2′) приведен в табл. 1. Все эти металлы имеют кубическую гранецентрированную ячейку, для которой число B равно 0.177. Согласно данным табл. 1, средняя величина коэффициента плавления из трех вычисленных равна 0.206 Å². Это значение коэффициента плавления и принимается в последующих расчетах при иллюстрации применимости формулы плавления для других простых тел.

Таблица 1

Расчет величины коэффициента плавления элементов

Элемент	Атомный вес	Температура плавления ($T_{пл.}$), °К	Атомный радиус (r), Å	Коэффициент линейного расширения при 0° С ($\alpha_0 \cdot 10^6$), град.$^{-1}$	Теплоемкость при 0° С (C_{p_0})		Средний коэффициент линейного расширения от 0° К до $T_{пл.}$ ($\bar{\alpha} \cdot 10^6$), град.$^{-1}$	Коэффициент плавления (K), Å²
					удельная, кал./г · град.	атомная, кал./моль · град.		
Платина	195.09	2042	1.38	8.95	0.0316	6.165	8.65	0.190
Золото	196.967	1337	1.44	14.15	0.0311	6.126	13.8	0.216
Медь	63.546	1356	1.28	16.7	0.0926	5.884	16.9	0.212

Отклонение данной величины от вычисленной для каждого из металлов составляет (в %): для платины — 8.5, золота — 4.5 и меди — 3. Подобные отклонения следует признать удовлетворительными, если учесть возможную погрешность при экспериментальном определении

Таблица 2

Расчет среднего коэффициента линейного термического расширения простых веществ

Элемент	Атомный радиус r (Å)	Величина B	Средний коэффициент линейного расширения от 0° К до $T_{\text{пл}}$. $\bar{\alpha} \cdot 10^6$, град.$^{-1}$		Коэффициент линейного расширения при 0° С, $\alpha_0 \cdot 10^6$, γ град.$^{-1}$
			по ур-нию (1′′)	по ур-нию (2′)	
Кубические гранецентрированные структуры					
Никель	1.24	0.1768	13.7	13.3	13.4
Родий	1.34		9.1	7.8	7.85
Палладий	1.37		10.6	11.6	11.8
Иридий	1.35		7.4	6.6	6.5
Платина	1.38		9.4	8.65	8.95
Медь	1.28		16.4	16.9	16.7
Серебро	1.44		14.2	19.2	19.5
Золото	1.44		13.1	13.8	14.15
Свинец	1.75		19.8	26.8	28.3
Алюминий	1.43		19.1	23.6	22.9
Кальций	1.97		8.4	24	25
Кубические объемноцентрированные структуры					
Железо	1.24	0.1624	12.1	11.5	11.3
Хром	1.25		10.0	6.3	5.9
Молибден	1.36		6.3	5.3	5.1
Вольфрам	1.37		4.9	4.4	4.3
Ниобий	1.43		7.4	7.1	7.1
Тантал	1.43		5.0	6.4	6.5
Литий	1.52		32	65	60
Натрий	1.86		26	65	72
Калий	2.31		19	73	84
Рубидий	2.43		18	90	78
Цезий	2.62		16	83	97
Структуры типа гексагональной плотнейшей упаковки					
Кобальт	1.25	0.1763	13.2	11.3	12.0
Титан	1.46	0.1766	8.1	7.5	7.7
Таллий	1.70	0.1727	21.4	27	28
Цинк	1.37	0.1700	27	30	30
Кадмий	1.49	0.1542	24.1	28.0	29.0
Бериллий	1.12	0.1755	18.6	17.4	10.5
Магний	1.60	0.1774	15.5	26.4	25.1
Прочие структуры					
Марганец	1.30	0.1789	14.5	25	24
Олово	1.40	0.1021	21.2	20	21
Бор	0.91	0.0982	8.8	17	8
Галлий	1.32	0.1181	46	18.9	18.1
Уран	1.53	0.1330	8.3	21	23
Алмаз	0.77	0.0812	7.4	3.7	0.9
Графит	0.77	0.0522	4.8	24	7.9
Кремний	1.17	0.0812	7.1	3.0	2.4
Мышьяк	1.22	0.0800	10.0	5.1	5.0
Сурьма	1.45	0.1021	11.1	9.2	9.2
Висмут	1.55	0.1059	16.7	13.1	13.3
Сера	1.04	0.0433	21	82	74
Селен	1.16	0.0577	18	37	37
Теллур	1.44	0.0886	12.2	16	16

теплофизических констант. Для сравнения отметим, что Г. Ф. Косолапов и А. К. Трапезников (1935) показали, что даже при рентгенометрическом определении коэффициента термического расширения кадмия относительная ошибка в определении может достигать 22%.

С целью проверки применимости формулы (1) и найденного коэффициента плавления можно вычислить с помощью этой формулы средние коэффициенты линейного термического расширения для ряда простых тел с различной кристаллической структурой и сравнить их с известными экспериментально полученными значениями коэффициента линейного расширения. Для соответствующего расчета формула (1) записывается в следующей форме:

$$\bar{\alpha} = \frac{KB}{T_{\text{пл}} r^2}. \qquad (1'')$$

От редакции. Соответствующие расчеты не были закончены Н. Н. Стуловым; им были рассчитаны лишь величины B для ряда простых веществ (главным образом металлов). В процессе подготовки статьи Н. Н. Стулова к печати В. В. Доливо-Добровольским были рассчитаны коэффициенты линейного расширения по формуле (1′′) для значительного ряда простых веществ. При расчете коэффициент K был принят равным 0.206 Å². Величина B вычислялась по легко выводимой формуле:

$$B = \frac{Zr^3}{V},$$

где Z — число атомов в элементарной ячейке, а V — ее объем. Объем элементарной ячейки определялся по известным формулам (см., например, Костов, 1965). Параметры элементарных ячеек простых веществ взяты из работы Г. Б. Бокия (1954). Термические коэффициенты расширения и теплоемкости взяты из справочников «Теплофизические свойства веществ» (1956), «Краткий справочник физико-химических величин» (1967) и «Термические константы неорганических веществ» (1949).

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Для сравнения в этой же таблице приведены значения средних коэффициентов линейного расширения, вычисленных по формуле (2′), а также значения коэффициентов линейного расширения при 0° С. Как вытекает непосредственно из формулы (2′), для веществ, хорошо подчиняющихся при 0° С закону Дюлонга и Пти, величина среднего коэффициента линейного расширения, рассчитанная по этой формуле, близка к величине коэффициента расширения при 0° С.

Как видно из табл. 2, для многих металлов значение $\bar{\alpha}$, вычисленное по уравнению (1″), находится в достаточно хорошем согласии с этой величиной, полученной с помощью уравнения (2′), и с коэффициентом линейного расширения при 0° С. Однако для неметаллов, щелочных и некоторых других металлов наблюдаются довольно значительные расхождения, которые явно не могут целиком объясняться неточностью экспериментальных данных. Для щелочных металлов такие расхождения обнаруживают явную закономерность. В связи с этим эмпирическую формулу (1) следует признать имеющей лишь ограниченную применимость.

Литература

Бокий Г. Б. (1954). Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ

Бокий Г. Б. (1960). Кристаллохимия. Изд. МГУ.

Косолапов Г. Ф., А. К. Трапезников. (1935). Рентгенографическое определение термического коэффициента расширения кадмия. ЖЭТФ, т. 6, вып. 8.

Костов И. (1965). Кристаллография. Изд. «Мир».

Лебедев В. И. (1957). Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ.

Лебедев В. И. (1961). К дискуссии об изоморфизме бора в силикатах. Геохимия, № 10.

Ормонт Б. Ф. (1950). Структуры неорганических веществ. Изд. технико-теорет. литер.

Путилов К. А. (1936). Курс физики. Гос. учебно-педагогич. изд.

Робертс Дж. (1950). Теплота и термодинамика. Изд. технико-теорет. литер.

Стулов Н. Н. (1960). О взаимосвязи кристаллической структуры, температуры и теплоты плавления простых тел. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 89, вып. 2.

Стулов Н. Н. (1964а). О соотношениях теплоемкости и теплоты плавления в простых телах. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 93, вып. 2.

Стулов Н. Н. (1964б). О форме атомных сфер и их плотнейших укладках в кристаллических структурах. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 93, вып. 3.

Теплофизические свойства веществ (1956). Под ред. Н. Б. Варгафтика. Госэнергоиздат.

Ферсман А. Е. (1936). Геохимия, т. III. ОНТИ.

Fischmeister H. F. (1956). The thermal expansion of Sodium chloride and some other alkali halides at high temperatures. Acta Cryst., v. 9, p. 5.

Grüneisen E. (1926). Thermodynamische Eigenschaften der Stoffe I. Zustand des festen Körpers. Handbuch der Physik, Bd. 10. Berlin.

Nix F. C., MacNair. (1941). Thermal expansion of pure metals: copper, gold, aluminium, nickel and iron. Phys. Review, v. 60, № 8.

Smithsonian Physical Tables (1956), v. 120. Washington.

Stokes A. R., A. J. C. Wilson. (1941). Thermal expansion of lead from 0° C to 320° C. The Proceedings of the Physical Society, v. 53, part 6, № 300.

А. С. Марфунин и *Л. В. Бершов*

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ В МИНЕРАЛАХ

1. ДЕФЕКТЫ — «ПРЕДЦЕНТРЫ» — ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ

Реальная структура кристаллов отличается наличием в них дефектов. Точечным дефектом является всякое положение в структуре, представляющее нарушение симметрии, описываемой пространственной группой кристалла. К ним относятся вакансии анионов или катионов, «межузельные» (интерстициальные) положения атомов, примесные ионы — изоморфные или интерстициальные, примесные радикалы, атомы при неупорядоченном распределении, агрегаты вакансий и примесей. Все эти дефекты вызывают локальное нарушение зарядовой электронейтральности и являются поэтому «предцентрами», т. е. положениями, представляющими ловушки для электронов или дырок (как захват положительной дырки описывается обычно отдача избыточного электрона). Захват положительно или отрицательно заряженным дефектом электрона или дырки приводит к образованию электронных или дырочных центров.

Наличие дефектов в кристаллах проявляется обычно лишь в виде суммарного эффекта, вызывающего изменения параметров решетки, плотности, электропроводности и других свойств. Однако сами по себе дефекты в значительной степени «немы». Образование центров проявляет дефекты, так как при захвате электрона или дырки возникают электронные конфигурации, содержащие неспаренный электрон, и поэтому центры дают дополнительные оптические полосы поглощения и, самое главное, однозначно диагностируются и наиболее полно описываются с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Наблюдения минералов с помощью ЭПР показали широкое распространение электронно-дырочных центров в природных необлученных кристаллах с концентрациями, открываемыми методом ЭПР (обычно порядка 10^{15}—10^{20} центров/см^3). Кроме того, центры возникают при воздействии почти на любой кристалл облучений высокой энергии (рентгеновскими и гамма-лучами, нейтронами и др.).

Поскольку все кристаллы — природные и синтетические — содержат изоморфные примеси (и другие дефекты), всякая примесь представляет собой дефект, а всякий дефект — «предцентр», облучение с последующим наблюдением спектра ЭПР можно рассматривать как один из основных методов исследования реальной структуры кристаллов, а электронно-дырочные центры — как общее свойство структуры реальных кристаллов.

Все предыдущие исследования электронно-дырочных центров можно разделить на два этапа: до применения ЭПР и с применением ЭПР. На пер-

вом этапе детально исследовались преимущественно щелочные галоиды, однако даже для них справедливой оказалась лишь модель F-центра, тогда как все модели F-агрегатных центров и дырочных центров оказались несостоятельными и были точно установлены только с помощью ЭПР.

Применение ЭПР чрезвычайно расширило число соединений и минералов, в которых наблюдались центры, и позволило установить большое разнообразие типов центров в различных соединениях. Было понято, что центры во многих случаях можно представлять как молекулярные ионы и неорганические радикалы с описанием их с помощью молекулярных орбиталей. Оказалось возможным связать параметры спектров ЭПР с электронной конфигурацией центра, отображаемой молекулярными орбиталями. Это привело к важному выводу о сохранении индивидуальных особенностей каждого типа центра в самых различных соединениях, что послужило основой уверенной диагностики их с приписыванием характеристик, свойственных данной электронной конфигурации, и выявлением их вариаций в зависимости от особенностей содержащей их структуры.

Следует заметить, что во всех сводках по физике твердого тела рассмотрение центров окраски ограничивается щелочными галоидами, причем до 1965 г. это рассмотрение производилось без учета данных ЭПР, т. е. в них приводятся неподтвердившиеся модели центров в щелочных галоидах. Современное рассмотрение центров в щелочных галоидах дается у Д. Х. Шульмана и У. Д. Комптона (Schulman, Compton, 1963; здесь же имеются данные для некоторых минералов), Дж. Маркхама (Markham, 1966), У. Д. Комптона и Х. Рабина (Compton, Rabin, 1964). Неорганические радикалы рассмотрены специально на основе данных ЭПР и использования молекулярных орбиталей в сводке П. У. Аткинса и М. Ч. Р. Саймонса (Atkins, Symons, 1967). Сводка К. Пшибрама (1955) по центрам окраски в минералах охватывает ограниченное число минеральных видов и, будучи составлена в доэпровский период, не содержит моделей центров, описываемых в основном по оптическим константам.

2. СИСТЕМАТИКА ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В МИНЕРАЛАХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Первоначальные попытки интерпретации природы центров окраски относились преимущественно к кристаллам щелочных галоидов. Долгое время единственным твердо установленным типом был F-центр — вакансия аниона, захватившая электрон. Однако, как показали наблюдения с помощью ЭПР, в других классах соединений F-центр представляет лишь частный и менее распространенный случай. Была точно установлена природа большого числа разнообразных типов электронно-дырочных центров: дырочные центры O^- и S^-, молекулярные ионы Cl_2^-, F_2^-, FCl^-, O_2^- и многие другие, неорганические радикалы CO_3^-, SO_4^-, PO_4^{2-}, необычные валентные состояния, представляющие собой примесные катионы, захватившие электрон или дырку Pb^+, Pb^{3+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Nb^{4+}, и т. д.[1] Большинство этих центров было установлено не только в искусственных соединениях, но и в минералах, причем большая часть наблюдалась и в необлученных минералах (облучение увеличивает их содержание и вызывает появление новых центров в минералах).

Дальнейшие исследования спектров ЭПР центров наряду с расширением числа наблюдавшихся типов показали, что индивидуальность каждого типа центра сохраняется во всех классах соединений, хотя особен-

[1] Здесь и далее в статье O^-, Ti^{3+} и т. д. обозначает, разумеется, электронную конфигурацию, а не эффективный заряд ионов.

Таблица 1

Типы электронно-дырочных центров в минералах и неорганических соединениях

		F^- и F — агрегатные центры		
[—]	1	F	$F^+ = \alpha$	F^-
	2	$F_2 = M$	F_2^+	F_2^-
	3	$F_3 = R$	F_3^+	F_3^-
	4	$F_4 = N$		
	$1s'$	H^0	Атомарный водород	
		Примесные катионы, захватившие электрон или дырку		
A	s'	ns': Ag^0, Mg^+, B^{2+}, Ge^{3+}, Pb^{3+}		
	p'	np': Tl^0, Pb^+		
	d'	nd': Y^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}, Nb^{4+}, W^{5+}, Mo^{5+}		
	d'	nd^n: Ni^+, Ag^{2+}, $Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$		
	f'	nf^n: $TR^{3+} \rightleftarrows TR^{2+}$		
		Анионы, захватившие дырку или электрон		
B			O^- F^{2-}	S^- Se^- Te^- (Cl^0) (Br^0)
		Неорганические радикалы		
AB	11	BO^{2-} CO^- SiO^- NO PO AsO SO^+ SeO^+		
	13	SO^- SeO^-	O_2^-	S_2^- Se_2^- Te_2^- ClO BrO
	15		O_2^{3-}	S_2^{3-} Se_2^{3-} Te_2^{3-}
			F_2^-	Cl_2^- Br_2^- J_2^-
AB_2	17	BO_2^{2-} CO_2^- SiO_2^- NO_2 PO_2 AsO_2 SO_2^+ SeO_2^+		
	19	SO_2^- SeO_2^-	O_3^-	S_3^- Se_3^- Te_3^- ClO_2 BrO_2
AB_3	23	BO_3^{2-} CO_3^- SiO_3^- NO_3 PO_3 AsO_3 SO_3^+ SeO_3^+		
	25	NO_3^{2-} PO_3^{2-} AsO_3^{2-} SO_3^- SeO_3^-	O_4^-	S_4^- Se_4^- Te_4^- ClO_3 BrO_3
	27		O_4^{3-}	S_4^{3-} Se_4^{3-} Te_4^{3-}
AB_4	31	BO_4^{4-} SiO_3^- NO_4^{2-} PO_4^{2-} AsO_4^{2-} SO_4^- SeO_4^-		ClO_4 BrO_4
	33	SiO_4^{5-} NO_4^{4-} PO_4^{4-} AsO_4^{4-} SO_4^{3-} SeO_4^{3-}		
MB_4		VO_4^{4-} CrO_4^{3-} MnO_4^{2-}		
		Центр O^- в полимерных структурах		
A—B—A		Si—O^-—Si Al—O^-—Si Al—O^-—Al B—O^-—B		

ности структуры и состава кристаллов проявляются в виде вариаций параметров, описывающих этот центр. Это дает основание попытаться систематизировать все возможные в кристаллах типы электронно-дырочных центров, исходя из представления о захвате электрона или дырки нормальными ионами элементов периодической системы, радикальными ионами и вакансиями. Попытка такой систематики приведена в табл. 1. В настоящее время, по-видимому, нецелесообразно доводить ее до всех формально возможных случаев, поэтому в ней дается упорядоченное представление лишь наблюдавшихся и точно установленных экспериментально (ЭПР) случаев, но она может быть легко продолжена в выделенных в ней разделах. Особенности типов центров и их проявлений в минералах рассматриваются ниже.

3. ОПИСАНИЕ ЦЕНТРОВ С ПОМОЩЬЮ ПАРАМЕТРОВ ЭПР

Оптические спектры поглощения, столь действенные при исследовании F-центров в щелочных галоидах (хотя и в них модели центров были точно установлены только с помощью ЭПР), оказываются менее эффективными для определения уже тех же F-центров в других соединениях и неэффективными для определения других типов центров. Оптические полосы поглощения по своей природе неоднозначно указывают на тип центра; кроме того, они часто попадают в ультрафиолетовую и инфракрасную области спектра, имеют небольшую интенсивность, перекрываются полосами поглощения примесных ионов и других центров.

Наоборот, спектры ЭПР позволяют совершенно однозначно диагностировать тип центра, наличие неэквивалентных положений этого центра, наличие нескольких типов центров и, кроме того, описать особенности их электронного и кристаллохимического строения в данном кристалле.

Подобному тому как описания многих породообразующих минералов неотделимы от их оптических констант (например, различие санидина и ортоклаза от значений угла оптических осей), так описание центров неразрывно связано с параметрами ЭПР, испытывающими характерные изменения в зависимости от типа центра. Поскольку центры в большинстве случаев возникают в результате захвата одного электрона (или дырки), то без сверхтонкой структуры они характеризуются всего одной линией в спектре ЭПР. Положение этой линии определяется g-фактором. g-Фактор в зависимости от локальной симметрии центра может быть изотропен — одно значение g-фактора, может иметь аксиальную симметрию — два значения $g_\parallel$ и $g_\perp$, симметрию трехосного эллипсоида — три значения g_x, g_y, g_z. В анизотропных центрах положение линии изменяется соответственно от $g_\parallel$ до $g_\perp$ или от g_x к g_y и g_z. Если имеются физически неэквивалентные центры, то они имеют различные крайние значения g-факторов. Если имеются геометрически неэквивалентные положения (т. е. один и тот же центр, но оси которого повернуты под определенным углами), то при одинаковых значениях $g_\parallel$ и $g_\perp$ или g_x, g_y, g_z крайние значения будут иметь различные направления в кристалле. Ориентировка направлений $g_\parallel$ и $g_\perp$ или g_x, g_y, g_z указывает направление осей локального кристаллического поля в месте расположения центра и обычно совпадает с выделенными направлениями координационного полиэдра, составляющего центр. По относительной величине и ориентировке g-факторов можно определить наличие физически и геометрически неэквивалентных центров и направления осей их координационных полиэдров.

Электронно-дырочные центры (за исключением примесных катионов, захвативших p'-, d'-, f'-электроны) имеют значения g-фактора, близкие к g-фактору свободного электрона. Однако для электронных центров в общем свойственны значения $g < g_e$, для дырочных $g > g_e$.

Число электронов, входящих в электронную конфигурацию центра, и локальная симметрия определяют характер молекулярных орбиталей (Walsh, 1953), из которых выводятся (Atkins, Symons, 1967) порядок значений g-факторов относительно g-свободного электрона, последовательность и знак смещения g-факторов относительно g_e, т. е. Δg_x, Δg_y, Δg_z. Другим параметром является сверхтонкая структура (СТС). Сверхтонкое взаимодействие может происходить с ядром атома, на котором локализован электрон; например, в центре $Ti^{3+}=Ti^{4+}+e^-$ электрон, локализованный на Ti, взаимодействует с ядрами Ti^{47} и Ti^{49}; с ядрами ближайших соседних атомов: в F-центре в NaCl электрон, захваченный вакансией Cl^-, взаимодействует с ядрами шести окружающих вакансию ионов Na^+, в кварце с дырочным центром, приуроченным к тетраэдру, в котором Al^{3+} замещает Si^{4+}, неспаренный электрон дырочного центра O^- взаимодействует с ядром Al^{27}; с ядрами следующих соседних атомов: например, в апатите электрон O^--центра или F-центра взаимодействует не только с двумя ядрами F^{19} ближайших ионов F^-, но и с ядрами P^{31} более удаленных ионов фосфора.

Сверхтонкие взаимодействия электрона центра с ядрами ближайших атомов вызывают расщепление одной линии центра на две или несколько линий сверхтонкой структуры. При взаимодействии с одним ядром число линий $n=2I+1$, где I — спин ядра. При $I=1/2$ (H^1, F^{19}, Pb^{207}) наблюдается 2 линии СТС, при $I=1$ (N) — 3 линии, при $I=3/2$ (Na^{23}) — 4 линии, при $I=5/2$ (Al^{27}) — 6 линий.

Эти линии имеют одинаковую интенсивность и одинаковые расстояния между ними. При одинаковом числе линий взаимодействия с различными ядрами различаются по величине расщепления, зависящей от величины магнитного момента ядра, от расстояния между центром и ядром (с увеличением расстояния расщепление уменьшается) и от характера орбитали, на которой преимущественно находится электрон (например, в центре O^- электрон находится преимущественно на орбитали O и слабо взаимодействует с ядром Al^{27}). Наличие двух изотопов одного атома с отличающимися магнитными моментами приводит к двум сериям линий СТС.

Если центр окружен несколькими одинаковыми атомами с магнитными ядрами, то число линий СТС $n=2mI+1$, где m — число эквивалентных ядер. Например, при $I=1/2$ (F^{19}) и $m=2$; $2mI+1=2\times2\times1/2+1=3$ линии, но эти линии уже не будут иметь равную интенсивность, отношение интенсивностей будет равно 1 : 2 : 1. При $I=3/2$ (Na^{23}) и $m=2$, $2mI+1=2\times2\times3/2+1=7$ линий с отношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1. При взаимодействии центра с несколькими неэквивалентными ядрами расщепления распадаются по силе взаимодействия на группы, соответствующие числу неэквивалентных ядер. Всякое последующее более слабое взаимодействие вызывает дополнительное расщепление линии СТС, возникшей в результате более сильного взаимодействия. Наиболее исчерпывающие сведения о сверхтонких взаимодействиях электрона центра со всеми ближайшими ядрами (взаимодействие, простирающиеся на 6—8 координационных сфер) дает двойной электронно-ядерный резонанс.

Как и g-фактор, параметры сверхтонкой структуры могут быть изотропными A, аксиальными $A_\parallel$ и $A_\perp$ (относительно линии, соединяющей центр с магнитным ядром), трехосными A_x, A_y, A_z; как и в случае g-фактора, их соотношение выводится из схемы молекулярных орбиталей центра.

Экспериментально определенную величину сверхтонкого взаимодействия можно представить в виде суммы изотропного члена A_{iso} и анизотропного B. Для аксиальной симметрии $A_\parallel=A_{iso}+2B$ и $A_\perp=A_{iso}-B$.

Эти же формулы можно применить и для трехосной симметрии, если значения A_x и A_y близки. Тогда $A_\parallel = A_z$ и $A_\perp = \frac{A_x + A_y}{2}$. При более точных расчетах или когда значения A_x, A_y и A_z сильно различаются между собой, используются более сложные выражения. Однако вычисления с их помощью требуют знания истинных знаков A_x, A_y, A_z (т. е. измерений при $T \sim 4°$ К) и порядка величины A_{iso}, так как в противном случае результаты получаются неоднозначными.

Изотропный член (A_{iso}) учитывает взаимодействие s-электрона с ядром, поэтому с его помощью можно оценить вклад s-состояния в электронную конфигурацию центра, а с помощью B — соответственно вклад p-состояния, т. е. степень sp^n-гибридизации. Если пренебречь перекрыванием орбиталей, то долю s- и p-характера можно выразить через параметры c_s^2 и c_p^2. Имея теоретически рассчитанные A^*_{iso} и B^* для свободных атомов, можно получить значения $c_s^2 = A_{iso}/A^*_{iso}$ и $c_p^2 = B/B^*$ (Asarbagyani, 1965).

Степень гибридизации $\lambda^2 = c_p^2/c_s^2$ позволяет определить валентные углы ρ, вершина которых совпадает с магнитным ядром. Для центров с различными электронными конфигурациями исходные для расчета угла формулы будут различными. Например, для вычисления угла ρ в центре типа AB_4 имеем:

$$\operatorname{tg} \rho = -2\,[2\,(1 + \lambda^2)]^{1/2}.$$

4. ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ В МИНЕРАЛАХ И НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В порядке расположения типов центров в табл. 1 рассмотрим их особенности и имеющиеся экспериментальные данные для минералов или, когда этих данных пока не получено для минералов, — для некоторых неорганических соединений.

Помимо щелочных галоидов (см. современную сводку Маркхама, — Markham, 1966), F-центр наблюдается и в других соединениях, в которых могут образовываться вакансии галогена, кислорода, серы, селена, захватывающие электрон. Однако F-центр может возникать далеко не во всех классах соединений. В кристаллах, содержащих радикальные группировки, при образовании вакансии отрицательного иона электрон захватывается не этой вакансией, а распределяется по молекулярным орбиталям всего радикала с образованием парамагнитных неорганических радикалов (см. ниже).

Поэтому возможность возникновения собственно F-центров ограничена двумя типами гетерополярных соединений:

а) двойными соединениями (нерадикальными) — галоидами, окислами, сульфидами, селенидами;

Таблица 2

Параметры F-центра в силикатных минералах

Минерал	Центр	g	A (Na^{23}) гс	Число линий	Оптическая полоса, нм	Литературный источник
Содалит	Na_4^{3+}	2.002	30.6	13	530	Hodson и др., 1967
Гакманит	—				530	То же
Цеолит Na_Y	Na_4^{3+}	1.999	32.3	13	506	Kasai, 1965
Цеолит Na_X	Na_6^{5+}	1.999	(—20)	19	—	То же

б) более сложными соединениями (радикальными) в тех случаях, когда в них имеется отрицательный ион, не входящий в радикальную часть структуры (располагающийся, например, в полостях или каналах структуры).

Помимо щелочных галоидов, F-центр детально исследован в галоидах щелочноземельных металлов, в частности в синтетических кристаллах флюорита, в окислах, сульфидах и селенидах щелочноземельных металлов (Bill, Lacroix, 1967; Markham, 1966). Среди минералов F-центр установлен в содалите, гакманите, цеолитах (табл. 2), апатите (табл. 3).

В содалите F-центр представляет электрон, захваченный вакансией хлора, приуроченной к полостям структуры, и поделенный между четырьмя ближайшими ионами натрия (центр Na_4^{3+}). В спектре ЭПР этого центра наблюдается 13 линий сверхтонкой структуры, возникающих от взаимодействия с 4 ядрами Na^{23} (спин $I=3/2$), т. е. $2mI+1=2\times4\times3/2+1=13$ линий. С этим центром связана широкая полоса поглощения 530 нм, определяющая окраску содалита, зависящую также от наличия центра S_2^- (см. ниже). Подобные центры возникают в синтетических цеолитах — молекулярных ситах.

Таблица 3

Параметры электронных центров в апатите (Piper и др., 1965)

Центр	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	Оптическая полоса, нм
I	1.9983	1.9994	29.8	19.9	433.5
II	1.9984	1.9995	24.1	15.9	438.5
III	1.9995	2.0000	4.25	2.55	735 (330)

В синтетических фторапатитах после рентгеновского облучения наблюдались электронные центры (табл. 2), возникающие при захвате электрона вакансиями фтора. В структуре фторапатита выделяются цепочки ионов F^-. Вакансии, захватившие электрон, могут находиться в соседстве с двумя F^- (центр I), с F^- и О +вакансия F^- (центр II). Двойная вакансия может захватить электрон (центр III) или два спаренных электрона, не дающих сигнала ЭПР, с которыми связана оптическая полоса 600 нм.

F-агрегатные центры исследованы в щелочных галоидах (Chantry и др., 1962). Здесь F_2-M — два сопряженных F-центра, F_3-R — три и F_4-N — четыре сопряженных F-центра (M, R, N — распространенные обозначения оптических полос поглощения в щелочных галоидах, связанных с F-агрегатными центрами). F^+, F_2^+, F_3^+ — «положительно ионизованные» агрегатные центры, потерявшие электрон, F^-, F_2^- — «отрицательно ионизованные» агрегатные центры, захватившие дополнительный электрон. X-центры — более крупные агрегатные скопления F-центров.

Атомарный водород (табл. 4). В облученных кристаллах, содержащих ионы гидрида, гидроксила или молекулы воды, образуется атомарный водород, который можно рассматривать как электронный центр, возникающий, например, по схемам:

$$H_{изом.} + \text{вакансия аниона} \xrightarrow{h\nu} H^0_{инт.} + F\text{-центр};$$

$$[OH]^-_{изом.} \xrightarrow{h\nu} O^-_{изом.} + H^0_{инт.}.$$

Здесь $H^0_{инт.}$ обозначает интерстициальные атомы водорода. Во флюорите H располагается в кубах, не содержащих ионов Ca^{2+} (Hall, Schumacher, 1962), в берилле (воробьевите, ростерите) H^0 образуются за счет молекулы воды в структурных каналах (Корягин, Гречушников, 1965), в кварце H наблюдается также в каналах (Weeks, Abraham, 1965). Помимо большого расщепления, вследствие взаимодействия электрона H

с протоном часто наблюдается вторичная сверхтонкая структура, указывающая на окружение H^0 другими ядрами.

Примесные катионы, захватившие электрон или дырку. Примесные ионы представляют собой один из типов точечных дефектов и так же, как вакансия, могут захватывать электрон или дырку (в зависимости от заряда дефектного положения). При этом примесные ионы переходят в большинстве случаев в необычное валентное состояние. Например, ионы Pb^{2+}, изоморфно замещающие K^+ в амазоните ($KAlSi_3O_8$), представляют собой дефекты с избытком положительного заряда и при облучении захватывают электрон ($Pb^{2+}+e^-$) с образованием необычного для минералов иона Pb^+. В общей форме M^{2+} (примеси) замещает K^+ (решетки); при облучении возникает электронный центр M^+, который можно рассматривать как $M^{2+}+e^-$, т. е. как M^{2+} захватывает электрон e^-. Коротко это можно записать:

$$[M^{n+1}_{\text{прим.}}/K^{n+}_{\text{реш.}}] \rightarrow M^{n}_{\text{прим.}} \quad (=M^{n+1}+e^-).$$

Таблица 4

Параметры ЭПР атомарного водорода в минералах

Минерал	T, °K	g	A, гс	a, гс
Флюорит	300	2.00276	—	$a_{\parallel}=62.01$
	77	2.00230	522.9	$a_{\perp}=24.75$
Берилл	300	2.00265	502.35	1.2
Кварц	78	2.0021	521.3	—

Наличие примесного иона («предцентра»), естественно, всегда вызывает при облучении возникновение центра, но при этом возможны различные схемы захвата в зависимости от относительной зарядности примесного иона и замещаемого иона решетки, а также в зависимости от того, происходит ли захват самим примесным ионом или ближайшими к нему лигандными ионами. Возможны следующие схемы образования электронных и дырочных центров за счет примесных ионов.

А. Примесные катионы.

1) $M^{n+1}_{\text{прим.}} \rightarrow K^{n+}_{\text{реш.}}$ (заряд примесного катиона $\geqslant$ заряда катиона решетки) — захват электрона:

а) самим примесным катионом: $[Pb^{2+}/K^+]$ в амазоните $\rightarrow Pb^+(=Pb^{2+}+e^-)$;

б) радикалом $[Y^{3+}/Ca^{2+}]$ в кальците $\rightarrow Y^{3+}+CO_3^{-3}(=CO_3^{-2}+e^-)$;

2) $M^{n+}_{\text{прим.}} \rightarrow K^{n+1}_{\text{реш.}}$ (заряд примесного катиона $\leqslant$ заряда катиона решетки) — захват дырки (т. е. отдача электрона):

а) самим примесным катионом: $[Pb^{2+}/Ca^{2+}]$ в кальците $\rightarrow Pb^{3+}(=Pb^{2+}+e^+)$;

б) лигандным анионом $[Al^{3+}/Si^{4+}]$ в кварце $\rightarrow Al^{3+}+O^-(=O^{2-}+e^+)$.

Б. Примесные анионы.

1) $X^-_{\text{прим.}} \rightarrow Y^{2-}_{\text{реш.}}$ (заряд примесного аниона $<$ заряда аниона решетки) — захват электрона:

$$[F^-/O^{2-}] \text{ в } BeO \rightarrow F^{2-}(=F^-+e^-);$$

2) $X^{2+}_{\text{прим.}} \rightarrow Y^-_{\text{реш.}}$ (заряд примесного аниона $>$ заряда аниона решетки) — захват дырки: $[O^{2-}/F^-]$ в апатите $\rightarrow O^-(=O^{2-}+e^+)$.

Заметим, что в ряде случаев достаточно различия в эффективном заряде (при одинаковой формальной валентности) для образования центра, например $[Ge^{4+}/Si^{4+}]$ в кварце $\rightarrow Ge^{3+}(=Ge^{4+}+e^-)$. Из приведенных схем наиболее распространены захват дырки анионом (радикалом) и захват электрона катионом (захват электрона анионом с образованием F^{2-}, т. е. иона F^-, захватившего дополнительный электрон сверх заполненной

оболочки благородного газа, совершенно необычен и описан пока лишь в одном соединении BeO, см.: Schulman, Compton, 1963).

Необычные валентные состояния ионов в минералах всегда связаны с электронно-дырочными центрами. На это указывает присутствие этих ионов в виде дефектов, а также отсутствие самостоятельных минералов Pb^+, Ti^{3+} и других необычных ионов. Нет оснований для возникновения, например, Ti^{3+} в рутиле TiO_2 стехиометрического состава без дефектов. Нормальные валентные состояния катионов соответствуют электронным конфигурациям, возникающим при отдаче всех внешних электронов, после чего остается оболочка, заполненная np^6-, ns^2-, nd^{10}-электронами. Необычные валентные состояния возникают путем добавления к ним одного (захваченного) электрона (или реже путем отдачи одного электрона).

При этом захваченный электрон может быть s^1-, p^1-, d^1- или f^1-электроном в зависимости от того, какая электронная конфигурация имеется у нормального иона. Т. е. типы электронных примесных катионных центров сводятся в основном к следующим:

[He, Ne] s^1	
» »	$[s^2]\ p^1$
» »	$[s^2]\ [p^6]\ d^1$
» »	$[s^2]\ [p^6]\ [d^{10}]\ s^1$
» »	$[s^2]\ [p^6]\ [d^{10}]\ [s^2,\ p^6]\ f^1$

В серединах переходных групп в электронных конфигурациях нормальных ионов сохраняются d^n- или f^n-электроны, поэтому для них образование центров в результате захвата электрона дает часто одно из нормальных валентных состояний ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) и приводит к конфигурациям d^{n+1} и f^{n+1}. Эти ионы — электронные центры — только генетически отличаются от соответствующих обычных ионов.

В табл. 5 приведены данные по ЭПР-характеристикам примесных катионных центров.

Дырочные центры O^- и A—O^-—A. В кислородных соединениях дырка захватывается почти всегда ионами кислорода O^-. Даже при замещении, например $[Al^{3+}/Si^{4+}]$ в тетраэдре SiO_4^{4-} в кварце, дырка локализуется на O^- этого дефектного (содержащего Al^{3+} вместо Si^{4+}) тетраэдра.

Захват дырки ионом O^- так же обычен в кислородных соединениях, как в сульфидах S^-, в галоидах Hal_2^- ($Cl^0 + Cl^- \rightarrow Cl_2^-$).

Однако, поскольку всегда существует взаимодействие O^- с окружающими ионами, т. е. поскольку дырка (неспаренный электрон) принадлежит не одному O^- (на это однозначно указывает сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона центра O^- с ядрами окружающих ионов), то описание дырочного центра как O^- представляет большее или меньшее приближение, справедливое лишь до известных пределов. В радикальных соединениях это приближение перестает быть удовлетворительным: здесь дырка не может рассматриваться как захваченная одним ионом O^-, а распределена по всему радикалу CO_2^-, CO_3^-, SO^-_4 и т. д. и может быть описана только в рамках молекулярных орбиталей. Но даже и в случаях нерадикальных соединений возможны альтернативные описания центра O^-. Поэтому систематизировать данные по O^- можно лишь с известной условностью (табл. 6).

Примесный центр $O^- \rightarrow X^-$. В CaF_2, облученном рентгеновскими лучами при 78° К, наблюдается спектр ЭПР от O^-, замещающего изоморфно F^-. Однако сверхтонкая структура показывает, что O^- смещен из нормального положения в сторону одного из шести окружающих его

Таблица 5

Параметры ЭПР примесных катионных центров в минералах и неорганических соединениях (A в гс)

	Минерал или химическое соединение	$g_{\parallel}$		$g_{\perp}$		$A_{\parallel}$		$A_{\perp}$		Литературный источник
		g_z	g_y		g_x	A_z	A_y		A_x	
$\overline{\lvert s' \rangle}$ B^{2+}	BeO	2.0035		2.0044		120.0		76.5		Schirmer и др., 1965
Ge^{3+}	Кварц I	1.9941	2.0012		2.0023	1.3	2.3		3.8	Цинобер и др., 1965
	Кварц II	1.9936	2.0010		2.0015	—	—		—	То же
		1.9907	2.0003		2.0019	0.41	1.05		0.52	O'Brien, 1955
		1.9947	1.9983		2.0014	0.81	0.08		0.32	То же
		1.9918	2.0002		2.0015	0.61	0.99		0.61	» »
		1.9959	1.9970		2.0005	0.69	0.95		1.06	» »
Ag^0	KCl	2.000				649 ($Ag^{107, 109}$)				Atkins, Symons, 1967
$\overline{\lvert p' \rangle}$ Pb^{3+}	Кальцит	2.0065		2.0085		14405 (Pb^{207})				Наши данные
Pb^{+}										
$\overline{\lvert d' \rangle}$ Ti^{3+}	Амазонит	1.390	1.565		1.8369	588	164		84	
	Кварц I	1.979	1.930		1.912	—	—		27.1 ($Ti^{47, 49}$)	Wright и др., 1963
	Кварц II	1.984	1.936		1.916	—	—		22.8 ($Ti^{47, 49}$)	
	Кианит I	1.9876	1.9098		1.8487	—	—		—	Бершов, Зотов, 1968
	Кианит II	1.9834	1.913		1.8495	—	—		—	То же
	Микроклин	1.9981	1.9445		1.900	—	—			Наши данные
	Петалит	1.9984		1.9082		—	—			То же
	Циркон	1.998		1.996		—	—	—		Самойлович и др., 1968
	Апофиллит	1.9506		1.9088		—	—	—		Наши данные
	Берилл	1.9717		1.8391		—		22.3 (Ti^{47}) 22.2 (Ti^{49})		Бершов, 1969

Таблица 5 (*продолжение*)

	Минерал или химическое соединение	$g_{\parallel}$		$g_{\perp}$		$A_{\parallel}$		$A_{\perp}$		Литературный источник
		g_z	g_y	g_x		A^z	A_y	A_x		
	Фторфлогопит I		1.985	1.880		—		—		Новожилов и др., 1967
	Фторфлогопит II		1.988	1.840		—	—			То же
	Топаз I		1.96	1.88		—	—			Dickinson, Moore, 1967
	Топаз II		1.94	1.92		—	—			Наши данные
	Амблигонит I		1.9623	1.8181			—	—		То же
	Амблигонит II		1.9630	1.9400			—	—		» »
	Аугелит		1.9653	1.8484						» »
V^{4+}	Сфен	1.9455	1.9492	1.9572		180.6	59.5		55.5	Бершов, Марфунин, 1965
	Апофиллит Ca^{2+}	1.930	1.976	1.980		199.8	73.0		70.4	То же
	Апофиллит K^{+}	1.944	1.976	1.978		184.6	71.5		72.1	» »
	Амблигонит		1.9465	1.970			184.9	63.5		Наши данные
	Аугелит		1.9455	1.962			182.6	55.0		То же
	Вавелит		1.940	1.96			186.1	58.0		» »
Cr^{5+}	Хлоросподиозит		1.9936	1.9498			—	—		Banes и др., 1968
Hf^{3+}	Циркон		—	—			—			Самойлович и др., 1968
Zr^{3+}	Циркон		1.862	1.908			309	138	—	Винокуров и др., 1963
Mo^{5+}	Рутил	1.9167	1.7923	1.8155		26.05	32.64		69.70 (Mo^{95})	Chang, 1964
						26.77	33.34		71.09 (Mo^{94})	
						3.0	3.6		3.3 ($Ti^{47, 49}$)	Asarbagyani, 1965
Mo^{5+}	Шеелит		1.987	1.887			8.98			
							9.25	4.41 (Mo^{95})		
								45.54 (Mo^{94})		

Таблица 6

Параметры спектров ЭПР дырочного центра O^- (A в гс)

Минерал или химическое соединение	$g_\parallel$	$g_\perp$		$A_\parallel$	$A_\perp$		Литературный источник
	g_z	g_y	g_x	A_z	A_y	A_x	
Примесный центр $O^- — X^-$							
$O^-—{}^{19}F$							
O^- замещает F^-; СТС от ^{19}F ($I=1/2$)							
Ca_2F_2	2.0016	2.04558		53.7	15.0		Bill. Lacroix, 1967
Апатит $F^-—O^-—F^-$	2.0012	2.0516		7.0	0.3		Piper и др., 1965
$(O,OH)—O^-—F^-$	2.0036	2.0624		12.0	8.5		Наши данные
$Cl—O^-—Cl$	2.001	2.031		19.3	8.2 (Cl^{35})		Щербакова и др., 1968
$(O,OH)—O^-—(O,OH)$	2.003	2.0708		11.1	1.6 (F^{19})		Наши данные
Фторфлогопит	2.004	—		19.6	—		Новожилов и др., 1967
$O^-—K^{39}$							
O^- замещает Cl^-, Br^- СТС от K^{39} ($I=3/2$)							
KCl	1.981	2.258		3.9	1.8		Weeks, 1967
KBr	1.987	2.226		3.5	1.7		То же
Центр O^- в простых окислах							
O^-							
MgO	2.0032	2.0385					Wertz и др., 1959
CaO	2.0011	2.0710					Shuskus, 1963
Al_2O_3	2.006	2.020					Gamble и др., 1965; Bertram и др., 1965

Таблица 6 (*продолжение*)

Минерал или химическое соединение	$g_{\parallel}$		$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$		$A_{\perp}$	Литературный источник
	g_z	g_y	g_x	A_z	A_y	A_x	
Центр $O^- - M^{n+}$							
$O^- - H^+$ (OH) ($I=1/2$)							
Гипс		2.051	2.003	—17	—17	—2	Atkins, Symons, 1967
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$		2.040	2.002	—21	—16	—4	То же
$O^- - Na^{23}$ ($I=1/2$)							
Микроклин		2.0092	2.0165		1.6	1.2	Наши данные
$O^- - Pb^{207}$ ($I=1/2$)							
Амазонит	1.9890	2.0247	2.0579	104.5	99.6	70.7	Наши данные
Центр $A-O^--A$ (мостиковый O^-)							
$Si-O^--Al^{27}$							
Кварц	2.00	—	2.06		5.6	4.8	O'Brien, 1955
$Al^{27}-O^--Al^{27}$							
Тетраэдры							
Микроклин	2.0043	2.0070	2.0555	9.2	9.2	4.5	Наши данные
Ортоклаз	2.0036	2.0280	2.0799	9.2	9.0	4.0	То же
Альбит	2.0044	—	2.075	8.6	—	—	» »

Таблица 6 (*продолжение*)

Минерал или химическое соединение	$g_{\parallel}$		$g_{\perp}$		$A_{\parallel}$		$A_{\perp}$		Литературный источник
	g_z	g_y		g_x	A_z	A_y		A_x	
Содалит	2.003	2.007	—		4.7	3.8		—	Бершов и др., 1969
Петалит	2.0045	—	2.033		6.3	—		—	Наши данные
Эвкриптит	$\leqslant$2.01		2.06			8.0	—		Иоффе, Янчевская, 1968
Апофиллит	2.0032		2.0542			7.3	5.2		Наши данные
				Октаэдры					
Турмалин		2.009	2.0216			8.5	7.9		Бершов и др., 1968
Амблигонит		2.005	2.0214			8.1	7.3		Бершов, Мартиросян, 1969
Аугелит		2.0096	2.0578			6.6	4.0		Наши данные
				$Si—O^{-}—Si$					
Амазонит		2.0036	2.0599			—	—		То же
Усингит		2.0048	2.0250			—	—		» »
Апофиллит	2.0041	2.0106		2.0451					Bershov, Marfunin, 1968
Берилл	2.0072	2.0099		2.0155					То же
				$B^{II}—O^{-}—B^{II}$					
Данбурит	2.0059	2.0066		2.0481	9.6	9.4		4.9	Бершов, Мартиросян, 1969
Датолит	2.0059	2.0066		2.0512	9.2	6.3		4.9	То же
Суанит	2.0035	—		2.0483	8.8	—		4.6	Наши данные

вдоль осей L_4 ионов F^-; вместе они ведут себя как слабо связанный молекулярный ион $(OF)^{2-}$. Есть указания на то, что подобный центр наблюдался меньше в природных флюоритах.

В апатитах, синтетических и природных, облученных и необлученных, наблюдаются центры O^-, замещающего F^- или Cl^-. Концентрация этих центров в кристаллах, выращенных из расплава и необлученных, достигает 10^{16} центров/см^3. Рентгеновское облучение увеличивает ее до 3×10^{17} центров/см^3 (Segall, 1962). Такого же порядка концентрация наблюдается в природных апатитах (Щербакова и др., 1968). Ионы F^- во фторапатитах или Cl^- в хлорапатитах, или F^- и Cl^- во фторхлорапатитах располагаются цепочкой вдоль оси C. При замещении $O^- \rightarrow F^-$ во фторапатитах наблюдается аксиальный спектр ЭПР с тремя линиями сверхтонкой структуры от двух ядер F^{19} ($2mI=2\times2\times1/2+1=3$) с отношением интенсивностей 1 : 2 : 1. От электронного центра (вакансия F^-, захватившая электрон) дырочный центр O^- отличается величиной g-фактора, большей, чем g-фактор свободного электрона, и большим сверхтонким расщеплением.

В природных апатитах наряду с центром $F^-—O^-—F^-$ в зависимости от состава цепочек вдоль оси C наблюдаются дырочные центры O^-, взаимодействующие с одним F^-, с F^- и Cl^-, с одним и двумя Cl^-, с двумя O^{2-}.

В синтетическом фторфлогопите, в котором места групп $(OH)^-$ в октаэдрических слоях занимают ионы F^-, наблюдается замещение $O^- \rightarrow F^-$. Сверхтонкая структура здесь возникает от взаимодействия с ядрами F^{19} и Al^{27}.

В щелочных галоидах O^- замещает изоморфно ион галогена. В KCl и KBr центр O^-, замещающий Cl^- и B^-, смещен в сторону одного из 6 окружающих его катионов, от которого возникают 4 линии (K^{39} $I=3/2$) сверхтонкой структуры.

Центр O^- в простых окислах. В облученных MgO (63) и CaO (56) наблюдается центр O^- с аксиальной симметрией вдоль [100] (следовательно, три неэквивалентных положения) вследствие того, что дырка захватывается кислородом, примыкающим к вакансии Mg^{2+} или Ca^{2+}, $O^-—[Mg^{2+}]—O^{2-}—M^{3+}$.

Центр $O^-—M^{n+}$. В более сложных кислородных соединениях, так же как в простых окислах, захват дырки ионами кислорода является наиболее обычным механизмом реакции кристалла на наличие положений с дефицитом положительного заряда (обычно примесных ионов).

Так, в щелочных полевых шпатах — микроклине, амазоните — вследствие примеси ионов Al^{3+} в кремниевых положениях возникают локальные участки состава $M_2Al_2Si_2O_8$, но содержащие не Ca^{2+}, а одновалентный катион, поэтому здесь образуются дырочные центры O^-, взаимодействующие с этим катионом.

Особым случаем является взаимодействие O^-, входящего в состав радикалов типа SO_4^-, например в гипсе и других сульфатах (табл. 6), а также карбонатах и других солях кислородных кислот, с протонами молекул воды. Этот центр можно альтернативно рассматривать (Atkins, Symons, 1967) как молекулярный ион (OH).

Центры $A—O^-—A$, где $A—Si^{4+}$, Al^{3+}, B^{3+} и другие катионы, составляющие радикалы SiO_4^{4-}, AlO_4^{3-}, BO_4^{3-}, BO_3^{3-} в полимерных структурах, т. е. это дырка, захваченная мостиковым кислородом. Этот центр характерен для силикатов, алюмосиликатов, алюмоборосиликатов, боратов. Точнее его следует описывать как радикал $Si_2O_7^{7-}$, $Al_2O_8^{5-}$ и т. д. Можно было бы также ожидать, что в силикатах с большим разнообразием кремнекислородных радикалов будет такое же разнообразие радикалов с O^-. Однако здесь важна только координация мостикового кислорода, которая в подавляющем большинстве полимерных структур ми-

Таблица 7

Параметры ЭПР AB-радикалов в минералах

Число электронов	Радикал	Минерал	g_z	$g_{\parallel}$	g_y	$g_{\perp}$	g_x	Литературный источник
11	CO^-	Арагонит		2.0028		2.006		Бершов и др., 1968
13	O_2^-	Содалит		2.0780		1.9216		Бершов и др., 1969
		Ba-цеолит	2.057		2.0090		2.0046	Weeks, 1961
		Na-цеолит	2.103		2.0066		2.0023	То же
	S_2^-	Барит		3.972		0.42		Бершов и др., 1969
		Ангидрит		3.74		—		То же
		Содалит						»
15	O_2^{3-}	CaF_2	2.0264		2.0037		2.0118	Bill, Lacroix, 1968
			A_1 5.2		18.8		5.5	
			A_2 5.2		<6		<6	

Таблица 8

Параметры ЭПР AB_2-радикалов в минералах

Число электронов	Радикал	Минерал	g_z	g_y	g_x	A_{iso}	B_z	B_y	B_x	Литературный источник
17	CO_2^-	Кальцит	2.00161	1.99727	2.00320	147.86	29.42	—16.17	—13.24	Marchall и др., 1964
		Арагонит	2.0034	1.997	2.0054	—	—	—	—	Бершов и др., 1968
		Церуссит	2.004	1.998	2.007	—	—	—	—	То же
	PO_2	Кальцит	2.0036	1.996	2.007	57.1	31.2	—19.5	—11.7	» »
	SO_2^+	Барит	2.030	2.007	2.010	—	—	—	—	Бершов и др., 1969
		Гипс	2.030	2.007	2.011	—	—	—	—	То же
		Целестин	2.022	2.007	2.011	—	—	—	—	Самойлович и др., 1968
19	PO_2^{2-}	Кальцит	2.0045	2.0110	2.0036	7.0	—0.4	— 2.1	2.5	Бершов и др., 1968
		Барит	2.0082	2.0337	2.0036	6.1	—0.1	— 0.7	0.8	Бершов и др., 1969
	SO_2^{2-}	Ангидрит	2.005	2.008	2.003	—	—	—	—	То же
		Барит	2.016	2.014	2.004	—	—	—	—	» »
	SSO^-	Ангидрит	2.009	2.0016	2.003	—	—	—	—	» »

Таблица 9

Параметры ЭПР AB_3-радикалов в минералах

Число электронов	Радикал	Минерал	g_x	$g_\parallel$	g_y	$g_\perp$	g_x	A_{iso}	B_x	$B_\parallel$	B_y	$B_\perp$	B_x	Литературный источник
23	CO_3^-	Кальцит	2.0055		2.0194		2.0132	—	—		—		—	Chantry и др., 1962
				2.0051		2.0162	—	—	—		—		—	Бершов и др., 1968
		Церуссит	2.0077		2.024		2.011	—	—		—		—	То же
			2.0078		2.039		2.014	—	—		—		—	»
		Апатит		2.0074		2.0193		—	—		—		—	Наши данные
25	CO_3^{3-}	Кальцит		2.0013		2.0031		—		171.22		—111.33		Serway, Marshall, 1967
	PO_3^{2-}	Кальцит		2.00162		2.00165		688.5		1266		—63.3		Бершов и др., 1968
		Ангидрид		2.0036		2.0012		475.1		90.6		—45.3		Бершов и др., 1969
		Тремолит		2.0089		1.9951		990.9		90.6		—45.3		То же
	AsO_3^{2-}	Кальцит		2.00162		2.00195		—		—		—		Serway, Marshall, 1966
	SO_3^-	Кальцит		2.0042		2.0056		—		—		—		Самойлович, Андрусенко, 1967
		Барит		2.0036		2.005		—		—		—		Бершов и др., 1969
		Целестин		2.0036		2.005		—		—		—		Самойлович и др., 1968

нералов равна 2, т. е. в вершине O^- сочленяются только два тетраэдра. Поэтому при всем многообразии структур силикатов наблюдается всегда один и тот же центр Si, Al—O^-—Al,Si. Расстояния Si, Al—O^- и валентные углы Si,Al—O^-—Si, Al отражаются на величинах g-фактора и константы сверхтонкой структуры.

В некоторых соединениях мостиковый O^- все же имеет иную координацию (Weeks, 1967), и в них должно наблюдаться взаимодействие электрона O^- с соответствующим числом катионов.

Подобные же центры A—O^-—A наблюдаются и в совершенно иных и неполимерных структурах, где мостиковый кислород O^- соединяет вершинами цепочки октаэдров, например в фосфатах амблигоните и аугелите (табл. 6). Характерным диагностическим признаком этого центра наряду со значениями g-фактора, свойственными всем центрам O^-, является сверхтонкая структура от двух ядер ближайших катионов.

Неорганические радикалы AB_m^n. При образовании центров в радикальных соединениях электрон или дырка захватываются не одним каким-либо ионом, а распространяются по всему радикалу. Например, в сульфатах при захвате радикалом SO_4^{2-} дырки возникает парамагнитный радикал SO_4^- с неспаренным электроном. Другие радикалы в сульфатах возникают при захвате дырки с одновременным образованием вакансии одного, двух или трех ионов кислорода SO_3^-, SO_2^-, SO^-. Но во всех случаях дырка не приурочена к какому-либо одному иону кислорода, а распределена по всему радикалу. Поэтому описание этих центров производится с помощью молекулярных орбиталей, которые систематизируются по типам радикалов AB_m^n и по числу электронов на молекулярных орбиталях. Например, радикал SO_4^{2-} имеет 32-электронную конфигурацию:

$$S\,[Ne]\,3s^2 3p^4 = 6 \text{ электронов},$$

$$4\,O\,[He]\,2s^2 2p^4 = 6 \text{ электронов} \times 4 = 24 \text{ электрона} + 2 \text{ дополнительных электрона, всего} = 32 \text{ электрона}.$$

Радикал SO_4^-, захвативший дырку (т. е. отдавший один электрон), имеет 31-электронную конфигурацию.

Принадлежность радикалов SO_4^-, SeO_4^-, NO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{2-} к одинаковой 31-электронной конфигурации определяет одинаковую для всех них последовательность и тип молекулярных орбиталей и общие особенности выводимых из них параметров спектров ЭПР (см.: Walsh, 1953; Atkins, Symons, 1967). В табл. 7—9 приведены данные по радикальным центрам, наблюдавшимся в минералах.

Таблица 10

Параметры ЭПР AB_4-радикалов в минералах

Число электронов	Радикал	Минерал	g_x	$g_\parallel$	g_y	$g_\perp$	g_x	A_{iso}	$B_\parallel$	$B_\perp$	Литературный источник
31	PO_4^{3-} SO_4^-	Ангидрит	2.003	2.014	2.016	2.048	2.071		29.0	28.0	Бершов, и др., 1969
		Барит	2.002		2.012		2.040				То же
		Церуссит	—		2.00137	—	—				»
		Содалит		2.015		2.003	—				»
		Вишневит									Новожилов и др., 1966

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные показывают, что электронно-дырочные центры представляют собой общее явление, связанное с особенностями реальной структуры минералов, наличием в них дефектов, изоморфными примесями, радиационной историей минералов. Предпринятая попытка дать первую систематику возможных типов центров в минералах и неорганических соединениях относится к одному из этапов исследования реальной структуры кристаллов, за которым должно последовать систематическое рассмотрение структур различных классов соединений с целью выявления закономерностей возникновения в них выделенных типов центров.

Измерения спектров ЭПР природных и облученных кристаллов, содержащих электронно-дырочные центры, представляют один из наиболее эффективных способов исследования реальной структуры кристаллов, формы вхождения примесных ионов, окраски и в особенности термолюминесценции, а также механизма радиационного воздействия на вещество.

Литература

Бершов Л. В., А. С. Марфунин. (1965). Электронный парамагнитный резонанс V^{4+} в титаните и апофиллите. Изв. АН СССР, сер. геол., № 9.

Бершов Л. В., А. С. Марфунин, А. Н. Таращан, А. Н. Платонов, В. О. Мартиросян. (1968). О центре окраски в литиевом турмалине. Кристаллография, № 4.

Бершов Л. В, А. Н. Таращан, М. И. Самойлович, В. Г. Лушников. (1968). Электронно-дырочные центры в природных кальцитах с примесью фосфора. Журн. структ. химии, № 5.

Бершов Л. В., М. И. Самойлович, В. Г. Лушников, Н. И. Андрусенко. (1968). Исследование оптических и парамагнитных спектров радиационно окрашенного кальцита. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 97, вып. 3.

Бершов Л. В., И. А. Зотов. (1968). Об изоморфизме Ti^{3+} в кианите. Геохимия, № 7.

Бершов Л. В., М. И. Самойлович, В. О. Мартиросян. (1968). ЭПР на центрах окраски в арагоните, церуссите и сидерите. Журн. структ. химии, № 6. Бершов Л. В. (1969). ЭПР Ti^{3+} в природных бериллах. Журн. структ. химии, № 1.

Бершов Л. В., А. Н. Таращан, М. И. Самойлович, В. О. Мартиросян (1969). Неорг. матер., № 6.

Бершов Л. В., А. Н. Таращан, М. И. Самойлович, В. О. Мартиросян. (1970). Исследование методом ЭПР и люминесценции неорганических радикалов в природных сульфатах кальция. ЖТХ, № 8.

Бершов Л. В., В. О. Мартиросян. (1969). О точечных дефектах в боросиликатах данбурите и датолите. Кристаллография, № 5.

Бершов Л. В., В. О. Мартиросян. (1969). Электронные и дырочные дефекты в необлученных монокристаллах природного фосфата лития и алюминия (амблигоните). Журн. структ. химии, № 6.

Бершов Л. В. (1970). ЭПР и особенности строения некоторых фосфорсодержащих радикальных ионов. ЖЕТХ, № 7.

Бершов Л. В., В. О. Мартиросян, А. Н. Платонов, А. Н. Таращан (1969). Исследование стабильных неорганических радикалов в монокристаллах содалита. Неорг. матер., № 6.

Винокуров В. М., М. М. Зарипов, Ю. Е. Польский, В. И. Степанов, Г. К. Чиркин, Л. Ф. Шекун. (1963). Радиоспектроскопическое обнаружение малых количеств Eu^{2+}, Gd^{3+}, Nb^{4+} и их изоморфизм во флюорите и цирконе. Геохимия, № 11.

Иоффе В. А., И. С. Янчевская. (1968). Исследование электронного парамагнитного резонанса и термолюминесценции облученных монокристаллов алюмосиликатов $NaAlSi_3O_9$ и $LiAlSiO_4$. ФТТ, 10, № 2.

Корягин В. Ф., Б. Н. Гречушников. (1965). Электронный парамагнитный резонанс атомарного водорода в берилле. ФТТ, т. 7, № 8.

Марфунин А. С., Л. В. Бершов. (1964). Применение электронного парамагнитного резонанса в минералогии. «Итоги науки», сер. Геохимия, минералогия, петрография.

Новожилов А. И., М. И. Самойлович, Е. К. Микульская, Е. И. Парусникова. (1966). О природе синей окраски кристаллов группы канкринита. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 95, вып. 6.

Новожилов А. И., М. И. Самойлович, А. А. Сергеев-Бобр. (1967). Исследование микроизоморфизма в синтетическом фторфлогопите методом электронного парамагнитного резонанса. Вестн. ЛГУ, геол. и геогр., вып. 1, № 6.

Самойлович М. И., А. И. Новожилов, Л. В. Бершов, Н. И. Андрусенко. (1968). ЭПР на радиационных центрах в целестине. Радиохимия, т. 10, № 4.

Самойлович М. И., А. И. Новожилов, Г. П. Барсанов. (1968). Электронный парамагнитный резонанс в облученных кристаллах циркона с различными примесями. Геохимия, № 4.

Самойлович М. И., А. И. Новожилов. (1965). Электронный парамагнитный резонанс в облученном топазе. Журн. структ. химии, № 6.

Самойлович М. И., Н. И. Андрусенко. (1967). Об одном парамагнитном центре в кальците. Журн. структ. химии, т. 8, № 6.

Цинобер Л. И., М. И. Самойлович, Л. А. Гордиенко. (1965). Некоторые особенности дымчатой окраски в кристаллах кварца с примесью алюминия и германия. Кристаллография, т. 10, № 6.

Щербакова М. Я., Л. Г. Гилинская, А. А. Годовиков. (1968). Некоторые парамагнитные центры в структуре апатита. Кристаллография, т. 13, № 2.

Asarbagyani C. H. (1965). Electronspin resonance of Mo^5 in $CaWO_4$. Phys. Rev., 137A.

Atkins P. W., M. C. R. Symons. (1967). The structure of inorganic radicals. Elsever Publ. Coup.

Banes E., M. Greenblatt, B. R. McGarvy. (1968). ESR and optical spectroscopie of CrO_4^{3-} in chlorospodiosite Ca_2PO_4Cl. J. Chem. Phys., v. 47.

Bartram R. H., C. E. Swenberg, J. T. Fournier. (1965). Theory of trapped-hole centers in aluminium oxide. Phys. Rev., v. 139, № 3A.

BershovL. V., A. S. Marfunin. (1968). Paramagnetic resonanse of electron-hole centers in minerals. Proc. of Inter. Miner assoc. VI gener. meeting.

Bill H., R. Lacroix. (1967). Investigation on different centres in CaF_2 crystal. Magnetic resonance and relaxation. Proceed of the XIV Colloque AMPERE, 1966.

Chang Te-Tse. (1964). Electron Spin Resonance of Mo^{51} in Rutile. Phys. Rev., 136A.

Chantry J. W., A. Horsfield, J. R. Morton, D. H. Whiffen. (1962). The structure, electron resonance and optical spectra of trapped Co_3^- and NO_3. Molec. Phys., v. 5, № 5.

Compton W. D., H. Rabin. (1964). F-aggregate centers in alkali halide crystals. Solid St. Phys., v. 16.

Dickinson A. C., W. J. Moore. (1967). Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz J. Phys. Chem., v. 71, № 2.

Camble F. T., R. H. Bartram, C. G. Young, O. R. Gilliam. (1965). Electron spin resonans in reactor-irradiated aluminium oxide. Phys. Rev., v. 138, № 2A.

Hall J. L., R. T. Schumacher. (1962). Electron spin resonance of hydrogen atoms in CaF_2. Phys. Rev., v. 127.

Hodson W. G., J. S. Brinen, E. E. Williams. (1967). Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites. J. Chem. Phys., v. 47, № 10.

Kasai P. H. (1965). Electron spin resonance studies of γ- and X-Ray Irradiated Zeolites. J. Chem. Phys., v. 43, № 9.

Kerkhoff F., W. Martienssen, W. Sander. (1963). Electronenspinresonanz und Photochemie des U_2-Zentrums in Alkalihalogenid-Kristallen. Z. Phys., B. 173.

Kingsley J. D., J. S. Prener, B. Segall. (1965). Spectroscopy of MnO_4^{3-} in calcium halophosphates. Phys. Rev., v. 137, № 1A.

Lehmann G. (1967). Farbzentren des Eisens als Ursache der Farbe von Amethyst. Z. Naturforsch., B. 22a, № 12.

Marshall S. A., A. R. Reinberg, R. A. Serway, J. A. Hodges. (1964). Electron spin resonance absorption spectrum of CO_2^- molecule-ions in single crystal calcite. Molec. Phys., v. 8.

Marfunin A. S., L. V. Bershov, R. M. Mineeva. (1966). La resonance paramagnetique electronique de l'ion VO^{2+} dans le sphene et l'apophyllite et de l'ion Mn^{2+} dans la tremolite, l'apophyllite et la scheelite. Bul. Soc. franç. Miner Crist., t. LXXXIX.

Markham J. (1966). F-Centers in Alkali Halides. Acad. Press, № 4.

Marshall S. A., A. R. Reinberg, R. A. Serway, J. A. Hodges. (1964). Electron spin resonance absorption spectrum of CO_2^- molecule—ions in single crystal calcite. Mol. Phys., v. 8, № 3.

O' B r i e n C. M. O. (1955). The structure of the color centers in smoky quartz. Proc. Roy. Soc. (L), A239.

P i p e r W. W., L. C. K r a v i t z, R. K. S w a n k. (1965). Axially symmetric paramagnetic color centers in fluorapatite. Phys. Rev., v. 138, N 6A.

S a n d e r W. (1964). Electronenspin-resonanz von Sauerstoffzentren in KCl und KBr. Naturwiss., Bd. 51, H. 17.

S c h i r m e r O. F., K. A. M ü l l e r, J. S c h n e i d e r. (1965) Electron spin resonance of donor centres in beryllium oxide. Phys. Kondens. Mater., v. 3, № 4.

S c h u l m a n J. H., W. D. C o m p t o n. (1963). Color centers in solids. Pergamon. Press.

S e g a l l O. B., J. W. L u d w i g, H. H. W o o d b u r g. (1962). Electron spin resonance of a centers in calcium fluorophosphate. Phys. Rev., v. 128.

S e r w a y R. A., S. A. M a r s h a l l. (1966). Electron Spin Resonance Absorption Spectrum of the AsO_3^{2-} molecule ion in γ-Irradiated syngle-crystal calcite. J. Chem. Phys., v. 45, № 6.

S e r w a y R. A., S. A. M a r s h a l l. (1967). Electron Spin resonance absorption-spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} molecul—ions on irradiated single-crystal calcite. J. Chem. Phys., v. 46, № 5.

S h u s k u s A. J. (1963). Paramagnetic defects in irradiated CaO. J. Chem. Phys., v. 39.

S r o u b e k Z., L. N o v a k, K. Z d a n s k y. (1964). Paramagnetic Resonance of a Fluorine Centre in X-Irradiated F^{19} Doped Beryllium Oxide Powder. Phys. Stat. Sol., v. 6.

S w a n k R. K. (1964). Color centers in X-irradiated halophosphate crystals. Phys. Rev., v. 135, № 1A.

W a l s h A. D. (1953). J. Chem. Soc., 2301.

W e e k s R. A., M. A b r a h a m. (1965). Electron spin resonance of irradiated quartz atomic hydrogen. J. Chem. Phys., v. 42, № 1.

W e e k s R. A. (1967). Some Defect Electron states of Pure Four—Fold Coordination Oxides. Expectations and Realization. Interaction of Radiation with Solidls, № 4.

W e l l e r B. (1965). ESP Investigation of the Dynamical Behavior of Hydrogen Atoms in CaF_2. J. Chem. Phys., v. 43.

W e r t z J. E., P. A u z i n s, J. H. E. G r i f f i t h s, J. W. O r t o n. (1959). Spin Resonance Studiest of Defects in Magnesium Oxide. Disc. Faraday Soc., № 28.

W r i g h t P. M., J. A. W e i l, T. B u c h, J. H. A n d e r s o n. (1963). Titanium color centers in rose quartz. Nature, v. 197.

В. И. Герасимовский

МИНЕРАЛОГИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Нефелиновые сиениты по сравнению с другими типами магматических пород имеют небольшое распространение, но тем не менее неизменно привлекают к себе внимание исследователей большим разнообразием своего химического, петрографического и минералогического состава. В пределах Советского Союза эти породы встречаются во многих районах; самые крупные в мире нефелинсиенитовые массивы находятся на Кольском полуострове — Хибинский (~1327 км²) и Ловозерский (~650 км²) массивы.

Минералогия нефелиновых сиенитов из различных массивов мира изучена с разной степенью детальности. В Советском Союзе наибольшее внимание исследователей привлекали нефелиновые сиениты Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров), Октябрьского (Украина), Вишневогорского (Урал), Ботогольского (Саяны), Сыннырского (Северное Прибайкалье) и Тувинских массивов, а за пределами Советского Союза — массивы Илимауссак (Юго-Западная Гренландия), Лангезундфьорд (Южная Норвегия), Бонкрофт (Онтарио), Магнет-Ков (Арканзас), острова Лос (Гвинея), Пилансберг (Южная Африка) и др.

Минералогия нефелиновых сиенитов очень разнообразна, что обусловлено в первую очередь составом расплавов, из которых формировались эти породы.

По химическому составу нефелиновые сиениты подразделяются на агпаитовые и миаскитовые. Для агпаитовых разновидностей величина молекулярных отношений $\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$, названная А. Е. Ферсманом (1936) коэффициентом агпаитности, больше единицы, а для миаскитовых — меньше единицы.

Имеющиеся данные показывают, что агпаитовые разновидности нефелиновых сиенитов отличаются от миаскитовых высоким содержанием щелочей (причем $Na \geqslant K$), избытком щелочей над алюминием (коэффициент агпаитности выше единицы, иногда достигает 2.0), повышенным содержанием железа (причем обычно $Fe^{3+} \geqslant Fe^{2+}$), высокой концентрацией редких литофильных и радиоактивных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Be, Li, Th, U), а также значительной ролью фтора, хлора, серы и воды.

В табл. 1 приведен средний химический состав пород некоторых массивов, сложенных агпаитовыми нефелиновыми сиенитами (Илимауссакский и Ловозерский массивы), миаскитовыми (Вишневогорский массив) и нефелиновыми сиенитами, имеющими коэффициент агпаитности около единицы (Хибинский массив); для сравнения в табл. 1 приведены кларки химических элементов для среднего типа изверженных пород, по К. Х. Ведеполю (Виноградов, 1962). Анализ этих данных показывает, что по содер-

Таблица 1

Химический состав нефелиновых сиенитов некоторых массивов (в $n \cdot 10^{-4}$%)

Элементы	Илимауссакский	Ловозерский	Хибинский	Вишневогорский	Содержание в магматических породах земной коры
Li	310	55	20	15	32
Be	30	8.7	6.1	4	3.8
B	10	15	7	—	12
C	—	—	380 *	1200 *	230
F	2100	1400	1230	1200	660
Na	86000	81180	72700	47490	25000
Mg	2200	5880	3900	3420	18700
Al	93100	92160	112700	116380	80500
Si	236400	250400	248600	265910	295000
P	214	880	1250	400 **	930
S	910	1020	215	—	370
Cl	8800	1600	360	—	170
K	33500	48640	54100	58350	25000
Ca	7780	8700	12870	8870	33000
Ti	2070	6700	6300	2940	4500
V	(90)	108	52	—	90
Cr	(28)	27.8	10	—	83
Mn	1900	2630	1400	690	1000
Fe	70300	42360	30400	27730	46500
Co	—	<5	13	—	18
Ni	(40)	12	45	—	58
Cu	—	11	9.6	—	47
Zn	870	210	62	—	83
Ga	110	60	33	18	19
Rb	590	230	215		150
Sr	47	610	1070	1270	340
TR	3680	2050	480	256	228
Zr	4735	3480	625	518	170
Nb	525	696	152	252	23
Mo	14	1.7	3.5	—	1.1
Sn	115	10	6.6	—	2.5
Cs	8.5	1.62	3.5	<5	3.7
Ba	90	680—700	1190	1170	650
Hf	97	83	15	8.5	1
Ta	32	60	14	21	2.5
Tl	3.05	0.86	1.2	—	1
Pb	225	14.6	98	10	16
Th	38	35	14	11	13
U	62	16.1	4.2	6.3	2.5
Коэф. агпаитности	1.39	1.40	1.09	0.84 (0.85 **)	
Fe^{3+}/Fe^{2+}	1.40	4.40	1.45	0.4 (0.80 **)	
Литературный источник	Герасимовский (1968)		Кухаренко и др. (1968)	Еськова и др. (1964)	Виноградов А. П. (1962)

* Углерод определен в виде CO_2

** По данным Б. М. Роненсона (1966).

Таблица 2

Типоморфные минералы агпаитовых и миаскитовых нефелиновых сиенитов

Элемент	Агпаитовые нефелиновые сиениты	Миаскитовые нефелиновые сиениты
Na *	Содалит, эгирин, арфведсонит, Ti- и Zr-силикаты, содержащие Na (ломоносовит, рамзаит, лампрофиллит, эвдиалит, ловозерит и др.), виллиомит	Канкринит, пироксены ** и амфиболы, флюорит
Li	Li-содержащие слюды (полилитионит, тайниолит)	
Be	Силикаты бериллия, содержащие Na (чкаловит, тугтупит, эвдидимит, эпидидимит, соренсенит)	
Mg	Арфведсонит	Амфиболы ** и слюды
Mn	Ti- и Zr-силикаты, содержащие Na (эвдиалит, ловозерит, лампрофиллит), силикаты (стенструпин, чинглусуит)	Пироксены, ** амфиболы ** и слюды
Ca	Zr- и Ti-силикаты (эвдиалит, ринколит, ринкит и др.)	Пироксены ** и амфиболы, ** сфен, апатит, флюорит, кальцит
Sr	Ti- силикаты (ринколит, ринкит), фосфаты (беловит и др.) и лопарит	Апатит, пирохлор
TR	Ti-силикаты, содержащие Na, Ca и Sr (ринколит, ринкит, нордит), фосфаты (беловит, рабдофанит) и лопарит	Апатит, пирохлор
Al	Содалит, уссингит, науяказит	Канкринит
Fe	Эгирин и арфведсонит	Пироксены ** и амфиболы ** (содержат меньше Na и больше Ca), слюды, ильменит
Ti	Ti- силикаты, содержащие натрий, иногда Ca и TR (мурманит, ломоносовит, эпистолит, рамзаит, лампрофиллит, ринколит, ринкит и др.), лопарит	Сфен, ильменит, титаномагнетит, рутил
Zr	Цирконосиликаты (эвдиалит, эвколит, ловозерит и келдышит)	Циркон
Nb	Титаносиликаты, обычно содержащие Na, иногда Ca и TR (ломоносовит, мурманит, эпистолит, ринкит, ринколит и др.), лопарит	Пирохлор
Th	Стенструпин	Торит
Cl	Содалит, эвдиалит, лампрофиллит	—
S	Содалит, шайерит	Канкринит
C	Сода, термонатрит	Кальцит, канкринит
P	Минералы группы ломоносовита, фосфаты (беловит, рабдофанит), стенструпин	Апатит
H_2O	Zr- и Ti-силикаты (ловозерит, мурманит и др.), уссингит, стенструпин, полилитионит, рабдофанит	Слюды
F	Виллиомит, арфведсонит, лампрофиллит, ринколит, полилитионит, тайниолит, эпистолит	Флюорит, апатит, амфиболы** и слюды

* В таблицу не внесены K—Na-полевые шпаты, альбит, нефелин и цеолиты, хотя в них сконцентрирована основная масса Na, K и Al, поскольку эти минералы наблюдаются как в агпаитовых, так и в миаскитовых нефелиновых сиенитах.

** В составе пироксенов и амфиболов миаскитовых пород кальций обычно преобладает над натрием. В этих породах эгирин и арфведсонит (типоморфные минералы агпаитовых нефелиновых сиенитов), как правило, отсутствуют.

жанию большинства химических элементов агпаитовые нефелиновые сиениты Ловозерского и Илимауссакского массивов сильно отличаются от среднего состава магматических пород земной коры, в то время как для миаскитовых нефелиновых сиенитов Вишневогорского массива эти отличия незначительны.

Отмеченные особенности химизма нефелиновых сиенитов, в первую очередь соотношения между щелочами и алюминием, находят свое отражение в составе минералов названных пород. Набор типоморфных минералов агпаитовых и миаскитовых разновидностей нефелиновых сиенитов резко различен (табл. 2). Для агпаитовых нефелиновых сиенитов характерны натрийсодержащие минералы, а для миаскитовых — кальцийсодержащие, а также минералы, лишенные щелочей и щелочных земель и обогащенные железом и титаном (рутил, ильменит, магнетит и др.).

Из щелочных расплавов агпаитового типа наряду с главными породообразующими минералами — нефелином и K—Na полевым шпатом, в которых отношение молекулярных количеств суммы щелочей к глинозему близко к единице, возникали и другие минералы, содержащие щелочи, главным образом натрий. В первую очередь сюда относятся содалит, эгирин и арфведсонит, которые нередко являются также породообразующими минералами. Кроме того, в нефелиновых сиенитах этого типа, особенно в их пегматитах, установлено большое число минералов, относящихся к титано- и цирконосиликатам, имеющим в своем составе натрий. Некоторые из них — мурманит, лампрофиллит, эвдиалит, ловозерит — иногда являются породообразующими.

В нефелиновых сиенитах миаскитового типа, сформировавшихся из расплавов, в которых не было избытка щелочей (относительно алюминия), такие натрийсодержащие минералы, как содалит, эгирин и арфведсонит, как правило, отсутствуют. Вместо них возникает биотит, а из пироксенов и амфиболов те их разновидности, в составе которых кальций обычно количественно преобладает над натрием. Эти миаскитовые разновидности нефелиновых сиенитов одновременно характеризуются наличием второстепенных и акцессорных минералов кальция (сфен, апатит, флюорит, кальцит) или минералов, не имеющих в своем составе ни натрия, ни кальция (циркон, ильменит, титаномагнетит и др.).

Кроме того, агпаитовые разновидности нефелиновых сиенитов по сравнению с миаскитовыми характеризуются большим разнообразием минералов, содержащих редкие литофильные элементы (Nb, Zr, TR, Be, Li и др.). Например, в пегматитах агпаитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива из минералов бериллия установлены чкаловит, тугтупит (бериллиевый содалит), лейкофан, бериллит, сферобертрандит, гельбертрандит, карпинскит, гентгельвин и минералы группы эпидидимит—эвдидимит, в то время, как в Вишневогорском массиве, сложенном миаскитовыми породами, обнаружен лишь один минерал бериллия — барилит.

Второй пример — минералы циркония. В агпаитовых нефелиновых сиенитах и пегматитах Ловозерского массива широко распространены эвдиалит, мезодиалит и ловозерит, которые являются и породообразующими минералами (эвдиалитовые луявриты, мурманит — ловозеритовые порфировидные луявриты). Обнаружены также и другие минералы циркония — келдышит, катаплеит, эльпидит и цирфесит. В Вишневогорском же миаскитовом массиве из минералов циркония установлены лишь циркон и катаплеит.

По сравнению с миаскитовыми комплексами в агпаитовых нефелиновых сиенитах и генетически связанных с ними пегматитах особенно разнообразны минералы титана и ниобия. Например, в Ловозерском массиве число силикатов, содержащих Ti и Nb, около 25 (беталомоносовит, вино-

градовит, карнасуртит, куплетскит, лабунцовит, ламprофиллит, ловчеррит, ломоносовит, нептунит, метамурманит, мурманит, ненадкевичит, рамзаит, ринколит, чинглусуит, эпистолит и др.), в то время как в Вишневогорском массиве установлены лишь два минерала — сфен и чевкинит.

Большое разнообразие титано- и цирконосиликатов в агпаитовых нефелиновых сиенитах, по представлениям А. Е. Ферсмана (1937), обусловлено повышенным содержанием сильных катионов (в первую очередь Na, K и Ca) в расплаве, из которого образуются эти породы. Он писал: «Увеличение силы катионов в расплаве, особенно одновременно с увеличением содержания кислорода, должно вести к образованию из части катионов комплексных анионов, что относится в первую очередь к Al, Ti, Zr, Fe^{3+}, формирующих такие комплексы, как $[TiO_4]^{4-}$ (в титаносиликатах), $[ZrO_4]^{4-}$(в цирконосиликатах), $[FeO_4]^{5-}$ (в эгирине) и т. п.» [1]

Минералы, содержащие редкоземельные элементы и другие редкие литофильные элементы, в агпаитовых нефелиновых сиенитах также более разнообразны по сравнению с миаскитовыми нефелиновыми сиенитами (табл. 2).

Нефелиновые сиениты двух рассматриваемых типов резко отличаются не только по характеру и числу минералов, содержащих редкие элементы, но также и по минералам, имеющим в своем составе фтор, фосфор и углерод. Из галогенидов для агпаитовых пород характерен виллиомит, а для миаскитовых — флюорит. Значительная часть фтора в агпаитовых нефелиновых сиенитах связана с арфведсонитом, содержащим до 2.5% F. Фтор в этих породах содержится также в эвдиалите (0.23%), лимпрофиллите (до 1.9%), ринките (5.80%) и полилитионите (6.4%), где он изоморфно замещает ион гидроксила или кислород. В миаскитовых нефелиновых сиенитах фтор, кроме флюорита, пока обнаружен лишь в амфиболах и апатите.

Из минералов хлора в агпаитовых нефелиновых сиенитах широко распространен содалит (4.90—6.44% Cl) и эвдиалит (0.97—1.56%). Эти минералы в миаскитовых породах отсутствуют.

Из фосфатов в агпаитовых и нефелиновых сиенитах и связанных с ними пегматитах установлены апатит и его разновидности — беловит и рабдофанит (эрикит), в миаскитовых же — только апатит. Для агпаитовых нефелиновых сиенитов характерны также минералы группы ломоносовита и стенструпин. В ломоносовите содержится 12.84% P_2O_5, в беталомоносовите около 25%, а в стенструпине — до 5.80%.

Карбонаты малохарактерны для агпаитовых нефелиновых сиенитов. В последних установлены натрит, сода и карбонаты редкоземельных элементов (анкилит и др.). В миаскитовых нефелиновых сиенитах нередко встречается кальцит.

Сера в агпаитовых породах в основном связана с минералами группы содалита. Сульфиды в них встречаются редко, наиболее распространены сфалерит, галенит, молибденит. В Илимаусакском массиве в одной из пегматитовых жил недавно обнаружен новый сульфид меди и таллия, получивший название халькоталлита (Cu_3TlS_2). По-видимому, избыток щелочей (натрия) в расплаве при формировании рассматриваемых пород препятствовал появлению сульфидов, равно как и удалению из него серы постмагматическими процессами, поскольку сера в ходе кристаллизации расплава связывалась в содалите. Поэтому сульфиды нехарактерны для постмагматических этапов формирования массивов агпаитовых нефелиновых сиенитов. Даже сульфиды железа (пирит, пирротин) в этих породах встречаются очень редко, несмотря на общее высокое содержание серы и

[1] В настоящее время установлено, что указанные минералы являются сложными орто- и диортосиликатами, в которых Zr, Ti и Fe^{3+} играют роль катионов. (*Ред.*).

двухвалентного железа в магматическом расплаве, из которого формировались агпаитовые породы. Например, в породах Ловозерского массива среднее содержание серы, в пересчете на S, составляет около 0.10% и 0.78% Fe^{2+}. В миаскитовых нефелиновых сиенитах сера связана с канкринитом и сульфидами (пирит, пирротин, марказит, молибденит, халькопирит, галенит, сфалерит и др.).

В нефелиновых сиенитах и связанных с ними пегматитах установлено большое число минералов, содержащих воду. Из них наиболее распространены цеолиты: натролит (8.9—9.5% H_2O), анальцим (9.5% H_2O) и др. В агпаитовых нефелиновых сиенитах, кроме цеолитов, наблюдается большое число водосодержащих минералов, а именно: ловозерит (15.0% H_2O), мурманит (10.2—12.5%), метамурманит (11.7%), герасимовскит (18.5—20.5%), белянкинит (25.1—25.7%), ненадкевичит (10.8—11.2%), карнасуртит (17.9—19.6%), бериллит (22.2%), гельбертрандит (23.8%), чинглусуит (21.7—23.8%), стенструпин (3.5—12.7%), уссингит (3.70%), эрикит (7.4%) и др. Некоторые из них широко распространены, а иногда являются и породообразующими минералами (ловозерит, мурманит).

В массивах, сложенных нефелиновыми сиенитами, широко проявились процессы минералообразования в постмагматические пневматолито-гидротермальную и гидротермальные стадии. Наибольшее распространение имеют процессы альбитизации и цеолитизации главнейших породообразующих минералов — K—Na полевых шпатов и нефелина.

Особенно разнообразны минералы, возникшие в эти стадии в агпаитовых нефелиновых сиенитах и генетически связанных с ними пегматитах и гидротермалитах. К их числу относятся поздний содалит, альбит, уссингит, цеолиты (анальцим, натролит и др.), виллиомит, минералы циркония (ловозерит, катаплеит, сейдозерит, эльпидит), ниобия и титана (белянкинит, герасимовскит, виноградовит, чинглусуит, ненадкевичит, лабунцовит, астрофиллит, куплетскит, манганонептунит, илимауссит и др.), редкоземельных элементов (нордит, карнасуртит, гидроцерит, ринколит, стенструпин, беловит, монацит, эрикит), бериллия (чкаловит, бериллит, эвдиалит, эпидидимит, сферобертрандит, гельбертрандит, карпинскит, гентгельвин, соренсенит, тугтупит), лития (полилитионит, тайниолит), сульфиды (молибденит, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, халькоталлит и др.) и многие другие.

Большинство этих минералов являются вторичными, например: содалит развивается по нефелину и микроклину, альбит — по микроклину, нефелину и содалиту, цеолиты — по нефелину, содалиту и микроклину, гидромусковит — по нефелину и микроклину, ловозерит, катаплеит и эльпидит — по эвдиалиту и мезодиалиту, астрофиллит — по энигматиту, манганонептунит — по рамзаиту и ламprофиллиту, эрикит — по беловиту и ринколиту, бериллит, сферобертрандит и гельбертрандит — по минералам группы эвдидимита—эпидидимита, герасимовскит — по эпистолиту, и т. д.

Известны щелочные массивы, сложенные нефелиновыми сиенитами, коэффициент агпаитности которых близок к единице. Наиболее интересным из них является Хибинский массив. Нефелиновые сиениты этого массива характеризуются минеральными ассоциациями, типичными как для агпаитовых разновидностей этой группы пород, так и для миаскитовых, но в них появляются и специфические минералы, нетипичные для тех и других пород. В Хибинском массиве к числу таких специфических минералов относятся: пектолит, канасит, вёлерит, ловенит, розенбушит, астрофиллит, юкспорит и другие, в составе которых наряду с натрием всегда присутствует и кальций. На необходимость выделения в щелочных породах, помимо агпаитовых и миаскитовых минеральных ассоциаций, также и промежуточной ассоциации типоморфных минералов, характери-

зующейся своими специфическими особенностями, указывали А. И. Гинзбург и А. М. Портнов (1966).

Из числа минералов нефелиновых сиенитов этого типа (имеющих коэффициент агпаитности, близкий к единице), наиболее характерными являются астрофиллит, бритолит, вёлерит, канасит, лейкофан, ловенит, мелинофан, пектолит, перрьерит, розенбушит, сейдозерит, хиордталит, ферсманит и юкспорит.

В нефелиновых сиенитах и генетически связанных с ними пегматитах и гидротермалитах установлено большое число очень разнообразных по составу минералов, большинство из них относится к силикатам (табл. 3). Многие минералы, установленные в нефелиновых сиенитах, являются характерными только для данной группы пород. Большое число минералов впервые изучено и описано на материале, собранном в щелочных массивах. В этом отношении наибольший интерес представляют Ловозерский, Хибинский и Илимауссакский массивы. На материале из Ловозерского массива описаны следующие новые минералы и их разновидности: беловит, белянкинит, бериллит, берилосодалит (тугтупит), беталомоносовит, виноградовит, власовит, гакманит, гельбертрандит, герасимовскит, гидроцерит, карнасуртит, карпинскит, келдышит, куплетскит, лабунцовит, лампрофиллит, ловозерит, ломоносовит, манганонептунит, манганостенструпин, металопарит, метамурманит, мурманит, ненадкевичит, нордит, рамзаит, сейдозерит, сферобертрандит, титаноловенит, тундрит, чинглусуит, чкаловит, цирконневый опал, цирфесит, шайрерит (бесхлорный); Хибинского массива — барсановит, кальциоанкилит, кальциевый ринкит, канасит, карбоцер, ловчоррит, лопарит, манганептунит, манганочинглусуит, ниоболопарит, рамзаит, ринколит, фенаксит, ферсманит, щербаковит, юкспорит; Илимауссакского массива — арфведсонит, бритолит, игдлоит, илимауссит, науяказит, полилитионит, ринкит, содалит, соренсенит, стенструпин, тугтупит, TR-джоакинит, уссингит, шизолит, халькоталлит, эвдиалит, энигматит, эпистолит.

Таблица 3

Соотношение между отдельными классами минералов, установленных в щелочных массивах

Массив	Число минералов	Самородные	Сульфиды и их аналоги	Окислы и гидроокислы	Силикаты	Сульфаты	Карбонаты	Фосфаты	Вольфраматы, молибдаты	Галогениды
Ловозерский	160	—	10	33	99	2	6	7	1	2
Илимауссакский	145	3	23	16	91	—	4	4	—	3
Вишневогорский	127	—	13	35	57	6	7	7	1	1

ВЫВОДЫ

1. Среди типоморфных минералов нефелиновых сиенитов и генетически связанных с ними пегматитов и гидротермалитов четко выделяются две группы: одна из них характерна для агпаитовых разновидностей нефелиновых сиенитов, вторая — для миаскитовых. Для агпаитовых нефелиновых сиенитов характерны типоморфные минералы, имеющие в своем составе натрий, а для миаскитовых — кальций и минералы, не имеющие в своем составе щелочей и щелочноземельных элементов. Для пород, коэффициент агпаитности которых близок к единице, типичны второстепенные и акцессорные минералы, содержащие как щелочи, так

и щелочноземельные элементы. Это различие обусловлено особенностями составов расплавов (в первую очередь соотношением щелочей и алюминия и неодинаковым содержанием редких литофильных элементов и летучих компонентов), из которых они образуются.

2. Многие типоморфные минералы агпаитовых нефелиновых сиенитов обогащены титаном и редкими литофильными элементами (Nb, Ta, Zr, Be и др.). Минералы, содержащие эти элементы, в миаскитовых породах менее разнообразны. Для агпаитовых пород также очень характерны минералы, содержащие натрий и одновременно хлор и серу (содалит), фтор (виллиомит) и фосфор (минералы группы ломоносовита).

3. Высокая концентрация щелочей в расплаве, из которого формировались агпаитовые нефелиновые сиениты, препятствовала удалению из него постмагматическими растворами редких литофильных элементов, F, Cl и S, поэтому для гидротермалитов, связанных с названными породами, мало характерны минералы этих элементов.

4. Минералы, содержащие редкие элементы, более разнообразны в пегматитах, нежели в нефелиновых сиенитах, с которыми они генетически связаны.

5. Большинство минералов нефелиновых сиенитов относится к силикатам, значительно меньшее число к окислам и гидроокислам, сульфидам и другим группам.

Литература

Виноградов А. П. (1962). Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 2.

Герасимовский В. И. (1968). Геохимия агпаитовых нефелиновых сиенитов. XXIII Междунар. геологический конгресс. Проблемы геохимии и космологии. Изд. «Наука».

Гинзбург А. И., А. М. Портнов. (1966). О минеральных ассоциациях щелочных пород. Геохимия, № 4.

Еськова Е. М., А. Г. Жабин, Г. Н. Мухитдинов. (1964). Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых гор. Изд. «Наука».

Кухаренко А. А., Г. А. Ильинский, Т. Н. Иванова, А. В. Галахов, Л. В. Козырева, Е. М. Гельман, И. Д. Борнеман-Старынкевич, И. Н. Столярова, В. И. Скрижинская, Р. И. Рыжова, Б. Н. Мелентьев. (1968). Кларки Хибинского щелочного массива. Зап. Всесоюзн. минер. общ., вып. 2.

Роненсон Б. М. (1966). Происхождение миаскитов и связь с ними редкометального оруденения. Геология месторождений редких элементов, вып. 28. Изд. «Недра».

Ферсман А. Е. (1936). Геоэнергетический анализ миаскитовых пегматитов Ильменских гор. Тр. Ильменского заповедника, № 5, Изд. АН СССР.

Ферсман А. Е. (1937). Геохимия, т. 3. Химтеоретиздат.

Ф. В. Чухров, Л. П. Ермилова и В. И. Виноградов

ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ И ИСТОЧНИКАХ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ

Изотопный состав сульфатной серы минералов представляет большой интерес для понимания условий их образования и уточнения геохимической истории серы, участвующей в эндогенных и экзогенных процессах. Хотя в литературе имеются многочисленные данные об изотопных отношениях серы в природных сульфатах и сделан ряд попыток их генетического истолкования, все же в целом причины вариаций изотопного состава сульфатной серы минералов освещены недостаточно. В настоящей статье этот вопрос рассматривается на основе изучения минералов (гипогенных и гипергенных) и природных вод (преимущественно из Центрального Казахстана) с использованием литературных данных.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФАТОВ

Для изучения изотопного состава сульфатной серы авторами использованы три гидротермальных минерала из месторождений Ц. Казахстана — барит, ангидрит и таумасит; часть данных об изотопном составе их серы опубликована ранее (Чухров и др., 1967).

Изученные сульфаты высокотемпературных гидротермальных месторождений (Mo, W) во всех случаях отлагались до или после минералов рудных этапов минерализации. В среднетемпературных и низкотемпературных месторождениях (Pb, Zn, Cu) барит ассоциирует с сульфидными минералами и, вероятно, отлагался в те же этапы. Таумасит в различных месторождениях, как правило, выделялся значительно позже минералов рудных этапов минерализации. Сопоставление изотопного состава серы сульфатов и серы сульфидов некоторых месторождений дано в табл. 1.

Данные авторов показывают, что по изотопному составу серы изученные бариты и ангидриты из первичных руд не отличаются от баритов и ангидритов многих гидротермальных месторождений. Для трех таумаситов значения $\delta^{34}S$ составляют: Акджал $+1.1$ и $+4.4‰$, Акмая $+6.0‰$, Кургашин $+6.1‰$. Для таумасита из месторождения Уильруа в Канаде характерно очень высокое обогащение изотопом ^{34}S ($\delta^{34}S = +24.1‰$). Весьма низкое значение $\delta^{34}S$ характерно для серы барита из Джезказгана ($+6.2‰$).

Пределы колебаний значений $\delta^{34}S$ сульфатной серы изученных барита, ангидрита и таумасита (в ‰):

	от	до
Барит	+6.2	+19.9
Ангидрит	+10.8	+23.4
Таумасит	+1.1	+24.0

Таблица 1

Сопоставление изотопного состава серы сульфидов и сульфатов

Месторождение	Минерал	Число образцов	$\delta^{34}S$, ‰			$\delta^{34}S$ сульфата (средн.) — $\delta^{34}S$ сульфида (средн.)
			от	до	среднее	
Акмая (W)	Сульфиды	2	+ 1.5	+ 0.9	+ 1.2	
	Таумасит	1	+ 6.0			4.8
Верхние Кайракты (Mo, W)	Сульфиды	1	+ 2.3			
	Ангидрит	1	+10.8			8.5
Коктенкуль (Mo, W)	Сульфиды	7	+ 0.9	— 1.0	— 0.1	
	Барит (дорудный)	2	+19.3	+16.4	+17.8	17.9
	Ангидрит	2	+23.4	+22.2	+22.8	22.9
Акджал (Pb, Zn)	Сульфиды	2	— 8.4	—18.1	—13.3	
	Таумасит	2	+ 4.4	+ 1.1	+ 2.75	
Карагайлы (Pb, Zn)	Сульфиды	2	+10.5	+ 2.4	+ 6.45	
	Барит	3	+19.9	+13.0	+16.5	10.0
Кайракты (Pb, Zn)	Сульфиды	1	— 7.0			
	Барит	2	+21.9	+21.4	+21.45	28.4
Уильруа в Канаде (Zn и др.)	Сульфиды	1	+ 0.9			
	Таумасит	1	+24.1			23.2
Джезказган — прожилки в оруденелых песчаниках (Cu)	Сульфиды	17	— 4.7	—20.1	—14.9	
	Барит	3	+ 6.2	+ 4.9	+ 5.5	20.4
	Целестин	1	+ 9.9			
Тюямуюн (Pb и др.)	Сульфиды	1	+ 6.4			
	Барит	3	+20.1	+15.5	+17.8	11.4
Кургашин (Pb, Zn)	Сульфиды	3	+14.4	+ 4.4	+ 8.7	
	Таумасит	1	+ 6.1			2.6
Куса (ильменито-магнетитовые руды)	Сульфиды	2	+ 0.8	+ 0.3	+ 0.55	
	Таумасит	1	+ 1.3			0.75

Так как в месторождениях, из которых отобраны образцы авторов, сульфаты в значительной части образовались в иные этапы минерализации и, по-видимому, из других растворов, чем сульфиды, то разность ($\delta^{34}S_{сульфат.} - \delta^{34}S_{сульфид.}$), как и следовало ожидать, не является характерной для месторождений определенных типов. Для руд, в которых сульфиды и барит являются более или менее одновременными (Карагайлы, Кайракты), также нет оснований говорить о закономерном характере разности $\delta^{34}S$ сульфатов и сульфидов.

Важнейшей предпосылкой обогащения гидротермальных растворов сульфатной серой является их прохождение через толщи, содержащие эвапориты или остаточные морские рассолы; поэтому сера гидротермальных ангидрита и барита во многих случаях по изотопному составу соответствует сере осадочных сульфатов или сульфата морской воды. Так как $\delta^{34}S$ для таумаситов из месторождений Акмая, Акджал и Кургашин составляет от +1.1 до +6.1‰ и соответствует $\delta^{34}S$ поверхностных вод (см. ниже), то имеются основания считать именно эти воды источником сульфатной серы таумаситов. Характерно, что в месторождении Акджал сера таумасита, выделившегося в мраморизованных известняках за пределами рудного тела, отличается более высоким содержанием изотопа ^{34}S, чем сера таумасита, цементирующего обломки галенито-сфалеритовой руды (соответственно $\delta^{34}S$ таумасита составляет +4.4‰ и +1.1‰). Причиной этого может быть вхождение в таумасит рудной брекчии небольшого количества серы сульфидов, которые в этом месторождении обогащены изотопом ^{32}S; переход в растворы части серы сульфидов с образованием сульфатов может быть результатом воздействия проникающих на глубину вадозных растворов с небольшим количеством кислорода.

Для образца таумасита из Кургашина, ранее изученного С. Т. Бадаловым и В. И. Виноградовым (1967), $\delta^{34}S$ составляет $+10.2^0/_{00}$; так как $\delta^{34}S$ барита из того же месторождения ($+20.3^0/_{00}$) отвечает $\delta^{34}S$ многих эвапоритов (включая девонские, которые известны в районе Кургашина), то сульфатную серу таумасита и в данном случае можно считать привнесенной поверхностными водами. Сульфатная сера таумасита из Уильруа в Канаде

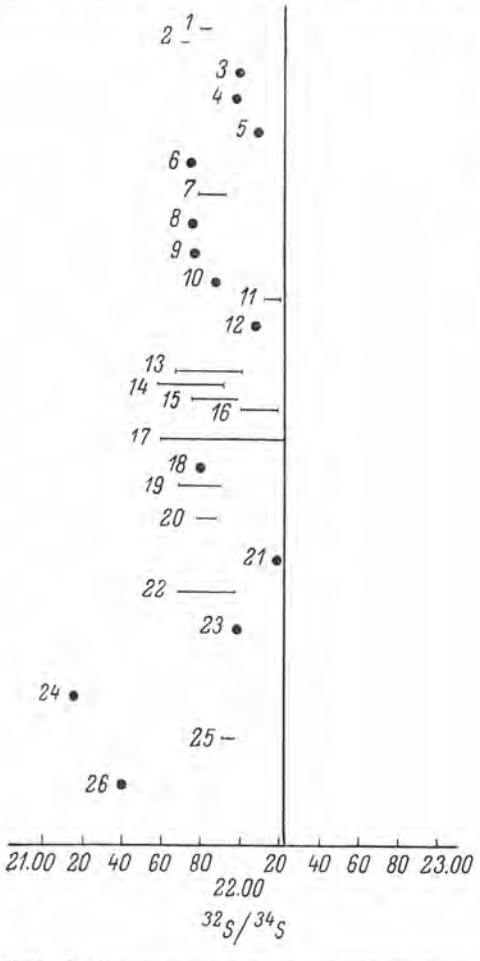


Рис. 1. Соотношение содержания изотопов ^{32}S и ^{34}S в сульфатах месторождений СССР.

Центральный Казахстан: Коктенкуль: *1* — барит (2 обр.), *2* — ангидрит (2 обр.); Караоба: *3* — барит; *4* — ангидрит, Верхние Кайракты; *5* — таумасит, Акмая; *6* — барит (2 обр.), Нижние Кайракты; *7* — барит (3 обр.), Карагайлы; *8* — барит, Жайрем; *9* — барит, Караджал; Анджал: *10* — барит, *11* — таумасит (2 обр.); *12* — барит, Джезказган; Средняя Азия: месторождения Кэрамазара: *13* — барит (30 обр.); *14* — ангидрит осадочный (11 обр.); *15* — ангидрит гидротерм. (20 обр.); *16* — таумасит (2 обр.); *17* — барит (7 обр.), Хайдаркан; *18* — барит, Учкулач; *19* — барит, Кугитанг (4 обр.); *20* — барит (3 обр.), Тюя-Муюн; *21* — таумасит, Кусинское, Урал; *22* — барит (7 обр.), Учалы, Урал; *23* — барит, Кукисвумчорр, Хибины; *24* — барит, Якутия; *25* — барит (2 обр.), Алтай; *26* — барит, Вышковское, Украина.

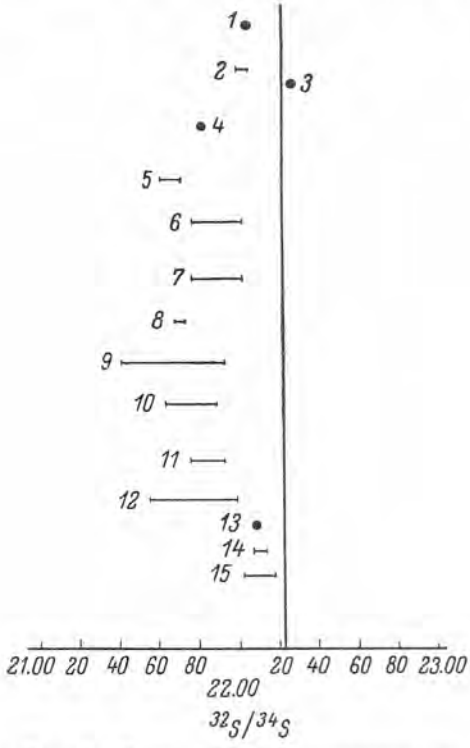


Рис. 2. Соотношение содержания изотопов ^{32}S и ^{34}S в сульфатах зарубежных месторождений.

1 — ангидрит, Фалун, Швеция; *2* — барит (5 обр.), Озен; *3* — барит, Озен, Швеция; *4* — барит, Дарем, Англия; *5* — барит (5 обр.), Япония; *6* — барит (12 обр.), Фрейберг, ГДР; *7* — барит (18 обр.), Мариенберг и др., ГДР; *8* — барит (2 обр.), Бьючэнз, США; *9* — барит (8 обр.), Раммельсберг, ФРГ; *10* — барит (72 обр.), Мегген, ФРГ; *11* — ангидрит (10 обр.), «Медный пояс», Ц. Африка; *12* — эвапориты (послепротерозойские); *13* — дождевая вода; для сравнения приводятся: *14* — речные и почвенные воды Ц. Казахстана; *15* — рудничные воды Ц. Казахстана.

($\delta^{34}S = +24.1^0/_{00}$), очевидно, заимствована из эвапоритов. Сера барита Джезказгана, судя по величине $\delta^{34}S$ ($+6.2^0/_{00}$), происходит из континентальных вод.

Значительный интерес представляют литературные данные об изотопном составе серы гидротермальных баритов и ангидритов. С наибольшей очевидностью участие серы эвапоритов в образовании гидротермальных

месторождений доказано на примере Карамазара, где среди девонских отложений известны осадочные ангидриты и гипсы; бурением они обнаружены на участках месторождений Алтынтопкан, Сумсар и в Алмалыкском рудном поле (Бадалов, Туресебеков, 1967; Виноградов и др., 1968).

Изотопный состав сульфатной серы из различных месторождений представлен на рис. 1 и 2 по данным авторов и других исследователей (Петровская и др., 1958; Виноградов, 1967; Озерова и др., 1967; Виноградов и др., 1968; Jensen, 1959; Gavelin и др., 1960; Buschendorf и др., 1963; Harzer и др., 1964; Tatsumi, 1965; Anger и др., 1966; Thode, 1963; Dechow, Jensen, 1965; Holser, Kaplan, 1966; Müller и др., 1966).

Как видно из рис. 1 и 2, изотопный состав сульфатной серы гидротермальных сульфатов в большинстве случаев отвечает изотопному составу серы эвапоритов. Особенно характерно это для наиболее распространенного гидротермального сульфата — барита. Вместе с тем встречаются гидротермальные сульфаты, сера которых характеризуется пониженным содержанием изотопа ^{34}S. По изотопному составу сера таких сульфатов отвечает сере сульфата поверхностных вод или атмосферных осадков (большая часть изученных таумаситов, некоторые бариты и ангидриты). Пониженное содержание изотопа ^{34}S нельзя считать следствием смешения растворов, прошедших через толщи эвапоритов, с растворами, сера которых резко обогащена изотопом ^{32}S, так как воды с отрицательными величинами $\delta^{34}S$ в природе редки и неизвестны в толщах с эвапоритами. Поэтому соответствующие минералы с сульфатной серой следует считать образовавшимися из нагретых на глубине поверхностных вод (вадозных гидротермальных растворов), содержавших сульфатную серу атмосферного происхождения.

В отличие от тех ангидритов и баритов, сера которых заимствована из эвапоритов, гидротермальные минералы, содержащие только сульфатную серу атмосферных осадков, обычно имеют незначительное распространение в рудных телах и не дают крупных скоплений. Минералы, сульфатная сера которых по изотопному составу занимает промежуточное положение между серой эвапоритов и серой поверхностных вод, могут рассматриваться как образовавшиеся из растворов, содержавших серу тех и других.

Возможность использования данных об изотопном составе серы поверхностных вод современного периода для суждения о процессах, протекавших при формировании варисских и более молодых гидротермальных месторождений, определяется тем, что источниками сульфата атмосферных осадков являются сульфат и сероводород морской воды, прошедшие цикл бактериальной редукции. Соотношение между ^{32}S и ^{34}S в морской воде, как показывает изучение эвапоритов, в мезозое и кайнозое не отличалось существенно от современного, а в течение пермского периода сера морского сульфата была заметно «облегченной», и поэтому сульфат атмосферных осадков не мог содержать больше изотопа ^{34}S, чем сульфат атмосферных осадков современного периода.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Так как при процессах окисления серы не происходит фракционирования изотопов, то сера сульфидов и образующихся при их выветривании сульфатов не отличается по изотопному составу, если в растворы не попадает сера иного происхождения, например сульфатная сера из природных вод различных типов. В ранее опубликованной работе авторов (Чухров и др., 1967) было показано, что в районах влажного климата, где содержание сульфатов в поверхностных водах невелико, изотопная контаминация серы при формировании зоны гипергенеза может не проявиться. В проти-

воположность этому сухой климат периода формирования зоны гипергенеза (включая зону окисления) способствует повышению концентрации сульфатной серы в природных водах; такие воды, попадая в зону гипергенных изменений руд, могут в той или иной степени вызвать изменение изотопных отношений серы, первоначально входившей в состав сульфидов.

Для детализации этих представлений авторами проведено изучение изотопного состава серы некоторых природных вод и почв, а также гипергенных минералов из месторождений Ц. Казахстана и других районов.

П о в е р х н о с т н ы е в о д ы. Речные воды, воды прудов, озер и водохранилищ, а также подземные воды пополняются за счет атмосферных осадков. Средняя величина $\delta^{34}S$ для сульфата дождевой воды и снега принимается за $+6^0/_{00}$ (Thode, 1963). Источником сульфата современных атмосферных осадков не может быть только океанический сульфат, так как его сера характеризуется несравненно более значительным утяжелением ($\delta^{34}S = +20.1^0/_{00}$); большая доля атмосферного сульфата образуется из сероводорода с «облегченной» серой, который выделяется из океанической воды (Jensen, Nakai, 1961). Там, где вода атмосферного происхождения не растворяет сульфаты эвапоритов и в ней не происходят процессы бактериальной сульфатредукции, изотопный состав ее сульфатной серы практически не должен изменяться. Средняя величина $\delta^{34}S$ сульфата речных вод равна $+4^0/_{00}$ (Ault, Kulp, 1959) и близка к величине $\delta^{34}S$ сульфата атмосферных осадков; исключение составляют случаи, когда в питании рек значительное участие принимают минерализованные артезианские воды. В европейской части СССР $\delta^{34}S$ для рек составляет от $+13.6$ до $-5.0^0/_{00}$ (среднее $+6.2^0/_{00}$), для прудов от $+16.8$ до $+6.1^0/_{00}$ (среднее $+10.5^0/_{00}$) (Веселовский и др., 1966). Более высокое содержание изотопа ^{34}S в сульфатной сере прудов следует объяснить процессами бактериального восстановления серы. Обратимся теперь к нашим данным, характеризующим состав поверхностных вод Ц. Казахстана (табл. 2, рис. 3).

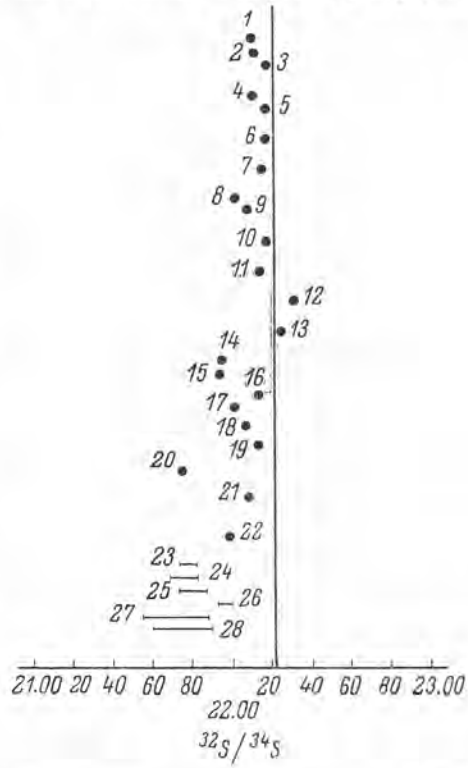


Рис. 3. Соотношение содержания изотопов ^{32}S и ^{34}S в природных водах, почвах и эвапоритах.

Акчатау: *1* — рудничная вода, *2*, *3* — выцветы на почве; *4*, *5* — рудничная вода, Караоба; *6*, *7* — рудничная вода, соответственно Верхние и Нижние Кайракты; Коктенкуль: *8* — рудничная вода, *9* — вода р. Джамансу; *10* — рудничная вода, Карагайлы; *11* — выцветы на почве, Кызылрай; *12* — рудничная вода, Коунрад; *13* — мирабилит, Акадыр; район оз. Балхаш: *14* — озерная вода, *15* — тенардит, *16* — выцветы на почве, *17* — озерная вода у Гульшада; реки: *18* — европейской части СССР (средн.), *19* — земного шара (средн.); *20* — современный океан Каспийского моря (средн.); *21* — дождевая вода (средн.); *22* — вода у Челекена; эвапориты: *23* — современные, *24* — третичные, *25* — мезозойские, *26* — пермские, *27* — девонские, *28* — протерозойские.

Все пробы взяты в районах ограниченного увлажнения. Рудничные воды имеют атмосферное происхождение. Как видно из табл. 2, за исключением рудничной воды из Коунрада и мирабилита из Акадыра, для сульфатной серы изученных природных образований характерно

Таблица 2

Изотопный состав серы сульфата природных вод и почв Ц. Казахстана

Место, характер пробы	$\delta^{34}S$, ‰	$^{32}S/^{34}S$
Акчатау		
Рудничная вода из карьера	+ 4.8	22.11
Выцветы на почве — 8 км к югу от месторождения	+ 4.4	22.12
То же в 5 км к югу от месторождения	+ 1.4	22.19
Караоба		
Рудничная вода из шахты № 1	+ 5.1	22.11
Рудничная вода из шахты № 3	+ 1.9	22.18
Верхние Кайракты		
Рудничная вода из затопленной шахты	+ 1.6	22.18
Коктенкуль		
Рудничная вода из затопленной шахты	+ 9.0	22.02
Вода р. Джамансу	+ 6.6	22.07
Нижние Кайракты		
Рудничная вода из карьера	+ 3.3	22.15
Карагайлы		
Рудничная вода из колодца в карьере	+ 1.6	22.18
Коунрад		
Рудничная вода	— 4.5	22.32
Акадыр		
Мирабилит — приповерхностные скопления	— 1.1	22.24
Гульшад		
Мирабилит — приповерхностные скопления	+ 5.3	22.10
Кызылрай		
Выцветы на почве	+ 3.4	22.14
Район озера Балхаш		
Озерная вода у Ортадересина	+12.4	21.95
» » у Гульшада	+ 9.3	22.02
Тенардит (лагуна близ Ортадересина)	+12.4	21.95
Выцветы на почве у Ортадересина	+ 3.6	22.14
Каспийское море		
Вода у Челекена	+10.5	21.99

утяжеление; особенно значительно оно у сульфата воды озера Балхаш. Эти данные показывают, что при современных климатических условиях и аналогичных им условиях в прошлом контаминация серы сульфатов, образовавшихся при выветривании сульфидов, сульфатной серой поверхностных вод может рассматриваться как фактор ее утяжеления (если $\delta^{34}S$ серы сульфидных руд меньше, чем $\delta^{34}S$ сульфата поверхностной воды) или как фактор ее облегчения (если $\delta^{34}S$ сульфидных руд больше, чем $\delta^{34}S$ сульфата поверхностной воды). Степень утяжеления или облегчения серы при смешении вод будет зависеть от соотношений в них количества серы определенного изотопного состава. Поэтому следует ожидать, что при формировании зоны окисления сульфидных месторождений изотопный состав сульфатной серы может отличаться от изотопного состава серы исходных сульфидов. Только при равенстве средней величины $\delta^{34}S$ сульфидных руд и $\delta^{34}S$ поверхностных вод смешение серы разного происхождения не вызовет изменения ее изотопного состава.

Сульфатная сера, содержащаяся в поверхностных и рудничных водах Ц. Казахстана, а также в выцветах на почвах (за исключением воды оз. Балхаш), отличается меньшим содержанием изотопа ^{34}S, чем сера эвапоритов; по величине $\delta^{34}S$ она близка к сульфатной сере атмосферных осадков и не отличается от сульфатной серы соответствующих вод Европейской территории СССР. Это показывает, что, хотя концентрация сульфатных ионов в водах зависит от климата, изотопный состав серы в разных климатических зонах весьма сходен. В каждой климатической зоне величина $\delta^{34}S$ сульфатной серы может изменяться в зависимости от местных причин.



Рис. 4. Соотношение содержания изотопов ^{32}S и ^{34}S в гипогенных (сульфидных) и гипергенных (сульфатных) минералах.

Акчатау: *1* — молибденит, *2* — пирит, *3* — сфалерит, *4* — ярозит, *5* — кридит; Батыстау: *6* — галенит, *7* — англезит, *8* — ярозит, *9* — кридит; Караоба: *10* — пирит, *11* — сфалерит, *12* — халькопирит, *13* — кридит, *14* — барит (гипергенный); Верхние Кайракты: *15* — пирит, *16* — ярозит, *17* — кридит, *18* — гипс; Успенское: *19* — борнит, *20* — герренгрундит; Майкаин: *21* — пирит, *22* — ярозит, *23* — самородная сера; Джезказган: *24* — халькозин, *25* — антлерит (из того же штуфа), *26* — биверит; Березовское: *27* — галенит, *28* — англезит (из того же штуфа); Гайское: *29* — пирит, *30* — мелантерит (из того же штуфа); Красногвардейское: *31* — пирит, *32* — мелантерит (из того же штуфа); Кансай: *33* — пирит, *34* — биверит; Садон: *35* — пирит, *36* — галенит, *37* — англезит.

Характерно, что все сульфатные выцветы на почвах Центрального Казахстана отличаются невысокими положительными значениями $\delta^{34}S$. Это согласуется с представлением о слабом проявлении сульфатредукции в почвах, не содержащих существенных количеств органического вещества.

Главный вывод из приведенных выше соображений заключается в том, что сульфатная сера просачивающихся на глубину вод поверхностного

происхождения характеризуется невысокими содержаниями изотопа ^{34}S. Этим она резко отличается от сульфатной серы погребенных морских вод и эвапоритов, которая может захватываться гидротермальными растворами на путях их циркуляции. Следовательно, низкое содержание изотопа ^{34}S в сульфатной сере можно считать свидетельством в пользу ее возможного происхождения из нисходящих поверхностных вод. Так как $\delta^{34}S$ сульфатов эвапоритов составляет не менее $+9 - +10‰$, то в гидротермальных месторождениях сульфатная сера с $\delta^{34}S$ заметно ниже $+10‰$ может рассматриваться как заимствованная, по крайней мере частью, из нисходящих поверхностных вод, а сульфатная сера с $\delta^{34}S$ более $+10 - +12‰$ — как происходящая существенно или целиком из эвапоритов или погребенных морских вод (особенно при величине $\delta^{34}S$ около $20‰$ и выше).

Таблица 3

Изотопный состав серы гипогенных и гипергенных минералов

Месторождение	Минералы	$\delta^{34}S$, ‰	$^{32}S/^{34}S$
Ц. Казахстан			
Акчатау	Молибденит	+ 3.7	22.12
	Пирит	+ 4.9	22.11
	Ярозит	+ 2.9	22.16
	Кридит	+ 3.4	22.14
Батыстау (скарновый участок)	Галенит	+ 0.7	22.20
	Англезит	— 5.0	22.33
	Ярозит	— 0.8	22.24
	Кридит	— 1.8	22.26
Караоба	Пирит (средн.)	+ 4.3	22.12
	Сфалерит	+ 2.8	22.16
	Халькопирит	+ 5.3	22.10
	Барит (гипергенный)	— 3.4	22.30
	Кридит	+ 8.0	22.04
Верхние Кайракты	Пирит	+ 2.3	22.17
	Ярозит	+ 8.0	22.20
	Кридит	+ 1.6	22.18
	Гипс	+11.4	21.97
Майкаин (участок С)	Пирит	— 3.2	22.29
	Самородная сера	+ 0.4	22.21
	Ярозит	— 2.8	22.28
Успенское	Борнит	— 5.2	22.34
	Герренгрундит (современное новообразование)	+11.6	21.97
Джезказган	Халькозин	—19.6	22.67
	Антлерит (из того же обр.)	—18.7	22.64
	Биверит	— 3.4	22.30
Урал			
Березовское	Галенит	+ 7.4	22.05
	Англезит (из того же обр.)	+ 6.0	22.09
Гайское	Пирит	— 1.6	22.26
	Мелантерит (из того же обр.)	— 2.2	22.27
Красногвардейское	Пирит	— 2.2	22.27
	Мелантерит — корки пирита (из того же обр.)	— 4.7	22.31
Кавказ			
Садон	Пирит	+ 2.8	22.16
	Галенит	+ 4.4	22.16
	Англезит	+ 8.1	22.04

Гипергенные минералы зоны окисления. Авторами получены новые данные об изотопном составе серы гипергенных минералов месторождений Ц. Казахстана и других районов. В табл. 3 и на рис. 4 сопоставляется состав сульфидных минералов и образовавшихся при их изменении сульфатов (наряду с новыми приведены некоторые ранее полученные авторами данные). По сравнению с гипогенными сульфидами сера минералов зоны окисления является «утяжеленной» (герренгрундит из Успенского месторождения, ярозит из Верхних Кайрактов, самородная сера из Майкаина, антлерит из Джезказгана и др.) или «облегченной» (англезит из Березовского месторождения, мелантерит из Красногвардейского и Гайского месторождений и др.). Причиной этого следует считать различие в изотопном составе серы сульфата вод, участвующих в формировании зоны окисления рудных месторождений. Некоторое увеличение содержания изотопа ^{34}S (утяжеление серы) может быть вызвано привносом сульфата атмосферной воды, но в присутствии сульфата эвапоритов оно резко усилится (обогащение изотопом ^{34}S гипса и ярозита в месторождении Верхние Кайракты). Понижение содержания изотопа ^{34}S в гипергенных минералах, образующих корки на агрегатах исходных сульфидов, можно рассматривать как результат привноса более легкого сульфата (Березовское, Гайское и Красногвардейское месторождения), иногда, возможно, из других частей того же рудного тела.

ВЫВОДЫ

1. По-видимому, главная масса сульфатной серы гидротермальных месторождений заимствована из эвапоритов, осадочных пород, а также из погребенных морских вод. Об этом говорит сходство изотопного состава серы большинства баритов и ангидритов с изотопным составом серы океанического сульфата различных геологических периодов. Захват гидротермальными растворами сульфатной серы эвапоритов способствовал образованию значительных количеств гидротермальных сульфатов, равновозрастные выделения которых в пределах одного и того же рудного тела должны характеризоваться близкими величинами $\delta^{34}S$.

2. Меньшую роль в гидротермальных месторождениях играет сульфатная сера с относительно низкими величинами $\delta^{34}S$ (ниже 10—12‰), которые свойственны водам атмосферного происхождения. Такова сера изученных авторами таумаситов из месторождений Акмая, Акджал и Кургашин ($\delta^{34}S$ от $+1.1$‰ до $+6.1$‰). Весьма низкое значение $\delta^{34}S$ сульфатной серы характерно для барита Джезказгана ($+6.2$‰). Гидротермальные сульфаты или сульфатсодержащие минералы, сера которых «утяжелена» незначительно и по этому признаку резко отличается от серы эвапоритов, следует рассматривать как образовавшиеся из растворов, просачивавшихся сверху и нагретых на глубине (вадозные гидротермальные растворы). Образование таумасита из таких растворов ранее было признано вероятным на основании данных о его соотношении с минералами других стадий минерализации (Чухров, 1964). Участие сульфата атмосферных осадков в образовании сульфатов гидротермальных месторождений подтверждается данными о составе поверхностных и рудничных вод Ц. Казахстана.

3. В одном и том же месторождении могут быть как минералы, содержащие сульфатную серу эвапоритов, так и минералы, содержащие сульфатную серу атмосферных осадков; первые наиболее характерны для рудных и вторые — для послерудных стадий гидротермальной минерализации. Разумеется, возможны и случаи смешения сульфатной серы эвапоритов и атмосферных осадков.

4. Изотопный состав серы гипергенных сульфатных минералов, возникающих при выветривании сульфидов, зависит от изотопного состава серы исходных руд и сульфатной серы поверхностных вод; в зоне окисления при образовании сульфатов возможно сохранение изотопного состава серы сульфидов и его изменение как с увеличением, так и с уменьшением $\delta^{34}S$.

Литература

Бадалов С. Т., В. И. Виноградов. (1967). К вопросу об источниках серы в эндогенных месторождениях Северо-Западного Карамазара. В сб.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. Изд. «Наука», стр. 72—83.

Бадалов С. Т., А. Туресебеков. (1967). Новые данные о распространении ангидрито-гипсовых пород палеозойского возраста в Карамазаре. Узб. геол. журнал, № 2, стр. 47—51.

Веселовский Н. В., А. П. Алексеев, И. Ф. Положенцев, А. А. Рабинович. (1968). Изотопный состав серы сульфатных ионов некоторых поверхностных вод суши. Тезисы докл. симпозиума по примен. стабильн. изотопов, стр. 27—29.

Виноградов В. И. (1967). Роль сульфатов в рудообразовании. В сб.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. Изд. «Наука», стр. 128—145.

Виноградов В. И., С. Т. Бадалов, А. Туресебеков. (1969). О возможной роли осадочных сульфатов в эндогенном рудообразовании Карамазара. Геол. рудн. местор., № 1.

Озерова Н. А., Н. Х. Айдиньян, В. И. Виноградов. (1967). Изотопный состав серы ртутных месторождений. В сб.: Изотопы серы и вопросы рудообразования, изд. «Наука», стр. 84—105.

Петровская Н. В., Л. Н. Гриненко, М. С. Чупахин. (1958). Опыт применения метода изотопного анализа серы при изучении медноколчеданного месторождения Учалы (Южный Урал). Геохимия, № 8, стр. 727—734.

Чухров Ф. В. (1964). О возможном влиянии вадозных вод на минерализацию некоторых гидротермальных месторождений. Геол. рудн. местор., № 1, стр. 3—14.

Чухров Ф. В., Л. П. Ермилова, В. И. Виноградов. (1967). Изотопный состав и происхождение серы некоторых молибденовых и вольфрамовых месторождений Центрального Казахстана. В сб.: Изотопы серы и вопросы рудообразования, изд. «Наука», стр. 46—58.

Anger G., H. Nielsen, H. Puchelt, W. Ricke. (1966). Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit (Germany). Econ. Geol., v. 61, № 3, pp. 511—536.

Ault W. U., J. L. Kulp. (1959). Isotope geochemistry of sulfur. Geoch. Cosmoch. Acta, v. 16, № 4, pp. 101—135.

Buschendorf F., H. Nielsen, H. Puchelt, W. Ricke. (1963). Schwefel-Isotopen-Untersuchungen an Pyrit—Sphalerit—Baryt—Lager Meggen/Lenne (Deutschland) und an verschiedenen Devon—Evaporiten. Geoch. Cosmoch. Acta, v. 27, № 5, pp. 501—523.

Dechow E., M. L. Jensen. (1965). Sulfur isotopes of some central african sulfide deposits. Econ. Geol., v. 60, № 5, pp. 894—941.

Gavelin S., A. Parwel, R. Ryhage. (1960). Sulfur isotope fractionation in sulfide mineralization. Econ. Geol., v. 65, № 3, pp. 510—530.

Harzer D., J. Pilot, R. Starke. (1964). Schwefel- und Sauerstoff — Isotopenverhältnisse von Baryten des Sächsischen Erzgebirges. Bergakademie, H. 12, SS. 709—713.

Holser W. T., I. R. Kaplan. (1966). Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. Chem. Geology, 1, pp. 93—135.

Jensen M. L. (1959). Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. Econ. Geol., v. 54, № 3, pp. 374—394.

Jensen M. L., N. Nakai. (1961). Sources and isotopic composition of atmospheric sulfur. Science, v. 134, № 3495, pp. 2102—2104.

Müller G., H. Nielsen, W. Ricke. (1966). Schwefel-Isotopen—Verhältnisse in Formationswässern und Evaporiten Nord- und Süd-Deutschland. Chem. Geol., № 1, pp. 211—220.

Tatsumi T. (1965). Sulfur isotopic fractionation between co-existing sulfide minerals from some ore deposits. Econ. Geol., v. 60, № 8, pp. 1645—1657.

Thode H. G. (1963). Sulphur isotope geochemistry. Studies in Analyt. Geochemistry, Univ. Toronto Press, pp. 25—41.

Г. Т. Остапенко и *Н. И. Хитаров*

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА ПРИ ПРОЦЕССАХ ГРАНИТИЗАЦИИ ПЕСЧАНО-СЛАНЦЕВЫХ ПОРОД

Среди многочисленных процессов, протекающих в земной коре, процессы плавления пород с образованием гранитных расплавов представляют особый интерес. Появление гранитных расплавов можно рассматривать как завершающий этап регионального процесса гранитизации. Основные моменты процесса гранитизации сводятся к следующим (Проблемы. ., 1949, 1950; Менерт, 1963; Белоусов, 1966; Кузнецов, Яншин, 1967; Marmo, 1967).

1. Гранитизация — это процесс, широко развивающийся на стадиях геосинклинального развития земной коры.

2. Область гранитизации по температурам и давлениям соответствует амфиболитовой фации регионального метаморфизма (глубины 5—20 км).

3. Породы, испытывающие процесс гранитизации, еще до плавления принимают «гранитоподобный состав» за счет метасоматического привноса гранитофильных компонентов (кремнезем, натрий).

4. Ниже области гранитизации в земной коре формируются породы гранулитовой и гранулит-эклогитовой фации. Породы эти несколько обогащены гранитофобными элементами (Al, Mg, Fe и др.) и несколько обеднены кварцем, натрием и водой, которые, как считают, «отжимаются» в верхние горизонты, способствуя процессу гранитизации.

5. Гранитизация развивается в тектонически весьма подвижных зонах и является в общем синкинематическим или синорогенным процессом. В зоне гранитизации тектонический процесс проявляется значительно интенсивнее, чем в нижележащей зоне гранулитовой фации.

Используя эти геологические предпосылки, относящиеся к процессу гранитизации, рассмотрим особенности механизма возникновения гранитных расплавов. Некоторые общие вопросы плавления пород на глубинах рассматривались в ряде работ (Хитаров, 1957а, 1966; Tuttle, 1955, и др.).

В соответствии с общей схемой развития геосинклиналей (Белоусов, 1966) интенсивные процессы метаморфизма и гранитизации развиваются не в условиях плавного и непрерывного погружения, а уже после того, как в геосинклинальном прогибе накопится достаточная мощность отложений и начнется обратное поднятие (т. е. стадия геоантиклинали или интрагеоантиклинали). Представляется, что процесс гранитизации связан с резким подъемом геотерм в данном участке земной коры (геосинклинали). Следовательно, перед этапом широкого развития регионального метаморфизма и гранитизации мы имеем как бы «застывший» разрез

(или колонку), сформированный в результате интенсивного прогиба и погружения участка геосинклинали, со сравнительно низким геотермическим градиентом, так что основные преобразования пород заключаются в их уплотнении, диагенезе и слабом метаморфизме.

Новый этап развития геосинклинали связан с мощным тепловым потоком из мантии. Повышается температура. Породы начинают проходить все стадии прогрессивного метаморфизма, причем изограды плавно передвигаются вверх, захватывая все более верхние горизонты (имея при этом большой размах по площади). Повышение температуры способствует более быстрому протеканию важнейшего процесса — уменьшения пористости и проницаемости пород вследствие увеличения пластичности минералов, а также ускорения процессов их перекристаллизации в условиях одностороннего давления нагрузки (Остапенко, 1968; Maxwell, 1960).

Уменьшение пористости пород, залегающих на глубине, сопровождается отжиманием из них поровых растворов в более высокие горизонты. При этом ряд исследователей полагает, что давление порового флюида на глубинах в среднем порядка 5 км и ниже равно литостатическому давлению нагрузки. Это подтверждается, в частности, измерениями пластового давления воды на больших глубинах (Пэк, 1968). Однако к оценке порового давления следует подходить с большой осторожностью.

Преобладающее влияние различных факторов может привести к тому, что поровое давление летучего компонента может быть как выше, так и ниже литостатического давления (Томпсон, 1963; Хитаров, 1961; Остапенко, 1967). Например, в простейшем случае, когда реакция диссоциации не имеет места, весьма малая скорость истечения флюида из пор, по сравнению со скоростью уменьшения их объема (за счет пластической деформации или процесса рекристаллизации), должна привести к тому, что поровое давление будет приближаться к литостатическому. Наоборот, большая скорость истечения ведет к тому, что поровое давление будее заметно меньше литостатического. При этом надо помнить, что в открытых порах предельная величина давления водного флюида определяется, очевидно, высотой гидростатического столба жидкости в земной коре с учетом изменения плотности флюида в зависимости от температуры (при погружении на глубину), а также растворения других компонентов. Предельная же величина давления флюида в замкнутых порах может приблизиться к значению литостатического давления в зависимости от условий на разных глубинах.

Отжимающиеся вверх поровые растворы движутся из более горячей зоны в более холодную и одновременно из зоны большего в зону меньшего давления. Поэтому в верхних горизонтах эти растворы будут сбрасывать часть тех компонентов, которые они растворили в нижних горизонтах. В основном это будут кремнезем и натрий, как об этом свидетельствуют полевые наблюдения в зонах гранитизации (Ное-Нигорд, Г. Рамберг и др.) и экспериментальные исследования по растворимости кварца и других силикатов (Сыромятников, 1944; Хитаров, 1944, 1952, 1957б; Попов, 1962; Сендеров, 1962; Kennedy, 1944, 1950, 1962; Morey и др., 1951; Anderson, Burnham, 1965).

Таким образом, толща осадочных пород, заполнившая геосинклинальный прогиб и подвергающаяся воздействию мощного теплового потока из мантии, наряду с уменьшением пористости и проницаемости подвергается и заметной химической переработке. Натрий и кремнезем выносятся вместе с восходящими растворами из нижних горизонтов в верхние. В результате этого породы на средних глубинах земной коры могут приобретать состав, приближающийся в среднем к гранитам.

Плавление должно, очевидно, наступить неизбежно после того, как в процессе прогрессивного метаморфизма возникает минеральная ассоциа-

ция, которой уже «дальше некуда превращаться», так что дальнейшее повышение температуры должно привести обязательно к плавлению. Экспериментальные исследования Х. Г. Винклера, Х. Г. Винклера и Х. В. Платена (Winkler, 1955, 1957, 1958; Winkler, Platen, 1958, 1961), Н. И. Хитарова и В. А. Пугина (1962) и других по плавлению песчано-сланцевых пород под давлением водяных паров указывают, что при давлении порядка 2000 атм. температура плавления лежит в интервале 700—750° С. При этом первые порции расплава имеют состав, близкий к гранитной эвтектике. В опытах Р. Х. Дженса и К. В. Барнхема (Jahns, Burnham, 1958) образец пегматита плавился (при $P_{H_2O} = 2000$ атм.) уже при 550° С.

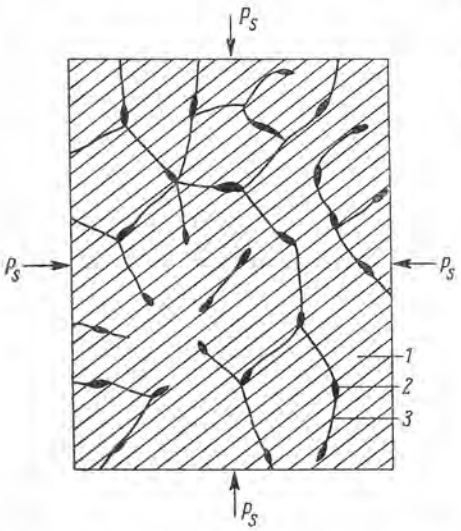


Рис. 1. Элемент объема метаморфической породы в глубинных условиях.

1 — твердый «каркас» породы, состоящий из тесно соприкасающихся зерен минералов; *2* — поры, заполненные флюидом; *3* — межзерновые каналы, связывающие поры; P_s — литостатическое давление нагрузки, действующее на элемент объема породы.

Таким образом, перед плавлением мы имеем малопористую (пористость 1—3%), слабопроницаемую породу, в порах которой пары воды могут

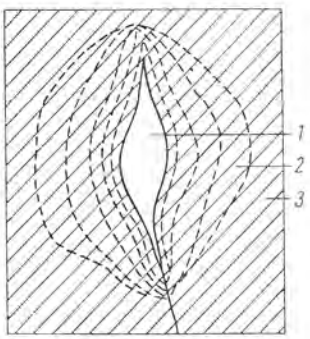


Рис. 2. Начало плавления в участке породы, примыкающей к поре.

1 — пора, заполненная водным раствором; *2* — участки «каркаса», примыкающие к поре и расплавляющиеся; *3* — нерасплавившийся твердый каркас» породы.

развивать достаточно большое давление. Общее содержание воды в породе слагается главным образом из воды, входящей в структуру минералов, а также воды, образующей поровый флюид. Содержание воды в водосодержащих минералах амфиболитовой фации колеблется в интервале 1.3—4.6% (Тернер, Ферхуген, 1961). Если учесть, что эти минералы составляют в породе 20—30% (в среднем), то можно с достаточной уверенностью предполагать, что содержание воды в породах амфиболитовой фации невелико и не превышает 1—2%. Поровый флюид медленно движется в вертикальном направлении (рис. 1).

Процесс плавления должен начаться в порах метаморфической породы, так как именно в порах твердые фазы (минералы) испытывают давление порового флюида, состоящего главным образом из воды. При этом будут плавиться (с образованием эвтектоидного расплава) участки минералов, непосредственно примыкающие к стенкам пор (рис. 2). Если поры считать замкнутыми (определенная доля пор всегда является практически замкнутой), то в процессе плавления в пределах поры участвует только свой поровый «запас» водного раствора.

После появления первых порций расплава дальнейшее плавление в поре может пойти по-разному в зависимости от того, полностью ли передается поровому флюиду литостатическое давление за счет деформации «твердого» каркаса породы. Дело в том, что после появления первой порции расплава давление в поре немного упадет за счет растворения водного раствора в силикатном расплаве. Предполагаемая равносторонность давления в минеральных зернах будет нарушена. Если при этом скорость пластической деформации минеральных зерен (твердого каркаса) будет велика, то избыточное давление нагрузки приведет к пластическому затеканию части порового пространства материалами «каркаса», а давление флюида и расплава в поре вновь примет значение, равное предыдущему и, по-видимому, равное литостатическому давлению нагрузки, если в соответствии с нашим предположением процесс идет в достаточно пластичных условиях.



Рис. 3. $T°—P_{H_2O}$ — кривая трехфазного равновесия силикат—расплав (с растворенной водой)—водяной пар (с растворенным силикатом).

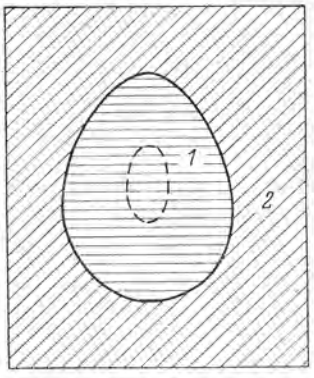


Рис. 4. Образование капли расплава на месте поры.

1 — капля расплава; *2* — твердый «каркас» породы. *Пунктирной линией* показан первоначальный контур поры, заполненной водным флюидом.

Таким образом, если процесс плавления в поре идет в условиях общей достаточно хорошей пластичности породы, то плавление протекает при постоянном давлении флюидной фазы, представленной водным раствором. В соответствии с кривой трехфазного равновесия твердый силикат—расплав—паровая фаза (рис. 3), которые экспериментально и теоретически освещены в работах А. Н. Заварицкого и В. С. Соболева (1961), В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского (1961), А. А. Кадика и Н. И. Хитарова (1963), плавление будет идти при постоянной температуре, отвечающей постоянно поддерживаемому давлению водной фазы в поре. По мере плавления уменьшается объем водной фазы и наступает момент, когда она исчезает и вместо первоначальной поры, заполненной водным флюидом, возникает капля (вакуоль) эвтектоидного расплава, окруженная твердой средой (рис. 4). Если твердый «каркас», окружающий пору, является достаточно жестким, непластичным, то литостатическое давление не может передаваться поровому флюиду, и поэтому плавление силикатного материала, примыкающего к поре, может протекать лишь при непрерывном повышении температуры и уменьшающемся давлении водной фазы, согласно кривой трехфазного равновесия (рис. 3).

Для глубинных, хорошо прогретых и поэтому достаточно пластичных участков земной коры, по-видимому, более распространенным явится случай, когда давление в поре близко к постоянному на данном уровне зем-

ной коры. Случай «жесткого каркаса», наверное, можно считать проявляющимся лишь в сравнительно короткие интервалы времени.

После того как исчезнет паровая фаза и вместо поры возникнет капля сравнительно лейкократового расплава, дальнейший процесс плавления будет иметь совершенно другой характер, развиваясь в соответствии с равновесием типа твердый силикат—силикатный расплав с растворенной в нем водой. На этом этапе плавления можно различить два варианта.

1. Порода вместе с «каплями» расплава как бы заключена в жесткую оболочку постоянного объема. Жесткость создается значительными силами вязкости (по величине, близкой к вязкости твердого тела) во вмещающих породах. Используя для этого случая теорему Дюгема (Пригожин, Дефэй, 1966), а также предложенные одним из авторов этой работы (Остапенко, 1968) уравнения массообмена между фазами,[1] можно в общем решить, будет ли при повышении температуры идти процесс плавления и когда он остановится. Очевидно, что в этом изохорном случае процесс плавления будет заторможен, так как незначительного плавления минералов достаточно, чтобы увеличить давление до равновесной величины.

2. При плавлении породы может иметь место (за счет изменения объема) подъем вышележащей толщи, и, следовательно, плавление пойдет при условии постоянства давления.

По-видимому, эти два варианта следует рассматривать как крайние возможные случаи. В реальных случаях плавления на больших глубинах должны проявляться тенденции обоих вышеуказанных вариантов, так как литостатическое давление в земной коре сочетается с силами вязкости, которые препятствуют поднятию вышележащего столба пород над очагом, где возникает расплав. Можно, очевидно, заметить, что вначале, когда очаг анатектического плавления мал, условия плавления ближе к первому варианту, а в дальнейшем, когда процессы анатексиса с образованием капель расплава захватывают в земной коре значительные площади (процесс принимает региональный характер) — большую роль начинает играть второй вариант.

Общее условие термодинамического равновесия твердый силикат—расплав с растворенной водой будет иметь следующий вид:

$$-S'_{\mathrm{A}}dT + V'_{\mathrm{A}}dP = -\bar{S}''_{\mathrm{A}}dT + \bar{V}''_{\mathrm{A}}dP + RTd\ln a''_{\mathrm{A}}, \tag{1}$$

где S'_{A} и V'_{A} — мольные энтропия и объем твердого силиката, $\bar{S}''_{\mathrm{A}}$ и $\bar{V}''_{\mathrm{A}}$ — парциальные мольные энтропия и объем силиката в расплаве, a''_{A} — активность силиката в расплаве, T — абсолютная температура, P — давление, R — газовая постоянная.

В первом приближении можно принять, что парциальные мольные величины силиката в расплаве мало отличаются от их мольных величин. Тогда условия равновесия можно представить в упрощенном виде:

$$\Delta S_{\text{пл.}}\,dT = \Delta V_{\text{пл.}}\,dP + RTd\ln a''_{\mathrm{A}}, \tag{2}$$

где $\Delta S_{\text{пл.}}$ и $\Delta V_{\text{пл.}}$ — изменение энтропии и объема при плавлении силиката.

Если плавление идет при постоянном литостатическом давлении нагрузки, то, согласно (2), температура плавления повышается при уменьшении содержания воды в расплаве:

$$dT = \frac{RT}{\Delta S_{\text{пл.}}}\,d\ln a''_{\mathrm{A}} > 0, \tag{3}$$

[1] Уравнения массообмена между фазами для простейшего случая однокомпонентной системы жидкость—пар рассмотрены в статье Г. Т. Остапенко и Л. Н. Хетчикова (1968).

если $d \ln a''_A > 0$ (из выражения (3) следует известное уравнение Шредера [Николаев, Доливо-Добровольский, 1961]).

Если при расплавлении не только изменяется состав, но и увеличивается давление за счет сил внутреннего трения, повышение температуры для расплавления будет более значительным:

$$dT = \frac{\Delta V_{\text{пл.}}}{\Delta S_{\text{пл.}}} dP + \frac{RT}{\Delta S_{\text{пл.}}} d \ln a''_A. \quad (4)$$

Из уравнения (2) следует, что резкое увеличение давления при постоянной температуре вызовет процесс кристаллизации:

$$d \ln a''_A = -\frac{\Delta V_{\text{пл.}}}{RT} dP < 0 \text{ (при } dP > 0).$$

Таким образом, процесс плавления пород на больших глубинах можно грубо разделить на два этапа. Первый этап — это возникновение капель расплава на месте первоначальных пор, занятых водным раствором. Объемная доля этих капель определяется объемным процентом пор и изменением объема минералов при плавлении. Нужно учитывать также уменьшение порового объема за счет пластической деформации зерен минералов. Если, например, поры составляют порядка 1%, а изменение объема при плавлении составляет 10%, то объемная доля капель (вакуолей) расплава составляет 10%. Особенностью первого этапа является то, что он идет в условиях давления водного раствора. Поэтому он начинается при сравнительно низких температурах, и при этом выплавляется расплав наиболее кислого, относительно обогащенного щелочами, состава. В соответствии с экспериментальными данными процесс капельного плавления может начинаться при температурах порядка 550—700° С (в зависимости от давления водной фазы и состава пород) и, по всей вероятности, идет при постоянной минимальной температуре.

Второй этап — это плавление уже при отсутствии флюидной фазы — водного раствора. Плавление идет по типу равновесия силикат—силикатный раствор с растворенной водой, т. е. при постоянном давлении нагрузки температура плавления повышается. Повышению температуры плавления способствует, кроме того, отклонение состава расплава от эвтектоидного (по мере полного растворения того или иного минерала), а также некоторое избыточное (против литостатического) давление на расплав, возникающее за счет сил вязкости во вмещающих породах.

Рассмотрим процесс гранитизации в земной коре в свете вышеизложенных соображений относительно механизма двухэтапного плавления пород, претерпевших перед этим метаморфические изменения. Как уже выше отмечалось, в настоящее время можно считать установленным, что интенсивный региональный метаморфизм и гранитизация связаны с мощным тепловым потоком из верхней мантии, причем этот тепловой поток, по-видимому, не сопровождается выносом из мантии каких-либо водных растворов. Последние лишь «отжимаются» из глубоких слоев геосинклинального прогиба.

Нижняя граница капельного расплавления пород (I этап плавления) в земной коре определяется глубиной, ниже которой пористость отсутствует.[2] На этой глубине капельное плавление начинается в первую очередь, и затем, по мере продвижения вверх теплового фронта «минимальной»

[2] По-видимому, эти глубины отвечают гранулитовой и эклогитовой фациям метаморфизма.

температуры плавления,[3] I этап плавления захватывает все более высокие горизонты, в то время как II этап плавления на низких горизонтах идет очень медленно, так как он требует повышения температуры в соответствии с уравнениями (3) и (4), и значительного его развития можно ожидать, очевидно, лишь при очень больших геотермических градиентах. Действительно, в направлении к земной поверхности, с одной стороны, уменьшается температура и давление, а с другой — увеличивается содержание воды. Поэтому можно ожидать, что объемная доля капельной магмы в вертикальном направлении будет оставаться примерно одинаковой (так как большая температура на нижних горизонтах компенсируется большим содержанием воды на верхних горизонтах). Таким образом, этап капельного расплавления должен захватывать значительные по мощности толщи пород.

Верхняя граница, до которой может доходить фронт «минимальной» температуры плавления при процессе гранитизации, отвечает максимум глубинам порядка 5 км, где еще могут формироваться метаморфические породы амфиболитовой фации, как это следует из геологических наблюдений, а также экспериментального изучения реакций, отвечающих амфиболитовой фации (Пугин, Хитаров, 1968). Здесь так же, как и на больших глубинах, непременно должен идти процесс капельного расплавления.

Капельный расплав представляет собой жидкость, находящуюся между зернами минералов. В условиях достаточной пластичности пород эта жидкость будет находиться под давлением, равным литостатическому на этой глубине, и последнее будет стремиться «выжать» ее в более высокие горизонты. Однако это происходить практически не будет (как происходит выжимание водных растворов), если в вышележащих горизонтах температура еще не высока. Если же в этих высокотемпературных глубоких горизонтах возникнет зона ослабленного давления (например, в области глубинного разлома), то выжимание «порового» расплава будет идти в эти ослабленные зоны. Поскольку при этом поры практически исчезнут (после «отжима» расплава), дальнейшее плавление пород будет еще больше затруднено, так как теперь оно будет идти по типу «сухого» плавления, т. е. по типу равновесия: кристалл—его расплав (а не раствор). Здесь следует отметить, что в этих «выжатых» толщах пород незначительное дальнейшее повышение температуры не приведет к плавлению. Плавление сможет наступить лишь по достижении по крайней мере температуры, отвечающей равновесию: силикат—его расплав при данном литостатическом давлении. Величина температурного барьера, который должна преодолеть порода, из которой «выжат» капельный расплав, схематически показана на рис. 5.

Наиболее интенсивное течение процесса гранитизации в области распространения амфиболитовой фации (т. е. на средних глубинах) многие исследователи (Менерт, 1963; Белоусов, 1966) связывают с тем, что здесь, в условиях достаточно высоких температур, имеется и много воды, которая выносится (вместе с растворенным в ней кремнеземом и щелочными металлами) из более глубинных пород гранулитовой фации. Но, говоря о восходящем «потоке» воды (растворов) в верхние горизонты земной коры, нужно иметь в виду, что «поток» этот является «сквозным».

Как уже указывалось, для пород амфиболитовой фации максимально возможное содержание воды, по-видимому, не может превысить 1—2%. Поэтому, если метасоматическая переработка толщ с образованием гранитоподобных пород вполне возможна в условиях только инфильтрационного просачивания растворов, то образование гранитных расплавов требует

[3] Если в более верхних горизонтах поровое давление водяного раствора уменьшается, то «минимальная» температура плавления несколько увеличивается, но, по-видимому, она колеблется в интервале 550—700° С.

условий, при которых в толщах пород могло бы находиться достаточное количество воды, чтобы обеспечить плавление при относительно невысоких температурах.

Единственной, на наш взгляд, возможностью аккумуляции воды на средних глубинах земной коры является возникновение здесь областей пониженного литостатического давления и полостей (камер) за счет тектонических движений. В пользу такого предположения говорит тот бесспорный геологический факт, что процессы гранитизации развиваются в тектонически активных зонах и огромные гранитные тела (батолиты) формируются всегда в ядрах антиклинальных поднятий и в зонах глубинных разломов. Если при формировании антиклинального поднятия в ядре его возникает некоторое избыточное поровое пространство, которое можно интерпретировать просто как полость, либо образуется зона интенсивных дизъюнктивных нарушений, то в эти «ослабленные» места устремится как поровый флюид, так и полупластическая порода, вмещающая этот флюид. Но так как вязкость флюида (водный раствор или «капельный» расплав) на много порядков меньше вязкости практически твердого каркаса, скорость втекания флюида в полость будет во много раз превышать скорость пластического затекания полости твердым материалом. Поэтому возникающие в зоне интенсивного метаморфизма полости можно рассматривать как области стока поровых флюидов, причем общий объем этих полостей стремится к уменьшению за счет пластического течения твердой среды, в результате чего давление в полости становится равным литостатическому.

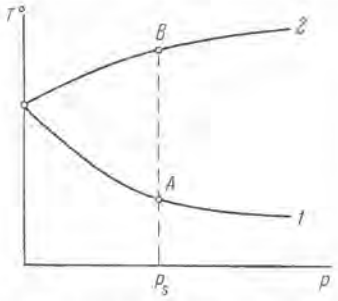


Рис. 5. Изменение условий плавления породы при удалении из последней порового расплава.

1 — кривая плавления силиката в зависимости от давления паров воды; *2* — кривая плавления силиката в зависимости от давления в условиях «сухой» системы; *A* — температура плавления в порах, заполненных водным раствором с давлением, равным давлению нагрузки P_s на данной глубине; *B* — температура плавления той же породы, когда из нее «выжат» поровый расплав.

Если зоны ослабленного давления образуются в областях развития «капельного» или порового расплава, то они будут служить местом стока гранитного расплава. При этом для осуществления процесса «отжима» должно выполняться еще очень важное условие: процесс этот должен идти по возможности обратимо, т. е. очень медленно. Например, если возникнет трещина, то она должна «открываться» очень медленно и в целом должна быть закрытой, чтобы не допустить «вскипания» расплава и его кристаллизации.

Постепенное разрастание зон ослабленного давления приведет к образованию крупного магматического очага. Последний может кристаллизоваться на месте, либо в дальнейшем перемещаться в более верхние горизонты земной коры, ведя себя как обычная гранитная магма. Если же там, где возникли зоны ослабленного давления, еще не проявился капельный магматизм (т. е. сюда еще не дошел фронт «минимальной» температуры плавления), то открывающиеся полости должны стать областями стока поровых водных растворов. Высокое содержание растворов приводит здесь к интенсивному процессу метасоматической обработки пород, в результате чего могут образовываться чисто метасоматические граниты, и если в дальнейшем температура не повысится, то расплавления не произойдет.

Удивительная приуроченность гранитных тел к ядрам антиклинальных поднятий и к крупным разломным зонам в земной коре трактуется

некоторыми исследователями (Белоусов, 1966) как результат того, что возникающие in situ за счет анатексиса граниты благодаря своему большому удельному объему и текучести приподнимают вышележащие толщи пород, «образуя купола и валы, сходные по форме и условиям образования с соляными диапирами» (Белоусов, 1966, стр. 78). Нам кажется, что этой точкой зрения не учитываются следующие важные моменты.

1. В этом случае ядра антиклиналей должны стать участками повышенного (и на первых стадиях даже весьма повышенного) давления, что должно препятствовать притоку к ним водных растворов извне. Последние будут тогда обтекать ядерные структуры.

2. Если гранитизация начинается еще до складчатости и даже сама ее вызывает, то непонятно, почему она развивается не по площади, отвечающей уровню определенных температур и давлений, или во всяком случае более или менее случайно, а образует хорошо вытянутые, линейные, правильно чередующиеся интрузивные тела.

3. Формирование гранитного тела будет идти в условиях сквозного потока летучих, поэтому не могут создаваться благоприятные условия для накопления воды на определенном горизонте земной коры. В условиях сквозного потока водного раствора могут образоваться в принципе метасоматические граниты, но их образование тогда должно идти широким фронтом в соответствии с теорией метасоматической зональности Д. С. Коржинского. При этом на последних стадиях процесс замещения сильно замедляется (Остапенко, Ермолаев, 1966).

Таким образом, приуроченность гранитных тел к ядрам антиклинальных структур и к зонам тектонических разломов легче объяснить, если считать, что эти структуры в земной коре являлись областями пониженного давления. Гранитные тела могли при этом формироваться либо за счет выжимания межзернового, или капельного, гранитоидного расплава, либо за счет интенсивной метасоматической переработки пород водными растворами, стекающими в зону пониженного давления.

Литература

Белоусов В. В. (1966). Земная кора и верхняя мантия материков. Изд. «Наука».

Заварицкий А. Н., В. С. Соболев. (1961). Физико-химические основы петрографии изверженных пород. Госгеолтехиздат.

Кадик А. А., Н. И. Хитаров. (1963). Условия термодинамического равновесия силикатный расплав—вода. Геохимия, № 10.

Кузнецов Ю. А., А. Л. Яншин. (1967). Гранитный магматизм и тектоника. Геол. и геофизика, № 10.

Менерт К. (1963). Новое о проблеме гранитов. ИЛ.

Николаев В. А., В. В. Доливо-Добровольский. (1961). Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат.

Остапенко Г. Т. (1967). Исследование дегидратации и декарбонатизации в условиях, отвечающих процессам метаморфизма. Автореферат кандид. диссерт. ГЕОХИ АН СССР, М.

Остапенко Г. Т. (1968). Рекристаллизация минералов в условиях стресса. Геохимия, № 2.

Остапенко Г. Т., К. Ф. Ермолаев. (1966). О распределении концентраций компонентов в поровом растворе при диффузионном и инфильтрационном метасоматозе. В кн.: Магматизм, геохимия и металлогения Рудного Алтая. Изд. «Наука» КазССР.

Остапенко Г. Т., Л. Н. Хетчиков. (1968). Уравнения перехода вещества из одной фазы в другую при изохорическом изменении температуры в замкнутой системе жидкость—пар. Геохимия, № 4.

Попов А. А. (1962). К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд. АН СССР.

Пригожин И., Р. Дефэй. (1966). Химическая термодинамика. Изд. «Наука», Новосибирск.

Проблемы образования гранитов. Сборник статей, кн. 1 (1949) и 2 (1950). ИЛ.

Пугин В. А., Н. И. Хитаров. (1968). $P-T$ схема метаморфических фаций пелитовых пород по экспериментальным данным. Геохимия, № 9.

Пэк А. А. (1968). О динамике ювенильных растворов. Изд. «Наука».

Сендеров Э. Э. (1962). Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд. АН СССР.

Сыромятников Ф. В. (1944). К вопросу об определении растворимости кремнезема в воде при высоких температурах. Сов. геология, № 3.

Тернер Ф., Дж. Ферхуген. (1961). Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ.

Томпсон Дж. Б. мл. (1963). Термодинамика минеральных фаций. В кн.: Вопросы экспериментальной и теоретической петрологии. ИЛ.

Хитаров Н. И. (1944). Паровая и газовая фаза системы кремнезем—вода. Сов. геология, № 2.

Хитаров Н. И. (1952). Экспериментальная характеристика устойчивости кварца и миграция кремнезема в гидротермальных условиях. Тр. IV совещ. по эксперим. петрологии и минералогии АН СССР, вып. 2.

Хитаров Н. И. (1957а). Об условиях плавления гранитного субстрата. Геохимия, № 2.

Хитаров Н. И. (1957б). Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. Геохимия, № 6.

Хитаров Н. И. (1961). Вопросы формирования гидротермальных растворов. Тр. лаб. вулканологии АН СССР, вып. 19.

Хитаров Н. И. (1966). Вода в глубинных процессах. Acta Geol. Hung., X.

Хитаров Н. И., В. А. Пугин. (1962). Зависимость начала оплавления песчано-сланцевых образований от давления. Геохимия, № 4.

Anderson G. M., C. W. Burnham. (1965). The Solubility of quartz in supercritical water. Amer. J. Sci., v. 263.

Jahus R. H., C. W. Burnham. (1958). Experimental studies of pegmatite genesis: melting and crystalliration of granite and pegmatite. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 69, Vortragsref, 40/41 and 88/89.

Kennedy G. C. (1944). Hydrothermal solubility of silica. Econ. geol., v. 39, № 1.

Kennedy G. C. (1950). A portion of the System silica—water. Econ. Geol., v. 45, № 7.

Kennedy G. C., C. J. Wasserberg, H. C. Heard, R. C. Newton. (1962). The upper three-phase region in the system SiO_2—H_2O. Amer. J. Sci., v. 260.

Marmo V. (1967). On granites. A revised study. Bull. de la Comis. Geol. de Finlande, № 227, Otaniemi.

Maxwell J. C. (1960). Experiments on compaction and cementation of sand. Rock Deformation (a Symposium). New York.

Morey G. W., J. M. Hesselgesser. (1951). The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. Econ. Geol., v. 46, № 8.

Tuttle O. F. (1955). Geothermal gradients and granite magmas. Centre Nat. de la recher. Sci. Congr. inter. de Petrographie. Nancy.

Winkler H. G. F. (1955). Hydrothermall Metamorphose von Tonen. Naturwissenschaften, H. 16, Jg. 42.

Winkler H. G. F. (1957). Experimentalle Gesteinmetamorphose, I. Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone. Geochim. et cosmochim. acta, v. 13.

Winkler H. G. F. (1958). Experimentalle gebildete anatektische Schmelzen granitischer Zusammensetzung. Fortschr. Miner., Bd 36.

Winkler H. G. F., H. V. Platen. (1958). Experimentalle Gesteinsmetamorphose II, Bilding von anatektischen granitischen Schmelzen bei der Metamorphose von NaCl-führenden kalkfreien Tonen. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 15.

Winkler H. G. F., H. V. Platen. (1961). Experimentalle Cesteinsmetamorphose. IV. Bildung anatektischer Schmelzen aus metamorphisierten Grauwacken. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 24

И. И. Шафрановский

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ Е. С. ФЕДОРОВА И СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ПО СИНГОНИЯМ

В текущем 1969 г. исполняется пятьдесят лет со дня смерти великого русского кристаллографа, геометра, минералога и петрографа — Евграфа Степановича Федорова (1853—1919). Вместе с тем к этому же году относится и другая памятная дата, связанная с творческой биографией ученого. Ровно сто лет тому назад, в 1869 г., шестнадцатилетний Федоров начал работать над своей первой капитальной монографией, известной под названием «Начала учения о фигурах» (Федоров, 1885). Столетие зарождения федоровского творчества и пятидесятилетие со дня кончины ученого заставляют нас снова и снова вспомнить о неисчерпаемом богатстве его научного наследия. В особенности следует обратить внимание на широчайшие федоровские обобщения, частично до сих пор недостаточно оцененные, а частично и основательно забытые нами.

В настоящей заметке, посвященной в основном федоровским законам — закону кристаллографических пределов и закону проективности кристаллов, — мы хотим отметить некоторые любопытные данные, относящиеся к статистике распределения минералов по сингониям и имеющие, по-видимому, прямое отношение к данным законам.

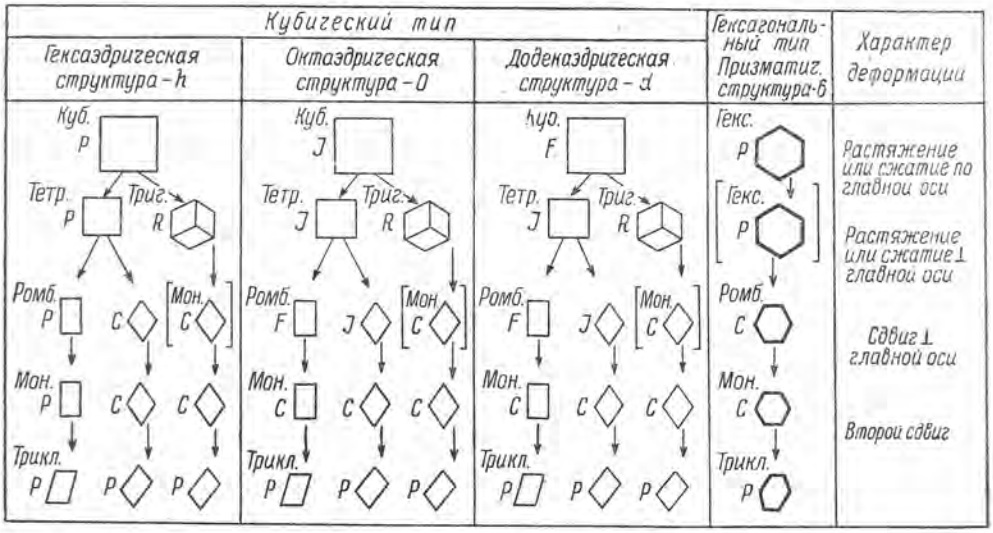
Свой знаменитый закон кристаллографических пределов Е. С. Федоров сформулировал следующим образом: «Мир кристаллов оказывается не единичным, но резко распадается на два царства, названные типами: кубическим и гипогексагональным» (Федоров, 1903, стр. 1). Теоретическим фундаментом этого закона служило федоровское учение о параллелоэдрах, положенное в основу его теории кристаллического строения. Как известно, среди четырех идеальных параллелоэдров три являются кубическими (куб, ромбододекаэдр, кубооктаэдр) и один — гексагональным (гексагональная призма). Первым трем соответствуют кубические решетки: гексаэдрическая (примитивная —P), октаэдрическая (центрированная — I), додекаэдрическая (центрогранная — F). Четвертому параллелоэдру отвечает призматическая, т. е. гексагональная решетка (P_H).

Статистические данные, полученные на основе материалов таблиц «Царства кристаллов», убедительно показали реальность закона кристаллографических пределов (Fedorov, 1920). С упомянутым законом тесно связан закон проективности кристаллов, также основывающийся на теории параллелоэдров. Приведем его формулировку по Е. С. Федорову: «Закон проективности кристаллов прежде всего связывает комплексы разных видов сингонии, утверждая, что существует однозначная проективность между соответственными гранями и ребрами двух различных ком-

плексов. Эта связь выражается внешним образом в возможности соответственным образом придавать одинаковые символы» (Федоров, 1901, стр. 105—106). На двух вышеупомянутых законах базируются правила федоровской однозначной установки кристаллов. Они же лежат в основе структурной классификации кристаллов (классификации типов решеток) по Е. С. Федорову.

Ясное понятие об этой классификации дает схема, приведенная на рисунке (Доливо-Добровольский, 1937). Латинские буквы в схеме соответствуют общеизвестным обозначениям решеток Браве и тем самым указывают, каким именно решеткам последнего отвечает тот или иной тип федоровской структуры.

Напоминая о двух обобщающих кристаллографических законах Федорова, нельзя не отметить, что они как бы перебрасывают мост от самых



Структурная классификация кристаллов по Е. С. Федорову.

первых теоретических достижений ученого (вывод параллелоэдров в «Началах учения о фигурах») к завершающей вершине его творчества — кристаллохимическому анализу и таблицам «Царства кристаллов».

В настоящее время структурная кристаллография не приписывает федоровским параллелоэдрам того первостепенно важного значения, которое отводил им Е. С. Федоров.

Статистически подтвержденный закон кристаллографических пределов находит свое частичное объяснение в принципе плотнейших шаровых упаковок и резко преобладающей роли двух шаровых укладок: трехслойной — кубической и двухслойной — гексагональной (Михеев, Шафрановский, 1955; Франк-Каменецкий, Шафрановский, 1961). Следует, однако, иметь в виду, что в некоторых случаях граница между кристаллами кубического и гексагонального типа почти стирается. Так, например, тетрагональные кристаллы циркона, рутила, касситерита, относящиеся, по Е. С. Федорову, к кубическому типу, согласно Н. В. Белову, имеют структуру гексагональной плотнейшей укладки, главная ось которой совпадает с L_2 кристаллов (Белов, 1947).

Закон проективности, выражающий геометрические соответствия для кристаллов разных сингоний, в том виде, как его предложил Е. С. Федоров, в настоящее время практически не используется.

Перейдем далее к вопросу о статистике распределения минералов по сингониям. Для этого воспользуемся данными, приведенными в статье А. С. Поваренных (1966). Закономерности статистического распределения минералов по видам симметрии, сингониям и категориям сингоний уже рассматривались нами (Шафрановский, 1967, 1968). Напомним лишь резко выраженную последовательность падения чисел минералов в трех категориях сингоний — низшей, средней и высшей (учтены лишь минералы с определенными пространственными группами и тем самым достаточно строго установленной симметрией).

Низшая категория — 760 минералов — 57.5%
Средняя » — 377 » — 29.5%
Высшая категория — 171 минерал — 13%

Отмеченная последовательность несомненно связана с общеизвестным статистическим законом Е. С. Федорова—П. Грота, наглядно демонстрируя преобладание в природе минералов со сложным химическим составом (чем сложнее химический состав, тем обычно ниже симметрия кристаллов, и наоборот). Помимо этого, приведенные выше цифры показывают и еще одну, бросающуюся в глаза приближенную закономерность: Σ минералов низшей категории : Σ минералов средней категории : Σ минералов высшей категории $\approx 4 : 2 : 1$. Попытка связать эту закономерность с обратными величинами средней максимальной симметрии сингоний (Шубников, 1936) в общем не дала положительных результатов (отношение таких обратных величин — 9 : 3 : 1; Шафрановский, 1968). Как и следовало ожидать, химизм минералов и особенности конкретных их структур вносят существенные коррективы в схему, выводящуюся только из симметрии. Указанная закономерность еще ждет своего истолкования.

Еще более резко выраженная закономерность имеет место в статистике распределения минералов по сингониям, если взять за основу федоровскую структурную классификацию кристаллов (см. рисунок).

Выпишем сперва распределение минералов по сингониям (учтены лишь минералы с установленной пространственной группой: Поваренных, 1966).

Триклинная сингония — 88 минералов
Моноклинная » — 393 »
Ромбическая » — 279 »
Тригональная » — 143 »
Тетрагональная » — 131 »
Гексагональная » — 103 »
Кубическая » — 171 »

Обратимся далее к схеме Федорова (рисунок) и просуммируем количества соответствующих минералов, относящихся к одним и тем же строкам данной схемы.

Идя снизу вверх и следуя горизонтальным строкам на рисунке, получим:

Кубическая сингония + гексагональная сингония — 171 + 103 = 274 минерала
Тетрагональная сингония + тригональная сингония — 131 + 143 = 274 »
Ромбическая сингония — 279 »
Моноклинная сингония — 393 » } 481 (481 : 2 =
Триклинная сингония — 88 » } = 240.5

Поражает близость (вплоть до равенства) первых трех чисел. Близка к ним и полусумма моноклинных и триклинных минералов. Можно предполагать, что меньшая величина последней объясняется недостаточно

полной изученностью моноклинных минералов, играющих первенствующую роль в количественном отношении. Такое предположение в общем подтверждается статистическими данными, полученными для минералов как с известными, так и с неизвестными пространственными группами (Поваренных, 1966, стр. 350). Следует иметь в виду, что в качественном отношении нижеследующие данные значительно уступают приведенным выше результатам (вследствие неизвестности пространственных групп здесь возможны ошибочные определения вида симметрии и сингонии минерала).

Кубическая сингония + гексагональная сингония	— 186 + 135 = 321
Тетрагональная сингония + тригональная сингония	— 156 + 158 = 314
Ромбическая сингония	— 364
Моноклинная сингония + триклинная сингония	— 532 + 116 = 648 (648 : 2 = 324)

Как видим, эти результаты, полученные на менее совершенном материале, подтверждают отмеченную выше закономерность.

Полученные количества минералов для первых трех строк на рисунке очень близки, близка к ним и полусумма для двух нижних строк.

Суммируя минералы разных сингоний, мы строго следовали структурной классификации кристаллов по Е. С. Федорову. Поражает замечательно равномерное распределение минералов по строкам федоровской схемы. Последняя, как мы знаем, всецело основывается на законах кристаллографических пределов и проективности кристаллов. Первая строка сверху включает идеальные кристаллы — кубические и гексагональные. Остальные, по мысли Федорова, выводятся из них с помощью однородных деформаций: растяжений и сдвигов. Близость сумм для разных строк, как нам кажется, свидетельствует не только в пользу всем известного и бесспорного закона кристаллографических пределов, но невольно наталкивает на мысль о реальности почти забытого ныне федоровского закона проективности кристаллов.

Литература

Белов Н. В. (1947). Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР.

Доливо-Добровольский В. В. (1937). Курс кристаллографии. ОНТИ.

Михеев В. И., И. И. Шафрановский. (1955). Кристаллографические законы, открытые и сформулированные Е. С. Федоровым. Кристаллография, вып. 3, изд. ЛГУ.

Поваренных А. С. (1966). О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 20, вып. 3.

Федоров Е. С. (1885). Начала учения о фигурах. Зап. Минер. общ., ч. 21.

Федоров Е. С. (1901). Курс кристаллографии. СПб.

Федоров Е. С. (1903). Критический пересмотр форм кристаллов минерального царства. (Материалы по молекулярной статике однородных твердых тел). Зап. Акад. наук по физ.-мат. отд., т. XIV, № 2.

Федоров Е. С. (1904). Из итогов тридцатипятилетия. Речь и отчет, читанные в годичном собрании Московск. сельскохоз. инст. М.

Федоров Е. С. (1910). Кристаллография за сорок лет. Зап. Горн. инст., т. II, вып. 5.

Франк-Каменецкий В. А., И. И. Шафрановский. (1961). Закон кристаллографических пределов и принцип плотнейших упаковок. Кристаллография, т. 6, вып. 6.

Шафрановский И. И. (1967). Симметрия в мире минералов. В сб.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования, изд. «Наука».

Шафрановский И. И. (1968). К вопросу о статистическом распределении минералов по категориям сингоний. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 97, вып. 3.

Шубников А. В. (1936). Закон симметрии и кристаллохимия. В кн.: О. Гассель. Кристаллохимия. ОНТИ—Химтеорет.

Fedorov E. S. (1920). Das Kristallreich. Tabellen zur kristallochemischen Analyse. Записки Акад. наук по физ.-мат. отд., т. XXXVI, текст LXXIV.

РЕФЕРАТЫ

УДК 92

Основные вехи жизни и творчества Е. С. Федорова. Татаринов П. М., Соловьев С. П. и Шафрановский И. И Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 3—7.

В статье отмечены основные даты и важнейшие события биографии Евграфа Степановича Федорова (1853—1919). Показано значение трех вершин федоровского научного наследия: вывода 230 пространственных групп, теодолитного метода в минералогии и петрографии, кристаллохимического анализа.

УДК 92

Воспоминание о Евграфе Степановиче Федорове. Шубников А. В. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л,. 1970, стр. 8—10.

Академик А. В. Шубников в «Воспоминаниях» рассказывает о своей единственной встрече с Е. С. Федоровым и о своих ранних работах по геометрической кристаллографии, тесно связанных с федоровскими произведениями.

УДК 92 Ф

Социально-политические взгляды Е. С. Федорова. Соколов Н. М. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 11—16.

В статье рассматривается вопрос о формировании и развитии демократических взглядов гениального ученого, воспринявшего их от великих русских революционных демократов, особенно Писарева. Патриот, демократ, гуманист, он всю жизнь оставался верен мировоззрению своих учителей. Материализм и диалектический подход к явлениям природы являлся методологической основой его научных трудов. Непримиримость к царизму, сочувствие как революции 1905—1907 гг., так и февральской 1917 г. — его политическое кредо. Как и многие крупные русские ученые, Е. С. Федоров не сразу понял значение Великой Октябрьской социалистической революции, но с первых дней принял ее творческое, созидательное начало и отдал все силы великой работе изучения и освоения естественных производительных сил России. Библ. 9.

УДК 92 : 552

Труды Е. С. Федорова в области петрологии в свете новых исследований. Соловьев С. П. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 17—23.

В статье разбираются, в свете новых исследований, некоторые вопросы петрологии, касающиеся происхождения магматических горных пород и петрохимии. Этими проблемами в свое время интересовался Е. С. Федоров. Кроме того, уделяется внимание развитию универсального метода оптического исследования породообразующих минералов (федоровского метода).

УДК 92 : 541.9

Е. С. Федоров и периодический закон химических элементов. Кованько Г. Н. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 24—32.

В своих ранних трудах Е. С. Федоров дал свое творческое истолкование периодическому закону химических элементов Д. И. Менделеева. Е. С. Федоров предвосхитил ряд идей современной физики (атом как система взаимосвязанных элементарных частиц, сравнение атома с планетарной системой, введение понятий объема и радиуса атома, объяснение валентности как проявление свойств элементарных частиц). Его можно считать одним из наиболее ранних предшественников Резерфорда и Бора.

Библ. 9, рис. 1, табл. 1.

УДК 548.1 : 51

О федоровских гепта- и гексапараллелоэдрах. Белов Н. В. и Белова Е. Н. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 33—41.

В статье описывается роль двух федоровских параллелоэдров — гептапараллелоэдра (кубооктаэдра) и гексапараллелоэдра (ромбододекаэдра) в области кристалломорфологии и структурной кристаллографии.

Библ. 3, рис. 18.

УДК 548.12+548.713

Развитие новых идей в федоровском учении о симметрии за последние десятилетия. Заморзаев А. М. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 42—64.

В последние два десятилетия бурно развиваются и быстро находят применение в естествознании различные обобщения федоровского учения о симметрии: антисимметрия А. В. Шубникова, ее расширения (кратная антисимметрия, цветная симметрия, криптосимметрия и т. п.), симметрия подобия и другие геометрические обобщения; в работах Б. Н. Делоне и других завершена общая теория правильных разбиений; заметно продвинулась теория симметрии в многомерных и неэвклидовых пространствах. Статья освещает новейшие достижения советской и зарубежной науки по этим направлениям. Особое внимание уделяется антисимметрии и ее всевозможным обобщениям. Изложение ведется индуктивно, отражая процесс формирования каждой математической идеи от ее зарождения до создания общей теории. Статья состоит из четырех разделов: 1) возникновение и развитие учения об антисимметрии; 2) обобщения идеи антисимметрии; 3) симметрия подобия и ее обобщения; 4) о других направлениях развития теории симметрии. Библ. 112, рис. 1, табл. 2.

УДК 548.12

Кристаллографические системы фигур и пространственные группы гомологии. Нардов В. В. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 65—74.

Пространственными группами симметрии в кристаллах предусматриваются только симметричные расположения наименьших частиц, отражающих химический состав вещества. Однако такие частицы в кристаллах могут располагаться несимметрично и быть не равными, а одинаковыми (псевдоравными, квазиравными), как в графите или в ромбической сере, где имеются атомы, относящиеся к разным взаимопроникающим правильным системам. Взаимные расположения одинаковых частиц в кристаллографических постройках характеризуются элементами гомологии. Гомологические преобразования, соответствующие элементам гомологии, состоят из таких же преобразований, как и симметрические; кроме того, в любое из них входит неоднородная деформация частицы. Полная совокупность элементов гомологии и элементов симметрии кристаллографической постройки называется пространственной группой гомологии. В самом общем виде осуществлен вывод 1800 удвоенных систем фигур и соответствующих им пространственных групп гомологии. Выведено 8 разновидностей осей гомологии с порядком 2, 9 разновидностей плоскостей гомологии и по две разновидности трансляций и инверсионных центров гомологии. Показана возможность существования систем фигур (кристаллов молекул и иных сложных частиц, находящихся как в кристаллическом, так и в других состояниях), отличающихся тем, что правые частицы одной системы точками A соприкасаются с точками B левых частиц, а в другой системе — наоборот, правые частицы точками B соприкасаются с точками A левых частиц. Библ. 14, рис. 5, табл. 2.

УДК 548.12

Симметрия и изгиб. Наливкин Д. В. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 75—78.

Симметрические тела при их изгибании теряют ряд свойств, но некоторые свойства симметрии у них сохраняются. Симметрию изогнутых тел предлагается называть криволинейной симметрией. Природные симметричные тела, например живые организмы, изгибающиеся при движении, сохраняют при этом свою симметрию, будучи на различных стадиях прямолинейно- или криволинейно-симметричными. В результате изгибающего воздействия силы тяжести по всему земному шару резко преобладают криволинейно-симметричные формы, в особенности в органическом мире. Идеальная прямолинейность, подобно бесконечности, в природе вообще не существует, являясь абстрактным построением. Реально существующие кристаллы в различной степени уклоняются от идеальной симметрии, диктуемой законами геометрической кристаллографии. Величина такого уклонения характеризует степень симметрии реального кристалла. Рис. 1.

УДК 548.1 : 51

О криволинейной симметрии. Дубов П. Л. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 79—87.

В работе вводится понятие криволинейно-симметричных фигур, составленных из плоских, выпуклых и вогнутых геометрических объектов. Рассматриваются возможные элементы криволинейной симметрии и теоремы их сложения. Некоторые приложения иллюстрируют характер вводимых методов. Библ. 5, рис. 11.

УДК 548.57

Ложные (искаженные) формы реальных кристаллов. Шафрановский И. И., Корень Р. В. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 88—94.

Ложные простые формы являются частями истинных простых форм в виде совокупностей граней, связанных элементами видимой (внешней) симметрии реальных кристаллических многогранников.

В статье приводятся результаты теоретического вывода ложных простых форм. Выявляется их роль в качестве индикаторов, позволяющих судить о симметрии питавшей их среды. Библ. 6, рис. 4, табл. 3.

УДК 548.1 : 515

Внешняя и внутренняя морфология плоскогранных кристаллов на стереографической проекции. Мокиевский В. А. Сб.: Идеи Е.С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 95—99.

С помощью предлагаемого способа проектирования плоскогранных кристаллов отражаются все его геометрические элементы: грани, ребра и вершины. Способ заключается в том, что на гномостереографическую проекцию граней наносятся части дуг гномостереографических проекций ребер. Эти части должны быть ограничены точками гномостереографических проекций граней. Возникающая сеть замкнутых сферических многоугольников отражает все вершины, ребра и грани кристалла, причем вершинам отвечают сами многоугольники. От этих проекций легко перейти к стереографическим проекциям пирамид роста, которые также представляют сеть замкнутых сферических многоугольников. Вершины этих многоугольников являются проекциями ребер пирамид роста. Такой способ изображения внешней и внутренней морфологии плоскогранных кристаллов является более наглядным по сравнению с обычными методами проектирования. Он позволяет отразить ложные формы кристаллов, разновидности форм по симметрии, цветную симметрию многогранника, распределение пирамид роста, их идеальную и реальную симметрию и динамику изменения формы пирамиды во время роста кристалла. Библ. 4, рис. 2.

УДК 548.24 : 549

Что такое двойники Баумхауеровского типа и как их нужно понимать. Варданянц Л. А. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 100—105.

К двойникам Баумхауеровского типа относят такие двойниковые сростки, в которых наряду с двойниковой осью появляются дополнительные оси симметрии различных порядков, приводящие к совмещению одного индивида сростка с другими посредством его поворота на угол 60°, 90°, 120° или 180°. Подобного типа двойники известны и обычны для большого числа минералов (халькопирит, криолит, перовскит, борацит, халькозин, лейцит, ставролит, рутил, касситерит, многие цеолиты, кордиерит, хризоберилл, ледгиллит, полевые шпаты, арсенопирит и др.). Их следует относить к комплексным двойникам. Дополнительные оси симметрии, присутствующие в комплексных двойниках, характеризуются следующими особенностями: а) это оси не точной, а лишь приближенной симметрии, б) они появляются в результате взаимодействия истинной (точной) двойниковой оси и элементов точной или приближенной симметрии кристалла, в) эти оси очень часто бывают составными, состоящими из целого пучка близко расположенных линий. При исследовании комплексных двойников необходимо определить закон первоначального двойникования и симметрию блок-кристалла в целом. Библ. 16.

УДК 549.76

О слоистых структурах в классе сульфатов. Бокий Г. Б., Горогоцкая Л. И. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 106—117.

Согласно Е. С. Федорову, в основу рациональной классификации кристаллических веществ должна быть положена структура. Триумф этой идеи представляет современная система строения силикатов. В статье дается попытка структурной классификации группы веществ со слоистыми структурами в классе сульфатов. Библ. 16, рис. 12, табл. 1.

УДК 549.73 : 535.34

Инфракрасные спектры и строение боратов. Поварениых А. С. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 118—136.

На большом количестве материала изучены инфракрасные спектры поглощения орто-, мета- и диметаборатов, островных боратов сложного состава, цепочечных и слоистых боратов. Рассмотрены связи между природой ИК-спектров поглощения боратов и особенностями их строения; показана связь определенных полос поглощения ИК-спектров с различными борокислородными радикалами. Подчеркнуто, что правильной расшифровке кривых ИК-спектров помогает определение относительной прочности связей (силовой константы) в соответствующих радикалах и полиэдрах. Однако метод ИКС не дает пространственного положения атомов в структуре минералов, а потому, являясь ценным подспорьем в расшифровке строения последних, окончательное решение вопроса оставляет за рентгеноструктурным анализом. Библ. 52, рис. 3, табл. 4.

УДК 548.32+548.3

Об одной интересной химической особенности совокупностей структурно-эквива-

лентных позиций атомов в кристаллах. Макаров Е. С. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 137—142.

Каждая из совокупностей структурно-эквивалентных положений (правильных систем точек) в данной структуре заполняется или атомами одного и того же химического элемента (в кристаллах простых тел и химических соединений), или химически взаимоиндифферентными атомами разных элементов (в кристаллах твердых растворов и некоторых соединений). Химически взаимоиндифферентными являются атомы таких химических элементов, которые не обладают ярко выраженным химическим сродством друг к другу и не образуют между собой химических соединений. Указанием на взаимный химический индифферентизм является принадлежность диаграммы состояния соответствующей двойной системы к одному из следующих типов: а) с несмешиваемостью в жидком и твердом состоянии, б) с эвтектикой, в) с непрерывным рядом твердых растворов, г) с почти непрерывным рядом твердых растворов, д) с широкой областью твердых растворов у одного из компонентов. Статистическое распределение атомов разных элементов по эквивалентным позициям кристаллической структуры может иметь место не только в твердых растворах, но и в некоторых химических соединениях постоянного состава (шпинели, гранаты, высокотемпературные модификации $LiFeO_2$, $CuFeO_2$, $CuFeS_2$ и т. п.). В этом случае атомы, заполняющие эквивалентные позиции, также взаимоиндифферентны. Библ. 16.

УДК 549 : 548.31+536.7

Некоторые связи термодинамических свойств и кристаллохимических особенностей минералов. Маракушев А. А. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 143—178.

В работе рассматривается связь основных термодинамических свойств минералов — теплоемкости, теплосодержания, энтропии, энергии атомизации — с их кристаллохимическими особенностями (величинами межатомных расстояний, ионными радиусами, степенью ионности связи, силовыми постоянными химической связи и др.). Подробно освещаются закономерности изменения термодинамических свойств для различных групп минералов — в рядах галоидных соединений, окислов, сульфидов, карбонатов, силикатов и др. Для рассматриваемых групп минералов приводятся обширные таблицы термодинамических констант. Библ. 28, рис. 20, табл. 12.

УДК 548.0 : 536

Зависимость теплофизических свойств простых тел от их кристаллической структуры. Стулов Н. Н. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 179—185.

В статье излагается попытка выявления зависимости теплофизических свойств простых тел от их кристаллической структуры. Предлагается эмпирическая формула, связывающая температуру плавления и коэффициент линейного расширения простых тел с величинами, характеризующими их строение, — атомным радиусом и степенью заполнения пространства атомами. Вычисленные по этой формуле коэффициенты линейного расширения многих металлов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными величинами. Библ. 19, табл. 2.

УДК 549.0 : 548.3

Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах. Марфунин А. С., Бершов Л. В. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 186—206.

Показано, что электронно-дырочные центры представляют собой общее явление, связанное с особенностями структуры минералов, наличием в них дефектов, изоморфными примесями, радиационной историей минералов. Предпринята попытка дать первую систематику возможных типов центров в минералах и неорганических соединениях. Библ., табл 6.

УДК 552.331.4 : 549

Минералогия нефелиновых сиенитов. Герасимовский В. И. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 207—214.

Минералогия нефелиновых сиенитов очень своеобразна. Среди типоморфных минералов нефелиновых сиенитов и генетически связанных с ними пегматитов и гидротермалитов четко выделяются две группы: одна из них характерна для агпаитовых нефелиновых сиенитов, вторая — для миаскитовых. Для первых характерны минералы, имеющие в своем составе натрий. Многие из них обогащены титаном и редкими литофильными элементами (ниобий, цирконий, гафний, литий и др.). Для этих пород типичны также минералы, содержащие натрий и одновременно железо (эгирин, арфведсонит), хлор, серу (содалит), фтор (виллиомит) и фосфор (минералы группы ломоносовита). Для типоморфных минералов миаскитовых нефелиновых сиенитов характерен кальций. Типоморфные минералы нефелиновых сиенитов, занимающих промежуточное положе-

ние, имеют в своем составе как щелочи (калий и натрий), так и щелочноземельные элементы (кальций, железо, марганец). Эти различия в составе типоморфных минералов обусловлены химизмом расплавов (в первую очередь соотношением щелочей и алюминия и неодинаковым содержанием редких литофильных и летучих компонентов), из которых они образуются. Минералы, слагающие пегматиты, более разнообразны, чем нефелиновые сиениты, с которыми они генетически связаны. Библ. 8, табл. 3.

УДК 553.065 : 549.761.3 : 539.183.2

Об изотопном составе и источниках сульфатной серы некоторых минералов. Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Виноградов В. И. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 215—224.

Авторы приходят к выводу, что главная масса сульфатной серы гидротермальных месторождений, по-видимому, заимствована из эвапоритов, осадочных пород, а также из погребенных морских вод. Об этом говорит сходство изотопного состава серы большинства баритов и ангидритов с изотопным составом серы океанического сульфата различных геологических периодов. Меньшую роль в гидротермальных месторождениях играет сульфатная сера с относительно низкими величинами ^{34}S (ниже 10—12%), которые свойственны водам атмосферного происхождения. Гидротермальные сульфаты или сульфатсодержащие минералы, сера которых «утяжелена» незначительно и по этому признаку резко отличается от серы эвапоритов, следует рассматривать как образовавшиеся из растворов, просачивавшихся сверху и нагретых на глубине. В одном и том же месторождении могут быть как минералы, содержащие сульфатную серу эвапоритов, так и минералы, содержащие сульфатную серу атмосферных осадков; первые наиболее характерны для рудных и вторые — для послерудных стадий гидротермальной минерализации. Разумеется, возможны и случаи смешения сульфатной серы эвапоритов и атмосферных осадков. Изотопный состав серы гипергенных сульфатных минералов, возникающих при выветривании сульфидов, зависит от изотопного состава серы исходных руд и сульфатной серы поверхностных вод. Библ. 21, рис. 4, табл. 3.

УДК 552.11

О механизме возникновения гранитного расплава при процессах гранитизации песчано-сланцевых пород. Останенко Г. Т., Хитарова Н. И. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 225—234.

В свете имеющихся геологических и экспериментальных данных об общих закономерностях процесса гранитизации детально рассматривается механизм расплавления песчано-сланцевых пород при этом процессе. Выделяются два, разделенных значительным временным интервалом, этапа плавления пород. Первый этап (этап порового, или капельного, плавления) идет по типу плавления силиката в условиях давления водяных паров. На втором этапе силикат плавится в расплаве, содержащем растворенную воду. При процессах гранитизации первый этап может захватывать в земной коре значительные расстояния в вертикальном направлении. Кратко рассматривается процесс формирования гранитных интрузий. Отстаивается точка зрения, что гранитные интрузии, залегающие в ядерных структурах антиклинальных поднятий, формируются за счет создания в земной коре областей пониженного давления. Библ. 40, рис. 5.

УДК 549.0 : 548.1.02

Кристаллографические законы Е. С. Федорова и статистическое распределение минералов по сингониям. Шафрановский П. И. Сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 235—238.

Статья посвящена анализу федоровских законов: закона кристаллографических пределов и закона проективности — и связи с ними закономерностей статистического распределения минералов по видам симметрии, сингониям и категориям сингоний. Библ. 14, рис. 1.

СОДЕРЖАНИЕ

П. М. Татаринов, С. П. Соловьев и *И. И. Шафрановский*. Основные вехи жизни и творчества Е. С. Федорова 3
А. В. Шубников. Воспоминания о Евграфе Степановиче Федорове 8
Н. М. Соколов. Социально-политические взгляды Е. С. Федорова 11
С. П. Соловьев. Труды Е. С. Федорова в области петрологии в свете новых исследований 17
Г. Н. Кованько. Е. С. Федоров и периодический закон химических элементов 24
Н. В. Белов и *Е. Н. Белова*. О федоровских гепта- и гексапараллелоэдрах . . . 33
А. М. Заморзаев. Развитие новых идей в федоровском учении о симметрии за последние десятилетия 42
В. В. Нардов. Кристаллографические системы фигур и пространственные группы гомологии 65
Д. В. Наливкин. Симметрия и изгиб 75
П. Л. Дубов. О криволинейной симметрии 79
И. И. Шафрановский и *Р. В. Корень*. Ложные (искаженные) формы реальных кристаллов 88
В. А. Мокиевский. Внешняя и внутренняя морфология плоскогранных кристаллов на стереографической проекции 95
Л. А. Варданянц. Что такое двойники Баумхауеровского типа и как их нужно понимать 100
Г. Б. Бокий и *Л. И. Горогоцкая*. О слоистых структурах в классе сульфатов 106
А. С. Поваренных. Инфракрасные спектры и строение боратов 118
Е. С. Макаров. Об одной интересной химической особенности совокупностей структурно-эквивалентных позиций атомов в кристаллах 137
А. А. Маракушев. Некоторые связи термодинамических свойств и кристаллохимических особенностей минералов 143
Н. Н. Стулов. Зависимость теплофизических свойств простых тел от их кристаллической структуры 179
А. С. Марфунин и *Л. В. Бершов*. Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах 186
В. И. Герасимовский. Минералогия нефелиновых сиенитов 207
Ф. В. Чухров, Л. П. Ермилова и *В. И. Виноградов*. Об изотопном составе и источниках сульфатной серы некоторых минералов 215
Г. Т. Остапенко и *Н. И. Хитаров*. О механизме возникновения гранитного расплава при процессах гранитизации песчано-сланцевых пород 225
И. И. Шафрановский. Кристаллографические законы Е. С. Федорова и статистическое распределение минералов по сингониям 235
Рефераты 239

Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии

Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом

Редактор издательства Ю. Б. Марин
Художник С. Н. Тарасов
Технический редактор Н. Ф. Виноградова
Корректоры Г. М. Гельфер и Г. А. Мошкина

Сдано в набор 3 XII 1969 г. Подписано к печати 21/V 1970 г. Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7¹⁵/₁₆. Печ. л. 15¼+3 вкл. (⅝ печ. л.)=22.23 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 20.29. Изд. № 4393. Тип. зак. № 551. М-17744. Тираж 1100. Бумага № 1. *Цена 1 р. 80 к.*

Ленинградское отделение издательства «Наука». Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. издательства «Наука». Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
107	7 снизу	группа $2/a$	группа $I\ 2/a$
109	16 »	$O_3\,[HO]\ 32\ (h)$	$O_3\,[H_2O]\ 32\ (h)$
110	3 »	$Cs_2,\ (UO_2)_2\ (SO_4)_3$	$Cs_2\ (UO_2)_2\ (SO_4)_3$
111	10 сверху	где Me — K, NH_4, Pb	где Me — K, NH_4, Rb
111	19 »	группа $P\,4\bar{2},\ m$	группа $P\,\bar{4}2_1\,m$
112	1 »	$(NH)_2\,Ca\,[SO_4]\cdot H_2O$	$(NH_4)_2Ca\,[SO_4]_2\cdot H_2O$
117	17 снизу	Bd. 22	Bd. 122
117	18 »	Corazzo, C. Sabeolil	Corazza, C. Sabelli
117	31 »	Н. В. Подберезовская	Н. В. Подберезская

Идеи Е. С. Федорова