

малина размером до 50 мкм того же состава, что и выросший слой. Микронзондовое и рентгеновское изучение новообразованных слоев указывает на принадлежность их, соответственно, к синтетическим аналогам кобальтового и никелевого турмалина (см. таблицу).

Химические составы затравочных кристаллов и выросших слоев Со-, Ni- и Fe-турмалинов

Компонент	Со-турмалин		Ni- турмалин		Fe-турмалин (шерл)	
	Затравка	Наросший слой	Затравка	Наросший слой	Затравка	Наросший слой
SiO ₂	40.70	32.98	42.14	32.76	38.42	33.82
TiO ₂	0.06	0.46	0.00	0.56	0.11	0.00
Al ₂ O ₃	40.88	37.87	35.96	37.50	42.30	38.52
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	11.60
MnO	0.24	0.05	0.13	0.28	0.41	0.06
MgO	0.02	0.15	0.08	0.00	0.00	0.38
Cr ₂ O ₃	0.04	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	1.32	0.03	1.66	0.23	1.61	0.06
Na ₂ O	1.53	1.93	1.99	1.29	1.64	1.90
K ₂ O	0.03	0.01	0.15	0.05	0.03	0.03
CoO	0.10	15.14	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.26	11.96	0.02	1.29
F ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.05
Total	84.91	88.69	82.37	84.61	85.46	87.69

Таким образом, осуществлен комплекс экспериментальных исследований, позволивших определить широкую область Т-Р параметров (до 700°С) и составов растворов (рН до 1), в которых турмалин имеет высокую устойчивость и очень низкую растворимость. Это объясняет сложность его перекристаллизации в сверхкритических водных флюидах, хотя в тех же условиях легко осуществим его синтез из исходных компонентов.

Авторы выражают благодарность В.Е. Загорскому за предоставленные для опытов образцы эльбаита из Малханского месторождения (Забайкалье).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-05-64900а).

ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ВЫПУКЛЫХ ПОЛИЭДРОВ БЕЗ 3- И 4-УГОЛЬНЫХ ГРАНЕЙ

Сотникова Т.Д., Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л.
 КФ ПетрГУ, Апатиты, dm706390@mail.ru

Для целей кристаллографии важно знать все выпуклые полиэдры с заданным числом вершин, ребер и граней. Систематическое перечисление их комбинаторных типов было начато Т.П. Киркманом (1862/63), описавшим все 4- ... 8-эдры и дуальные к ним 4- ... 8-вершинники. Е.С.Фёдоров (1893) изобразил все 4- ... 7-, а также простые (в каждой вершине сходятся ровно три грани) 8- и 9-эдры. О. Гермес (1899) нарисовал все 4- ... 8-, М. Брюкнер (1900) – простые 4- ... 10-эдры, К.Дж. Бувкэмп (1946) – полиэдры с числом ребер до 14. Д.У. Грейс (1965, неопубл.) нашёл число простых 4- ... 11-эдров, Р. Боуэн и С. Фиск (1969) – числа 4- ... 12-вершинных триангуляций на сфере. Они совпадают с числами дуальных к ним простых 4- ... 12-эдров. П.Дж. Федерико (1969) установил полное число 9-эдров. Д. Бриттон и Дж. Дюнниц (1973) изобразили все 4- ... 8-вершинники, П.Дж. Федерико (1975) – 4- ... 8-эдры. Число 10-эдров установлено в (Дуйджвестийн, Федерико, 1981), 11-, 12- и простых 13-эдров – в (Энгель, 1982, 1994). В работах (Войтеховский, 1998 а, б; Voytekhovsky, Stepenshchikov, 1995, 1996) повторены результаты указанных авторов, исправлены ошибки и перечислены все 4- ... 12- и простые 13- ... 16-эдры. Все они охарактеризованы точечными группами симметрии.

Алгоритмы получения выпуклых полиэдров. Для генерирования полного комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров известен федоровский алгоритм. Из уравнения Эбергардта (см. далее) следует, что невозможен выпуклый полиэдр без 3-, 4- и 5-угольных граней одновременно. Для получения таких граней сечениями исходного тетраэдра Е.С. Федоров предложил три процедуры: а) отсечение вершины 3-угольной гранью; б) отсечение ребра 4-угольной гранью; γ) отсечение двух смежных ребер 5-угольной гранью. Их рациональное применение состоит в следующем. Операция α применяется для получения полиэдров, в которых есть хотя бы одна 3-угольная грань; β – для получения полиэдров, на которых нет 3-угольных, но есть хотя бы одна 4-угольная грань; γ – для получения полиэдров, на которых нет 3- и 4-угольных, но есть хотя бы одна 5-угольная грань. При этом из уравнения Эбергардта следует, что в последнем случае на полиэдре существует не менее 12 таких граней. Простейший пример – додекаэдр. Вывода полиэдры вручную, Е.С. Федоров

применил γ всего один раз – для получения додекаэдра. Как выяснилось позднее, среди простых 13-эдров таковых нет, а далее их число нарастает очень медленно. В статье (Войтеховский, 1998 б) пересчитаны все такие формы вплоть до 20-эдров. Для получения непростых полиэдров из простых с тем же числом граней Е.С. Федоров применяет операцию ω редукции (стягивания) ребра.

Еще один способ получения простых полиэдров – триангуляция сферы, т.е. разбиение ее поверхности на треугольники (Bowen, Fisk, 1969). Он позволяет получать все симплициальные полиэдры, дуальные к простым.

П. Энгелем построен алгоритм, во многом похожий на федоровский. Специфика подхода заключается в оригинальном описании комбинаторных типов полиэдров. Но она привела автора к ошибкам при подсчете их числа в некоторых классах.

Названные методы предназначены для генерирования полного комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров. Но полиэдры без 3- и 4-угольных граней, часто встречающиеся в минеральных и органических структурах, представляют узкий класс. Их перечисление указанными способами не целесообразно. Так, среди простых 12-эдров (7595) всего один – додекаэдр – не содержит 3- и 4-угольных граней.

Для еще более узкого класса простых полиэдров, на которых разрешены только 5- и 6-угольные грани (фуллеренов) Д.Г. Степенщиковым разработан алгоритм их последовательного присоединения друг к другу. В силу крайне ограниченного разнообразия граней он оказался эффективным и позволил получить полное многообразие 12- ... 32-гранных и специальные выборки 33- ... 52-гранных фуллеренов. Алгоритм может быть использован для генерирования полиэдров без 3- и 4- и модифицирован для присоединения 7- ... n-угольных граней. Соотношение различных классов полиэдров и соответствующих алгоритмов генерирования показано на рис. 1.



Рис. 1. Соотношение различных классов полиэдров и алгоритмов их генерирования. Вопрос состоит в том, как рационально перечислить все простые полиэдры без 3- и 4-угольных граней.

Вывод диофантова уравнения Эбергардта для $f_3 = f_4 = 0$. Первой теоремой в области комбинаторной геометрии выпуклых многогранников является теорема Эйлера:

$$V + F = E + 2, \tag{1}$$

где V – число вершин, F – граней, E – ребер. Если полиэдр простой, то

$$3V = 2E, \tag{2}$$

так как в каждой вершине сходится ровно 3 ребра, но каждое ребро соединяет две вершины. Подставляя (2) в (1), получаем:

$$3F = E + 6. \tag{3}$$

Обозначая через f_3, f_4, f_5, \dots числа 3-, 4-, 5-угольных и т.д. граней, получим:

$$F = f_3 + f_4 + f_5 + f_6 + \dots, \\ 2E = 3f_3 + 4f_4 + 5f_5 + 6f_6 + \dots,$$

последнее – потому, что каждое ребро, общее для двух граней, сосчитано дважды. Подставив значения F и E в (3), получим:

$$6(f_3 + f_4 + f_5 + f_6 + \dots) = 12 + 3f_3 + 4f_4 + 5f_5 + 6f_6 + \dots,$$

после упрощений:

$$3f_3 + 2f_4 + f_5 = 12 + f_7 + 2f_8 + \dots \tag{4}$$

Это и есть диофантово уравнение Эбергардта. Из него следует, что невозможен выпуклый простой полиэдр без 3-, 4- и 5-угольных граней одновременно. В интересующем нас частном случае $f_3 = f_4 = 0$. Поэтому:

$$f_5 = 12 + f_7 + 2f_8 + \dots \quad \text{и} \quad F = 12 + f_6 + 2f_7 + 3f_8 + \dots \tag{5}$$

Решения (5) для $F = 12-20$, для которых существуют простые полиэдры, даны в таблице.

Алгоритм построения фуллеренов. Особенность фуллеренов как простых полиэдров заключается в том, что их поверхность образована только 5- и 6-угольными гранями, сходящимися по три в каждой вершине. Как следует из уравнения Эберхардта, при этом число пентагонов равно 12. В самом деле, так как $f_i = 0$ при всех i кроме 5 и 6, то из (4) сразу получим $f_5 = 12$. Именно этот факт подал идею конструирования фуллеренов последовательным присоединением 5- и 6-угольников к начальной конфигурации, в простейшем случае – к одной грани. Оно выполняется так, чтобы новая грань и текущая конфигурация имели одну или несколько общих сторон и сохранялось условие сходимости в каждой вершине ровно трех граней. Общие и свободные стороны присоединенной грани не должны чередоваться. Примеры правильных и неправильных присоединений даны на рис. 2. Основные вопросы, возникающие при таком способе построения фуллеренов – алгоритм однозначного определения места очередной грани и порядка следования 5- и 6-угольников. От этого зависит комбинаторный тип получаемого фуллерена. Для полиэдров с 5-, 6-, 7- ... n-угольными гранями алгоритм требует модификации.

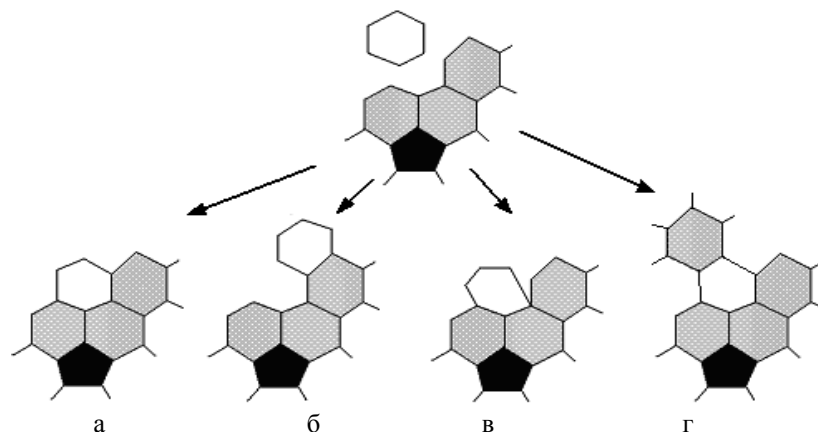


Рис. 2. Правильные (а, б) и неправильные (в, г) присоединения граней.

Решения уравнения (5), для которых существуют выпуклые простые полиэдры

F	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9	n
12	12					1
14	12	2				1
15	12	3				1
16	12	4				2
	14		2			1
17	12	5				3
	13	3	1			1
18	12	6				6
	13	4	1			2
	14	2	2			3
	16				2	1
19	12	7				6
	13	5	1			8
	14	3	2			5
	14	4			1	1
	15	1	3			1
	15	2		1		1
	16			2		1
20	12	8				15
	13	6	1			16
	14	4	2			23
	14	5			1	2
	15	2	3			5
	15	3	1		1	6
	16		4			2
	16	2			2	3
	18					2

ЛИТЕРАТУРА

- Войтеховский Ю.Л. Грануломорфология: обоснование, исходные определения, первые теоремы // Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 1998 а. Вып. 98. С. 19-26.
- Войтеховский Ю.Л. Минеральные полиэдры в структурах горных пород // Зап. ВМО. 1998 б. N 1. С. 17-31.
- Фёдоров Е.С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. СПб минерал. об-ва. 1893. Ч. 30. С. 241-341.
- Bouwkamp C.J. On the dissection of rectangles into squares. Pt I // Proc. Nederl. Akad. Wetensch. 1946. A 49. P 1176-1188; Pt II, III // Ibid. 1946. A 50. P 58-71, 72-78.
- Bowen R., Fisk S. Generation of triangulations of the sphere // Math. Comput. 1969. V 21. N 98. P 250-252.
- Britton D., Dunitz J.D. A complete catalogue of polyhedra with eight or fewer vertices // Acta Cryst. 1973. A 29. P 362-371.
- Brückner M. Vielecke und Vielflaeche. Leipzig: Teubner. 1900.
- Duijvestijn A.J.W., Federico P.J. The number of polyhedral (3-connected planar) graphs // Math. Comput. 1981. V 37. P 523-532.
- Engel P. On the enumeration of polyhedra // Discrete Math. 1982. V 41. P 215-218.
- Engel P. On the enumeration of polyhedra // Зап. ВМО. 1994. N 3. С. 20-25.
- Federico P.J. Enumeration of polyhedra: the number of 9-hedra // J. Combin. Theory. 1969. N 7. P 155-161.
- Federico P.J. Polyhedra with 4 to 8 faces // Geometricae Dedicata. 1975. V 3. P 46-481.
- Grace D.W. Computer search for non-isomorphic convex polyhedra. Ph.D. Thesis. Computer Sci. Dept. of Stanford University, California, USA, 1965.
- Hermes O. Die Formen der Vielflaeche // J. reine angew. Math. 1899. V 120. S 305-353.
- Kirkman T.P. Applications of the theory of the polyhedra to the enumeration and registration of results // Proc. Royal Soc. London. 1862/63. V 12. P 341-380.
- Voytekhovsky Yu.L., Stepenshchikov D.G. The variety of convex 12-hedra revised // Acta Cryst. 2005. A 61. P 581-583.
- Voytekhovsky Yu.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of simple 16-hedra // Acta Cryst. 2006. A 62. P 600-603.

**ДЕФЕКТНОСТЬ И НЕОДНОРОДНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ K(Cl,Br),
ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ**

Таратин Н.В., Крючкова Л.Ю., Плоткина Ю.В., Гликин А.Э.
СПбГУ, Санкт-Петербург, taratin@rambler.ru

Формирование изоморфно-смешанных кристаллов в растворах представляет отдельную проблему фундаментального кристаллогенезиса. Ее решение необходимо для управляемого выращивания таких кристаллов и интерпретаций генезиса минералов, большинство из которых имеет переменный состав. Ранее была экспериментально обнаружена специфика образования смешанных кристаллов в растворах и разработаны концептуальные основы этого процесса (Гликин, Синай 1983, Гликин 2004, и др.). Несколько позднее идея механизма получила количественное физико-химическое подтверждение (Крючкова и др. 2002). Проведенные детальные исследования особенностей процессов замещения в различных условиях показали, что образование смешанных кристаллов и монокристаллических псевдоморфоз в растворах в общем случае зависит от составов взаимодействующих фаз, от соотношения растворимостей в изоморфном ряду и от формы отклонения раствора от равновесия в условиях изотермической реакции, переохлаждения или перегрева. Главной особенностью кристалла является их разделения на пористые и сплошные. Текстуры формируются за счет обменной реакции между кристаллом и раствором.

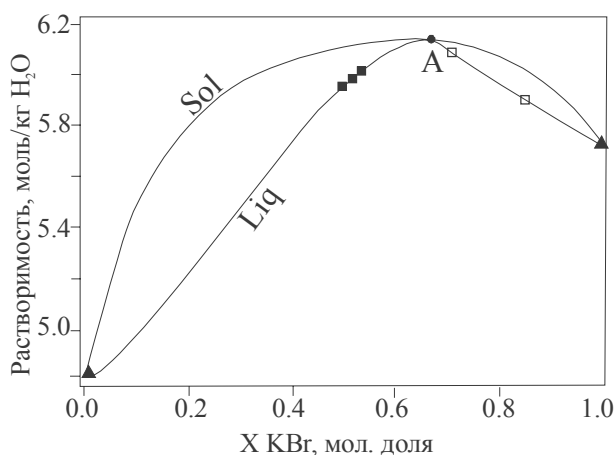


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KCl-KBr-H₂O. Обозначены составы исследованных растворов. А – аликотропная точка.

Теоретический анализ процесса массового осаждения смешанных кристаллов из водных растворов и экспериментальные исследования роста монокристаллов в тройных системах с изоморфными компонентами показывают, что распределение таких кристаллов по составу в спонтанно образованных ансамблях не тривиально. В частности обнаружена сложная связь между переохлаждением раствора, размером и составом кристаллов (Гликин и др., 2006). В развитие этого направления нами проведено комплексное изучение морфологии и дефектности кристаллов изоморфного ряда KCl-KBr. Изучены морфология и составы кристаллов K(Cl,Br) в окрестностях аликотропной точки А фазового равновесия и на удалении от нее. Исследовались кристаллы, выращенные из семи различных растворов при 20 °С. Один раствор отвечал составу аликотропной точки (KBr/KCl=67/33).