

*Труды XIV Всероссийской (с международным участием)  
научной школы «Математические исследования  
в естественных науках»  
Апатиты, 23 октября 2017 г.*



*Геологический институт КНЦ РАН  
Российское минералогическое общество  
Кольское отделение и Комиссия по истории*

*Труды XIV Всероссийской  
(с международным участием) научной школы  
“Математические исследования  
в естественных науках”*



*Апатиты, 23 октября 2017 г.*

УДК 548.1+548.3+549.621.9+550.8+552.4  
ISSN 2074-2487

**Математические исследования в естественных науках. Труды XIV Всероссийской (с международным участием) научной школы. Апатиты, Геологический институт КНЦ РАН, Кольское отделение и Комиссия по истории РМО, 23 октября 2017 г. / Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд-во К & М, 2018. - 224 с.**

В сборнике представлены материалы XIV Всероссийской (с международным участием) научной школы «Математические исследования в естественных науках», прошедшей в Геологическом институте КНЦ РАН, г. Апатиты, 23 октября 2017 г. при информационной поддержке Кольского отделения и Комиссии по истории Российского минералогического общества. В секциях «Выпуклые полиэдры», «Кристаллография, кристаллохимия» и «Геология, геофизика, геохимия» были представлены более 20 докладов, которые вошли в этот сборник. Издание представляет интерес для геологов широкого профиля и студентов геологических специальностей.

Научное издание рекомендовано к печати Учёным советом Геологического института КНЦ РАН и Советом Кольского отделения РМО.

Электронная версия: <http://geoksc.apatity.ru>

Научный редактор: проф., д.г.-м.н. Ю.Л. Войтеховский  
Компьютерный дизайн: Л.Д. Чистякова, Н.А. Мансурова  
Фоторепортаж: Н.А. Мансурова

Фото на обложке: Г. Ильин

© Коллектив авторов, 2018

© Российское минералогическое общество, Кольское отделение  
и Комиссия по истории, 2018

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, 2018

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

23 октября 2017 г. в Геологическом институте КНЦ РАН при информационной поддержке Кольского отделения и Комиссии по истории РМО прошла XIV Всероссийская (с международным участием) научная школа «Математические исследования в естественных науках». Очно и заочно в ней приняли участие сотрудники академических институтов, университетов и горно-геологических компаний из Апатитов (ГИ КНЦ РАН, ИППЭС КНЦ РАН, АФ МГТУ), Владимира (ВГУ), Екатеринбурга, Мирного (АО «АЛРОСА»), Москвы (МГТУ), Санкт-Петербурга (ИГГД РАН, СПб горный ун-т), а также Мэриленда (ун-т Мэриленда, США). Тем самым школа подтвердила свой статус.

По традиции, основное внимание участников было направлено на поиск универсальных математических подходов к решению широкого круга задач в естественных науках. В этом году в разных геолого-геофизических, петрографо-минералогических и кристаллографически-математических контекстах обсуждались проблемы описания полиэдрических форм (с акцентом на диссимметричных и асимметричных), разбиений и покрытий пространств разных размерностей, моделирования геологических объектов и процессов... В предлагаемом сборнике представленные к печати 23 статьи собраны в три раздела: «Выпуклые полиэдры» (9), «Кристаллография, кристаллохимия» (6) и «Геология, геофизика, геохимия» (8).

Надеюсь, сборник будет полезен не только авторам статей, но и широкому кругу естествоиспытателей, особенно молодым учёным, пытающимся читать «книгу природы, написанную на языке математики» (Г. Галилей). Приглашаю всех к участию в XV Всероссийской (с международным участием) научной школе «Математические исследования в естественных науках», которая состоится в Геологическом институте КНЦ РАН примерно в то же время в 2018 г. Оргкомитет учтёт пожелания о формировании секций по актуальным направлениям науки и приглашению пленарных докладчиков. Возможно дистанционное представление презентаций и заочное участие.

Войтеховский Ю.Л., д.г.-м.н., профессор,  
директор Геологического института КНЦ РАН,  
вице-президент, председатель Кольского отделения,  
Комиссии по истории, почётный член РМО



# ВЫПУКЛЫЕ ПОЛИЭДРЫ

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA.

### 1. HOW TO NAME AND ORDER CONVEX POLYHEDRA

Yury L. Voytekhovskiy

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences,  
14 Fersman Street, 184209, Apatity, Russia. Correspondence e-mail:

woyt@geoksc.apatity.ru

#### Abstract

The paper suggests naming any convex polyhedron by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph. A polyhedron is uniquely fixed by its name and can be built using it. Classes of convex  $n$ -acra (*i.e.*  $n$ -vertex polyhedra) are strictly ordered by their names.

#### Synopsis

Suggested is a method to build a digital name of any convex polyhedron by using the adjacency matrix of its edge graph, and *vice versa*. Thus, the problem how to discern and order the overwhelming majority of combinatorially asymmetric (*i.e.* primitive triclinic) polyhedra is solved.

#### Key words

Convex polyhedron, adjacency matrix, digital name, ordering, combinatorial asymmetry.

#### 1. Introduction

A general theory of convex polyhedra is given in (Grünbaum, 1967). But, some problems of this boundless field of action are underinvestigated. For example, all combinatorial types of convex 4- to 12-hedra and simple (only three facets / edges meet at each vertex) 13- to 16-hedra are enumerated and characterized by automorphism group orders (a.g.o.) and symmetry point groups (s.p.g.) in the papers (Voytekhovskiy, Stepenshchikov, 2006; Voytekhovskiy, 2014). It is found that (a) in a general case, a set of facets and s.p.g. do not determine the type of a polyhedron; (b) a part of combinatorially asymmetric  $n$ -hedra asymptotically tends to 1 with growing  $n$ , as follows. All 4-, 5- and 6-hedra (1, 2, and 7 respectively) are combinatorially symmetric. Out of 7-hedra (34) 7 are combinatorially asymmetric (20.588 %), out of 8-hedra (257) – 140 (54.475 %), out of 9-hedra (2606) – 2111 (81.005 %), out of 10-hedra (32300) – 30014 (92.923 %), out of 11-hedra (440564) – 430494 (97.714 %), out of 12-hedra (6384634) – 6336013 (99.238 %), out of simple 13-hedra (49566) – 47030 (94.884 %), out of simple 14-hedra (339722) – 331796 (97.667 %), out of simple 15-hedra (2406841) – 2382352 (98.983 %), out of simple 16-hedra (17490241) – 17411448 (99.550 %). It seems that, asymptotically, almost all  $n$ -hedra (and  $n$ -acra, because of duality) are combinatorially asymmetric (*i.e.* primitive triclinic). An obvious problem arises: how to discern mostly asymmetric convex polyhedra, since the symmetry approach does not work?

## 2. Digital name of a tetrahedron

Let us consider the edge graph of a tetrahedron, label its vertices from 1 to 4 and build its adjacency  $4 \times 4$  matrix:  $(i, j) = 1$  if and only if  $i$ -th and  $j$ -th vertices are connected,  $(i, j) = 0$  otherwise. The upper triangle of the matrix is enough to fix it due to symmetry (Fig. 1). Writing units line by line, we get a digital (binary) name of tetrahedron and transform it to decimal form for shortness:  $111111 = 10^5 + 10^4 + 10^3 + 10^2 + 10^1 + 10^0 \rightarrow 2^5 + 2^4 + 2^3 + 2^2 + 2^1 + 2^0 = 63$ .

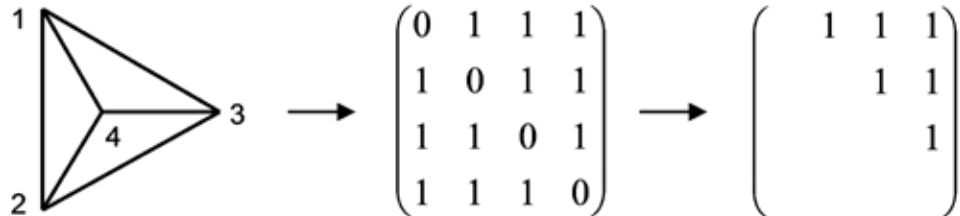


Figure 1. The edge graph of a tetrahedron and its adjacency matrix.

## 3. How many names?

Depending on the labeling of the vertices the above procedure leads to different adjacency matrices and corresponding names for a  $n$ -acron with  $n > 4$ . Any permutation of labels  $i$  and  $j$  in its edge graph (the number of permutations equals  $n!$  for  $n$  vertices) strictly corresponds to the permutation of  $i$ -th and  $j$ -th rows and columns in its adjacency matrix. Thus, all the names of any  $n$ -acron are strictly connected with each other *via* corresponding adjacency matrices, which can result from any one by all possible permutations of rows and columns. All the names of a tetragonal pyramid (the 1<sup>st</sup> of 2 possible 5-acra, s.p.g. 4mm, a.g.o.

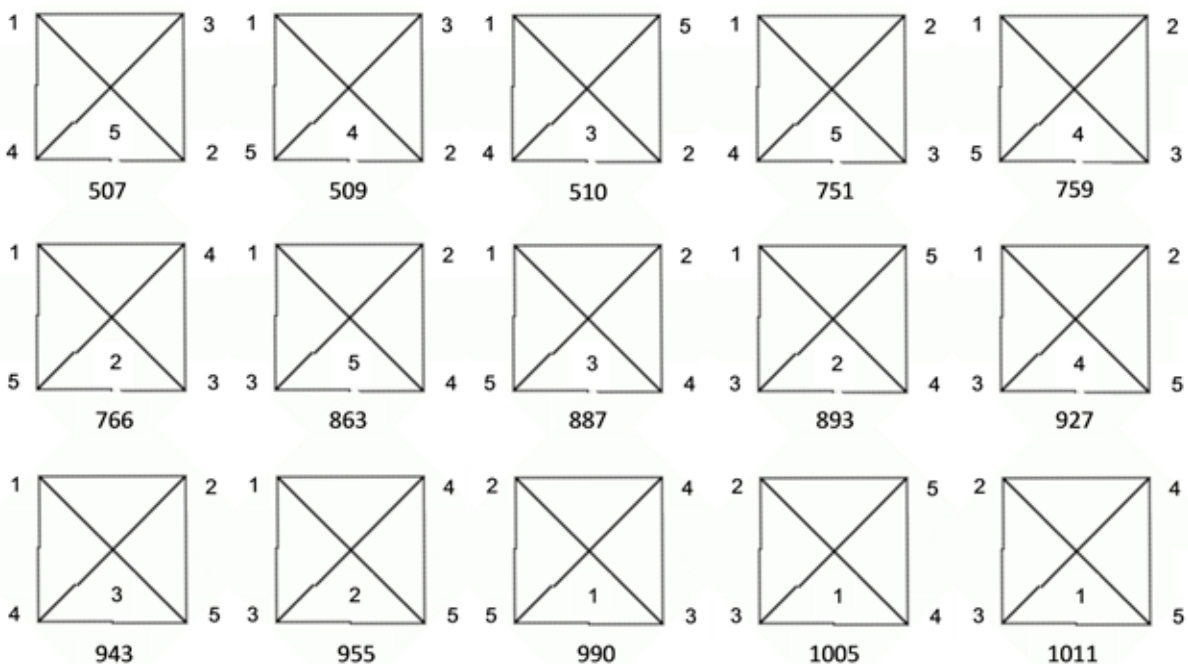


Figure 2. 15 names of a tetragonal pyramid (in projection on a base) with corresponding labelings of vertices.

8) with corresponding enumerations of the vertices are provided in Fig. 2. The number of its names equals  $5! / 8 = 120 / 8 = 15$ .

Similarly, the number of names for a trigonal bipyramid (the 2<sup>nd</sup> of 2 possible 5-acra, s.p.g. -6m2, a.g.o. 12) equals  $5! / 12 = 120 / 12 = 10$ . The number of names for the above tetrahedron (s.p.g. -43m, a.g.o. 24) equals  $4! / 24 = 24 / 24 = 1$  – the only name. In a general case, the number of names for any n-acron equals  $n! / \text{a.g.o.}$  Hence, the number of names for any combinatorially asymmetric (s.p.g. 1, a.g.o. 1) n-acron equals  $n!$  That is, the combinatorial asymmetry of any polyhedron means the factoriality of its names in the sense of the above procedures.

#### 4. Ordering classes of n-acra

A large number of names of a n-acron ( $n! / \text{a.g.o.}$ ) looks like uncertainty (especially for big  $n$  and small a.g.o.). Which one to prefer? The answer depends on the problem we want to solve. The minimum (min) digital number seems to be optimal for shortness. The maximum (max) number looks like a characteristic of structural complexity of a n-acron instead of a structural entropy -  $\sum p_i \log p_i$ , where  $p_i$  are the probabilities (parts) of different positions in the structure. It is easy to see, that  $p_i = 1 / n$  for any combinatorially asymmetric n-acron. Hence, the structural entropy reaches the maximum  $\log n$  for all of them and does not allow us to distinguish between them. To study the issue, all the names for all the 4- to 7-acra were found. No correlations of the names with the a.g.o. and s.p.g. were defined in the classes of n-acra (Fig. 3).

An interesting fact was discovered for the ranges (intervals) of names of 4- to 7-acra – they are not overlapped: [63], [507, 1022], [7915, 32754], [241483, 2096914]. The statement is true in a general case. To prove it, let us denote max name of a n-acron as  $N(n)_{\max}$ , min name of a (n+1)-acron as  $N(n+1)_{\min}$  and find the upper and lower bounds for them, respectively.  $N(n)_{\max}$  does not exceed the name built from an upper triangle of a matrix with only 1's as entries:

$$N(n)_{\max} \leq 1 + 10 + \dots + 10^{n(n-1)/2 - 1} = [10^{n(n-1)/2} - 1] / 9.$$

The bound is tight only for a tetrahedron (Fig. 1).

At least 3 edges meet at each vertex of any polyhedron. Hence, to build the lower bound for  $N(n+1)_{\min}$ , we put three 1's at the end of the 1<sup>st</sup> row of the adjacency matrix with 0's in other positions. Moreover, we put only one 1 at the end of the 1<sup>st</sup> row, and this rough estimate is enough to prove the statement:

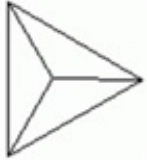
$$10^{n(n-1)/2} < N(n+1)_{\min}.$$

Obviously,

$$N(n)_{\max} \leq [10^{n(n-1)/2} - 1] / 9 < 10^{n(n-1)/2} < N(n+1)_{\min}.$$

That is, ranges of the names of the classes of n-acra are not overlapped regardless their ordering in classes (for given  $n$ ) by min, max or some other names.

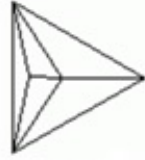


**Tetrahedron**

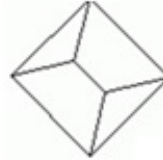
-43m (24)  
63 / 63

**5-acra (2)**

4mm (8)  
507 / 1011



-6m2 (12)  
511 / 1022

**6-acra (7)**

-6m2 (12)  
7916 / 29327



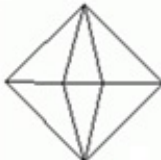
2 (2)  
7917 / 31571



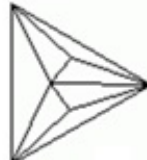
5m (10)  
7915 / 32531



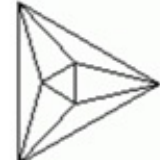
m (2)  
7919 / 32681



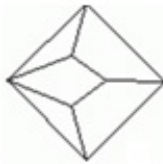
mm2 (4)  
7934 / 31582



mm2 (4)  
7935 / 32754



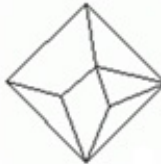
m3m (48)  
16350 / 31583

**7-acra (34)**

mm2 (4)  
241492 / 1984627



m (2)  
241484 / 1990799



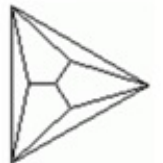
1 (1)  
241494 / 1992975



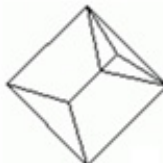
2 (2)  
241612 / 1990871



m (2)  
241493 / 2057491



3m (6)  
241524 / 1993099



3m (6)  
255655 / 1993287



1 (1)  
241485 / 2057485



m (2)  
255662 / 1993043



6mm (12)  
241483 / 2089235



1 (1)  
241614 / 2057555



1 (1)  
241495 / 2061955



1 (1)  
255663 / 2060871



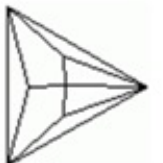
2 (2)  
241613 / 2061522



2 (2)  
255734 / 1993051



m (2)  
241502 / 2057487



m (2)  
241525 / 2057557



mm2 (4)  
257905 / 1993131



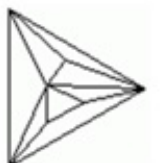
mm2 (4)  
241611 / 2093266



m (2)  
255678 / 2057564



m (2)  
241487 / 2093699



1 (1)  
241615 / 2095881



1 (1)  
255735 / 2061959



m (2)  
255679 / 2062105



m (2)  
241527 / 2062022

Figure 3. *S.p.g. (a.g.o.), min / max names in a decimal form for all the 4- to 7-acra in projection on a facet.*

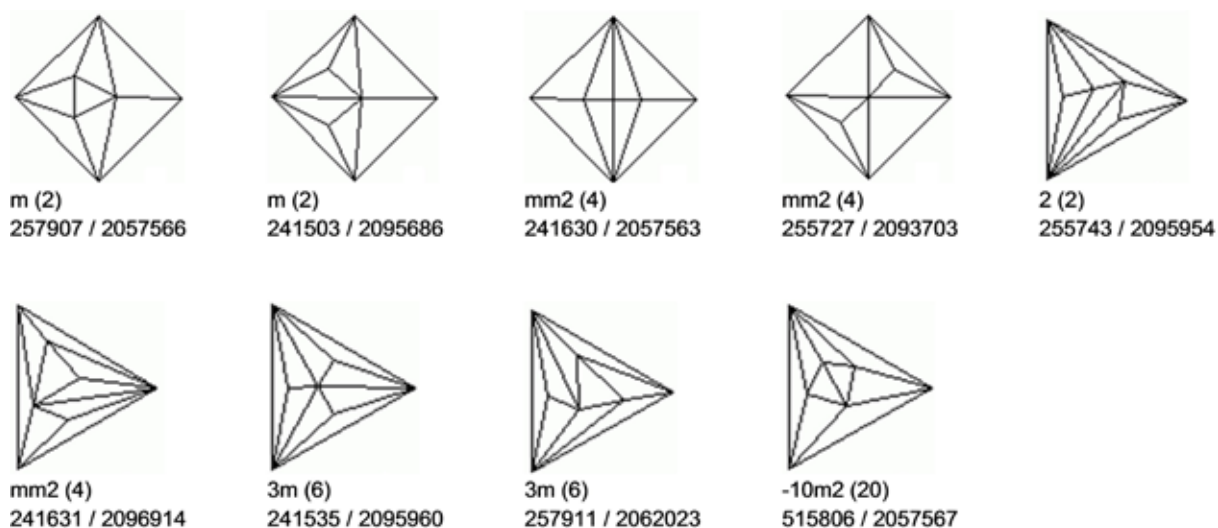


Figure 3 (continued).

## 5. Conclusions

The above method allows to uniquely fix any convex polyhedron (considered as polyacron) by its digital name. The edge graph of a polyhedron can be built from its name regardless the form used: binary or decimal; min, max or some other. The ranges of the names of the  $n$ -acra classes are not overlapped regardless their ordering in classes (for given  $n$ ). The number of names for any  $n$ -acron equals  $n! / a.g.o.$  Hence, the number of names for any combinatorially asymmetric (primitive triclinic)  $n$ -acron equals  $n!$  That is, the combinatorial asymmetry of any polyhedron means its factoriality in the above sense, while combinatorial symmetry means its afactoriality. All the names of any  $n$ -acron are strictly connected with each other *via* row and column permutations on the corresponding adjacency matrices. The explicit relations are under investigation.

The author is grateful to Dr. Dmitry G. Stepenshchikov for computer calculations of the 7-acra names, and to the unknown referee for his highly skilled comments.

## References

1. Grünbaum, B. (1967). *Convex Polytopes*. New York, Springer, 456 p.
2. Voytekhovsky, Y.L. & Stepenshchikov, D. G. (2006). *Acta Cryst*, A62, 230-232.
3. Voytekhovsky, Y. L. (2014). *J. Struct. Chemistry*. 55, 7, 1293-1307.

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA.

### 2. ORDERING OF CONVEX POLYHEDRA AND THE FEDOROV ALGORITHM

Yury L. Voytekhovskiy

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences,  
14 Fersman Street, 184209, Apatity, Russia. Correspondence e-mail:

woyt@geoksc.apatity.ru

---

#### Abstract

A method of naming any convex polyhedron by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph has been suggested earlier. A polyhedron can be built using its name. Classes of convex  $n$ -acra (i.e.  $n$ -vertex polyhedra) are strictly (without overlapping) ordered by their names. In this paper the relationship between the Fedorov algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra and the above ordering is described. The convex  $n$ -acra are weakly ordered by the maximum extra valencies of their vertices. Thus, non-simple  $n$ -acra follow the simple ones for any  $n$ .

#### Synopsis

The relation between the Fedorov algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra and the ordering of convex  $n$ -acra is found. A method to weakly order the convex  $n$ -acra by the maximum extra valencies of their vertices is suggested.

#### Key words

Convex  $n$ -acra, the Fedorov algorithm, simple and non-simple polyhedra, extra valencies, weak ordering of  $n$ -acra.

#### 1. Introduction

A general theory of convex polyhedra is given in Grünbaum (1967). But some special problems of this field of action are underinvestigated. In the paper (Voytekhovskiy, 2014) all combinatorial types of convex 4- to 12-hedra and simple (only 3 facets / edges meet at each vertex) 13- to 16-hedra are enumerated and characterized by automorphism group orders (a.g.o.) and symmetry point groups (s.p.g.). It is found that (a) in a general case, a set of facets and s.p.g. do not fix a polyhedron's type; (b) with growing  $n$ , a part of combinatorially asymmetric  $n$ -hedra steadily tends to 100 %: 17411448 (99.550 %) for simple 16-hedra (17490241 in total). It seems that, asymptotically, almost all  $n$ -hedra (and  $n$ -acra, i.e.  $n$ -vertex polyhedra, because of duality) are combinatorially asymmetric (i.e. primitive triclinic). An obvious problem arises: how to manage (name, discern and classify) the overwhelming majority of combinatorially asymmetric convex polyhedra, if the s.p.g. do not work?

The paper (Voytekhovskiy, 2016) suggests a method of naming any convex polyhedron (considered as a polyacron) by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph. The number of names for any  $n$ -acron equals  $n!/a.g.o.$  Hence, for any combinatorially asymmetric  $n$ -acron it equals  $n!$  That

is, the combinatorial asymmetry of any polyhedron means its factoriality in the above sense, while the symmetry means its afactoriality. A polyhedron can be uniquely built using any name. It is proved that ranges of names of the n-acra are strictly (without overlapping) ordered with growing n regardless their ordering (by minimum, maximum or any other names) in classes. In this paper the problem of ordering of the n-acra in the classes (for given n) is investigated in terms of the Fedorov algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra.

## 2. The Fedorov algorithm

For a given convex n-acron, each labeling of its vertices gives rise to an adjacency matrix of its edge graph. When the rows of the upper right triangle (*excl.* the diagonal with 0's) of this matrix are concatenated and then viewed as a digital sequence representing an integer in binary, a name for a given n-acron results. Various labelings of the vertices can be resulted in different names of the same n-acron. And the question arises, which one should be preferred? As the names are nothing but the integers, we can use minimum (min.), maximum (max.) or some other names for different needs.

It is easy to see that non-simple n-acra follow the simple ones, if ordered by max. names. It is due to any non-simple n-acron having at least 1 vertex of valence 4 or more (*i.e.* extra valence 1 or more). Such a vertex can be labeled as 1 while the adjacent vertices as 2, 3, 4, 5 ... *etc.* In this way we get at least four 1's as entries at the beginning of the 1<sup>st</sup> row of the adjacency matrix and, therefore, of the max. name of any non-simple n-acron. And this max. name is bigger than the max. name of any simple n-acron, which begins with three 1's only. But a non-simple n-acron can include vertices of various extra valencies. Let us consider the situations in details in terms of the Fedorov algorithm.

Fedorov (1893) suggested his recurrence algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra (Voytekhovsky, 2001). It consists of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  operations to obtain simple (n+1)-hedra from simple n-hedra (n $\geq$ 4) and of  $\omega$  operation to find non-simple (n+1)-hedra from the previously generated simple (n+1)-hedra. More precisely,  $\alpha$  cuts off any vertex with a new triangular facet resulted,  $\beta$  cuts off any edge (2 adjacent vertices) with a new quadrilateral facet resulted and  $\gamma$  cuts off 2 sequential edges (3 vertices) with a new pentagonal facet resulted. The three operations follow the Euler theorem: there are no polyhedra without triangular, quadrilateral and pentagonal facets simultaneously. Finally,  $\omega$  reduces any edge (*i.e.* joins 2 adjacent vertices), if no triangular facets meet at it (*i.e.* if no facets disappear after this operation).

Given the number F of facets, the number  $V_s$  of vertices equals 2F-4 for any convex simple polyhedron. To prove this, we combine the obvious relation 3V = 2E and the Euler theorem F-E+V = 2, where E is the number of edges. The  $\omega$  operation reduces V one by one, if repeatedly used for the polyhedra of the same F (Table). Hence,  $\omega = V_s - V = 2F - V - 4$  is the number of  $\omega$  operations to get any convex polyhedron from a simple one of the same F:  $\omega_{\min} = 0$  for any simple

polyhedron;  $\omega_{\max} = F + [F/2] - 6$ , where  $[...]$  is the integral part of the number. (For shortness, hereinafter we use the letter  $\omega$  to denote the number of  $\omega$  operations.) And the problem under investigation is as follows: is it possible to adjust the ordering of the n-acra in the classes by their max. names to that by  $\omega$  or not?

Table. Numbers of combinatorial types of convex polyhedra with F facets and V vertices.

↓F, V→	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4	1												
5		1	1										
6		1	2	2	2								
7			2	8	11	8	5						
8			2	11	42	74	76	38	14				
9				8	74	296	633	768	558	219	50		
10				5	76	633	2635	6134	8822	7916	4442	1404	233
11					38	768	6134	25626	64439	104213	112082	79773	36528
12					14	558	8822	64439	268394	709302	1263032	1556952	1338853

Table (continued).

↓F, V→	17	18	19	20	22	24	26	28
11	9714	1249						
12	789749	306470	70454	7595				
13					49566			
14						339722		
15							2406841	
16								17490241

### 3. Ordering of n-acra

Let us consider the 5- to 7-acra (Figs 1, 2). The 3-gonal bipyramid (max. name 1022,  $\omega=3$ ) follows the 4-gonal pyramid (1011,  $\omega=1$ ) if ordered by these characteristics ( $1022 > 1011$ ,  $3 > 1$ ). So, two types of ordering are adjusted for the 5-acra. But the 5-gonal pyramid (32531,  $\omega=2$ ) follows the octahedron (31583,  $\omega=6$ ) and the 6-acron (31582,  $\omega=4$ ). The ranges of the max. names of the 6-acra are overlapped with growing  $\omega$  as follows:  $\omega=0$  [29327],  $\omega=2$  [31571, 32531],  $\omega=4$  [31582, 32681],  $\omega=6$  [31583, 32754]. They are also overlapped for the 7-acra:  $\omega=1$  [1984627, 1990799],  $\omega=3$  [1990871, 2089235],  $\omega=5$  [1993051, 2093699],  $\omega=7$  [2057563, 2095881],  $\omega=9$  [2057567, 2096914]. Thus, the ordering of the n-acra by the max. names and the  $\omega$  values are not adjusted in a general case. More careful consideration shows that the situation highly depends on how the total  $\omega$  value of extra valencies is distributed among the vertices of a non-simple polyacron. For  $\omega=2$ , two cases are possible:  $\omega=2$  (*i.e.* a polyacron has one  $3+2=5$ -valence vertex), and  $\omega=1+1$  (*i.e.* two  $3+1=4$ -valence vertices). The two are among the 6-acra. For  $\omega=3$ , three cases are possible:  $\omega=3$  (*i.e.* one  $3+3=6$ -valence vertex),  $\omega=2+1$  (*i.e.* one  $3+2=5$ -valence and one  $3+1=4$ -valence vertices),  $\omega=1+1+1$  (*i.e.* three  $3+1=4$ -valence vertices). The three are among the 7-acra. All the 5- to

7-acra are characterized by the decompositions of  $\omega$  into a sum of extra valencies (Figs 1, 2). And the following statement can be formulated.

**Statement.** For given  $n$ , the max. extra valencies of the vertices induce the

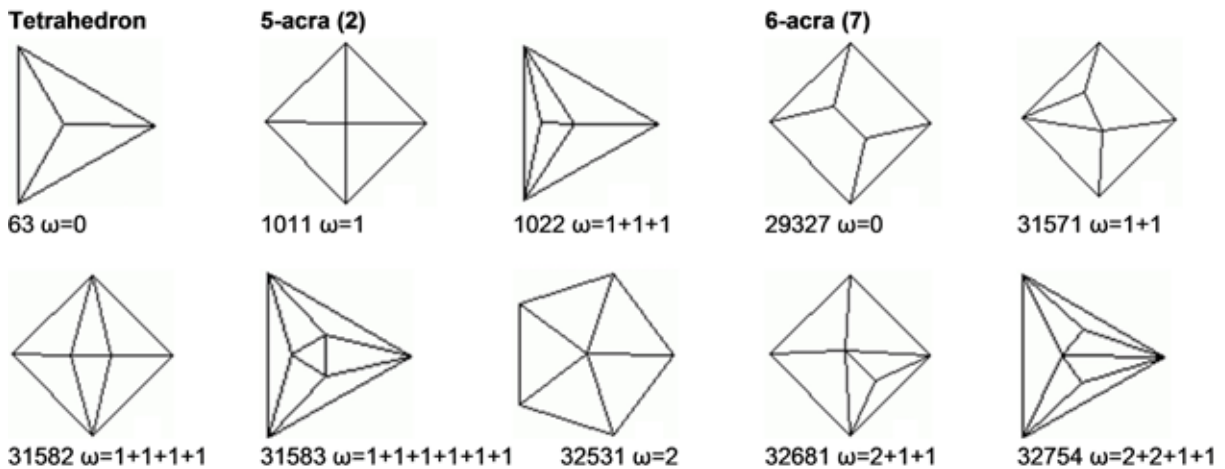


Figure 1. Ordering of 4- to 6-acra by max. names and decompositions of  $\omega$  into a sum of extra valencies of vertices.

weak order of  $n$ -acra corresponded to their strict order by the max. names.

**Proof.** Let  $v_1 \leq v_2 \leq v_3$  be the max. extra valencies taken from the decompositions of  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  of some  $n$ -acra. They correspond to the vertices of valencies  $3+v_1, 3+v_2, 3+v_3$  of these  $n$ -acra and can be labeled as 1 while their adjacent vertices as 2, 3, 4, 5 ... etc. In such a way we guarantee  $3+v_1, 3+v_2, 3+v_3$  1's as entries at the beginning of the 1<sup>st</sup> rows of the adjacency matrices and, therefore, of the max. names of the three  $n$ -acra. Hence, their max. names are in the same relation to each other as their max. extra valencies are, and the two orders correspond to each other. There are many  $n$ -acra with the same decompositions of  $\omega$  (Fig. 2). Thus, their ordering by the max. extra valencies induces a weak order.

**Corollary.** Non-simple  $n$ -acra ( $\omega \geq 1$ ) follow the simple ones ( $\omega=0$ ), when ordered by the max. names. That is due to  $\omega \geq 1$  implying  $v \geq 1$ , while  $\omega=0$  implies  $v=0$ . But it can be seen in the Table that odd  $n$  (*i.e.*  $V$ ) imply odd  $\omega$ , while even  $n$  imply even  $\omega$ . Hence, in the latter case non-simple  $n$ -acra with  $\omega \geq 2$  follow the simple ones.

#### 4. Conclusions

The relation between the Fedorov algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra and the ordering of convex  $n$ -acra is found. The number of  $\omega$  operations to get any polyhedron from a simple one with the same number of facets means a lot. For given  $n$ , the max. extra valencies of the vertices taken from the decompositions of  $\omega$  induce a weak order of  $n$ -acra corresponded to their strict order by the max. names. Therefore, non-simple  $n$ -acra (precisely  $\omega \geq 2$ ) follow the simple ones ( $\omega=0$ ). Some questions should be investigated. It seems that any decompositions of any  $\omega$  are represented in the valencies of some  $n$ -acra for rather big  $n$ . The choice of the vertex # 1 (if there are

## 7-acra (34)

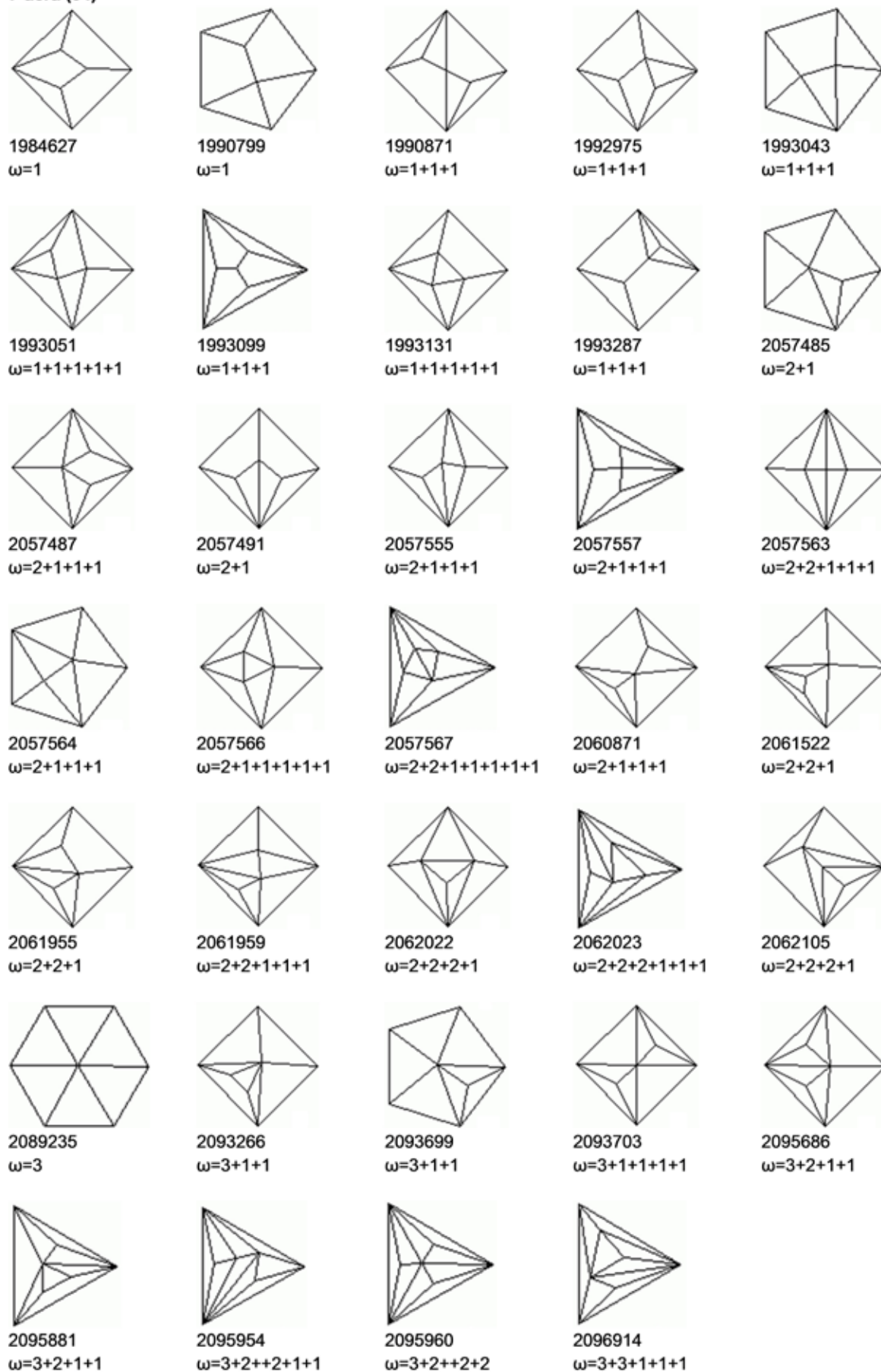


Figure 2. Ordering of 7-acra by max. names and decompositions of  $\omega$  into a sum of extra valencies of vertices.

some with the max. valence), as well as the ordering of the n-acra with the same decompositions of  $\omega$  depend on the details of their topology.

### Acknowledgements

The author is grateful to the unknown referee for his highly skilled comments.

### References

1. Fedorov, E. S. (1893). *Proc. R. Miner. Soc. St. Petersburg.* 30, 241-341.
2. Grünbaum, B. (1967). *Convex Polytopes.* New York: Springer.
3. Voytekhevsky, Y. L. (2001). *Acta Cryst.* A57, 475-477.
4. Voytekhevsky, Y. L. (2014). *J. Struct. Chemistry.* 55, 7, 1293-1307.
5. Voytekhevsky, Y. L. (2016). *Acta Cryst.* A72, 582-585.

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA.

### 3. CONVEX POLYHEDRA WITH MINIMUM AND MAXIMUM NAMES

Yury L. Voytekhevsky

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences  
14 Fersman Street, 184209, Apatity, Russia. Correspondence e-mail:  
woyt@geoksc.apatity.ru

### Abstract

The paper reports the combinatorial types of convex n-acra (*i.e.* n-vertex polyhedra) for which the minimum (min.) and maximum (max.) names are attained. Hence, min. and max. names can be independently found without generating the whole combinatorial variety of convex n-acra (*ex.*, by the routine recurrence Fedorov algorithm) and calculating names for each n-acron.

### Synopsis

The combinatorial types of convex n-acra with min. and max. names for any  $n \geq 4$  are found. Thus, the latter can be directly calculated from the adjacency matrices of their edge graphs.

### Key words

Convex polyhedron, edge graph, adjacency matrix, minimum name, maximum name.

### 1. Introduction

A general theory of convex polyhedra is given in (Grünbaum, 1967). Here we continue to consider a special problem on the combinatorial variety of convex polyhedra. A hypothesis has been justified in (Voytekhevsky, Stepenshchikov, 2006; Voytekhevsky, 2014) that a fraction of combinatorially asymmetric (*i.e.*



primitive triclinic) convex  $n$ -hedra (and  $n$ -acra, because of duality) asymptotically tends to 100 % with growing  $n$ . It equals 99.238 % for 12-hedra (6336013 of 6384634) and 99.550 % for simple (*i.e.* only 3 facets / edges meet at each vertex) 16-hedra (17411448 of 17490241). Hence, the problem arises: how to discern the overwhelming majority of combinatorially asymmetric convex polyhedra, since the symmetry point groups (s.p.g.'s) and automorphism group orders (a.g.o.'s) do not work?

A method of naming any convex  $n$ -acron by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph has been suggested in (Voytekhovsky, 2016). Depending on the labeling of the vertices, a number of names of any  $n$ -acron equals  $n! / \text{a.g.o.}$  All of them are strictly connected with each other *via* row and column permutations on the corresponding adjacency matrices. An  $n$ -acron can be built using its any name. Classes of convex  $n$ -acra are strictly ordered by their names. For example, the ranges  $[\min_n, \max_n]$  of names of 4- to 7-acra are:  $[63, 63]$ ,  $[507, 1022]$ ,  $[7915, 32754]$ ,  $[241483, 2096914]$ . For shortness, the above values of  $\min_n$  and  $\max_n$  are given in the usual decimal expansion, whereas the names of the polyhedra are initially taken from the adjacency matrices in binary. The relationship between the recurrence Fedorov algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra (Fedorov, 1893) and the above ordering has been described in (Voytekhovsky, 2017). Below we report the combinatorial types of the convex  $n$ -acra with min. and max. names for any  $n \geq 4$ . It allows us to calculate the ranges  $[\min_n, \max_n]$  without using the routine Fedorov algorithm.

## 2. Convex $n$ -acra with maximum names

All names for all the convex 4- to 7-acra have been calculated in (Voytekhovsky, 2016). The max. names in the classes are resulted from the optimal labelings of the vertices of  $n$ -acra looking like “glued tetrahedrons with a common edge” (the latter is marked as 12 in Fig. 1). They are the cyclic 3-polytopes  $C(n,3)$  with  $n$  vertices (Grünbaum, 1967). Why so?

To prove the statement, let us construct the convex  $n$ -acron with a max. name.

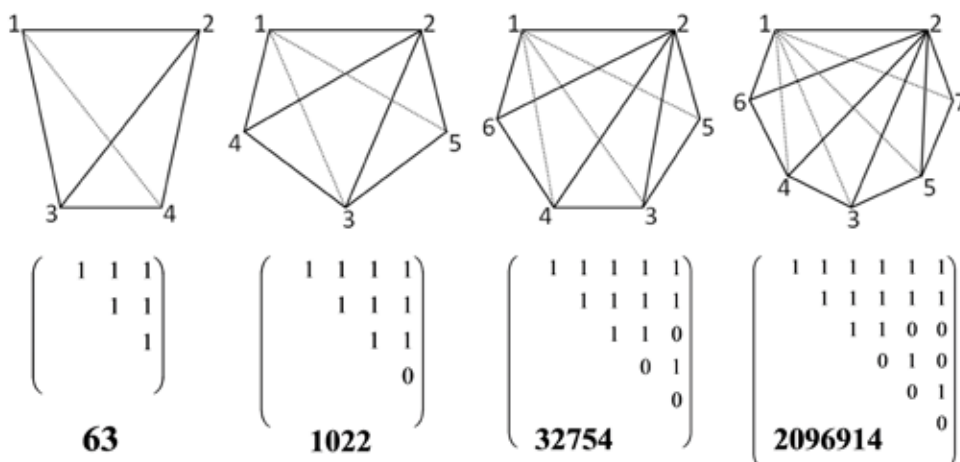


Figure 1. 4- to 7-acra (in axonometric view) with the max. names (in bold) in the classes, corresponding labelings of vertices and adjacency matrices of their edge graphs (upper triangles). They are the cyclic 3-polytopes  $C(n,3)$  with  $n = 4$  to 7.

That is, as many 1's as possible should stay in the leftmost position in each line of the upper right triangle of its adjacency matrix. (Step 1) Let us fill in the 1<sup>st</sup> line of the matrix with 1's. It is ever possible and means that the vertex # 1 is connected with all the others. (Step 2) Let us fill in the 2<sup>nd</sup> line of the matrix with 1's. It is also ever possible and means that the vertex # 2 is connected with all the others. The resulted configuration looks like (n-2) triangles with the common edge 12. (Step 3) The edge 12 should belong to two facets of an n-acron. Let us take any edge incidental to the vertex # 1 (except 12), as they are equivalent in combinatorial approximation. Obviously, the two form the 1<sup>st</sup> triangle facet (*ex.*, 126 in Fig. 1, right). As we construct a convex n-acron, other vertices should be at one side of this facet. (Step 4) The 2<sup>nd</sup> facet is taken in the same way. The resulted configuration looks like two triangle facets with (n-2) triangles between them (*ex.*, 123, 124 and 125 between 126 and 127 in Fig. 1, right). (Step 5) The unlabeled vertices of the intermediate triangles can be ordered and connected one by one with the edges by rotating the 1<sup>st</sup> triangle facet towards the 2<sup>nd</sup> one (*ex.*, 126 towards 127 in Fig. 1, right). The resulted configuration looks like a cyclic 3-polytope. In combinatorial approximation, it is uniquely constructed. (Step 6) The optimal labeling of the vertices (except 1 and 2) is as follows. The vertex # 3 should be taken in the middle of a row of unlabeled vertices (for odd n) or in one of two such positions (for even n). Next vertices should be labeled one by one on both sides of # 3, as shown in Fig. 1.

The above procedure can be generalized for any n-acra. Fig. 2 provides the adjacency matrices of 8- to 11-acra corresponding to their max. names.

### 3. Convex n-acra with minimum names

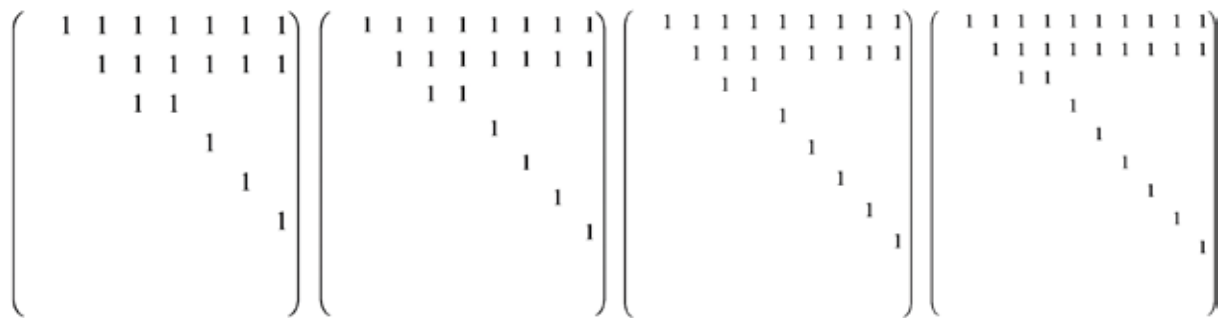


Figure 2. The adjacency matrices (upper triangles without 0's) of 8- to 11-acra corresponding to their max. names.

Similarly, it was found in (Voytekhevsky, 2016) that the min. names in the classes of convex 4- to 7-acra are resulted from the optimal labelings of the vertices of pyramids (Fig. 3). (Note that a tetrahedron belongs to both series. That is why its max. and min. names are equal to each other). To prove the statement in a general case, we use the recursive method. How does an 8-acron with the min. name in the class look like? It has a 3-valence vertex of # 1. (Otherwise, any simple 8-acron

has less name owing to three 1's at the end of the 1<sup>st</sup> line of the adjacency matrix.) Let us cut it by the plane passing through its 3 adjacent vertices. The min. name of the obtained convex 7-acron may not be less than that of 7-vertex pyramid. But, if it is bigger than that of a 7-vertex pyramid, we can use it to build the convex 8-acron with a less name than that of an initial 8-acron with the min. name in the class. In result of the contradiction, the 8-acron with the min. name in the class can be attained just from the 7-vertex pyramid by optimal adding of a 3-valence vertex. It is easy to see (by considering some variants), that the best strategy is to add it to the base of the 7-vertex pyramid to produce the 8-vertex one. The above consideration can be successively repeated for  $n = 9, 10, 11, etc.$  For any  $n$ , there is the only  $n$ -acron with the min. name in the class.

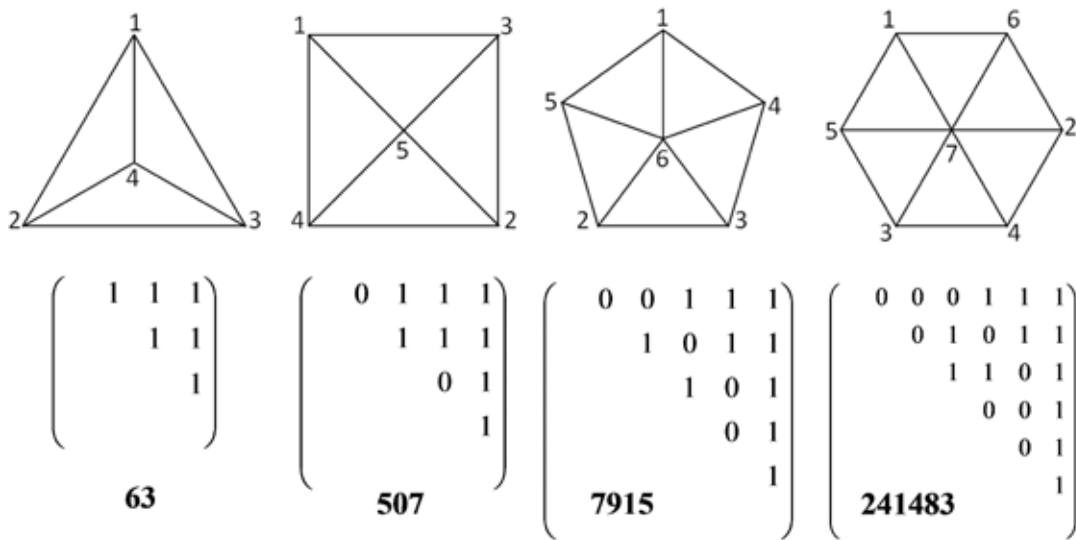


Figure 3. 4- to 7-acra (in view on a facet) with the min. names (in bold) in the classes, corresponding labelings of vertices and adjacency matrices of their edge graphs (upper triangles).

The optimal labeling of the vertices in a general case is as follows. The apex of any pyramid corresponds to #  $n$ . Then the vertex # 1 can be chosen at will. The vertices #  $n-1$  and #  $n-2$  should be taken on both sides of # 1. Other vertices (# 2, 3, etc.) should be labeled successively in such a way that the rightmost location of 1's in an adjacency matrix is attained. For example, the adjacency

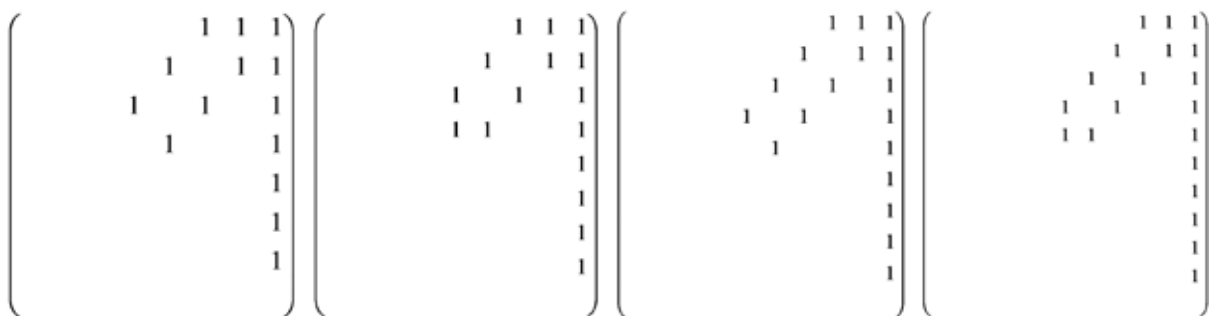


Figure 4. The adjacency matrices (upper triangles without 0's) of 8- to 11-acra corresponding to their min. names.

matrices of 8- to 11-acra corresponding to their min. names are in Fig. 4. (Note that they differ in one 1 for odd and even n).

#### 4. Conclusions

The min. names are attainable for pyramidal convex n-acra with the following combinatorial s.p.g.:  $-43m$  for  $n = 4$  (tetrahedron),  $(n-1)mm$  for odd  $n > 4$  and  $(n-1)m$  for even  $n > 4$ . The max. names are attained for convex n-acra of a «glued tetrahedrons» type with the following combinatorial s.p.g.:  $-43m$  for  $n = 4$  (tetrahedron),  $-6m2$  for  $n = 5$  (trigonal bipyramid) and  $mm2$  for  $n > 5$ .

The above results allow us to directly calculate ranges of names  $[\min_n, \max_n]$  for any n without generating the whole combinatorial variety of convex n-acra (ex., by the routine recurrence Fedorov algorithm) and calculating names for all of them. The ranges of names for  $n = 4$  to 12 are as follows: [63, 63], [507, 1022], [7915, 32754], [241483, 2096914], [15062603, 268427538], [1902830667, 68718960914], [484034528331, 35184305512722], [247052243600459, 36028779906736402], [252590061511541835, 73786967515992695058].

All the names of the ranges  $[\max_n + 1, \min_{n+1} - 1]$  (ex., [64, 506], [1023, 7914], [32755, 241482], etc.) obviously correspond to the adjacency matrices of non-polyhedral graphs. This sufficient but not necessary criterion seems to be new.

#### Acknowledgements

The author is grateful to the unknown referee for the highly skilled comments.

#### References

1. Ctrl+ZGrünbaum, B. (1967). *Convex Polytopes*. New York: Springer.
2. Voytekhovskiy, Y. L. (2014). *J. Struct. Chemistry*. 55, 7, 1293-1307.
3. Voytekhovskiy, Y. L. (2016). *Acta Cryst*, A72, 582-585.
4. Voytekhovskiy, Y. L. (2017). *Acta Cryst*, A73, 77-80.
5. Voytekhovskiy, Y. L. & Stepenshchikov, D. G. (2006). *Acta Cryst*, A62, 230-232.

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA.

### 4. ACCELERATED SCATTERING OF CONVEX POLYHEDRA

Yury L. Voytekhovskiy

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences

14 Fersman Street, 184209, Apatity, Russia. Correspondence e-mail:

woyt@geoksc.apatity.ru

#### Abstract

The formulas for the minimum ( $\min_n$ ) and maximum ( $\max_n$ ) names in the classes of convex n-acra (i.e. n-vertex polyhedra) are found for any n. The asymptotic behavior (as  $n \rightarrow \infty$ ) for  $\max_{n+1}/\max_n$ ,  $\min_{n+1}/\min_n$ ,  $\min_{n+1}/\max_n$ , and  $\max_n/\min_n$  is established. They characterize in detail the accelerated scattering of  $[\min_n, \max_n]$  ranges on a real line.

## Synopsis

The formulas for  $\min_n$  and  $\max_n$  names in the classes of convex  $n$ -acra, as well as asymptotic relationships (as  $n \rightarrow \infty$ ) between them, are found. These explain the distribution of  $[\min_n, \max_n]$  ranges on the real line.

## Key words

Convex polyhedra and polyacra, minimum and maximum names, asymptotic relationships.

## 1. Introduction

A general theory of convex polyhedra is given in (Grünbaum, 1967). In a series of papers we considered a special problem on the combinatorial variety of convex  $n$ -hedra rapidly growing with  $n$ . A method of naming any convex  $n$ -acron by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph has been suggested by Voytekhovskiy (2016). It has also been proved that the  $[\min_n, \max_n]$  ranges of names for the classes of convex  $n$ -acra are strictly (without overlapping) ordered. The combinatorial types of convex  $n$ -acra with the  $\min_n$  and  $\max_n$  names (of pyramidal and ‘glued tetrahedra’ types, respectively) have been found for any  $n$  by Voytekhovskiy (2017). In this paper, the latter are calculated from the adjacency matrices of their edge graphs. Afterwards, some asymptotic (as  $n \rightarrow \infty$ ) relationships between the  $\min_n$  and  $\max_n$  names are found. They explain in detail the distribution of  $[\min_n, \max_n]$  ranges on a real line.

## 2. Maximum and minimum names of convex $n$ -acra

$$\begin{pmatrix}
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 & & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & 0 & 1 & 0 \\
 & & & & & & & & & 0 & 1 \\
 & & & & & & & & & & 0
 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix}
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 & & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & & & 0
 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & 0 & 1 & 0 \\
 & & & & & & & & & 0 & 1 \\
 & & & & & & & & & & 0
 \end{pmatrix}$$
  

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 & & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & & & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & & & & 0 & 0 & 1 \\
 & & & & & & & & & 0 & 1 \\
 & & & & & & & & & & 1
 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & & & 0
 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & & & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 & & & & & & & & 0 & 0 & 1 \\
 & & & & & & & & & 0 & 1 \\
 & & & & & & & & & & 1
 \end{pmatrix}$$

Figure 1. Decomposition of the adjacency matrices (upper triangles are shown) corresponding to  $\max$ . (top) and  $\min$ . (bottom) names of 11-acra.

The adjacency matrices of n-acra with  $\min_n$  and  $\max_n$  names have been found by Voytekhovsky (2017, Figs 1, 3). Here, to find the names in an explicit algebraical form, we decompose the matrices into A, B, and C, D blocks (Fig. 1).

Exactly, in a general case, matrix A consists of the first three rows of the original adjacency matrix with 0's in other positions while B is the original adjacency matrix minus A. In the same way, matrix C consists of the first two rows of the original adjacency matrix with 0's in other positions while D is the original adjacency matrix minus C. Such decompositions (after many variants were checked) allowed us to find the  $\min_n$  and  $\max_n$  names of n-acra in an explicit form and, moreover, to prove some relationships between them.

### 2.1. Formula for the maximum names

For rather big n (for which the adjacency matrices of the n-acra correspond to Fig. 1),  $\max_n = A_n + B_n$ , where  $A_n$  and  $B_n$  can be found by using the properties of arithmetic and geometric progressions:

$$\begin{aligned} A_n &= 10 \uparrow \{[1 + 2 + \dots + (n-3)] - 2\} \times (1 + 10^1 + \dots + 10^{2n-2}) = \\ &= 10 \uparrow [(n^2-5n+2)/2] \times (10^{2n-1} - 1) / (10 - 1), \\ B_n &= 10^1 + 10^4 + \dots + 10 \uparrow \{[1 + 2 + \dots + (n-4)] - 2\} = \\ &= 10^1 + 10^4 + \dots + 10 \uparrow [(n^2-7n+8)/2]. \end{aligned}$$

It is easier to find the bounds for  $B_n$  than its explicit algebraic form. In the decimal form, replacing 10 by 2:

$$\begin{aligned} \max_n &= 2 \uparrow [(n^2-5n+2)/2] \times (2^{2n-1} - 1) + B_n, \text{ where} \\ \mathbf{B}_n &= 2 \uparrow [(n^2-7n+8)/2] < B_n < 2 \uparrow [(n^2-7n+10)/2] = \dot{\mathbf{B}}_n. \end{aligned}$$

### 2.2. Formula for the minimum names

In the same way,  $\min_n = C_n + D_n$  (Fig. 1):

$$\begin{aligned} C_n &= 111 \times 10 \uparrow [1 + 2 + \dots + (n-2)] + 1011 \times 10 \uparrow [1 + 2 + \dots + (n-3)] = \\ &= (10^2 + 10 + 1) \times 10 \uparrow [(n^2-3n+2)/2] + (10^3 + 10 + 1) \times 10 \uparrow [(n^2-5n+6)/2], \\ 10 \uparrow \{[1 + 2 + \dots + (n-4)] + 4\} &< D_n < (10 + 1) \times 10 \uparrow \{[1 + 2 + \dots + (n-4)] + 3\}. \end{aligned}$$

In the decimal form:

$$\begin{aligned} C_n &= 7 \times 2 \uparrow [(n^2-3n+2)/2] + 11 \times 2 \uparrow [(n^2-5n+6)/2], \\ \mathbf{D}_n &= 2 \uparrow [(n^2-7n+20)/2] < D_n < 3 \times 2 \uparrow [(n^2-7n+18)/2] = \dot{\mathbf{D}}_n. \end{aligned}$$

### 3.3. Some relationships between the maximum and minimum names

The  $\min_n$  and  $\max_n$  values for  $n = 4$  to 12 and some relationships between them have been calculated (Table 1). The data allow us to express the hypotheses:

$\max_{n+1}/\max_n \approx 2^n$ , where  $\approx$  means ‘asymptotic to’,  $\min_{n+1}/\max_n \rightarrow 7$  as  $n \rightarrow \infty$ . Two other limits are not so obvious.

Table 1. The  $\min_n$  and  $\max_n$  values for  $n = 4$  to  $12$  and some relationships between them.

n	$[\min_n, \max_n]$	$\max_{n+1}/\max_n$	$\min_{n+1}/\min_n$	$\min_{n+1}/\max_n$	$\max_n/\min_n$
4	[63, 63]	16.22222...	8.04761...	8.04761...	1
5	[507, 1022]	32.04892...	15.61143...	7.74461...	2.01577...
6	[7915, 32754]	64.02008...	30.50953...	7.37262...	4.13821...
7	[241483, 2096914]	128.01075...	62.37541...	7.18322...	8.68348...
8	[15062603, 268427538]	256.00562...	126.32814...	7.08880...	17.82079...
9	[1902830667, 68718960914]	512.00287...	254.37603...	7.04368...	36.11407...
10	[484034528331, 35184305512722]	1024.00145...	510.40210...	7.02166...	72.68966...
11	[247052243600459, 36028779906736402]	2048.00072...	1022.41557...	7.01078...	145.83465...
12	[252590061511541835, 73786967515992695058]	-	-	-	292.12142...
Hypotheses		$2^n$	?	7	?

#### 4. Proofs of the hypotheses

Owing to rather complicated expressions for  $B_n$  and  $D_n$ , the main idea of the following calculations is to find the limits by means of lower and upper bounds of the appropriate values.

##### 4.1. $\max_{n+1}/\max_n \approx 2^n$

To get  $\max_{n+1}$  we replace  $n$  by  $n+1$  in the above formula for  $\max_n$ :

$$\max_{n+1} = 2 \uparrow [(n^2-3n-2)/2] \times (2^{2n+1} - 1) + B_{n+1}, \text{ where}$$

$$\mathbf{B}_{n+1} = 2 \uparrow [(n^2-5n+2)/2] < B_{n+1} < 2 \uparrow [(n^2-5n+4)/2] = \dot{\mathbf{B}}_{n+1}.$$

By using the lower and upper bounds for  $B_n$  and  $B_{n+1}$  we get:

$$(A_{n+1} + \mathbf{B}_{n+1}) / (A_n + \dot{\mathbf{B}}_n) < \max_{n+1} / \max_n < (A_{n+1} + \dot{\mathbf{B}}_{n+1}) / (A_n + \mathbf{B}_n).$$

By substituting the above values and passing to the limit we get:

$$2n \lesssim \max_{n+1} / \max_n \lesssim 2n.$$

Hence,  $\max_{n+1} / \max_n \approx 2^n$ .

##### 4.2. $\min_{n+1} / \min_n \approx 2^{n-1} + 11/7$

To get  $\min_{n+1}$  we replace  $n$  by  $n+1$  in the above formula for  $\min_n$ :

$$\min_{n+1} = 7 \times 2 \uparrow [(n^2-n)/2] + 11 \times 2 \uparrow [(n^2-3n+2)/2] + D_{n+1}, \text{ where}$$

$$\mathbf{D}_{n+1} = 2 \uparrow [(n^2-5n+14)/2] < D_{n+1} < 3 \times 2 \uparrow [(n^2-5n+12)/2] = \dot{\mathbf{D}}_{n+1}.$$

By using the lower and upper bounds for  $D_n$  and  $D_{n+1}$  we get:

$$(C_{n+1} + \mathbf{D}_{n+1}) / (C_n + \dot{\mathbf{D}}_n) < \min_{n+1} / \min_n < (C_{n+1} + \dot{\mathbf{D}}_{n+1}) / (C_n + \mathbf{D}_n).$$

By substituting the above values and passing to the limit we get:

$$2^{n-1} + 11/7 \lesssim \min_{n+1} / \min_n \lesssim 2^{n-1} + 11/7.$$

Hence,  $\min_{n+1} / \min_n \approx 2^{n-1} + 11/7$ .

### 4.3. $\min_{n+1} / \max_n \rightarrow 7$

In the same way:

$$(C_{n+1} + \mathbf{D}_{n+1}) / (A_n + \mathbf{B}_n) < \min_{n+1} / \max_n < (C_{n+1} + \mathbf{D}_{n+1}) / (A_n + \mathbf{B}_n).$$

By substituting the above values and passing to the limit we get:

$$7 \leq \lim (\min_{n+1} / \max_n) \leq 7.$$

Hence,  $\lim (\min_{n+1} / \max_n) = 7$ .

### 4.4. $\max_n / \min_n \approx 2^{n-1} / 7$

In the same way:

$$(A_n + \mathbf{B}_n) / (C_n + \mathbf{D}_n) < \max_n / \min_n < (A_n + \mathbf{B}_n) / (C_n + \mathbf{D}_n).$$

By substituting the above values and passing to the limit we get:

$$2^{n-1} / 7 \lesssim \max_n / \min_n \lesssim 2^{n-1} / 7.$$

Hence,  $\max_n / \min_n \approx 2^{n-1} / 7$ .

## Interpretation

The tendencies are easy to interpret at a logarithmic scale. The  $[\lg \min_n, \lg \max_n]$  ranges are getting longer while the gap between them tends to  $\lg 7 = 0.845\dots$  (Table 2, Fig. 2).

Table 2. The  $[\lg \min_n, \lg \max_n]$  ranges for  $n = 4$  to 12.

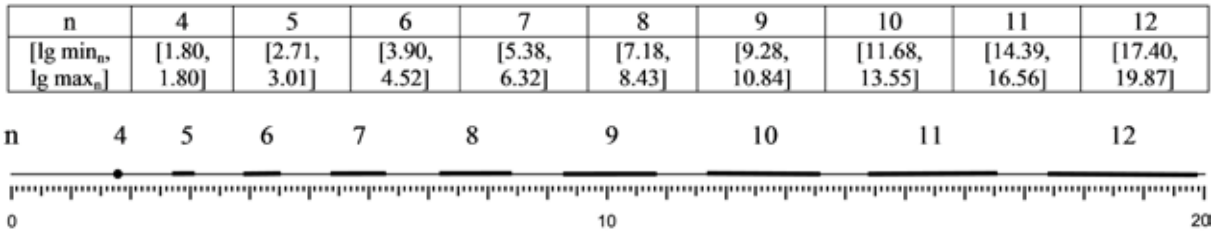


Figure 2. The  $[\lg \min_n, \lg \max_n]$  ranges for  $n = 4$  to 12 on a real line.

## Conclusions

New results are obtained for the combinatorial variety of convex  $n$ -hedra (considered as  $n$ -acra) previously ordered by their digital names. The ranges  $[\min_n, \max_n]$  rapidly scatter on a real line as  $n \rightarrow \infty$  in such a regular way that  $\max_{n+1} / \max_n \approx 2^n$  (the ‘distance’ between the right ends of two nearby ranges),  $\min_{n+1} / \min_n \approx 2^{n-1} + 11/7$  (the ‘distance’ between the left ends of two nearby ranges),  $\min_{n+1} / \max_n \rightarrow 7$  (the ‘length’ of a gap between two nearby ranges), and  $\max_n / \min_n \approx 2^{n-1} / 7$  (the ‘length’ of a range). The obtained results characterize in detail the strict (without overlapping) ordering of the ranges on a real line.

## Acknowledgements

The author is grateful to the unknown referee for the highly skilled comments.



## References

1. Grünbaum, B. (1967). *Convex Polytopes*. New York: Springer.
2. Voytekhovskiy, Y. L. (2016). *Acta Cryst*, A72, 582-585.
3. Voytekhovskiy, Y. L. (2017). *Acta Cryst*, A73, 271-273.

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA.

### 5. TOPOLOGICAL ENTROPIES OF ALL 2907 CONVEX 4- TO 9-VERTEX POLYHEDRA

Yury L. Voytekhovskiy

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences  
14 Fersman Street, 184209, Apatity, Russia. Correspondence e-mail:  
woyt@geoksc.apatity.ru

---

#### Abstract

The topological entropy  $H_s$  of all 2907 convex 4- to 9-vertex polyhedra has been calculated from the point of different symmetrical positions of the vertices. It shows a general trend to drop with growing symmetry of polyhedra with many local exceptions. The topological entropy  $H_v$  of the same polyhedra has been calculated from the point of different valences of the vertices. It classifies the variety of polyhedra in more detail. The relationships between the  $H_s$  and  $H_v$  are discussed.

#### Synopsis

The paper discusses the relationships between the entropies  $H_s$  and  $H_v$  calculated for all 2907 convex 4- to 9-vertex polyhedra from the point of different symmetrical positions and valences of their vertices, respectively.

#### Key words

Convex polyhedra, automorphism group orders, symmetry point groups, valences, topological entropy.

#### 1. Introduction

A general theory of convex polyhedra is given in (Grünbaum, 1967). In the series of papers we consider a special problem on the combinatorial variety of convex  $n$ -hedra rapidly growing with  $n$ . In Voytekhovskiy & Stepenshchikov (2008) and Voytekhovskiy (2014) all combinatorial types of convex 4- to 12-hedra and simple (only 3 facets / edges meet at each vertex) 13- to 16-hedra have been enumerated and characterized by automorphism group orders (a.g.o.'s) and symmetry point groups (s.p.g.'s). Asymptotically, almost all  $n$ -hedra (and  $n$ -acra, *i.e.*  $n$ -vertex polyhedra, because of duality) seem to be combinatorially asymmetric (*i.e.* primitive triclinic). A method of naming any convex  $n$ -acron by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph has been suggested in

Voytekhovsky (2016). The combinatorial types of convex  $n$ -acra with the  $min_n$  and  $max_n$  names and some asymptotical (as  $n \rightarrow \infty$ ) relations between the latter have been found in Voytekhovsky (2017 *a, b*). Here we consider the topological entropies as additional characteristics of convex  $n$ -acra.

Obviously, convex  $n$ -acra can also be interpreted as atomic clusters with atoms located in vertices and the edges considered as chemical bonds. It is interesting to know, if the topological entropy correlates with the a.g.o.'s of atomic clusters. If so, it can be taken as a continuous approximant of the discrete s.p.g.'s. On the other hand, there are convex  $n$ -acra with different numbers of edges, as a whole, and different valences of the vertices, in particular. It follows from the general theory of systems that their complexity mostly depends on relationships between the elements (*e.g.*, valences of the vertices) rather than on the number of the elements themselves (*e.g.*, the number of vertices equivalent under the automorphism group). Does the topological entropy effectively fix the complexity of the convex  $n$ -atomic clusters? The paper discusses these questions.

## 2. Statistical entropy and its properties

The concept of entropy has been suggested in thermodynamics by Clausius in 1865. Its statistical interpretation has been performed by Boltzmann in 1872. Afterwards, Shannon (1948) and Halphen (1957) have independently found the formula

$$H = - \sum_{i=1}^n p_i \log p_i$$

in the framework of the mathematical theory of communication and population statistics, respectively. In any case, this is the convolution of some distribution of probabilities  $p_i$  with an obvious restriction  $p_1 + \dots + p_n = 1$ . The  $H$  function is bounded by  $H_{\min} = 0$ , if one of  $p_i = 1$  (the others are 0's), and  $H_{\max} = \log n$ , if any  $p_i = 1/n$ . Its schematic graphs for two (arcs with  $H_{\max} = \lg 2$ ) and three (surface with  $H_{\max} = \lg 3$ ) probabilities are given over the barycentric diagram  $p_1 + p_2 + p_3 = 1$  in Fig. 1. It is easy to see that small changes of the probabilities  $p_i$  at the corners of a diagram affect big changes of  $H$ , while the same changes of  $p_i$  in the central part of a diagram do not affect  $H$  that much.

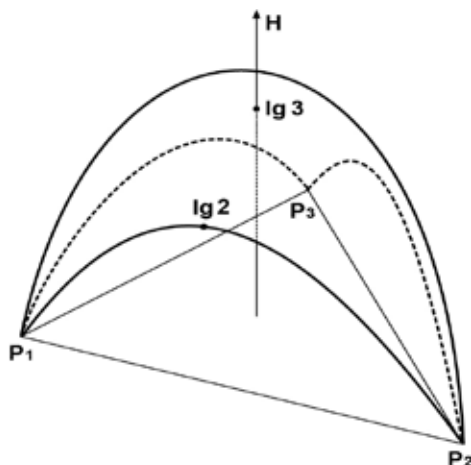


Figure 1. The graph of  $H(p_1, p_2, p_3)$ . Hereinafter in nites, as decimal logarithms are used.



The lexicographically ordered sequences of the vertices numbers in different symmetry positions for all convex 4- to 9-acra and related s.p.g.'s are as follows. **4-acra.** 4:  $\bar{4}3m$  (tetrahedron). **5-acra.** 14:  $4mm$  (tetragonal pyramid), 23:  $\bar{6}m2$  (trigonal bipyramid). **6-acra.** 1122:  $m$ , 15:  $5m$  (pentagonal pyramid), 222:  $2$ ,  $mm2$ , 6:  $\bar{6}m2$  (trigonal prizm),  $m\bar{3}m$  (octahedron). **7-acra.** 1111111:  $1$ , 11122:  $m$ , 1222:  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$ , 124:  $mm2$ , 133:  $3m$ , 16:  $6mm$ , 25:  $\bar{10}m2$ . **8-acra.** 11111111:  $1$ , 111122:  $m$ , 112222:  $2$ ,  $m$ , 1124:  $mm2$ , 1133:  $3m$ , 2222:  $2$ ,  $mm2$ , 17:  $7m$ , 224:  $mm2$ ,  $2/m$ , 26:  $\bar{3}m$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $6/mmm$ , 44:  $mmm$ ,  $\bar{4}2m$ ,  $\bar{4}3m$ , 8:  $\bar{8}2m$ ,  $m\bar{3}m$ . **9-acra.** 111111111:  $1$ , 1111122:  $m$ , 1112222:  $m$ , 122222:  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$ , 1224:  $mm2$ , 144:  $mm2$ ,  $4mm$ , 18:  $8mm$ , 27:  $\bar{14}m2$ , 333:  $3$ ,  $3m$ , 36:  $3m$ ,  $\bar{6}m2$ . The data have been used to calculate the entropy  $H_s$  (Fig. 2).

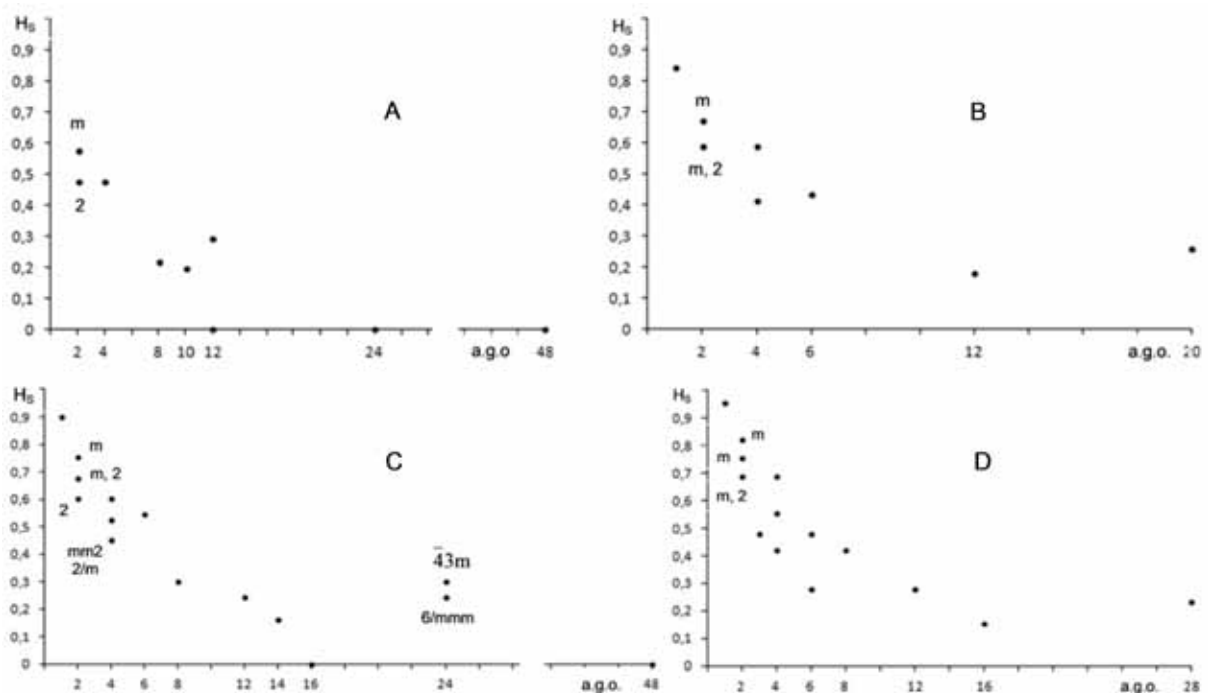


Figure 2. Entropy  $H_s$  of convex 4- to 6-acra (A, 10 in total), 7-acra (B, 34), 8-acra (C, 257), and 9-acra (D, 2606) vs. a.g.o. The s.p.g.'s are given to the dots if they do not follow from the Table 1.

The entropy  $H_s$  shows the general trend: the higher a.g.o., the lower  $H_s$ . But, there are a lot of local exceptions. The two 5-acra contradict to the trend. Some n-acra with the same a.g.o.'s (and even s.p.g.'s) have different  $H_s$ , while some n-acra with the same  $H_s$  have different s.p.g.'s (and even a.g.o.'s). Moreover, some n-acra with higher a.g.o.'s also have higher  $H_s$ . For given n, an equation  $H_s = const$  is solvable over the  $p_1, \dots, p_n$ , if and only if  $const = 0$  or  $\lg n$ . For the case  $0 < const < \lg n$ , it is not (*i.e.*, infinitely many points lie on the isoline  $H = const$ , see Fig. 1). In a discrete case, there is a finite number of probabilistic distributions  $p_i = n_i / n$  for given n, and, therefore, a finite number of  $H_s$  values, which can be calculated in advance. In this case, for given  $H_s$ , related probabilities can be found. It is impossible, if n is not fixed. For example, the probabilities (3/6, 3/6)

for a 6-acron and (4/8, 4/8) for an 8-acron give the same  $H_S$ . For given  $n$ , the same  $H_S$  values are possible for  $n$ -acra with different s.p.g.'s and even a.g.o.'s mainly depending on whether the vertices lie on the planes and / or axes of symmetry.

#### 4. Entropy $H_V$ of convex $n$ -acra

It seems that the entropy  $H_S$  characterizes a 'disorder' more than a 'complexity' of  $n$ -acra. The first parameter is quite well characterized by s.p.g.'s. From this point of view, combinatorially asymmetric  $n$ -acra are maximum disordered, while  $n$ -acra with  $H_S = 0$  are maximum ordered. At the same time, there are  $n$ -acra with the same s.p.g.'s, but vertices of different valences. We presume them to be of different complexity, which is not fixed by  $H_S$ . To distinguish between them, we suggest the entropy  $H_V$  considering different valences of vertices of  $n$ -acra:  $p_i = v_i / n$ . For example, there are 7 combinatorially asymmetric 7-acra (Table 1) of the same entropy  $H_S = H_{\max} = \lg 7$ . But almost all of them are unique as for valences of their vertices (Voytekhovskiy, 2016, Fig. 3): 232, 3211, 331 (two 7-acra), 412, 43, and 511. Hereinafter each sequence records the numbers  $v_i$  of  $i$ -valent vertices from  $v_3$  to  $v_{\max}$ . Obviously, the entropy  $H_V$  differs for the six classes. In the same way, the combinatorially asymmetric 8-acra (140 in total, Table 1) can be divided into 31 classes (see Figs in Voytekhovskiy & Stepenshchikov, 2008). But, as 0's and permutations of the indexes  $v_i$  do not change  $H_V$ , combinatorially asymmetric 8-acra can be divided into 12 classes of different  $H_V$ .

The lexicographically ordered sequences of the numbers of the vertices with different valences for convex 4- to 9-acra and related s.p.g.'s have been extracted from (Voytekhovskiy & Stepenshchikov, 2008) and are as follows. **4-acron.** 4:  $\bar{4}3m$  (tetrahedron). **5-acra.** 23:  $\bar{6}m2$  (trigonal bipyramid), 41:  $4mm$  (tetragonal pyramid). **6-acra.** 06:  $m\bar{3}m$  (octahedron), 222:  $mm2$ , 24:  $mm2$ , 321:  $m$ , 42:  $2$ , 501:  $5m$  (pentagonal pyramid), 6:  $\bar{6}m2$  (trigonal prism). **7-acra.** 052:  $\bar{10}m2$ , 133:  $3m$ , 151:  $m$ , 2221:  $2$ , 2302:  $mm2$ , 232:  $1$ ,  $mm2$ , 2401:  $mm2$ , 25:  $2$ ,  $mm2$ , 3031:  $3m$ , 313:  $m$ , 3211:  $1$ ,  $m$ , 331:  $1$ ,  $m$ , 412:  $1$ ,  $2$ , 4201:  $m$ ,  $mm2$ , 43:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $3m$ , 511:  $1$ ,  $m$ , 6001:  $6mm$ , 61:  $m$ ,  $mm2$ .

**8-acra.** 044:  $\bar{4}2m$ , 0602:  $6/mmm$ ,  $0\bar{6}2$ :  $mm2$ , 08:  $\bar{8}2m$ , 1331:  $m$ , 1412:  $m$ , 143:  $1$ ,  $m$ , 1511:  $1$ ,  $m$ , 161:  $1$ ,  $m$ , 206:  $3m$ , 2141:  $mm2$ , 2222:  $2$ ,  $mm2$ , 22301:  $m$ , 224:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$ , 23111:  $1$ , 2321:  $1$ ,  $m$ , 24002:  $mm2$ , 2402:  $1$ ,  $mm2$ , 24101:  $1$ , 242:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $2/m$ , 2501:  $1$ ,  $m$ ,  $mm2$ , 26:  $2$ ,  $m$ ,  $\bar{6}m2$ , 3113:  $m$ , 31211:  $1$ , 3131:  $1$ ,  $m$ , 3212:  $1$ ,  $m$ , 32201:  $1$ ,  $m$ , 323:  $1$ ,  $m$ , 33011:  $1$ , 3311:  $1$ , 34001:  $m$ , 341:  $1$ ,  $m$ , 4004:  $\bar{4}3m$ , 4022:  $1$ ,  $mm2$ , 40301:  $m$ , 404:  $1$ ,  $mm2$ ,  $\bar{4}2m$ , 4121:  $1$ ,  $m$ , 4202:  $1$ ,  $2$ , 42101:  $1$ ,  $m$ , 422:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$ , 4301:  $1$ ,  $m$ ,  $3m$ , 44:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $mmm$ ,  $\bar{4}2m$ , 503:  $1$ ,  $m$ ,  $3m$ , 5111:  $1$ , 52001:  $m$ , 521:  $1$ ,  $m$ , 602:  $2$ ,  $m$ , 6101:  $1$ , 62:  $1$ ,  $2$ ,  $m$ ,  $mm2$ , 70001:  $7m$ , 701:  $m$ , 8:  $mm2$ ,  $m\bar{3}m$ .

**9-acra.** 036:  $\bar{6}m2$ , 0441:  $mm2$ , 0522:  $mm2$ , 054:  $m$ ,  $4mm$ , 0603:  $\bar{6}m2$ , 0621:  $1$ ,  $mm2$ , 07002:  $\bar{14}m2$ , 072:  $2$ ,  $mm2$ , 0801:  $mm2$ , 09:  $\bar{6}m2$ , 1251:  $m$ , 1332:  $1$ , 135:  $1$ ,  $m$ , 1413:  $m$ , 14211:  $1$ ,  $m$ , 1431:  $1$ ,  $m$ , 15102:  $m$ , 1512:  $1$ ,  $m$ , 15201:  $1$ ,  $m$ , 153:  $1$ ,  $m$ , 16011:  $1$ ,  $m$ , 1611:  $1$ ,  $m$ , 17001:  $m$ , 171:  $1$ ,  $m$ , 2142:  $2$ ,  $m$ , 21501:  $m$ ,

216:  $m$ , 2223:  $2, m$ , 22311:  $1, m$ , 224001:  $2$ , 2241:  $1, m, mm2$ , 2304:  $mm2$ , 23121:  $1, m$ , 23202:  $2, m$ , 232101:  $1, m$ , 2322:  $1, 2, m, mm2$ , 23301:  $1, m$ , 234:  $1, 2, m, mm2$ , 240201:  $2$ , 2403:  $1, m$ , 241011:  $1$ , 24111:  $1$ , 242001:  $1, 2, m$ , 2421:  $1, 2, m$ , 250002:  $mm2$ , 25002:  $1, mm2$ , 250101:  $1$ , 2502:  $1, 2, m$ , 25101:  $1, m$ , 252:  $1, 2, m$ , 260001:  $mm2$ , 2601:  $1, 2, m, mm2$ , 27:  $1, 2, m, mm2$ , 3033:  $m, 3m$ , 3051:  $1, m$ , 31221:  $1, m$ , 31302:  $1$ , 313101:  $1$ , 3132:  $1$ , 31401:  $1, m$ , 315:  $1, m$ , 32031:  $1, m$ , 32112:  $1, m$ , 321201:  $1, m$ , 3213:  $1, m$ , 322011:  $1, m$ , 32211:  $1, m$ , 323001:  $1, m$ , 3231:  $1, m$ , 33021:  $1, m$ , 33102:  $1, m$ , 331101:  $1$ , 3312:  $1, m$ , 33201:  $1, m$ , 333:  $1, m, 3, 3m$ , 340011:  $1, m$ , 34011:  $1, m$ , 341001:  $1, m$ , 3411:  $1, m$ , 35001:  $1, m$ , 351:  $1, m$ , 40212:  $2$ , 402201:  $mm2$ , 4023:  $2, m$ , 40311:  $1, m$ , 404001:  $4mm$ , 4041:  $1, 2, m, mm2$ , 41022:  $m$ , 4104:  $1, m$ , 41121:  $1, m$ , 41202:  $1, m$ , 412101:  $1$ , 4122:  $1, 2, m, mm2$ , 41301:  $1, m$ , 414:  $1, 2, m, mm2$ , 4203:  $1, 2, m, mm2$ , 42111:  $1$ , 422001:  $1, 2, m$ , 4221:  $1, 2, m, mm2$ , 43002:  $1, 2$ , 430101:  $1, m$ , 4302:  $1, 2, m$ , 43101:  $1, m$ , 432:  $1, 2, m, mm2$ , 440001:  $1, m, mm2$ , 4401:  $1, 2, m, mm2$ , 45:  $1, 2, m, 4mm$ , 50031:  $m$ , 5013:  $1, m$ , 50211:  $1, m$ , 503001:  $m$ , 5031:  $1, m$ , 5112:  $1, m$ , 51201:  $1, m$ , 513:  $1, m$ , 52011:  $1, m$ , 521001:  $1, m$ , 5211:  $1, m$ , 53001:  $1, m$ , 531:  $1, m$ , 6021:  $1, 2, m$ , 6102:  $1, 2, m$ , 61101:  $1$ , 612:  $1, 2, m$ , 620001:  $m, mm2$ , 6201:  $1, 2, m$ , 63:  $1, 2, m, 3m, \bar{6}m2$ , 7011:  $1, m$ , 71001:  $1, m$ , 711:  $1, m$ , 800001:  $8mm$ , 8001:  $m, mm2$ , 81:  $1, m, mm2$ .

The data have been used to calculate the entropy  $H_V$  (Fig. 3). The main feature of  $H_V$  is that it classifies the variety of convex 4- to 9-acra in more details than  $H_S$  with  $H_S \geq H_V$  for any  $n$  and s.p.g.

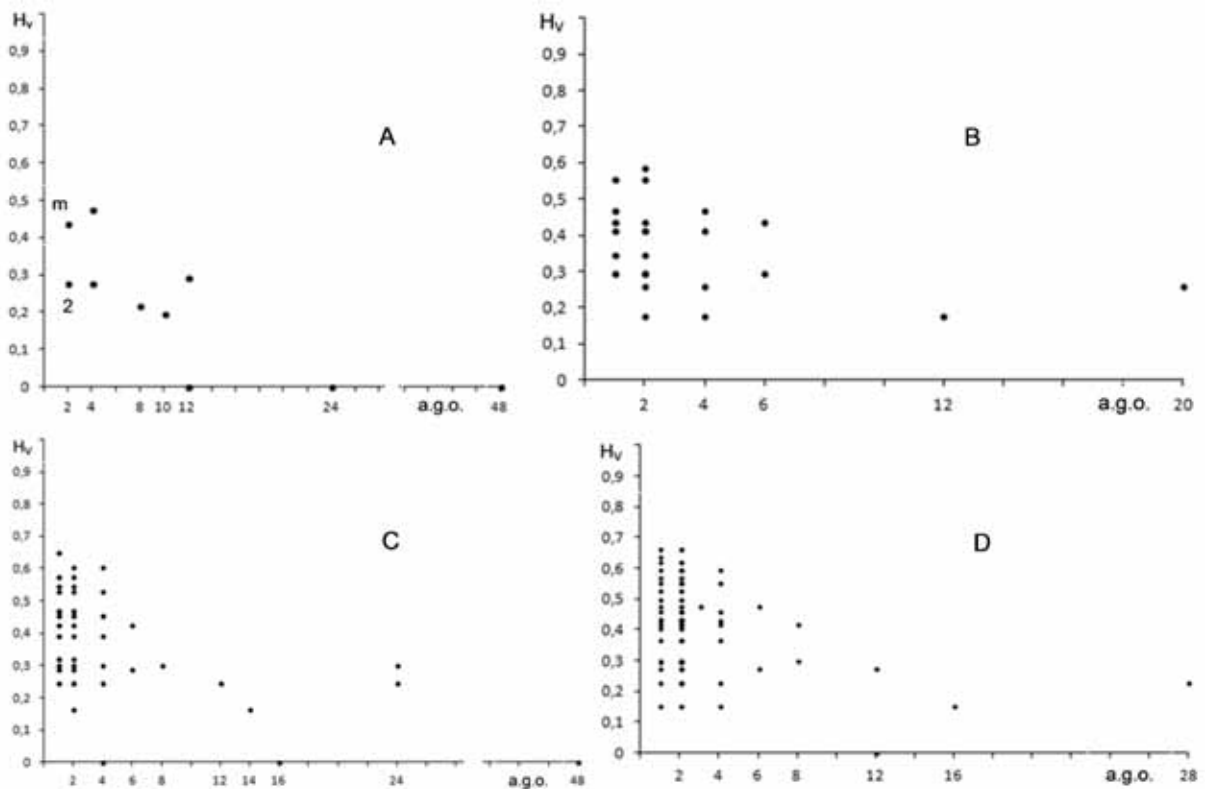


Figure 3. Entropy  $H_V$  for the same classes of convex  $n$ -acra as in Fig. 2.



15 (0,196)  $\rightarrow$  6 (0). **7-acra**. The main trend: 1222 (0,587)  $\rightarrow$  1123 (0,555)  $\rightarrow$  223 (0,469)  $\rightarrow$  133 (0,436)  $\rightarrow$  124 (0,415)  $\rightarrow$  34 (0,297)  $\rightarrow$  25 (0,260)  $\rightarrow$  16 (0,178); offshoot: 124 (0,415)  $\rightarrow$  115 (0,346). **8-acra**. The main trend: 11123 (0,649)  $\rightarrow$  1223 (0,574)  $\rightarrow$  1133 (0,545)  $\rightarrow$  233 (0,470)  $\rightarrow$  224 (0,452)  $\rightarrow$  134 (0,423)  $\rightarrow$  44 (0,301)  $\rightarrow$  35 (0,287)  $\rightarrow$  26 (0,244)  $\rightarrow$  17 (0,164)  $\rightarrow$  8 (0); offshoots: 2222 (0,602)  $\rightarrow$  1223 (0,574); 1133 (0,545)  $\rightarrow$  1124 (0,527)  $\rightarrow$  1115 (0,466); and 134 (0,423)  $\rightarrow$  125 (0,391)  $\rightarrow$  116 (0,319). **9-acra**. The main trend: 11223 (0,661)  $\rightarrow$  2223 (0,595)  $\rightarrow$  1233 (0,569)  $\rightarrow$  333 (0,477)  $\rightarrow$  234 (0,461)  $\rightarrow$  144 (0,419)  $\rightarrow$  135 (0,407)  $\rightarrow$  45 (0,298)  $\rightarrow$  36 (0,276)  $\rightarrow$  27 (0,230)  $\rightarrow$  18 (0,152)  $\rightarrow$  9 (0); offshoots: 11223 (0,661)  $\rightarrow$  11133 (0,636)  $\rightarrow$  11124 (0,620); 1233 (0,569)  $\rightarrow$  1224 (0,553)  $\rightarrow$  1134 (0,528)  $\rightarrow$  1125 (0,499)  $\rightarrow$  1116 (0,435); 234 (0,461)  $\rightarrow$  225 (0,432); and 135 (0,407)  $\rightarrow$  126 (0,369)  $\rightarrow$  117 (0,297). The sequences could be ordered in different ways. We have followed the rule of a “slow down” to include as many sequences in the main trends, as possible. With no exception, the above algorithm causes  $H_1 > H_2$ . To prove the inequality in a general case (for any  $1 \leq p \leq q$  and  $n$ ), we should show that

$$-(p/n) \ln (p/n) - (q/n) \ln (q/n) > -[(p-1)/n] \ln [(p-1)/n] - [(q+1)/n] \ln [(q+1)/n] .$$

If  $p \rightarrow 1$ , then  $[(p-1)/n] \ln [(p-1)/n] \rightarrow 0$ . Hence, for  $p = 1$  we get an obvious inequality  $(q+1) (1+1/q)^q > 1$ . For  $2 \leq p \leq q$  we should prove the inequality

$$p^p / (p-1)^{p-1} < (q+1)^{q+1} / q^q = f(q) .$$

Consider  $f(q)$  as a continuous function and use a logarithmic derivative

$$df/dq = \ln(1+1/q) \times (q+1)^{q+1} / q^q > 0 .$$

That is,  $f(q)$  grows with the growing arguments  $q = p, p+1, p+2, \text{ etc.}$  Let us show that the above inequality takes place even for the minimum argument  $q = p$ , *i.e.*

$$p^p / (p-1)^{p-1} < (p+1)^{p+1} / p^p \quad \text{or} \quad 1 < (p+1)^{p+1} (p-1)^{p-1} / p^{2p} = f(p) .$$

Again, consider  $f(p)$  as a continuous function and use a logarithmic derivative

$$df/dp = \ln(1-1/p^2) \times (p+1)^{p+1} (p-1)^{p-1} / p^{2p} < 0 .$$

That is,  $f(p)$  drops with the growing arguments  $p = 2, 3, 4, \text{ etc.}$  Indeed,  $f(2) = 1,6875$ ,  $f(3) = 1,404\dots$ ,  $f(4) = 1,287\dots$ ,  $f(5) = 1,223\dots$ ,  $f(6) = 1,182\dots$ . Nevertheless, if  $p \rightarrow \infty$ , then

$$\lim f(p) = \lim (p+1)^{p+1} (p-1)^{p-1} / p^{2p} = \lim (1+1/p)^p (1-1/p)^p [1+2/(p-1)] = e \times e^{-1} \times 1 = 1 .$$

That is,  $f(p)$  tends to 1 from above, *i.e.*  $f(p) > 1$  for any  $p$ . Thus,  $H_1 > H_2$  for any  $1 \leq p \leq q$  and  $n$ .

**Statement 2.** Entropy  $H_v$  never reaches maximum  $\lg n$ .

**Proof.** We should prove that there are no  $n$ -acra with all vertices of different valences. Actually, even more strict statement takes place: any convex  $n$ -acron has at least 4, or 3 and 2, or 3 pairs of vertices of the same valences.



Assume that a convex polyhedron exists with all the facets being different (*i.e.* of different number of edges). Let us consider its Schlegel diagram on a facet with a maximum number of edges ( $k$ -lateral facet, Fig. 4 a). More precisely, let us consider how its corona (*i.e.* a set of facets touching it edge-to-edge) is built. After  $(k-1)$ -,  $(k-2)$ - ... 4-, and 3-lateral facets being attached to  $k$ -lateral one in any order, 3 more edges are free. And we can conclude that our initial assumption that all facets are different is wrong. Obviously, in the above case, 3 same (*i.e.* of the same number of edges), or 2 and 1, or 3 different facets can be attached to them. As any (*i.e.* 3- to  $k$ -lateral) facet is used, 4 same, or 3 and 2, or 3 pairs of same facets will result on a polyhedron.

Assume that not all  $k-3$  types of the facets are submitted in the corona. Then, after the facets of each type being attached by one to  $k$ -lateral facet, more than 3 edges are free. To complete the corona, one should choose more than 3 facets from their less than before ( $k-3$ ) variety. Obviously, both reasons may not reduce the frequency of occurrence of the facets in the corona: 4 same, or 3 and 2, or 3 pairs of same facets. Finally, because of the duality, any convex  $n$ -acron has at least 4, or 3 and 2, or 3 pairs of vertices of same valences. The limit cases are: a tetrahedron, a trigonal dipyramid, and a 6-acron of  $mm2$  s.p.g. (Fig. 4 b).

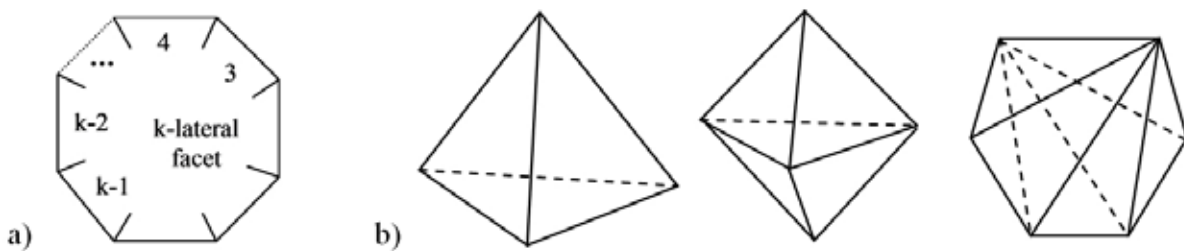


Figure 4. a) The Schlegel diagram on a  $k$ -lateral facet. b) The limit convex 4-, 5-, and 6-acra. See text.

## 6. Conclusions

It follows from general considerations that the topological entropy  $H_S$  is hardly interpreted in initial terms (in our case, a.g.o.'s and s.p.g.'s of convex  $n$ -acra even for given  $n$ ). The  $H_S$  value fixes any  $n$ -acron on a scale between  $H_{S,\min} = 0$  and  $H_{S,\max} = \lg n$ . But, small changes of the probabilities  $p_i$  at the corners of a field of definition (Fig. 1) affect big changes of  $H_S$ , while the same changes of  $p_i$  in the central part of the field of definition do not affect  $H_S$  that much.  $H_{S,\max} = \lg n$  is attained by, for example, combinatorially asymmetric convex  $n$ -acra (for  $n \geq 7$ ).  $H_{\min} = 0$  is attained by, for example, regular and semi-regular  $n$ -acra (all the cases are enumerated) as well as the infinite series of prisms and antiprisms (for even  $n \geq 4$ ). Between the two bounds, the entropy  $H_S$  of convex 4- to 9-acra shows a general trend: the higher a.g.o., the lower  $H_S$ . But, there are a lot of exceptions. For given  $n$ , the  $0 < H_S < \lg n$  values do not allow us to know a.g.o.'s (the more so s.p.g.'s) of  $n$ -acra.

The entropy  $H_s$  characterizes a ‘disorder’ rather than a ‘complexity’ of convex n-acra. The first one is quite well characterized by s.p.g’s. The second one should distinguish n-acra of the same s.p.g. and different numbers of edges, for example, the overwhelming majority of combinatorially asymmetric n-acra for given  $n \geq 7$ . To do this, the topological entropy  $H_v$  is suggested, which considers the valences of vertices of n-acra. It classifies the variety of convex 4- to 9-acra in more details. It is proved that  $H_v$  can reach 0 as minimum (for example, for regular and semi-regular polyhedra, as well as the infinite series of prisms and antiprisms), but never  $\lg n$  as maximum, because there are no convex n-acra with all vertices of different valences. It is also proved that  $H_s \geq H_v$  for any convex n-acron, *i.e.* for any  $n$  and s.p.g.  $H_s = H_v$  if the vertices non-equivalent under the automorphism group also have different valences, and  $H_s > H_v$  if not.

### Acknowledgements

The author is grateful to the unknown referee for the highly skilled comments.

### References

1. Grünbaum, B. (1967). *Convex Polytopes*. New York: Springer.
2. Halphen, E. (1957). *L’analyse intrinsèque des distributions de probabilité*. Publ. Inst. Stat. Univ. Paris. 6, 2, 77-159.
3. Shannon, C. E. (1948). *The mathematical theory of communication*. Bell Syst. Tech. J. 27, 379-423, 623-656.
4. Voytekhovskiy, Y. L. (2014). *J. Struct. Chem.* 55, 1293-1307.
5. Voytekhovskiy, Y. L. (2016). *Acta Cryst*, A72, 582-585.
6. Voytekhovskiy, Y. L. (2017 a). *Acta Cryst*, A73, 271-273.
7. Voytekhovskiy, Y. L. (2017 b). *Acta Cryst*, A73, 423-425.
8. Voytekhovskiy, Y. L. & Stepenshchikov, D. G. (2008). *Combinatorial Crystal Morphology. Book 4: Convex Polyhedra. Vol. 1: 4- to 12-hedra*. Apatity: Kola Sci. Centre, RAS. Available at
9. <http://geoksc.apatity.ru/images/stories/Print/monob/%D0%9A%D0%BD%D0%B8%D0%B3%D0%B0%20IV%20%D0%A2%D0%BE%D0%BC%20I.pdf>

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA. 6. CONVEX 0-POLYHEDRA

Yury L. Voytekhovskiy

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences,  
14 Fersman Street, Apatity, Murmansk Region, 184209, Russian Federation.

Correspondence e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

### Abstract

New tools to describe a convex polyhedron and their links to the recent theory of crystal morphology are discussed in the paper. Zero-polyhedra, *i.e.* those with a 0 determinant of adjacency matrices of edge graphs, are found to prevail among convex

4- to 7-vertex polyhedra and have strong relationships between their edges. The case when some rows of adjacency matrices are identical is investigated in details with combinatorial types and symmetry point groups of related polyhedra found.

## Synopsis

A special class of convex 0-polyhedra is defined, where determinants of adjacency matrices of edge graphs equal 0, with their combinatorial types and symmetry point groups found.

## Key words

Convex polyhedra and polyacra, adjacency matrix, determinant, symmetry point group, automorphism group order.

## 1. Introduction

Crystal polyhedra are traditionally described in terms of symmetry. All combinatorial types of convex 4- to 12-hedra and simple (only 3 facets / edges meet at each vertex) 13- to 16-hedra have been enumerated and characterized by automorphism group orders (a.g.o.'s) and symmetry point groups (s.p.g.'s) in the papers (Voytekhovskiy & Stepenshchikov, 2006; Voytekhovskiy, 2014). It is found that asymptotically (with growing  $n$ ) almost all convex  $n$ -hedra (and  $n$ -acra, *i.e.*  $n$ -vertex polyhedra, because of their duality) are combinatorially asymmetric (*i.e.* primitive triclinic). Hence, a problem arises: how to operate them if s.p.g.'s do not work? In the series of papers we investigate new tools to describe a convex polyhedron and their links to the recent theory of crystal morphology.

A general theory of convex polyhedra is given in Grünbaum (1967). Voytekhovskiy (2016) has suggested a method of naming any convex  $n$ -acron by a numerical code arising from the adjacency matrix of its edge graph. The number of names for any convex  $n$ -acron equals  $n! / \text{a.g.o.}$  depending on labeling of vertices. They are connected with each other by permutations of the same-name rows and columns of the adjacency matrix. Such transformations do not change its determinant  $\Delta$ , thus, being an important characteristic of a related polyhedron. Here we study combinatorial types and s.p.g.'s of convex polyhedra in a special case  $\Delta = 0$ .

## 2. Determinants of convex 4- to 7-acra

The  $\Delta$  values have been calculated for all convex 4- to 7-acra (Table 1). Zero-polyhedra, *i.e.* those with  $\Delta = 0$ , prevail among 5- to 7-acra (2 of 2, 4 of 7, and 11 of 34, respectively). They have been extracted from the paper (Voytekhovskiy, 2016) and are shown in Fig. 1 in the Schlegel projections on a facet.

Table 1. Numbers of convex  $n$ -acra with different  $\Delta$  values.

n	$\Delta$																			
	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
4				1																
5							2													
6		1				1	4			1										
7	1		2		1		11		9		2		3		3		1			1

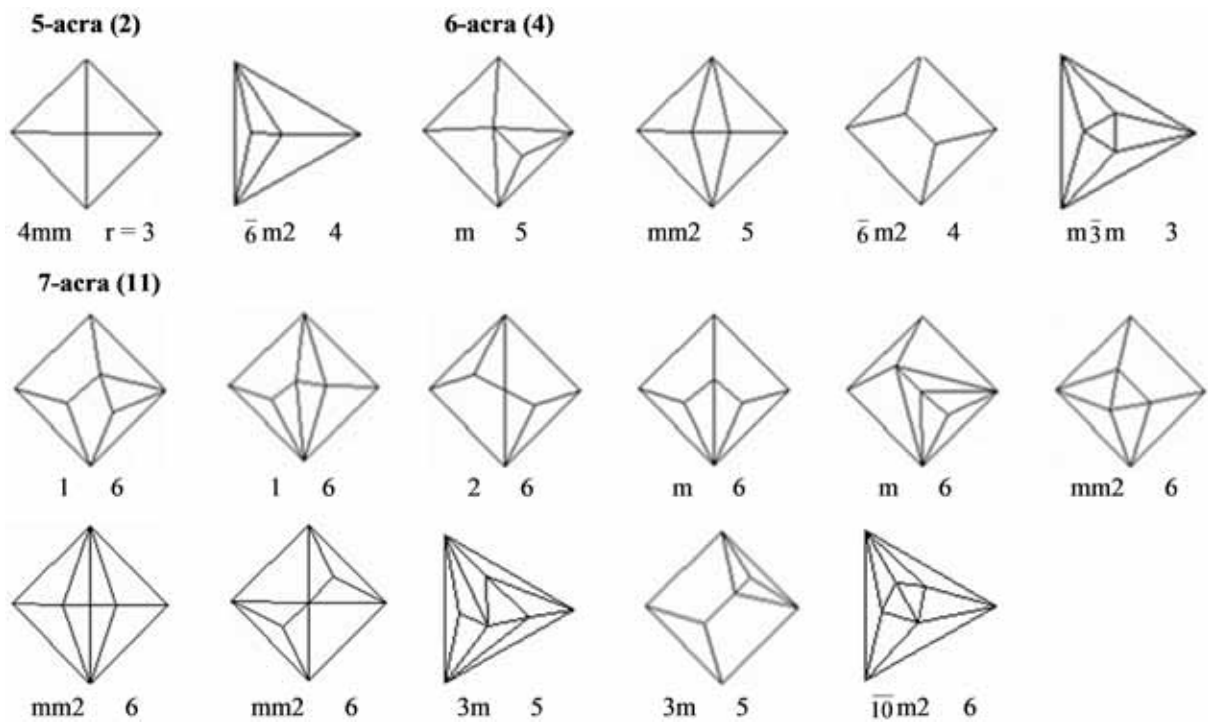


Figure 1. 5- to 7-acra with  $\Delta = 0$ . S.p.g.'s and ranks ( $r$ ) of adjacency matrices are given.

### 3. Why 0?

Fig. 2 shows the two 5-acra with their adjacency matrices. It is easy to see that the 1<sup>st</sup> and the 2<sup>nd</sup> rows (and columns, hereinafter) of the matrix are identical for the trigonal dipyramid, because its vertices # 1 and # 2 are equally adjacent to the others. Even two pairs of the rows (1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup>) are identical for the tetragonal pyramid for the same reason. And it follows from the general properties of the determinants that  $\Delta = 0$  for such matrices. The above said can be generalized in the following statement.

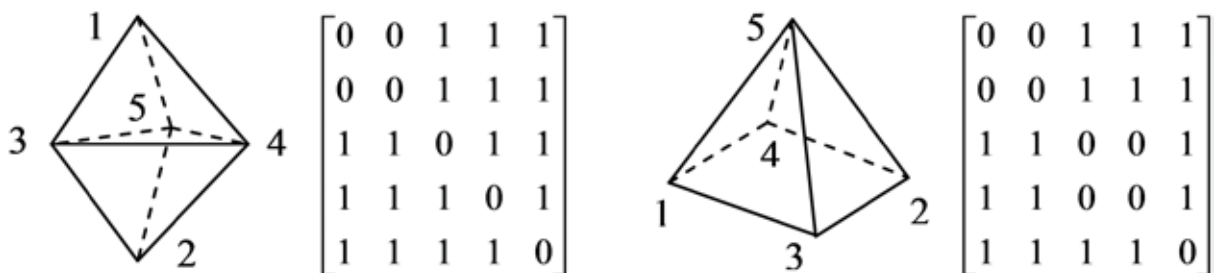


Figure 2. A trigonal dipyramid and a tetragonal pyramid with their adjacency matrices related to the labeling of the vertices.

**Statement.** Convex 0-polyhedra with identical rows of adjacency matrices form two endless series of “dipyramids” and “ridge-type” polyhedra. Only two 0’s can be in identical rows, *i.e.* only two rows can be identical, *i.e.* only two vertices can be equally adjacent to the others. But, two (a tetragonal pyramid) and three (an octahedron) pairs of the identical rows are allowed.

**Proof.** Let the  $i$ -th and  $j$ -th rows of an adjacency matrix be identical. As its diagonal elements  $(i, i) = (j, j) = 0$  then  $(i, j) = (j, i) = 0$ . That is, the  $i$ -th and  $j$ -th vertices of the  $n$ -acron are not adjacent. Consider, only two 0's are in the  $i$ -th and  $j$ -th rows. That is, the  $i$ -th and  $j$ -th vertices are adjacent to all other. Fig. 3 shows the appropriate graph (centre). Let us transform it to a convex polyhedron by adding edges.

It is easy to see that we can build polyhedra of two types: (a) the “dipyramids”, if only triangular facets are allowed, and (b) the “ridge-type” polyhedra, if a quadrilateral facet is allowed. Only one quadrilateral facet is allowed in the latter case. Otherwise, two such facets form an edge  $(i, j)$ . But, the  $i$ -th and  $j$ -th vertices are not adjacent. The above polyhedra (considered as  $n$ -acra) have the following s.p.g.'s: (a)  $(2n-4)m2$  (odd  $n \geq 5$ ),  $m\bar{3}m$  ( $n = 6$ , an octahedron),  $(n-2)/mmm$  (even  $n \geq 8$ ); (b)  $4mm$  ( $n = 5$ , a tetragonal pyramid),  $mm2$  ( $n \geq 6$ ).

Actually, only two 0's can be in the identical  $i$ -th and  $j$ -th rows of the adjacency matrix. To prove it, let us try to add new vertices to the Schlegel projections (Fig. 3 a, b). They are to be located inside the triangular (a, b) or quadrilateral (b) facets and adjacent to all vertices except the  $i$ -th and  $j$ -th. In the 1<sup>st</sup> case they are adjacent to two nearby vertices of a triangular facet. Besides, in the 2<sup>nd</sup> case they can be adjacent to two opposite vertices of a quadrilateral facet. In both cases the resulted graph is planar and 2-connected, *i.e.* not polyhedral (which is planar and 3-connected).

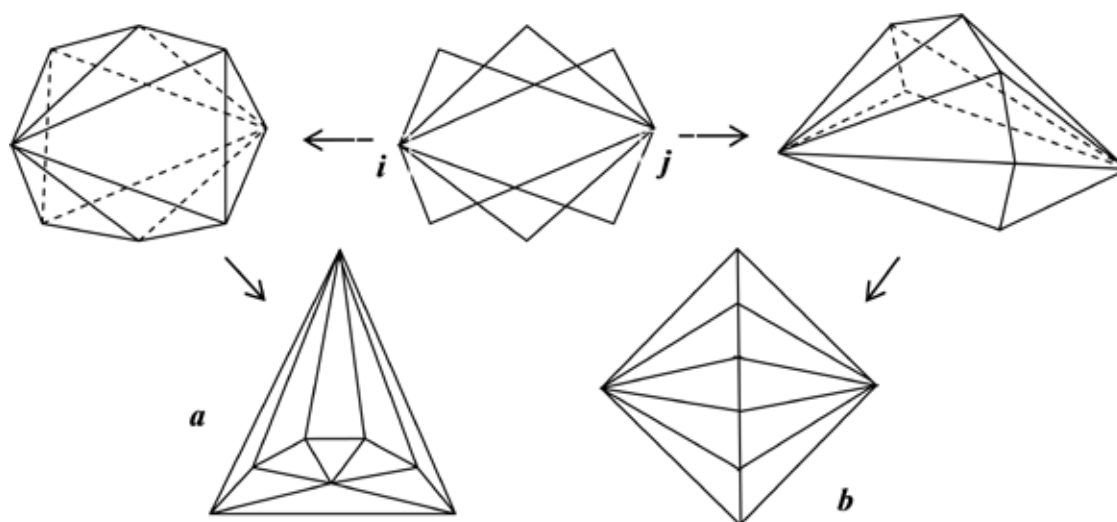


Figure 3. Two types of 0-polyhedra with identical rows of adjacency matrices in the axonometric and Schlegel projections: (a) the “dipyramids”, (b) the “ridge-type” polyhedra.

#### 4. A general case

In a general case  $\Delta = 0$ , but there are no identical rows of the adjacency matrices. To characterize such polyhedra we use the concept of the matrix rank  $r$ , *i.e.* the maximum number of its linearly independent rows. Fig. 1 shows ranks of adjacency matrices of 5- to 7-vertex 0-polyhedra. Obviously,  $r < n$  for any  $n$ -vertex 0-polyhedron. In our case,  $n-2 \leq r < n$  with the only exception of an

octahedron ( $r = n-3 = 3$ ). Let us consider a trigonal prism (Fig. 4). Its four rows are independent. Hence, any two ( $n-r = 6-4 = 2$ ) rows depend on the others. For example, the rows # 1, 2, 3, and 4 can be taken as independent. Then the rows # 5 and 6 can be calculated.



Figure 4. 0-polyhedron with linearly dependent rows.

## 5. Discussion

Convex 0-polyhedra of two types are distinguished, namely, with identical rows of adjacency matrices and without them.

### 5.1. Identical rows

These form two endless series of convex 0-polyhedra: the “dipyramids” (s.p.g.’s  $\overline{(2n-4)}m2$  for odd  $n$ , s.p.g.’s  $(n-2)/mmm$  for even  $n$ ; a special case – an octahedron: s.p.g.  $m\bar{3}m$ , 3 pairs of identical rows), and the “ridge-type” polyhedra (s.p.g.  $mm2$ ; a special case – a tetragonal pyramid: s.p.g.  $4mm$ , 2 pairs of identical rows). All of them possess rather high symmetries. It looks naturally because in any case pairs of identical rows of the adjacency matrices relate to the symmetry planes of polyhedra.

### 5.2. No identical rows

The concept of the rank  $r$  of adjacency matrices is useful to describe such 0-polyhedra. Obviously,  $r < n$ , *i.e.* only  $r$  rows of the adjacency matrices are independent, while  $n-r$  rows can be calculated. Note that two combinatorially asymmetric 0-polyhedra (s.p.g. 1,  $r = 6$ ) are among 7-acra (Fig. 1). That is, linear dependence of the rows of adjacency matrices does not mean the polyhedra symmetry. The hypothesis looks plausible that  $r = n-1$  or  $r = n-2$  for any 0-polyhedron with the only exception of an octahedron:  $r = n-3$ , where 3 relates to the dimension of the Euclidean space.

#### 5.2.1. $r = n-1$

In this case any row of the adjacency matrix can be calculated from the others. At the same time, it can be easily found using its symmetry. The case looks trivial. But it is not, because many convex polyhedra have  $\Delta \neq 0$  and, at the same time, symmetrical adjacency matrices.

### 5.2.2. $r = n-2$

More so for the case  $r = n-2$ . Here, two rows of the adjacency matrix cannot be found using its symmetry. But they can be calculated from the others. How to interpret this property? Fig. 4 shows that if four rows of the adjacency matrix (*ex.* # 1 to 4) are fixed, then only the elements (5, 6) and (6, 5) are unfixed. And  $(5, 6) = (6, 5) = 1$  to guarantee the polyhedral property of the edge graph. This interpretation seems proper for any case  $r = n-2$ .

## 6. Conclusion

Suggested is the concept of convex 0-polyhedra, for which the determinants of the adjacency matrices of the edge graphs equal 0. The simplest case, when some rows of the adjacency matrices are identical, is investigated in details. Such 0-polyhedra form two endless series: the “dipyramids” (s.p.g.’s  $\overline{(2n-4)}m_2$  for odd  $n$ , s.p.g.’s  $(n-2)/mmm$  for even  $n$ ; a special case – an octahedron: s.p.g.  $m\bar{3}m$ , 3 pairs of identical rows), and the “ridge-type” polyhedra (s.p.g.  $mm_2$ ; a special case – a tetragonal pyramid: s.p.g.  $4mm$ , 2 pairs of identical rows). The concept of the rank  $r$  of adjacency matrices is useful to describe a general case. In this case,  $n-r$  rows of adjacency matrices can be calculated from the others even for the combinatorially asymmetric 0-polyhedra. Thus, linear relations between the rows of adjacency matrices of convex 0-polyhedra are their fundamental property independent from the symmetry.

## References

1. Grünbaum, B. (1967). *Convex Polytopes*. New York: Springer.
2. Voytekhovskiy, Y. L. & Stepenshchikov, D. G. (2006). *Acta Cryst.* A62, 230-232.
3. Voytekhovskiy, Y. L. (2014). *J. Struct. Chemistry.* 55, 7, 1293-1307.
4. Voytekhovskiy, Y. L. (2016). *Acta Cryst.* A72, 582-585.

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA. 7. THE ROME DE LISLE PROBLEM

Yury L. Voytekhovskiy, Dmitry G. Stepenshchikov

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences  
14 Fersman Street, 184209, Apatity, Russia. Correspondence e-mail:  
woyt@geoksc.apatity.ru

---

### Abstract

The “Rome de Lisle problem” on the vertex and edge truncations has been formulated and solved for all crystal closed simple forms (2, 8, 5, and 15 for orthorhombic, trigonal + hexagonal, tetragonal, and cubic syngonies, respectively). The collections of simple forms obtained are enumerated and considered as special combinations of simple forms in symmetry classes.

## Synopsis

The vertex and edge truncations of all crystal closed simple forms have been enumerated and interpreted as special combinations of crystal simple forms.

## Key words

Crystal closed simple forms, symmetry classes, vertex and edge truncations, Rome de Lisle.

## 1. Introduction

A crystal polyhedron (*i.e.* any group of crystal faces that form a convex polyhedron) is currently considered from the viewpoint of relative position of its faces. This tradition is justified by the 1<sup>st</sup> law of crystallography (law of constancy of angles) and the goniometric technique of measuring. But at the dawn of the science Werner (1786) differentiated crystals according to their vertices, while Rome de Lisle (1772) valued all elements. He noticed that a crystal could be truncated in its vertices or / and along edges and suggested referring them to the same class as the main form. Fedorov (1893) suggested  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  cutting operations in his recurrence algorithm to generate the whole combinatorial variety of convex polyhedra from a tetrahedron. Goldschmidt (1921) dealt with edge truncations in his “complication rule”. Voytekhovsky (2016, 2017 *a, b*) showed the issue to be conventional up to date, *i.e.* in some cases a convex polyhedron can be reasonably considered from the point of its vertices or edges. For certainty, the authors formulate the following “Rome de Lisle problem”: to define a form resulting from the truncation of vertices or edges for the given crystal closed simple form. It is below solved for all crystal closed simple forms as they are in crystallography: 2, 8, 5, and 15 for orthorhombic, trigonal + hexagonal, tetragonal, and cubic syngonies, respectively (Tables 1, 2). The article is dedicated to the crystallography forefathers, who left a number of unsolved problems.

## 2. Vertex and edge truncations

Equivalent (*i.e.* linked by symmetry operations) vertices and edges are equally truncated: (a) the truncation planes are equally oriented to the faces that meet at vertices and edges; (b) the truncation planes are at same distances from the centre of a polyhedron; (c) the truncations are made up to the midpoints of the original faces, *i.e.* they vanish.

Generally, vertex truncations result in geometrically dual forms. For example, truncating vertices of an octahedron, we get a cube. But truncating vertices of a cube, we get an octahedron ( $m\bar{3}$ , 432,  $m\bar{3}m$  classes) or 2 tetrahedra ( $23$ ,  $\bar{4}3m$ ). Examples are widespread in nature, *ex.* an octahedron is dual to a cube on crystals of fluorite and diamond, a combination of a prism and pinacoid is dual to the same-name dipyrmaid on crystals of topaz, apatite, *etc.* Dual forms occur on crystals jointly (*i.e.*, octahedron + cube on a fluorite crystal) and separately (*i.e.*, an octahedron and a cube on different fluorite crystals). These observations reveal the natural background in the “Rome de Lisle problem” and allow rewording the



problem of vertex truncations: which combinations of simple forms are dual to the closed simple ones in each class of symmetry?

There is a rigid ratio between original closed simple forms and polyhedra resulted from truncations, considering a number of faces ( $f, F$ ), vertices ( $v, V$ ) and edges ( $e, E$ ). In both cases they correspond to the Euler ratio:  $f + v = e + 2$ ,  $F + V = E + 2$ . For vertex truncations we have  $F = v$ ,  $V = f$ , hence:

$$E = F + V - 2 = v + f - 2 = e.$$

Similarly, for edge truncations we have  $F = e$ ,  $V = f + v$ , hence:

$$E = F + V - 2 = e + (f + v) - 2 = e + (e + 2) - 2 = 2e.$$

Tables 1 and 2 provide the numbers of vertex orbits or edge orbits, respectively, for the original closed simple forms (bracketed). They correspond with the numbers of equivalent faces in obtained collections of simple forms. The authors have computerized the procedure of truncation of vertices and edges. The results are represented in Tables 1, 2 and Fig. 1. The above ratios allow identifying crystal simple forms in combinations.

Table 1. Vertex truncations of closed simple forms (c.s.f.).

	Initial c.s.f.	Vertex truncations
<b>Orthorhombic syngony</b>		
1	rhombic disphenoid (4)	rhombic disphenoid
2	rhombic dipyramid (2+2+2)	3 pinacoids
<b>Trigonal and hexagonal syngony</b>		
3	trigonal dipyramid (3+2)	trigonal prism + pinacoid
4	rhombohedron (6+2)	rhombohedron + pinacoid
5	trigonal trapezohedron (6+2)	trigonal trapezohedron + pinacoid
6	ditrigonal dipyramid (6+2)	ditrigonal prism + pinacoid
7	ditrigonal scalenohedron (6+2)	rhombohedron + pinacoid
8	hexagonal trapezohedron (12+2)	hexagonal trapezohedron + pinacoid
9	hexagonal dipyramid (6+2)	hexagonal prism + pinacoid
10	dihexagonal dipyramid (12+2)	dihexagonal prism + pinacoid
<b>Tetragonal syngony</b>		
11	tetragonal disphenoid (4)	tetragonal disphenoid
12	tetragonal dipyramid (4+2)	tetragonal prism + pinacoid
13	tetragonal scalenohedron (4+2)	tetragonal disphenoid + pinacoid
14	tetragonal trapezohedron (8+2)	tetragonal trapezohedron + pinacoid
15	ditetragonal dipyramid (8+2)	ditetragonal prism + pinacoid
<b>Cubic syngony</b>		
16	tetrahedron (4)	tetrahedron
17	octahedron (6)	cube
18	cube (8)	octahedron ( $m\bar{3}$ , 432, $m\bar{3}m$ ) or 2 tetrahedra (23, 43m)
19	rhombic dodecahedron (8+6)	octahedron ( $m\bar{3}$ , 432, $m\bar{3}m$ ) or 2 tetrahedra (23, 43m) + cube
20	pentagonal dodecahedron (12+8)	pentagonal dodecahedron + octahedron ( $m\bar{3}$ ) or 2 tetrahedra (23)
21	trigonal tristetrahedron (4+4)	2 tetrahedra
22	trapezohedral tristetrahedron (6+4+4)	cube + 2 tetrahedra
23	tetartoid (12+4+4)	tetartoid + 2 tetrahedra
24	hextetrahedron (6+4+4)	cube + 2 tetrahedra
25	trigonal trisoctahedron (8+6)	octahedron + cube
26	trapezohedral trisoctahedron (12+8+6)	rhombic dodecahedron + octahedron + cube
27	gyroid (24+8+6)	gyroid + octahedron + cube
28	tetrahexahedron (8+6)	octahedron (432, $m\bar{3}m$ ) or 2 tetrahedra (43m) + cube
29	diploid (12+8+6)	pentagonal dodecahedron + octahedron + cube
30	hexoctahedron (12+8+6)	rhombic dodecahedron + octahedron + cube

Table 2. Edge truncations of closed simple forms (c.s.f.).

	Initial c.s.f.	Edge truncations
<b>Orthorhombic syngony</b>		
1	rhombic disphenoid (2+2+2)	3 pinacoids
2	rhombic dipyramid (4+4+4)	3 rhombic prisms
<b>Trigonal and hexagonal syngony</b>		
3	trigonal dipyramid (6+3)	trigonal dipyramid + trigonal prism
4	rhombohedron (6+6)	rhombohedron + hexagonal prism
5	trigonal trapezohedron (6+3+3)	trigonal trapezohedron + 2 trigonal prisms
6	ditrigonal dipyramid (6+6+6)	2 trigonal dipyramids + ditrigonal prism
7	ditrigonal scalenohedron (6+6+6)	2 rhombohedra + hexagonal prism
8	hexagonal trapezohedron (12+6+6)	hexagonal trapezohedron + 2 hexagonal prisms
9	hexagonal dipyramid (12+6)	hexagonal dipyramid + hexagonal prism
10	dihexagonal dipyramid (12+12+12)	2 hexagonal dipyramids + dihexagonal prism
<b>Tetragonal syngony</b>		
11	tetragonal disphenoid (4+2)	tetragonal prism + pinacoid
12	tetragonal dipyramid (8+4)	tetragonal dipyramid + tetragonal prism
13	tetragonal scalenohedron (4+4+4)	tetragonal prism + 2 tetragonal disphenoids
14	tetragonal trapezohedron (8+4+4)	tetragonal trapezohedron + 2 tetragonal prisms
15	ditetragonal dipyramid (8+8+8)	ditetragonal prism + 2 tetragonal dipyramids
<b>Cubic syngony</b>		
16	tetrahedron (6)	cube
17	octahedron (12)	rhombic dodecahedron
18	cube (12)	rhombic dodecahedron
19	rhombic dodecahedron (24)	trapezohedral trisoctahedron
20	pentagonal dodecahedron (24+6)	diploid + cube
21	trigonal tristetrahedron (12+6)	trapezohedral tristetrahedron + cube
22	trapezohedral tristetrahedron (12+12)	2 trigonal tristetrahedra
23	tetartoid (12+12+6)	2 tetartoids + cube
24	hextetrahedron (12+12+12)	2 trigonal tristetrahedra + trapezohedral tristetrahedron
25	trigonal trisoctahedron (24+12)	trapezohedral trisoctahedron + rhombic dodecahedron
26	trapezohedral trisoctahedron (24+24)	trigonal trisoctahedron + tetrahexahedron
27	gyroid (24+24+12)	2 gyroids + rhombic dodecahedron
28	tetrahexahedron (24+12)	trapezohedral trisoctahedron + rhombic dodecahedron
29	diploid (24+12+12)	diploid + 2 pentagonal dodecahedra
30	hexoctahedron (24+24+24)	trigonal trisoctahedron + trapezohedral trisoctahedron + tetrahexahedron

### 3. Discussion

Analysing Tables 1, 2 and Fig. 1 has revealed the following. Vertex and edge truncations have been obtained for each of 30 closed simple forms in its symmetry class. The respective combinations of simple forms are suggested to be treated as special. The result appears as non-trivial, since the geometric crystal morphology allows any combinations of simple forms permissible in the given symmetry class. (In nature constraints are physically predetermined).

The following results have been found for vertex truncations. In a trigonal syngony a rhombohedron and ditrigonal scalenohedron provide different combinations of a rhombohedron and pinacoid. In the first case it looks like a trigonal antiprism, in the second case it is a trigonal antiprism that is cut in parallel to a pinacoid in such a way that trigonal faces have become trapezia. In a cubic syngony a rhombic dodecahedron, trapezohedral tristetrahedron, hextetrahedron, trigonal trisoctahedron and tetrahexahedron provide different combinations of a cube and an octahedron (or two tetrahedra as an example of a hemiedry). A trapezohedral trisoctahedron and hexoctahedron provide different combinations of a rhombic dodecahedron, an octahedron and a cube.

As for the edge truncations, an octahedron and a cube are found to produce a rhombic dodecahedron, while trigonal trisoctahedron and tetrahexahedron

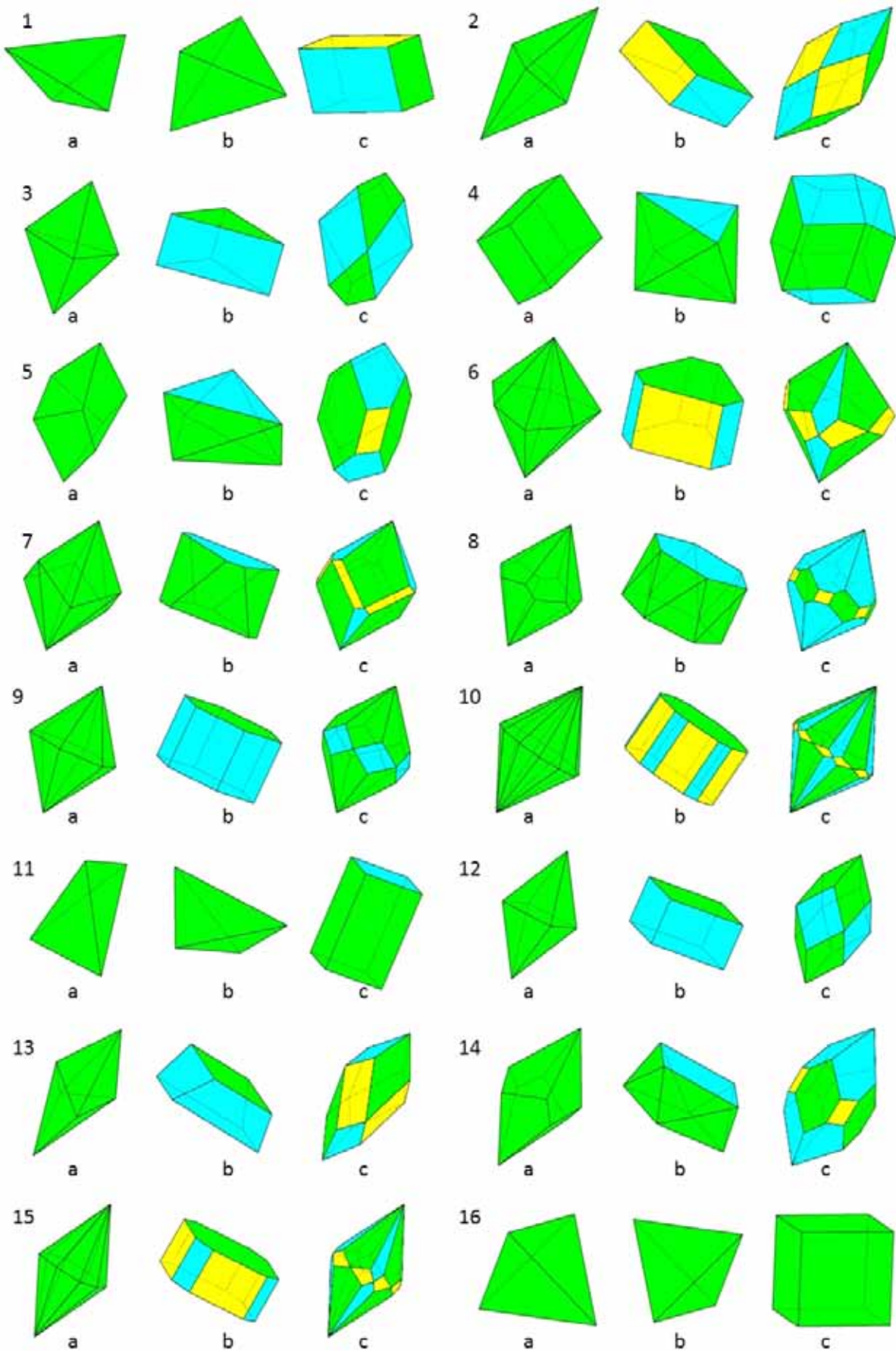


Figure 1. Truncations of closed simple forms. The numbers 1 to 30 fit Tables 1 and 2, a – initial c.s.f., b – vertex truncation, c – edge truncation, different simple forms are marked in the combinations by different colours.

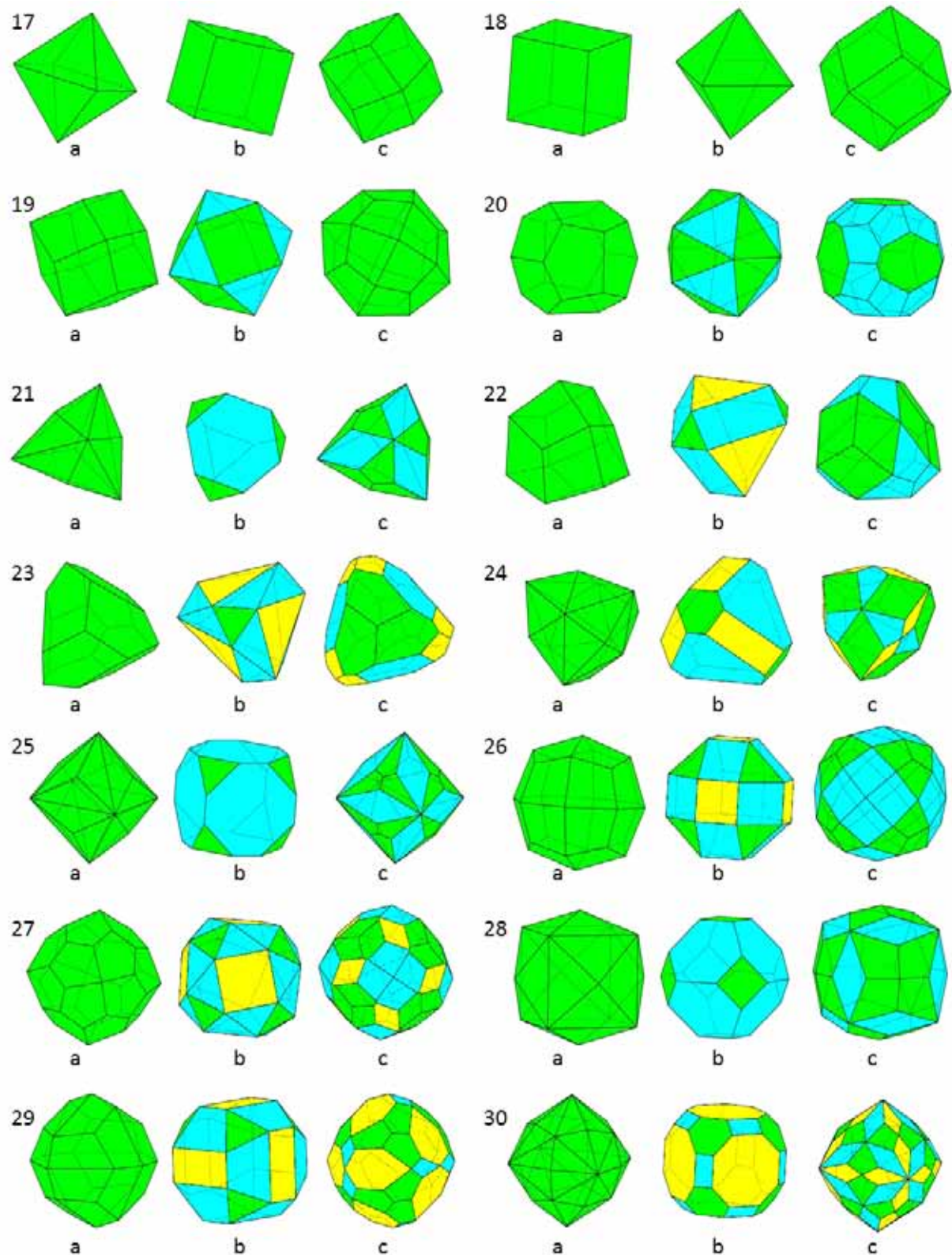


Figure 1. (continued).

produce various combinations of a trapezohedral trisoctahedron and rhombic dodecahedron (in the  $\bar{4}3m$  class a trapezohedral trisoctahedron is replaced by two trigonal tristetrahedra – another example of a hemiedry). Various combinations of one and the same simple forms transform one in another by parallel movements of faces along normals. They comply with rotations of faces of original closed

simple forms on edges. Thus, faces of a ditrigonal scalenohedron, merging in pairs in a parallel position, produce faces of a rhombohedron. It indicates the affinity of some closed simple forms that differs from the well-known holo-, hemi-, tetarto- and ogdoedrie.

#### 4. Conclusions

Works of forefathers in crystallography are rich in observations and ideas that can be studied in terms of the contemporary science. The “Rome de Lisle problem”, as it is stated above, has been solved for the 30 closed simple forms. Their vertex and edge truncations have been identified as combinations of simple forms in respective symmetry classes.

The affinity of some closed simple forms differing from the well-known holo-, hemi-, tetarto- and ogdoedrie has been defined. Their vertex and / or edge truncations are different combinations of the same simple forms turning one into another, when faces are moved in parallel along normals. Yet original closed simple forms transform one in another in result of rotating faces on edges.

Vertex truncations of closed simple forms produce (among others) the dual forms, well-known on natural crystals to follow: an octahedron *vs.* a cube; a dipyramid *vs.* a same-name prism and a pinacoid, *etc.* Thus, the “Rome de Lisle problem” is valued both theoretically and practically.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to the unknown referee for the highly skilled comments that made the article more rigorous.

#### References

1. Fedorov, E. S. (1893). *Proc. R. Miner. Soc. St Petersburg*, 30, 241-341.
2. Goldschmidt, V. (1921). *Über Komplikation und Displikation*. Heidelberg: Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.
3. Rome de Lisle, J. B. L. (1772). *Essai de cristallographie*. Paris.
4. Voytekhovskiy, Y. L. (2016). *Acta Cryst*, A72, 582-585.
5. Voytekhovskiy, Y. L. (2017 a). *Acta Cryst*, A73, 77-80.
6. Voytekhovskiy, Y. L. (2017 b). *Acta Cryst*, A73, 271-273.
7. Werner, A. G. (1786). *Abhandlungen der Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften*, 2, 272-297.

## ETUDES ON CONVEX POLYHEDRA. 8. NOVEL EVIDENCE OF ANTISYMMETRY

Yury L. Voytekhovskiy & Dmitry G. Stepenshchikov

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences,  
14 Fersman Street, 184209, Apatity, Murmansk region, Russian Federation.

Correspondence e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

---

### Abstract

The earlier introduced concept of real crystal forms is extended by “partly everted convex polyhedra”. It is illustrated with trigonal trapezohedra and dipyrramids, physically interpreted and characterized by classic and antisymmetry point groups.

### Synopsis

The concept of real crystal forms is extended, illustrated with trigonal trapezohedra and dipyrramids, physically interpreted and characterized by classic and antisymmetry point groups.

### Key words

Real crystal forms, partly everted convex polyhedra, antisymmetry, trigonal trapezohedron, trigonal dipyramid.

### 1. Introduction

As shown by Voytekhovskiy & Stepenshchikov (2017), some old crystallographic ideas can be developed, if reinterpreted. Antisymmetry (black-white or magnetic symmetry) is another idea of the kind. It is introduced by Heesch (1930) and developed by Shubnikov (1951) by combining enantiomorphism (*i.e.* mirror symmetry) of a geometric form and dualism of its physical property. For the latter, black gloves with white linings were the best-used example explaining the idea. The right-hand black glove is enantiomorphous to the left-hand black one. But it is antisymmetric to the left-hand white glove, *i.e.* to itself everted. Following the same methodology, we extend the earlier introduced concept of a “real crystal form”. It was defined as “any convex polyhedron bounded, at least, by some of the planes of a given ideal crystal form in a standard orientation with arbitrary distances from the origin of coordinates” (Voytekhovskiy, 2002). It was helpful to describe deformed rhombododecahedra of almandine from Mt Makzapakhk, the West Keyvy Ridge, Kola Peninsula (Voytekhovskiy & Stepenshchikov, 2004). The crystal forms appeared to belong to some subgroups of the  $m\bar{3}m$  symmetry point group (s.p.g.) of an ideal rhombododecahedron. The above effect was interpreted in accordance with the Curie dissymmetry principle as a growth of almandine crystals variously oriented in the gradient field of matter and heat.

### 2. Everting a convex polyhedron

In the above case, the facets of convex polyhedra simulated those of crystals growing with different speeds in different directions. But what happens, if we

move the facets in parallel to the opposite side of the origin of coordinates? If we move all facets of any primitive or axial convex polyhedron to the opposite side of the origin of coordinates at the same distances from the latter, we get an everted enantiomorphous polyhedron. Internal normals to the facets of an initial polyhedron (*i.e.* oriented into it) turn to the external normals of a new one (*i.e.* oriented out of it) and *vice versa*. In this sense, they are painted the opposite color. Thus, the resulted polyhedron is antisymmetric to the initial one. If an initial polyhedron isn't of primitive or axial symmetry, then an everted one is of the same symmetry and painted the opposite color (Fig. 1).

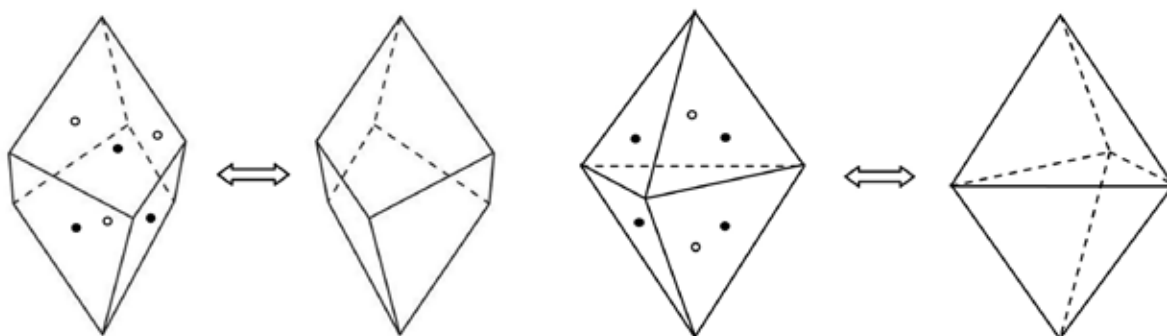


Figure 1. Antisymmetric trigonal trapezohedra (left) and trigonal dipyrramids painted the opposite color (right). Hereinafter the internal normals are marked black (on front facets) and white (on back facets) circles, the external normals are not marked.

### 3. Results and discussion

For simplicity, let us name a convex polyhedron partly everted, if it results from the initial one by moving some of its facets to the opposite side of the origin of coordinates at any distances from the latter. And let us name it reduced, if some facets are eliminated, *i.e.* moved to infinity, in the above procedure. In combinatorial approximation, *i.e.* with respect to the number and combination of different (3-, 4-, 5-, . . . , n-gonal) facets, only a finite number of partly everted polyhedra can result from any initial polyhedron. The generating computer algorithm is basically explained in (Voytekhovsky, 2002) with an example of “real crystal octahedra”.

#### 3.1. Trigonal trapezohedron

Fig. 2 shows polyhedra derived from a trigonal trapezohedron. They are characterized by the s.p.g.'s in Table 1. The only polyhedron # 63 is of the  $m'$  antisymmetry point group. The others are of the  $1$  and  $2$  classic s.p.g.'s. Note that the  $m$  s.p.g. is not a subgroup of the  $32$  s.p.g. of a trigonal trapezohedron (Litvin, 2008).

Table 1. S.p.g.'s of convex polyhedra derived from a trigonal trapezohedron. The numbers correlate with Fig. 2.

s.p.g.'s	$1$	$2$	$32$	$m'$
4-hedra	1	2-4		
5-hedra	5-19			
6-hedra	20, 24-33, 40-44, 48-59	21, 22, 34-39, 45-47, 60-62	23	63

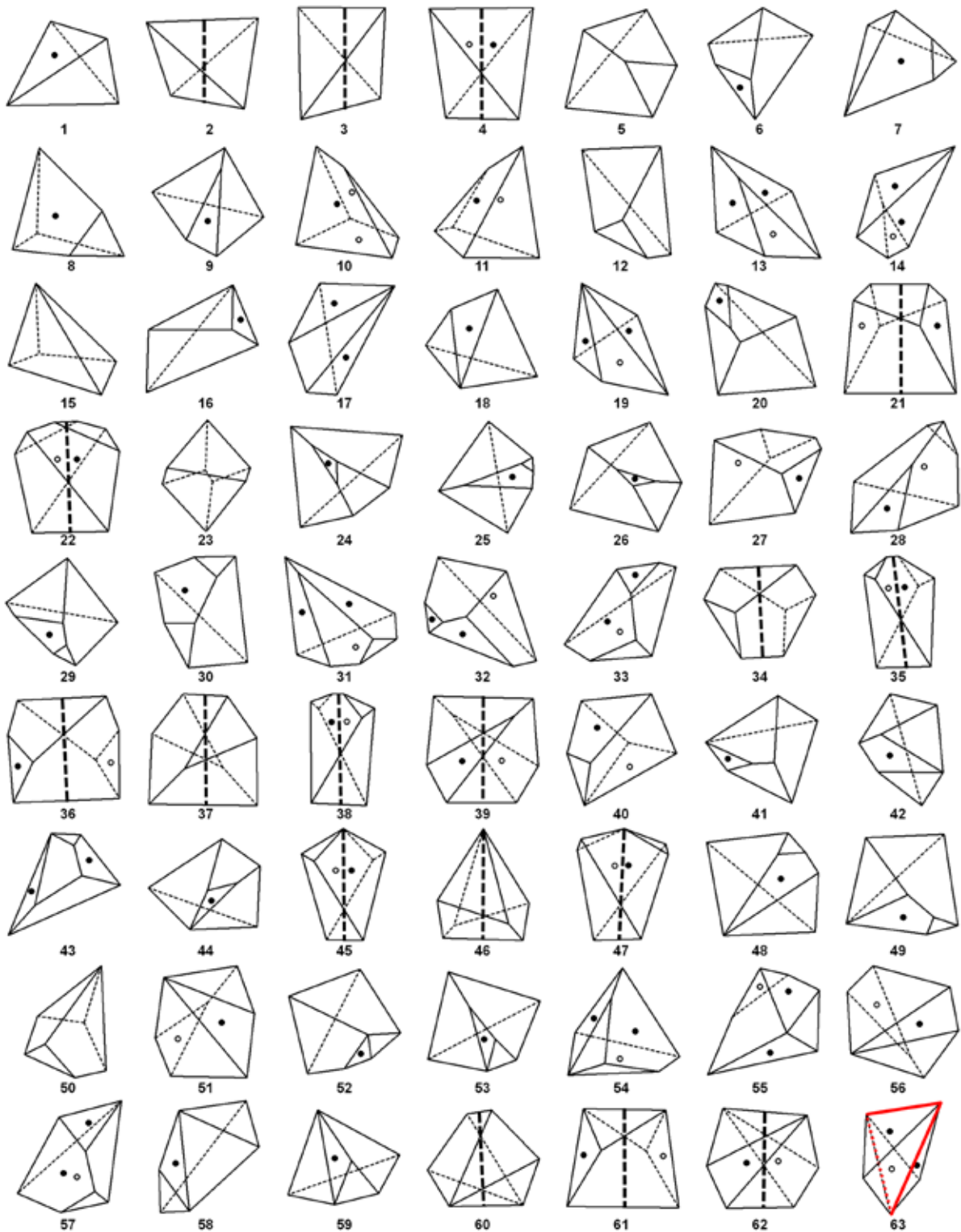


Figure 2. Convex polyhedra derived from a trigonal trapezohedron (#23). The polyhedra # 2, 3, 5, 12, 15, 23, 34, 37, 46, 50, and 60 are normal (with external normals only), the others (52 in total) are partly everted (with some internal normals), # 1-19 are reduced (the numbers of facets equal 4 or 5). The axes of symmetry (black, except for # 23) and a plane of antisymmetry (red, # 63) are marked.



### 3.2. Trigonal dipyramid

Fig. 3 shows polyhedra derived from a trigonal dipyramid. They are characterized by the s.p.g.'s in Table 2. The polyhedra # 2, 21 and 35 are of the  $2'2'2'$ ,  $2'$  and  $mm'2'$  antisymmetry point groups, respectively. The others are of the  $1$ ,  $2$  and  $m$  classic s.p.g.'s. Note that the  $222$  s.p.g. is not a subgroup of the  $\bar{6}m2$  s.p.g. of a trigonal dipyramid.

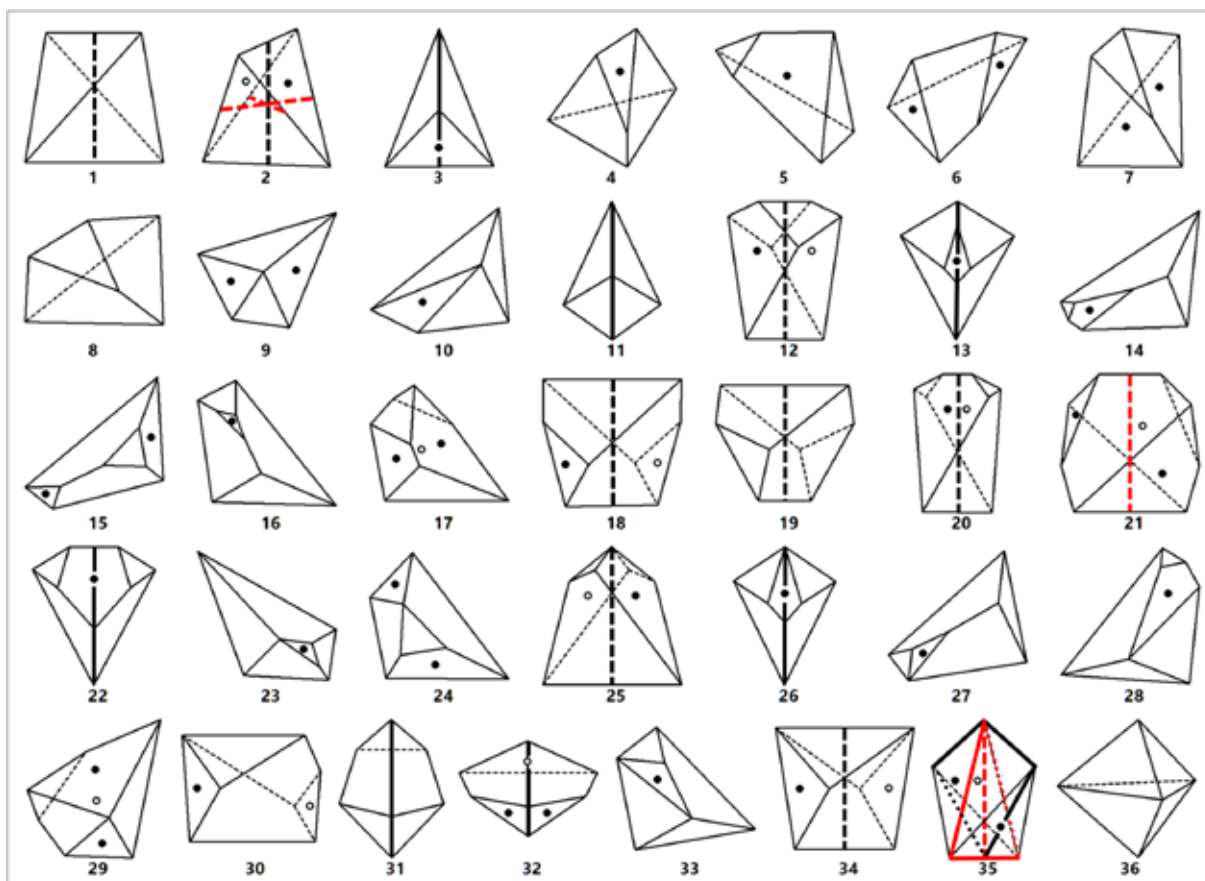


Figure 3. Convex polyhedra derived from a trigonal dipyramid (# 36). The polyhedra # 1, 8, 11, 19, 31, and 36 are normal, the others (30 in total) are partly everted, # 1-11 are reduced. The axes of symmetry (black, except for # 36), the axes and a plane of antisymmetry (red, # 2, 21 and 35) are marked.

Table 2. S.p.g.'s of convex polyhedra derived from a trigonal dipyramid. The numbers correlate with Fig. 3.

s.p.g.'s	$1$	$2$	$m$	$\bar{6}m2$	$2'$	$2'2'2'$	$mm'2'$
4-hedra		1	3			2	
5-hedra	4-10		11				
6-hedra	14-17, 23, 24, 27-30, 33	12, 18-20, 25, 34	13, 22, 26, 31, 32	36	21		35

### 3.3. Antisymmetric polyhedra

The most interesting question is how antisymmetric partly everted polyhedra do result in the above procedures with their s.p.g.'s being no subgroups of the s.p.g.'s of initial polyhedra. It is easy to see that all partly everted polyhedra contain some facets of both initial and everted polyhedra. It looks like any partly everted polyhedron results from a combined (initial + everted) antisymmetric polyhedron. The obvious restriction is that no more than a half of its facets are used. Thus, an initial polyhedron (also everted one) is hemihedral, if compared with a combined one. That is why the s.p.g.'s of the partly everted polyhedra are the subgroups of the s.p.g.'s of combined polyhedra despite the fact that they are generated from the initial ones. For example, a trigonal trapezohedron produces a combined ditrigonal scalenohedron of the  $\bar{3}'m'$  s.p.g. with  $m'$  being its subgroup. In the same way, a trigonal dipyramid produces a combined hexagonal dipyramid of the  $6'/mmm'$  s.p.g. with  $2'$ ,  $2'2'2'$  and  $mm'2'$  being its subgroups (Fig. 4).

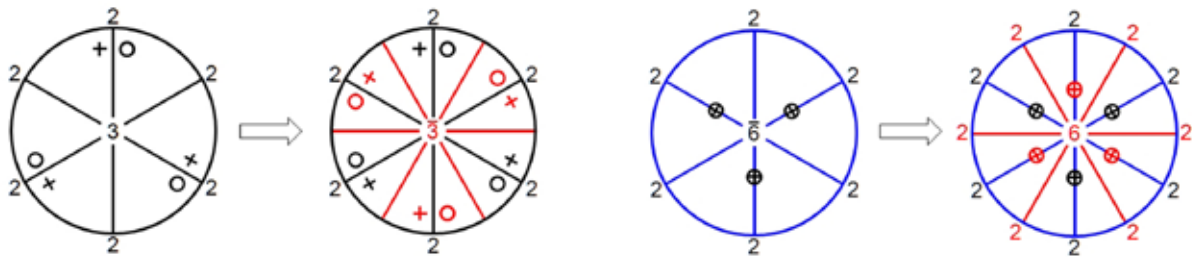


Figure 4. The initial, everted and combined convex polyhedra in the stereographic projections. A trigonal trapezohedron (s.p.g.  $32$ ) generates a ditrigonal scalenohedron (s.p.g.  $\bar{3}'m'$ , left), a trigonal dipyramid (s.p.g.  $\bar{6}m2$ ) generates a hexagonal dipyramid (s.p.g.  $6'/mmm'$ , right). The facets are indicated with the crosses (front hemisphere) and circles (back hemisphere), black (initial) and red (everted). The axes of symmetry ( $2$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{6}$ ) and antisymmetry ( $2$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{6}$ ) are marked black and red figures, while the planes of symmetry and antisymmetry are marked blue and red, respectively.

### 3.4. Physical interpretation

Partly everted convex polyhedra can be physically interpreted. The first idea is to consider the facets with external normals as those of crystal growth and the facets with internal normals as those of crystal dissolution. Crystal twins with some facets of the two enantiomorphous individuals are another interpretation. Both of them seem to be possible, at least, theoretically.

### 4. Conclusions

The paper expands the earlier reported concept of “a real crystal form as any convex polyhedron bounded, at least, by some of the planes of a given ideal crystal form in a standard orientation with arbitrary distances from the origin of

coordinates". A convex polyhedron is named partly everted, if it results from the initial one by moving some of its planes to the opposite side of the origin of coordinates at any distances from the latter. A convex polyhedron is named reduced, if some facets are eliminated (moved to infinity) in the above procedure illustrated with trigonal trapezohedra and dipyramids.

It is found that some everted polyhedra are of the antisymmetry point groups, which are not subgroups of the s.p.g.'s of the initial polyhedra. The everted polyhedra are shown to result from the combined (initial + everted) polyhedron: a trigonal trapezohedron generates a ditrigonal scalenohedron of the  $\overline{3}m'$  s.p.g., while a trigonal dipyramid generates a hexagonal dipyramid of the  $6'/mmm'$  s.p.g. Therefore, they are allowed to have the s.p.g.'s being the subgroups of the s.p.g.'s of the composed polyhedra:  $m'$  of  $\overline{3}m'$  and  $2', 2'2'2', mm'2'$  of  $6'/mmm'$ .

The "partly everted convex polyhedra" are physically interpreted as crystals with the facets of growth and dissolution or as crystal twins with the facets of both enantiomorphous individuals.

### Acknowledgements

The authors are grateful to the unknown referees for the highly skilled comments.

### References

1. Heesch, H. (1930). Z. Krist. 73, 325-345.
2. Litvin, D. B. (2008). Acta Cryst. A64, 419-424.
3. Shubnikov, A. V. (1951). Symmetry and Antisymmetry of Finite Figures. Moscow: Acad. Press.
4. Voytekhovskiy, Y. L. (2002). Acta Cryst. A58, 622-623.
5. Voytekhovskiy, Y. L. & Stepenshchikov, D. G. (2004). Acta Cryst. A60, 582-584.
6. Voytekhovskiy, Y. L. & Stepenshchikov, D. G. (2017). Acta Cryst. A73, 480-484.

## РАЗВИТИЕ МЕТОДА ОЦЕНКИ ВИДИМОЙ СИММЕТРИИ ИСКАЖЁННОГО КРИСТАЛЛА

Степенщиков Д.Г.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, [stepen@geoksc.apatity.ru](mailto:stepen@geoksc.apatity.ru)

### Анотация

В статье рассмотрен малоизвестный способ оценки видимой симметрии искажённых кристаллов с помощью отношения площадей граней, переходящих друг в друга при симметрических преобразованиях. Предлагается вниманию дальнейшее развитие метода.

Симметрию кристалла можно разделить на два вида – внутреннюю и внешнюю. Внутренняя симметрия характеризует строение кристаллической решётки и описывается 230 пространственными группами симметрии. Внешняя симметрия характеризует форму и взаимное расположение граней кристалла и описывается 32 точечными группами симметрии. В то время как внутренняя симметрия кристалла чётко определена (любая иная симметрия при том же химическом составе соответствует другому минералу), внешняя существенно зависит от степени идеализации формы кристалла – конфигурации, скульптуры, взаимного расположения граней и т.д. В результате оценка внешней симметрии может колебаться от максимальной, определяемой кристаллической решёткой, до минимальной в случае ксеноморфного кристалла.

Уровень детализации модели кристалла зависит от конкретного исследования. В частности, если рассматривать рост кристалла, огранённого гранями одной простой формы, в анизотропной питающей среде, то можно предположить, что все его грани – это плоскости, удалённые от центра роста

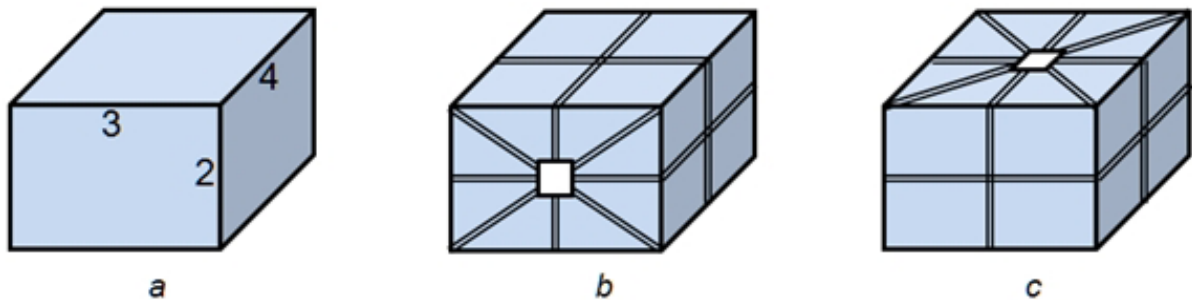


Рис. 1. Два способа реализации симметрии  $4/m\bar{m}m$  на искажённом кубическом кристалле.

на различные расстояния, зависящие от концентрации питающего раствора в данном направлении. Получаемая при этом форма кристалла называется реальной [1] или искажённой (вынужденной, видимой, поверхностной) [3].

В [3] предложен метод оценки симметрии искажённого кристалла, заключающийся в сравнении площадей граней, переходящих друг в друга при симметрических преобразованиях. Если отношение меньшей площади к большей превышает некоторое наперёд установленное число  $x$  (от 0 до 1), то грани считаются равными. Очевидно, если  $x = 0$ , то грани равны при любых различных площадях. Если  $x = 1$ , то от них требуется строгое равенство площадей (в [3]  $x$  равно 0.5). Точечную группу симметрии идеальной формы кристалла, получаемой при равном развитии граней одной простой формы, можно разложить на элементы – плоскости симметрии, прямые и инверсионные оси симметрии, центр инверсии. Каждый элемент симметрии разбивает множество граней кристалла на подмножества, в каждом из которых все грани могут быть отображены с помощью данного элемента симметрии друг в друга. Если каждое подмножество граней удовлетворяет заданному отношению площадей  $x$ , то текущий элемент симметрии считается прису-

шим форме кристалла (допустимым), в противном случае он отбрасывается. После перебора всех элементов симметрии будет получен их набор, в общем случае не соответствующий определённой точечной группе симметрии. Так, в [2] показано, что на искажённом кубическом кристалле при данном методе оценки могут присутствовать только две из трёх осей 4-го порядка. Но групп симметрии ровно с двумя осями 4-го порядка нет. Как пишут сами авторы: «...описанные выше подходы к более или менее точному изучению искажённых кристаллических форм представляют лишь первые пробные и в достаточной мере примитивные шаги в данной области» [3].

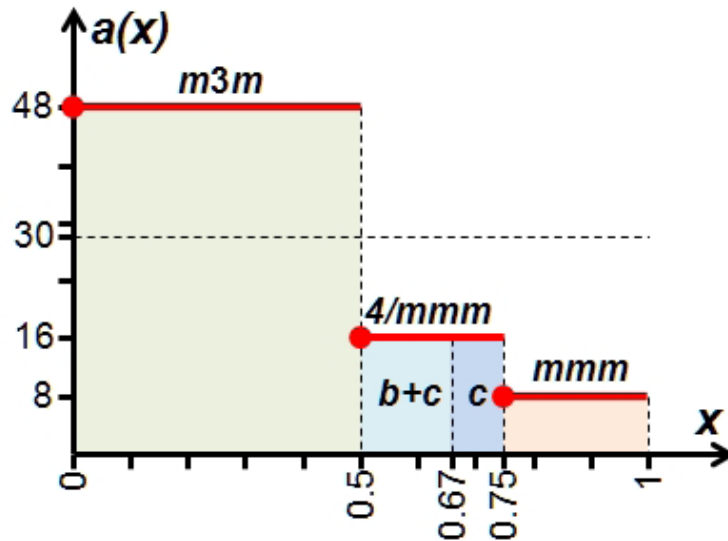


Рис. 2. График функции  $a(x)$  для искажённого кристалла (рис. 1) с указанием соответствующих групп симметрии и значения средней оценки симметрии. Голубая и синяя зоны соответствуют группе  $4/mmm$ , реализованной дважды в голубой зоне ( $b$  и  $c$ , рис. 1) и один раз в синей зоне ( $c$ ).

Нами предлагается развитие указанного подхода. При данном наборе  $\mathcal{S}$  допустимых элементов симметрии выбираются все те точечные группы (из 32), полный набор элементов которых полностью входит в  $\mathcal{S}$ . Из таких групп выбираются «самые симметричные», т.е. те, порядок группы автоморфизмов которых максимален. Таких групп может быть несколько, но все они в равной степени могут характеризовать видимую симметрию искажённого кристалла и поэтому должны быть равно приняты во внимание. Более того, возможны ситуации, когда одна группа симметрии может быть реализована на кристалле несколькими способами.

Рассмотрим подход на примере искажённого кубического кристалла со сторонами 2, 3 и 4 ед. при значении  $x = 0.6$  (рис. 1  $a$ ). В результате сравнения граней на кристалле останутся, помимо прочего, только две оси симметрии 4-го порядка. Кристалл будет иметь видимую симметрию  $4/mmm$ , реализованную двумя способами (рис. 1  $b, c$ ).

При оценке симметрии с помощью данного метода следует учитывать комбинаторный тип кристалла – способ контактирования граней между со-

бой и их конфигурацию. Определяемая симметрия искажённого кристалла в общем случае будет ниже. Но замечено, что с некоторого, близкого к 1, значения  $x$  учёт комбинаторного типа не влияет на оценку симметрии кристалла.

Очевидно, итоговая симметрии может меняться в зависимости от значения  $x$ , что придает ей неоднозначность. Логичным избавлением от этого можно считать переход к средней оценке. Суть состоит в том, что параметр  $x$  пробегает все значения, и для каждого определяется порядок группы автоморфизмов  $a(x)$  соответствующей «максимально симметричной» группы. Среднее значение полученной функции, т.е.

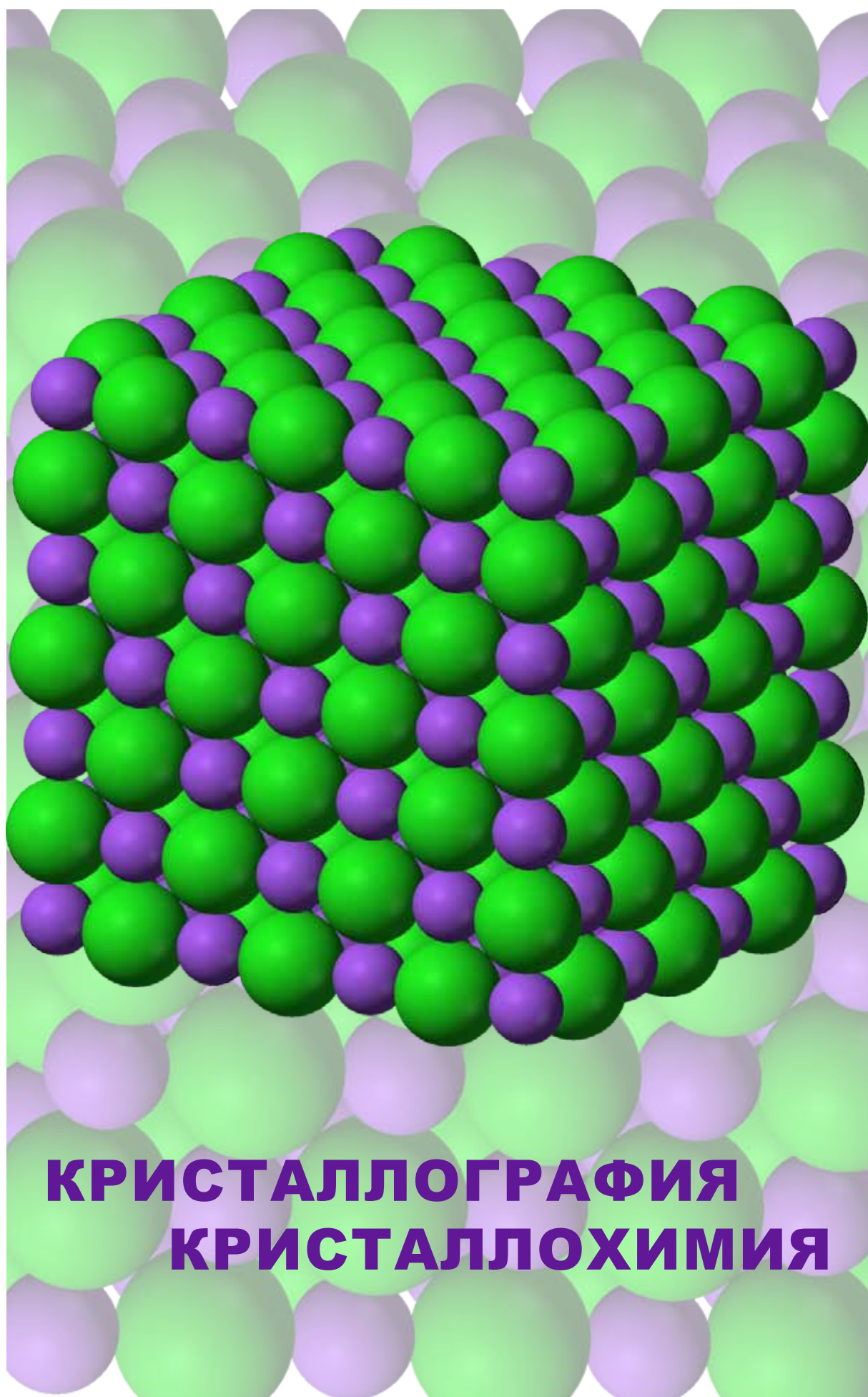
$$\bar{a} = \frac{1}{(1-0)} \int_0^1 a(x) dx$$

даст некоторое число  $a$  от 1 (асимметричный кристалл) до  $a_{\max}$  – порядка группы автоморфизмов группы симметрии идеальной формы кристалла (например, 48 для куба). Эта числовая оценка не содержит качественного характера симметрии, но за таковой можно выбрать среди всех допустимых групп симметрии, получаемых при любых значениях  $x$ , ту, которая имеет порядок групп автоморфизмов, ближайший к  $a$ . Так, для рассмотренного примера  $a = 30$ . Среди допустимых групп симметрии ( $m\bar{3}m$ ,  $4/m\bar{3}m$ ,  $m\bar{3}m$ ) ближайшей будет  $4/m\bar{3}m$  с порядком групп автоморфизмов 16 (рис. 2). Достоинством средней оценки является то, что она позволяет различать кристаллы, мало отличимые «на глаз» по линейным параметрам, в то время как группы симметрии представляют собой дискретные характеристики.

Предложенные подходы не исчерпывают всех вариантов развития метода. Так, в нём не учитываются длины рёбер кристалла (разве что косвенно, при учёте комбинаторного типа). С другой стороны, незаслуженно забытая попытка оценки видимой симметрии кристалла показывает необходимость отхода от парадигмы простых форм и дискретной симметрии – далеко не всегда кристалл является правильным многогранником, а его видимая симметрия почти никогда не оценивается однозначно.

### Список литературы

1. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Реальные кристаллографические простые формы // Зап. ВМО. 2004. № 2. С. 112-120.
2. Степенщиков Д.Г. О внешней симметрии кристалла // Матер. Всерос. Фёдоровской научн. сессии. СПб., 2010. С. 152-154.
3. Шафрановский И.И., Корень Р.В., Дубов П.Л. К методике изучения искажённых форм на кристаллах минералов // Зап. ВМО. 1971. № 1. С. 42-48.



**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**  
**КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ

Геворгян А.А.<sup>1</sup>, Малеев А.В.<sup>1</sup>, Потехин К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет, Владимир,  
armkir777@gmail.com

---

### Аннотация

Предложен новый подход к исследованию и описанию молекулярных упаковок в кристаллах, основанный на анализе межмолекулярных парных атом-атомных потенциалов. С использованием этого подхода выявлены различные типы эффективных контактов молекула–молекула, встречающиеся в молекулярных кристаллах органических соединений.

### Summary

A new approach to the study and description of molecular packings in crystals based on an analysis of intermolecular pair atomic-atom potentials is proposed. Using this approach, various types of effective molecular-molecule contacts, found in molecular crystals of organic compounds, have been identified.

### Введение

В настоящее время с помощью рентгендифракционного метода исследования монокристаллов изучено огромное количество кристаллических структур. Результаты этих исследований (около миллиона кристаллических структур) представлены в Кембриджском банке структурных данных [1]. Однако, проблема объяснения взаимного расположения молекул в кристалле друг относительно друга (особенности молекулярной упаковки) все еще остается не полностью решенной. Например, активно дискутируются следующие три вопроса. Во-первых, почему молекулы в конкретной кристаллической структуре располагаются друг относительно друга именно так, а не иначе? Во-вторых, возможны ли полиморфные модификации конкретной кристаллической структуры (иное взаимное расположение молекул друг относительно друга)? В-третьих, для каких кристаллических структур вероятность существования полиморфных модификаций достаточно высока?

Основы развиваемых в настоящее время подходов к поиску ответов на такие вопросы были заложены А.И. Китайгородским [2], который обобщил принцип плотной упаковки на молекулярные кристаллы. Одна из формулировок этого принципа звучит так: «взаимное расположение молекул в кристалле всегда таково, что «выступ» одной молекулы приходится на «впадину» соседней» [2]. Следствием этого принципа с геометрической точки зрения можно считать стремление молекулярной упаковки в молекулярных кристаллах к максимально возможному коэффициенту упаковки (минимуму пустот), а с энергетической точки зрения стремление кристаллической структуры к минимуму энергии межмолекулярного взаимодействия.



П.М. Зоркий развил идеи А.И. Китайгородского и предложил рассматривать кристаллическую структуру как упаковку *молекулярных агломератов*, которые представляют собой наиболее прочно связанные ансамбли молекул, включающие в себя конечное или бесконечное число молекул [3]. К конечным агломератам следует отнести пространственно обособленные молекулярные димеры, тримеры, тетрамеры и т. п. Бесконечные агломераты – это молекулярные цепи, молекулярные слои, пространственные образования, бесконечные в трех измерениях. Существование в кристалле молекулярного агломерата предполагает наличие в нем сильного взаимодействия соседствующих молекул, которое вносит значительный вклад в общую энергию кристаллической структуры, называемое *эффективным* контактом молекула-молекула [3]. Часто наличие эффективных межмолекулярных контактов объясняются большим числом участвующих в его образовании *опорных* атом-атомных контактов [4], определяемых с использованием системы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов [5].

Однако сильное межмолекулярное взаимодействие в агломерате не всегда свидетельствует о его устойчивости вне кристаллической структуры. В большей степени эту устойчивость характеризует *жесткость* контакта [6], определяемая не столько величиной энергии взаимодействия молекула-молекула, сколько наличием достаточно высоких потенциальных барьеров, препятствующих существенному изменению взаимного расположения и ориентации молекул, образующих контакт, в отсутствие взаимодействия молекул этой пары с другими молекулами кристаллической структуры. Очевидное су-

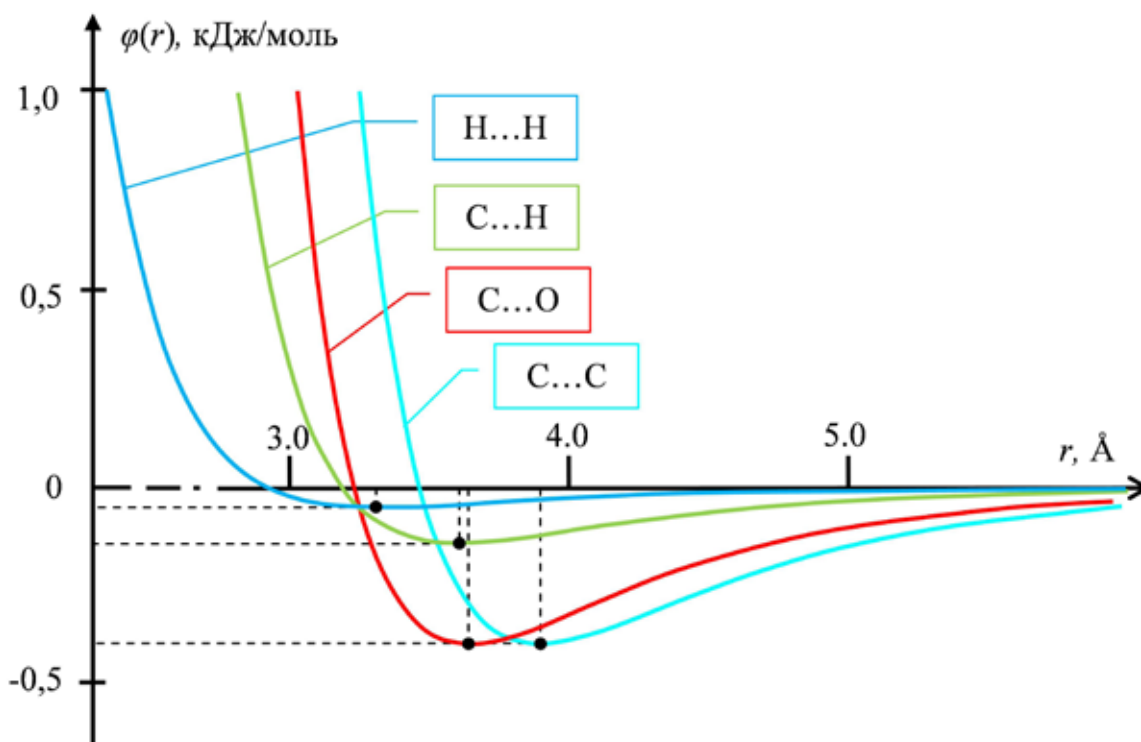


Рис. 1. Потенциальные кривые атом-атомных потенциалов взаимодействия  $C...C$ ,  $C...H$ ,  $C...O$ ,  $H...H$ .

существование глобального или локального минимума энергии межмолекулярного взаимодействия кристаллической структуры в целом не всегда свидетельствует о существовании аналогичных минимумов энергии парного взаимодействия молекула–молекула даже для эффективных контактов. В работе [7] предложен алгоритм оценки жесткости контактов молекула–молекула.

Для оценки энергии межмолекулярного взаимодействий в кристаллах, как правило, используются квантово-химические расчеты [8-10]. Однако, как сами квантово-химические расчеты, так и интерпретация их результатов являются весьма сложной задачей и обычно становятся предметом для активных дискуссий.

Кроме квантово-химических методов оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах можно использовать метод атом-атомных потенциалов. В работе [11] показано, что использование метода атом-атомных потенциалов является правомерным, т.к. он «оказывается вполне обоснованным из первых принципов квантовой механики».

В этой работе мы рассматриваем некоторые приемы использования модели атом-атомных потенциалов для анализа межмолекулярного взаимодействия в кристаллических структурах органических соединений.

### Методы исследования

В рамках модели атом-атомных потенциалов энергия межмолекулярного взаимодействия двух молекул в димере определяется как сумма  $U_{M-M} = \sum_{i,j} \varphi_{ij}$  атом-атомных потенциалов  $\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij})$ . Параметры  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  взаимодействия  $i$ -го атома первой молекулы с  $j$ -ым атомом второй молекулы определяются типами этих атомов по формулам  $A_{ij} = \sqrt{A_{T_i}A_{T_j}}$ ,  $B_{ij} = \sqrt{B_{T_i}B_{T_j}}$  и  $C_{ij} = \sqrt{C_{T_i}C_{T_j}}$  (параметры  $A_T$ ,  $B_T$  и  $C_T$  для типов атомов С, Н, О и N взяты нами из работы [12]). Таким образом, энергия взаимодействия двух конкретных атомов зависит только от расстояния  $r_{ij}$  между ними, т.е. является функцией  $\varphi(r)$  одной переменной (потенциальная кривая).

На рис. 1. представлены четыре потенциальные кривые для четырех наиболее распространенных в органических соединениях типов межмолекулярного атом-атомного взаимодействия: С...С, С...Н, Н...Н и С...О. Потенциальные кривые имеет минимум  $\frac{\partial \varphi(r_0)}{\partial r} = 0$ , которому соответствует равновесное расстояние  $r_0$  между атомами. Минимум потенциала – глубина потенциальной ямы – практически совпадают для контактов С...С и С...О  $\varphi_0 = 0.34$  кДж/моль. Для контактов типа С...Н составляет примерно 36% от этого значения, а для контактов типа Н...Н – менее 14 %, поэтому в первом приближении при описании межмолекулярного взаимодействия можно ограничиться только анализом атом-атомных потенциалов между неводородными атомами. Каждому типу взаимодействия соответствует свое равновесное расстояние  $r_0$  (табл.1). Как и следовало ожидать, наименьшее расстояние  $r_0$  наблюдается для контакта Н...Н, а наибольшее – для контакта С...С.

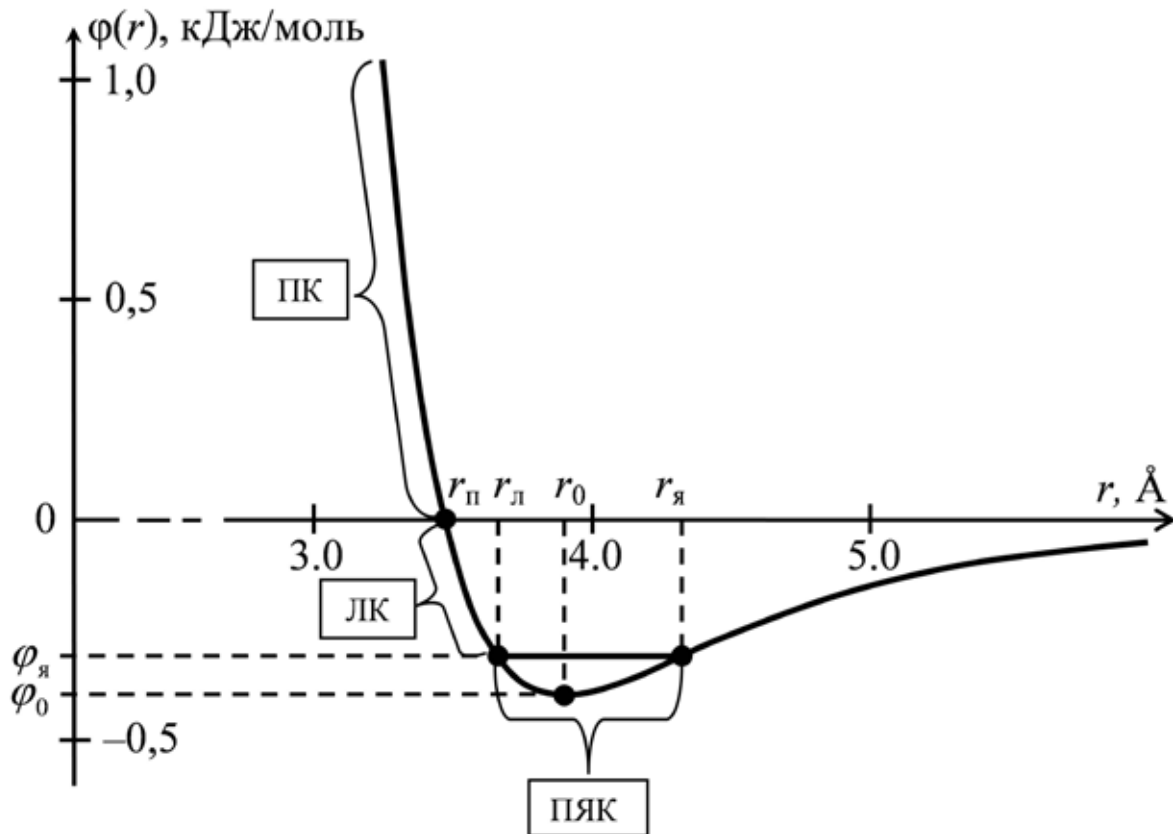


Рис. 2. Особые точки и области кривой атом-атомного потенциала взаимодействия двух атомов углерода.

Для более детальной характеристики межмолекулярных атом-атомных контактов введем еще несколько понятий и величин. Каждая потенциальная кривая имеет точку перегиба  $\frac{\partial^2 \varphi(r_я)}{\partial r^2} = 0$ . Предлагаем рассматривать точку перегиба потенциальной кривой как правую границу потенциальной ямы. Это точка характеризуется параметрами  $\varphi_я$  (потенциал на правой границе) и  $r_я$  (расстояние между атомами). В качестве левой границы потенциальной ямы, которой соответствует расстояние между атомами  $r_л$ , будем рассматривать точку потенциальной кривой, расположенную левее минимума и дающую такое же значение потенциала  $\varphi(r_л) = \varphi_я$ . Еще одна критическая точка определяется обращением в ноль потенциала. Ей соответствует расстояние  $r_п$ :  $\varphi(r_п) = 0$ . Смена знака потенциала физически означает смену энергии притяжения ( $\varphi < 0$ ) на энергию отталкивания ( $\varphi > 0$ ), что соответствует понятию опорного контакта по Зоркому [3]. Численные значения  $r_п$  достаточно хорошо согласуются с расстояниями, определяемыми ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов, которое рассчитывается по формуле  $r_в = 2\sqrt{R_i R_j}$ , где  $R_i$  и  $R_j$  – ван-дер-ваальсовы радиусы  $i$ -го и  $j$ -го атомов [5]. Параметры  $\varphi_0$ ,  $\varphi_я$ ,  $r_0$ ,  $r_я$ ,  $r_л$  и  $r_в$  для четырех потенциальных кривых представлены в табл. 1. На рис. 2. показаны особые точки и области потенциальной кривой на примере взаимодействия двух атомов углерода.

Таблица 1. Энергетические и геометрические характеристики четырех типов межатомных взаимодействий в модели атом-атомных потенциалов.

Тип контакта	$\varphi_0$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$r_0$ , Å	$\varphi_y$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$r_y$ , Å	$r_{\text{л}}$ , Å	$r_{\text{п}}$ , Å	$r_{\text{в}}$ , Å
С...С	-0.398	3.90	-0.310	4.32	3.66	3.47	3.42
С...Н	-0.143	3.61	-0.111	4.01	3.14	2.97	2.82
Н...Н	-0.054	3.31	-0.041	3.70	3.08	2.91	2.32
С...О	-0.399	3.64	-0.311	4.04	3.41	3.24	2.96

Рассмотренные критические расстояния разбивают потенциальную кривую на несколько областей. Будем называть атом-атомный контакт контактом, соответствующим потенциальной яме (обозначать аббревиатурой **ПЯК** – в *потенциальной яме контакт*), если для него выполняется условие  $r_{\text{л}} \leq r \leq r_y$ . Например, все контакты С...С, для которых  $3.66 \text{ Å} \leq r \leq 4.32 \text{ Å}$  являются ПЯК. Аналогично для контакта С...Н условием ПЯК является  $3.14 \text{ Å} \leq r \leq 4.01 \text{ Å}$ . Контакты, попадающие в левую часть потенциальной кривой ( $r_{\text{п}} \leq r \leq r_{\text{л}}$ ), при условии, что выполняется  $0 \leq |\varphi| \leq |\varphi_y|$  будем называть *левым контактом* и обозначать аббревиатурой **ЛК**. Контакты с положительным атом-атомным потенциалом  $\varphi > 0$  ( $r < r_{\text{п}}$ ) назовем **положительными контактами (ПК)**.

Межмолекулярные атом-атомные контакты, являющиеся ПЯК, наиболее сильные энергетические контакты, поэтому количество ПЯК, возникающих между двумя соседними молекулами, можно использовать для характеристики энергоемкости и устойчивости контакта молекула – молекула. Если в молекулярном димере обнаруживаются ЛК или ПК, то это может быть, либо вынужденный контакт, который наблюдается в тех случаях, когда суммарная энергия становится существенно больше по абсолютной величине при сокращении одного из контактов, либо межмолекулярное взаимодействие имеет весьма существенное дополнительное специфическое взаимодействие (водородный связь,  $\pi$ -стекинг, Т-стекинг, галоген-галоген). Так как специфические взаимодействия зачастую невозможно описывать в рамках модели атом-атомных потенциалов, то мы можем говорить, что наличие ЛК или ПК позволяют выявлять такие специфические контакты.

## Результаты и их обсуждение

Для анализа и описания особенностей межмолекулярного взаимодействия мы предлагаем такую характеристику атомов как их активность в парных атом-атомных взаимодействиях. Контакты ПЯК, ЛК и ПК будем называть эффективными *атом-атомными контактами*, а атомы, участвующие в этих контактах активными атомами. Активность атома можно оценить по суммарному количеству ПЯК, ЛК и ПК, в которых он участвует. Тогда все атомы можно разделить на три группы: неактивные, активные и очень активные. У *неактивных* атомов ПЯК, ЛК и ПК просто нет. Для *активных* атомов суммарное количество ПЯК, ЛК и ПК больше нуля и меньше десяти, а

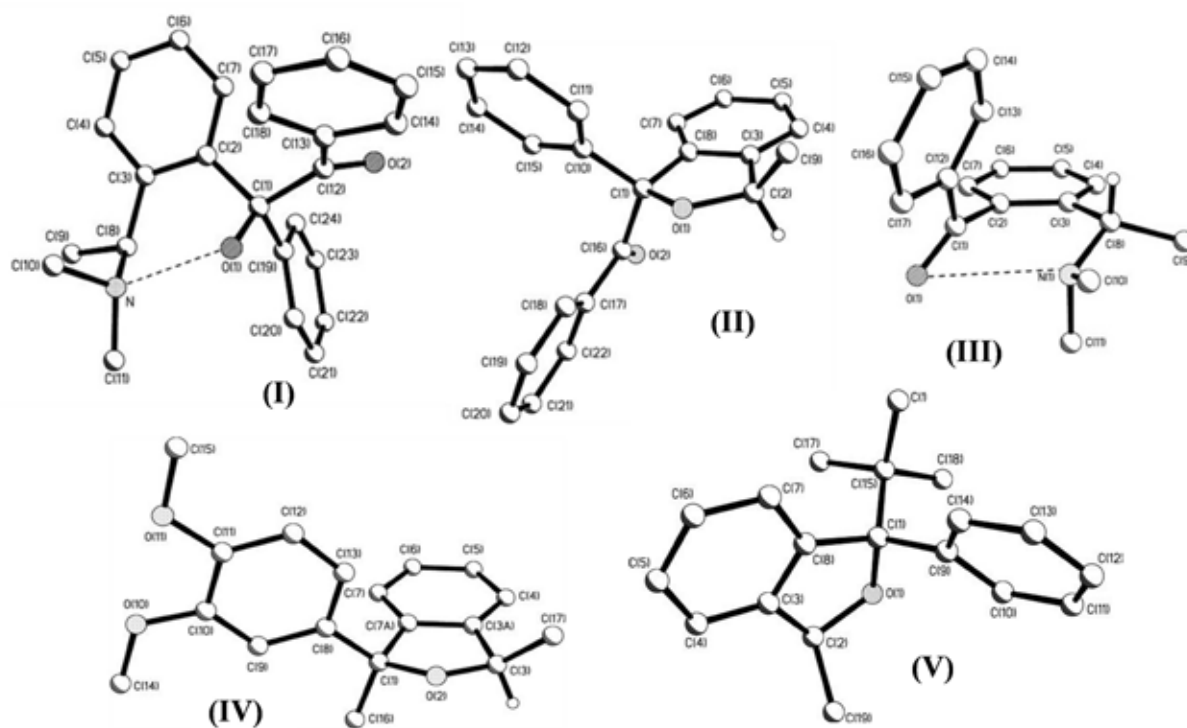


Рис. 3. Перспективный вид молекул I-V с нумерацией неводородных атомов. Внутримолекулярная H-связь типа O-H...N показана.

атомы, имеющие больше десяти эффективных атом-атомных контактов, являются *очень активными*. Очевидно, что деление атомов на активные и очень активные носит условный характер и для разных классов соединений может определяться по-разному.

Для иллюстрации возможностей и особенностей использования предлагаемого подхода проведено исследование кристаллических структур пяти органических соединений. Перспективные виды молекул этих соединений с нумерацией неводородных атомов представлены на рис. 3.

Все структуры одноорбитные, поэтому для анализа межмолекулярного взаимодействия для каждой из структур были проведены расчеты атом-атомных потенциалов для всех молекулярных димеров, образованных базисной молекулой с молекулами своей первой координационной сферы. В таблице 2 представлены результаты анализа активности участия неводородных атомов в межмолекулярном взаимодействии. Во всех пяти структурах подавляющее большинство неводородных атомов являются активными. Неактивных и очень активных атомов либо нет, либо их число не превосходит 20 % от общего числа атомов в молекуле.

Использование модели атом-атомных потенциалов позволяет проводить анализ межмолекулярного взаимодействия с разным уровнем общности. Анализ парных атом-атомных контактов позволяет оценить, как было указано выше, активность отдельных атомов. Но зачастую несколько валентно связанных атомов, входящих в геометрически обособленный фрагмент молекулы (фенил, арил, метоксикарбонил и т.д.) имеет несколько контактов с

одним атомом соседней молекулы или несколькими атомами, входящими в аналогичный фрагмент соседней молекулы. Тогда можно представить взаимодействие молекул в димере не как сумму атом-атомных контактов, а как совокупность более сильных взаимодействий фрагментов одной молекулы с отдельными атомами или целыми фрагментами другой молекулы этого димера.

Таблица 2. Анализ активности атомов кристаллических структур 1-5.

№ структуры	Рефкод структуры	Количество неводородных атомов в молекуле	Количество неактивных атомов	Количество активных атомов	Количество очень активных атомов
I	LOFLIB	27	4	21	–
II	COTLEE	24	–	18	3
III	NELQOL	19	1	18	–
IV	MIFPIB	24	1	21	2
V	RUFRUG	20	4	16	–

Так в кристаллической структуре II обнаружены два межмолекулярных контакта, которые образуют атомы углерода C(17) и C(14) метильных групп с плоскими фрагментами соседних молекул (рис. 4 а и б). Оба эти межмолекулярных контакта содержат по семь атом-атомных контактов, являющихся ПЯК. Это атом-атомные контакты с атомами C(3AA), C(4A), C(5A), C(6A), C(7B), C(7AA), C(16A) в первом случае, и с атомами O(2), C(1), C(8), C(9), C(10), C(13), C(16) во втором. Очень похожий контакт образует атом C(6A) фенильной группы с плоским фрагментом соседней молекулы в кристаллической структуре III.

Рассмотрим еще одну особенность взаимодействия молекул, достаточно часто встречающуюся в органических кристаллах. Если атомы фрагмента молекулы имеют множественные эффективные атом-атомные контакты с атомами двух фрагментов соседней молекулы, которые словно клешнёю

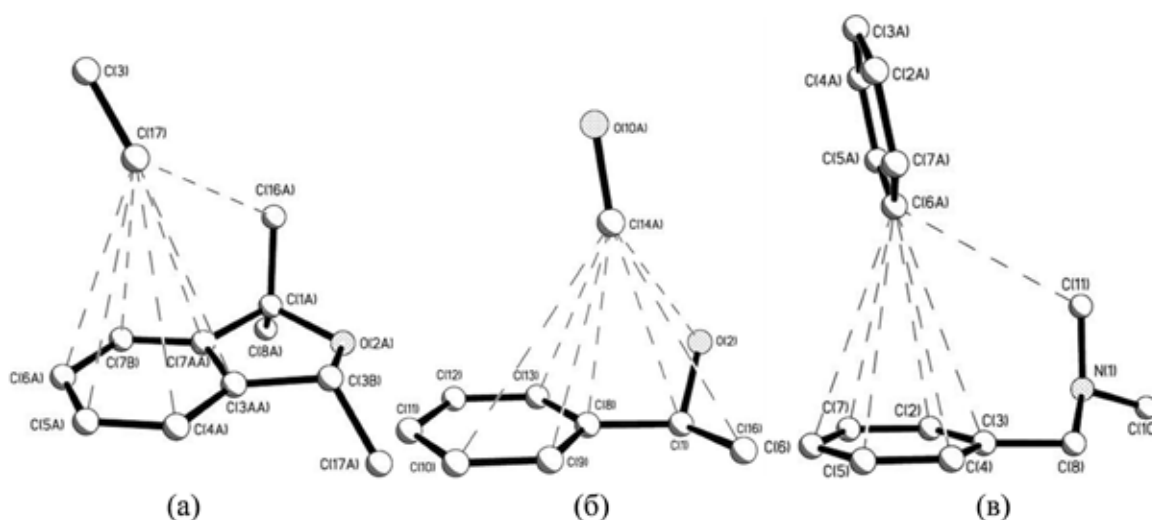


Рис. 4. Примеры взаимодействия активных атомов с фрагментами соседних молекул в структуре II (а), (б) и в структуре III (в).

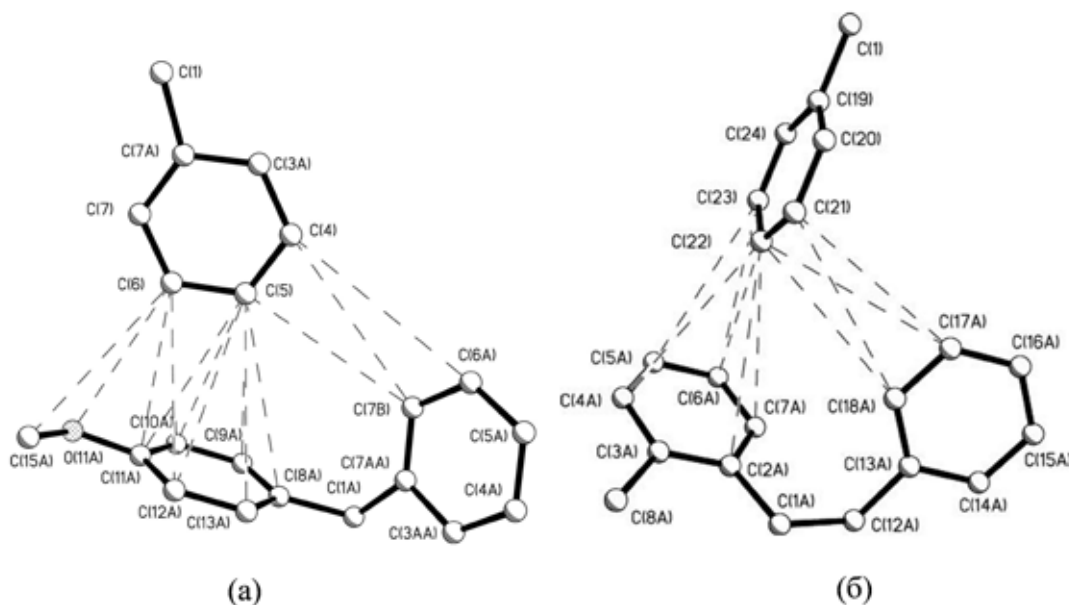


Рис. 5. Примеры «хелатных ловушек» в структуре II (а) и в структуре I (б)

удерживают этот фрагмент. Будем называть такой межмолекулярный контакт «хелатной ловушкой». Так в кристаллической структуре II атомы углерода C(4), C(5), C(6) фенильного кольца удерживаются эффективными контактами, которые образуют эти атомы с арильным (11 ПЯК) и фенильным (3 ПЯК) фрагментами соседней молекулы (рис. 5 а). Аналогичная «хелатная ловушка» была обнаружена в структуре I. Атомы C(21), C(22), C(23) образуют эффективные атом-атомные контакты с фенильным (4 ПЯК) и арильным (6 ПЯК) фрагментами соседней молекулы (рис. 5 б).

## Выводы

Показана возможность использования особенностей потенциальной кривой (ПЯК, ЛК и ПК) и анализа межмолекулярных атом-атомных контактов между отдельными фрагментами молекул для исследования и описания супрамолекулярной структуры молекулярных кристаллов. Анализ активности атомов в образовании межмолекулярных контактов позволяет представить взаимодействие молекул в димере двух соседних молекул не как сумму атом-атомных контактов, а как совокупность более сильных взаимодействий фрагментов одной молекулы с отдельными атомами или целыми фрагментами другой молекулы этого димера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 17-02-00835-а и 17-42-330787.

## Список литературы

1. Cambridge Structural Database. Version 5.38. University of Cambridge, UK.
2. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М: Наука, 1971. 424 с.
3. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. 1998. № 1. Т. 39. С. 126.
4. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. № 1. Т. 15. С. 118-122.

5. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. № 5. Т. 58. С. 713-746; 1995. № 5. Т. 64. С. 446-460.
6. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. 2000. № 5. Т. 41. С. 1054-1066.
7. Малеев А.В., Седов Б.Б., Житков И.К., Рау В.Г. // Журн. структур. химии. 2007. № 1. Т. 48. С. 148.
8. Shishkin O.V., Dyakonenko V.V., Maleev A.V., Schollmeyer D., Vysotsky M.O. // CrystEngComm. 2011. Т. 13. Р. 800.
9. Shishkin O.V., Dyakonenko V.V., Maleev A.V. // CrystEngComm. 2012. Т. 14. Р. 1795.
10. Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Maleev A.V., Boese R. // Structural Chemistry. 2014. Т. 25. № 5. Р. 1547.
11. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 311.
12. Williams D.E., Houpt D.J. // Acta Crystallographica. 1986. В 42. Р. 286.

## ОЦЕНКА ЧИСЛА $p2$ -РАЗБИЕНИЙ ПЛОСКОСТИ НА ПОЛИГЕКСЫ ЗАДАННОЙ ПЛОЩАДИ

Шутов А.В.<sup>1</sup>, Коломейкина Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет, Владимир, a1981@mail.ru

<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, pihta2@rambler.ru

### Аннотация

В работе рассматривается задача о числе  $p2$ -разбиений плоскости на полигексы заданной площади. То есть таких разбиений, при которых любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру этого разбиения параллельным переносом либо центральной симметрией, причем преобразование переводит все разбиение в себя. Пусть  $t(n)$  – число  $p2$ -разбиений плоскости на полигексы площади  $n$ . Доказано, что справедливо неравенство  $C_1 \cdot 2^n \leq t(n) \leq C_2 \cdot n^5 \cdot 3,42^n$ . При доказательстве нижней оценки использована явная конструкция, позволяющая построить требуемое число  $p2$ -разбиений плоскости. Доказательство верхней оценки основано на критерии Конвея существования  $p2$ -разбиений плоскости и на теории самонепересекающихся блужданий на гексагональной решетке.

Полигекс представляет собой связную фигуру на плоскости, составленную из конечного числа единичных правильных шестиугольников, примыкающих друг к другу по целым сторонам. Полигексы можно рассматривать как конечные подмножества шестиугольного паркета со связной внутренностью. Название полигекс было предложено Д. Кларнером [18]. Полигексы изучались в работах Гарднера [1-4], Голомба [5], Радса [24], Майерса [22], Малеева [6, 21], Факуды [14, 15] и других авторов. Большой вклад в



популяризацию математических задач, связанных с полигексом, внес Гарднер, который в своей рубрике “Математические игры” в журнале *Scientific American* опубликовал серию статей, обсуждающих эти проблемы, а затем включил их в соответствующие главы своих книг [1-4].

В настоящее время достаточно популярны многочисленные задачи, связанные с полигексами. В частности, различают свободные полигексы (когда фигуры, полученные поворотом или отражением, считаются одной и той же фигурой), односторонние полигексы (фигуры, полученные зеркальным отражением, читаются различными), фиксированные полигексы, различаемые при поворотах и т.д. Интерес к задачам перечисления полигексов связан с химией ароматических углеводородов [11, 12].

Отметим, что полигексы являются частным случаем полиформ, то есть плоских или пространственных геометрических фигур, получаемых путем соединения соседних фигур по целым ребрам или граням. Также интерес представляют полиформы с ячейками в виде правильных треугольников (полиамонды) и квадратов (полимино). Обзор многочисленных результатов и нерешенных проблем, связанных с перечислением полиформ конкретного типа, можно найти в работах [17-19, 23].

Перейдем к изучению разбиений на полигексы.

Определение. Разбиение называется решетчатым, если любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру разбиения, при этом все разбиение переходит в себя.

Другими словами, разбиение на полигоны считается решетчатым, если существует группа трансляций плоскости, которая действует транзитивно на множестве полигексагональных ячеек. При этом существующее множество трансляций образует решетку. В случае полигексов легко видеть, что данная решетка является подрешеткой гексагональной решетки.

Без ограничения общности, можно считать, что все вершины полигекса являются точками целочисленной гексагональной решетки. Пусть  $n$  площадь полигекса, то есть полигекс состоит из  $n$  правильных шестиугольников, площади 1 каждый. Возникает задача подсчитать число решетчатых разбиений  $t(n)$  плоскости на полигексы заданной площади.

Определение. Разбиение называется правильным, если для любых двух его фигур существует движение из группы симметрий этого разбиения, переводящее одну фигуру в другую и при этом все разбиение в себя.

Очевидно, что решетчатые разбиения являются частным случаем правильных разбиений. Правильные разбиения классифицируются по группам симметрий ячейки разбиения, которых всего насчитывается 17 (кристаллографические группы). Решетчатым разбиениям соответствует группа  $p1$ , следующей по сложности идет группа  $p2$ , порожденная решеткой и преобразованием центральной симметрии.

Мы будем рассматривать  $p2$ -разбиения плоскости на гомеоморфные диску полигексы. Также мы будем предполагать, что решетка периодов раз-

биения является подрешеткой целочисленной гексагональной решетки.

Определение. Разбиение называется  $p2$ -разбиением, если любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру разбиения параллельным переносом или центральной симметрией, причем это преобразование переводит все разбиение в себя.

Два разбиения плоскости будем считать эквивалентными, если существует движение плоскости, переводящее одно разбиение в другое.

В настоящей статье мы докажем следующее утверждение.

Теорема. Для числа  $t(n)$   $p2$ -разбиений плоскости на полигексы заданной площади  $n$ , решетка периодов которых является подрешеткой гексагональной решетки, справедлива следующая оценка:

$$C_1 \cdot 2^n \leq t(n) \leq C_2 \cdot 3,42^n \cdot n^5.$$

Ранее аналогичные результаты были получены авторами в задачах подсчета числа решетчатых разбиений и  $p2$ -разбиений плоскости на полимино заданной площади [8, 9].

Доказательство:

Оценка снизу. Возьмем произвольную последовательность длины  $n$  из нулей и единиц. По ней восстановим полигекс из  $n+1$  шестиугольника единичной площади. 0 и 1 определяют способ стыковки соседних ячеек, а именно: 0, если следующий шестиугольник смежен с предыдущим по нижнему горизонтальному ребру; 1, если следующий шестиугольник смежен с предыдущим по боковому правому нижнему ребру. Итак, каждому такому коду будет поставлен в соответствие полигекс. Если для данного полигекса сначала сделать центральную симметрию в ребре крайнего шестиугольника этого полигекса, а потом сдвигать эту конструкцию уже из  $2n$  шестиугольников на векторы  $(1;-1)$  и  $(0;2n)$  гексагональной решетки, то мы получаем  $p2$ -разбиения плоскости с решеткой периодов, порождаемой данными базисными векторами. Строение полигекса будет определяться цепочкой из 0 и 1, и количество различных полигексов, определяемых этой последовательностью будет  $2^n$ . Некоторые из полученных разбиений могут совпадать, а именно: правильный шестиугольник имеет 6 осей симметрий и 6 поворотов, совмещающих шестиугольник с собой. Этим объясняется появление константы  $C_1$  в оценке снизу.

Оценка сверху. Вместо площади будем фиксировать периметр полигекса. Обозначим через  $t'(p)$  число  $p2$ -разбиений плоскости на полигексы полупериметра  $p$ . Данное определение корректно, так как периметр любого полигекса четное число. Для  $p2$ -разбиения существует критерий Конвея [25], устанавливающий при каких условиях полигекс задает  $p2$ -разбиение, а именно:

Теорема: Полигекс порождает  $p2$ -разбиение плоскости тогда и только тогда, когда граница полигекса может быть разбита на 6 частей  $abcdef$  таких, что  $a$  переходит в  $d$  параллельным переносом, остальные части центрально-

симметричны, причем некоторые части могут быть пустыми. При этом различным разбиениям границы полигекса соответствуют различные  $p2$ -разбиения плоскости на данный полигекс.

Известно, что число  $m(l)$  самонепересекающихся блужданий длины  $l$  на шестиугольной решетке не превосходит  $C(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^l$  [13]. Пусть  $m_c(l)$  – число самонепересекающихся центрально-симметричных ломаных длины  $l$ . Такая ломаная определяется своей половиной, которая также является самонепересекающейся. Таким образом, справедлива оценка

$$m_c(l) = \begin{cases} m((l+1)/2), & \text{если } l \text{ нечетно;} \\ m(l/2), & \text{если } l \text{ четно.} \end{cases}$$

Отсюда получаем, что для любого  $\varepsilon > 0$ :

$$m_c(l) \leq m((l+1)/2) \leq C'(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l/2}.$$

Исходя из сказанного выше, для числа  $t'(p)$   $p2$ -разбиений плоскости на равные полигексы полупериметра  $p$  справедлива оценка:

$$\begin{aligned} t'(p) &\leq \sum_{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p} m(l_a) m_c(l_b) m_c(l_c) m_c(l_e) m_c(l_f) \leq \\ &\leq C'(\varepsilon) \sum_{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p} (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l_a} (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l_b/2} (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l_c/2} (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l_e/2} \cdot \\ &\quad \cdot (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l_f/2} = C'(\varepsilon) \sum_{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p} (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f)} = \\ &= C'(\varepsilon) \sum_{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p} (\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^p = C'(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^p \sum_{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p} 1 \leq \\ &\leq C''(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^p p^4. \end{aligned}$$

Последняя оценка связана с тем, что  $\sum_{l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p} 1$  является количеством решений линейного диофантового уравнения  $l_a + \frac{1}{2}(l_b + l_c + l_e + l_f) = p$ , их количество из [7] асимптотически с точностью до константы эквивалентно  $p^4$ .

Итак, мы получили, что число решетчатых разбиений плоскости на равные полигексы заданного полупериметра  $p$  не превосходит

$$t'(p) \leq C''(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}}+\varepsilon)^p p^4.$$

Перейдем к площади. Методом математической индукции легко получить, что периметр  $P \leq 4n+2$ , тогда для полупериметра верно  $p \leq 2n+1$ . Для получения верхней оценки числа решетчатых разбиений плоскости на полигексы заданной площади остается просуммировать предыдущую оценку по  $p$  от 1 до  $2n+1$ :

$$t(n) \leq \sum_{p=1}^{2n+1} t'(p) \leq \sum_{p=1}^{2n+1} C''(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}} + \varepsilon)^p p^4.$$

Заменяя последнюю сумму на интеграл  $\int_0^{2n+1} C''(\varepsilon)x^4(\sqrt{2+\sqrt{2}} + \varepsilon)^x dx$  и учиты-

вая, что

$$\int x^4 e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha^5} (\alpha^4 x^4 - 4\alpha^3 x^3 + 12\alpha^2 x^2 - 24\alpha x + 12),$$

получаем оценку

$$t(n) \leq \sum_{p=1}^{2n+1} C'''(\varepsilon)(\sqrt{2+\sqrt{2}} + \varepsilon)^{2n} (2n+1)^4.$$

Ограничимся неравенством  $\sqrt{2+\sqrt{2}} + \varepsilon \leq 1,85$ , и, заменяя константу  $C'''(\varepsilon)$  на  $\bar{C}$ , получаем оценку  $t(n) \leq \bar{C}(2n+1)^5 1,85^{2n}$ .

Занося все константы в константу  $C_2$ , имеем неравенство  $t(n) \leq C_2 n^5 3,42^n$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 17-02-00835-а и 17-42-330787.

### Список литературы

1. Гарднер М. Путешествие во времени. М.: Мир, 1990. 341 с.
2. Гарднер М. Математические головоломки и развлечения. М.: Мир, 1999. 447 с.
3. Гарднер М. Математические досуги. М.: Мир, 1972. 496 с.
4. Гарднер М. Математические новеллы. М.: Мир, 1974. 456 с.
5. Голомб С. Полимино. М.: Мир, 1975. 207 с.
6. Малеев А.В., Шутов А.В. О числе трансляционных разбиений плоскости на полимино. Апатиты: Труды IX Всероссийской научной школы «Математические исследования в естественных науках», 2013. 101-106 с.
7. Нестеренко Ю.В., Галочкин А.И., Шидловский А.Б. Введение в теорию чисел. М.: Издательство Московского Университета, 1984. 147 с.
8. Шутов А.В., Коломейкина Е.В. Оценка числа решетчатых разбиений плоскости на центрально-симметричные полимино заданной площади. Ярослав.: Моделирование и анализ информационных систем, 2014. 20, 148-157 с.
9. Шутов А.В., Коломейкина Е.В. Оценка числа  $p2$  – разбиений плоскости на полимино заданной площади. Тула: Чебышевский сб., 17:3, 2016. 204-214.
10. Brlek S., Frosini A., Rinaldi S., Vuillon L. Tilings by translation: enumeration by a rational language approach. The electronic journal of combinatorics, 13, 2006.
11. Dias J.R. A periodic Table for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1. Isomer Enumeration of Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 22, 1982. 15-22.
12. Dias J.R. A periodic Table for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Tetragonal, Pentagonal. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 22, 1982. 15-22.
13. Duminil-Copin H., Simonov S. The connective constant of the honey comb lattice equals  $\sqrt{2+\sqrt{2}}$ . Annals of Mathematics. 175:3, 2012. 1653-1665.
14. Fukuda H., Mutoh N., Nakamura G., Schattschneider D. Enumeration of Polyominoes, Polyamonds and Polyhexes for Isohedral Tilings with Rotational Symmetry. Berlin: KyotoCGGT LNCS 4535 H. Ito et. al., 2008. 68-78.

15. Fukuda H., Mutoh N., Nakamura G., Schattschneider D. A method to generate Polyominoes and Polyamonds for tilings with rotational symmetry. Berlin: Graphs and Combinatorics, 23, 2007. 259-267.
16. Gardner M. Ch. 11. Polyhexes and Polyaboloes. NY.: Mathematical Magic Show, 1978. 146-159.
17. Harary F. The cell growth problem and its attempted solutions. Leipzig: Beitrage zur Graphen theory, 1968. 49-60.
18. Klarner D. A cell growth problems. Canad. J. Math. 19, 1967. 851-863.
19. Klarner D.A., Rivest R.L. A procedure for improving the upper bound for the number of n-ominoes. Canad. J. Math., 25, 1973. 585-602.
20. Knop J.V., Szymanski Z., Trinajstie N. On the total number of polyhexes. Match: Commun. Math. Chem., 16, 1984. 119-134.
21. Maleev A.V. Algorithm and computer-program search for variants of polyhexes packing in plane. Crystallography Reports, 60, 2015. 986-992.
22. Myers J. Polyomino, polyhex and polyamond tiling. <http://www.srcf.ucam.org/jsm28/tiling/>.
23. Read R.C. Contributions to the cell-growth problem. Canad. J. Math., 14, 1962. 1-20.
24. Rhoads G.C. Planar tilings by polyominoes, polyhexes and polyamonds. Journal of Computational and Applied Mathematics, 174, 2005. 329-353.
25. Schattschneider D. Will it tile? Try the Conway criterion! Math. Magazine, 53:4, 1980. 224-233.

## **АЛГОРИТМЫ ПЕРЕБОРА ВАРИАНТОВ РЕШЁТЧАТЫХ И ПЕРИОДИЧЕСКИХ УПАКОВОК ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИКУБОВ**

Серавкин К.Г., Малеев А.В., Шутов А.В.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир

### **Аннотация**

Одной из важных задач кристаллографии и кристаллохимии является выявление особенностей молекулярных упаковок в кристаллическом состоянии. В связи с этим возникает, с одной стороны, проблема математического описания взаимного расположения молекул в кристалле по возможности меньшим числом параметров, с другой стороны, задача априорного предсказания возможных кристаллических структур данного химического соединения. Именно эти две задачи призван решать предложенный в [5] и обобщённый в [3] метод дискретного моделирования молекулярных упаковок в кристаллах (МДМ). Метод основан на замене молекул их дискретными моделями – поликубами – и расчёте всех возможных вариантов расположения этих поликубов в дискретном упаковочном пространстве.

### **Summary**

One of the main problems of crystallography and crystal chemistry is to reveal the peculiarities of molecular packings in the crystal state. In this regard, there is, on the one hand, the problem of the mathematical description of the relative placement of the molecules in the crystal with less as possible parameters, on the other hand, the problem

of a priori prediction of possible crystal structures of particular chemical compound. Proposed in [5] and generalized in [3] the discrete modeling method of molecular packings in crystals is designed to solve quite this two problems. Discrete modeling method is based on the replacement of molecules by their discrete models – polycubes – and calculating all of the possible location of these polycubes in the discrete packaging space.

### Определения

*Поликуб* – это геометрическая фигура со связной внутренней областью, состоящая из конечного числа элементарных ячеек простой кубической решётки  $L = \square^3$ .

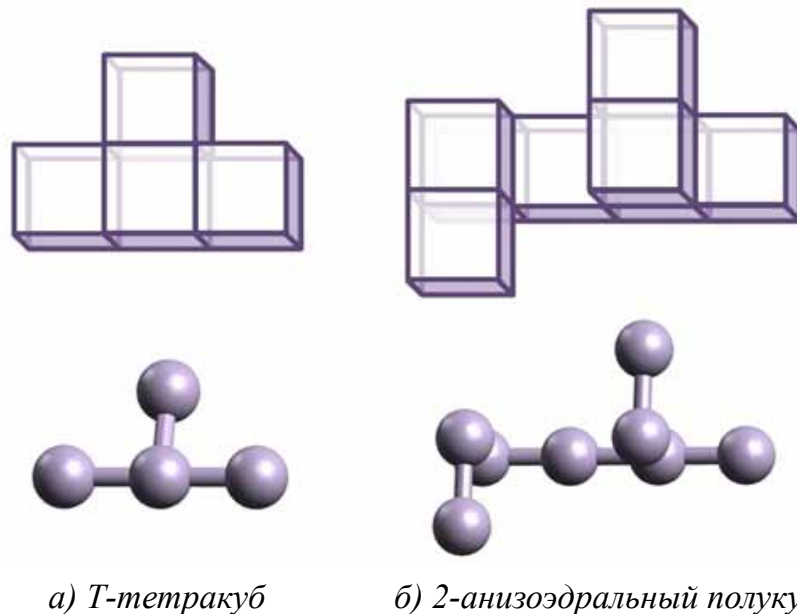


Рис. 1. Представление поликубов в виде графа связности.

В классическом представлении поликубов слой, находящийся ближе к наблюдателю, практически полностью закрывает остальные слои. Для визуализации поликубов в пространстве удобнее использовать дуальное представление поликубов в виде графа связности: вершины графа есть центры ячеек поликуба, две вершины соединены ребром тогда и только тогда, когда две ячейки имеют общую грань. На рис. 1 приведён пример представления поликубов в виде графов связности: а) Т-тетракуб; б) наименьший 2-анизоздральный поликуб, рассмотренный в работе Гамбини и Вуиллона [6].

*Упаковка поликубов* в пространстве – это такое расположение поликубов, при котором любые два поликуба не имеют общих внутренних точек. Упаковка поликубов называется *нормальной*, если любые две ячейки различных поликубов либо не имеют общих точек, либо имеют общую вершину, либо общее ребро, либо общую целую грань. В дальнейшем мы будем иметь дело только с нормальными упаковками. Тогда центры всех ячеек поликубов упаковки могут быть расположены в узлах решётки  $L$ . Упаковка поликубов называется *периодической*, если она обладает трансляционной симметрией, которая определяется некоторой трехмерной решёткой трансляций  $\Lambda$ , являющейся подрешёткой решётки  $L$ .

Коэффициент упаковки поликубов может быть посчитан по формуле  $k = p / N$ , где  $p$  – объем поликубов упаковки, попадающих в фундаментальную область решётки трансляций  $\Lambda$ ,  $N$  – объем этой фундаментальной области, выраженный в объемах ячеек поликубов. При  $k = 1$  упаковка поликубов является разбиением.

### Упаковочные пространства (УП)

Любая невырожденная целочисленная  $3 \times 3$  матрица  $A$  задает в решётке  $L$  подрешётку  $\Lambda$ . При этом будем считать, что базис подрешётки образуют векторы, составленные из столбцов матрицы  $A$ . То есть векторы  $\mathbf{a}_i$  подрешётки  $\Lambda$  можно выразить через векторы  $\mathbf{v}_i$  решётки  $L$  по формуле  $\mathbf{a}_i = A\mathbf{v}_i$ . Очевидно, что разные матрицы могут задавать одну и ту же подрешётку  $\Lambda$ . Для этого необходимо и достаточно, чтобы определители этих матриц были равными по абсолютной величине, а векторы-столбцы одной матрицы линейно выражались с целыми коэффициентами через векторы-столбцы другой. На языке матричной алгебры: две матрицы  $A$  и  $B$  задают одну и ту же подрешётку тогда и только тогда, когда  $B = AU$ , что равносильно равенству

$$A^{-1}B = U, \quad (1)$$

где  $U$  – целочисленная унимодулярная матрица.

Соотношение (1) является отношением эквивалентности, разбивающим множество всех целочисленных матриц на непересекающиеся классы.

В работе [2] показано, что в каждом классе матриц, задающих одну и ту же подрешётку  $\Lambda$  в трехмерной решётке  $L$ , существует единственная матрица вида:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}$$

где  $a_{11}, a_{22}, a_{33} > 0$ ;  $0 \leq a_{12} < a_{11}$ ;  $0 \leq a_{13} < a_{11}$ ;  $0 \leq a_{23} < a_{22}$ ,

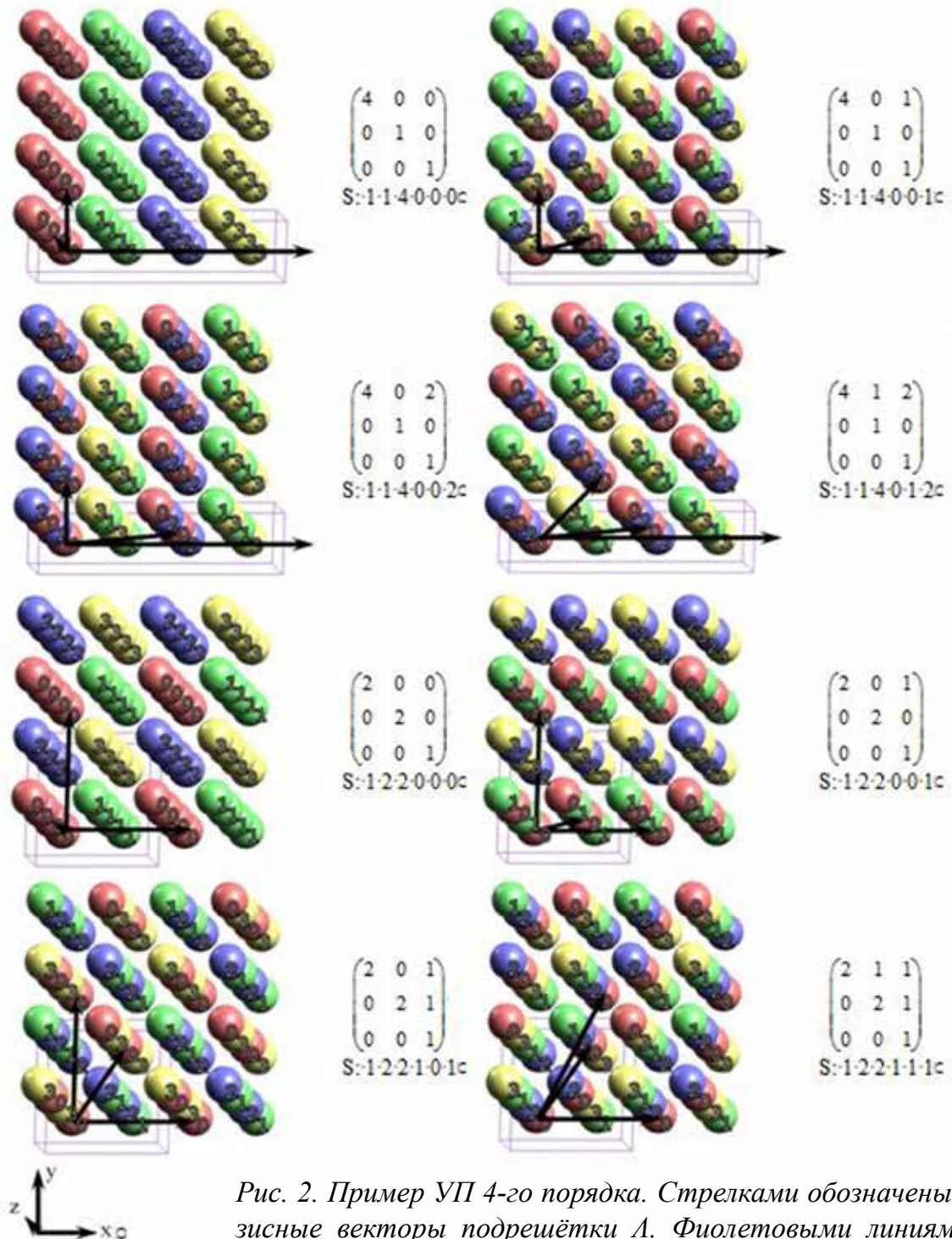
Множество узлов подрешётки  $\Lambda$ , входящих в фундаментальный параллелепипед матрицы  $A$  ( $\sum \theta_i a_{ii}$ ,  $0 \leq \theta_i < 1$ ,  $i = 1..3$ ,  $0 \leq \theta_i < 1$ ) называется *упаковочным параллелепипедом*. Число узлов, входящих в упаковочный параллелепипед, равно  $N = |\det A|$  и называется *порядком упаковочного пространства*.

Припишем узлам решётки, входящим в упаковочный параллелепипед, различные веса. Например, веса от 0 до  $N - 1$  по формуле:

$$g(x_1, x_2, x_3) = \sum_{i=1}^3 \left( x_i \prod_{j=1}^3 a_{jj}^{k(i,j)} \right), \text{ где } k(i,j) = \begin{cases} 0, & \text{если } i \leq j \\ 1, & \text{если } i > j \end{cases}$$

Периодически продолжив эти веса на всю решётку  $L$ , получим заданную на множестве точек решётки функцию  $g(x_1, x_2, x_3)$ , значения которой

определяются выбранной в ней подрешёткой  $\Lambda$ . Решётка  $L$ , на которой задана функция весов  $g(x_1, x_2, x_3)$  называется *упаковочным пространством (УП)*.



Матрица, задающая подрешётку  $\Lambda$  решётки упаковочного пространства  $L$  вида (2), называется *матрицей упаковочного пространства*. Узлы решётки, на которой задано УП, называются *точками упаковочного пространства*. Множество точек УП с одинаковыми весами образуют одну и ту же, с точностью до параллельного переноса, подрешётку  $\Lambda$  исходной решётки  $L$ .



Всего существует 35 УП 4 порядка. На рис. 2 приведены примеры некоторых из них.

Так как диагональные элементы матриц УП являются натуральными числами, а их произведение равно  $N$ , существует взаимно-однозначное соответствие между множествами диагональных элементов матриц УП и разложениями  $N$  на 3 множителя. Очевидно, число различных таких разложений конечно.

Каждому (с учетом порядка следования сомножителей) разложению  $N = \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$  соответствует ряд матриц УП, в которых диагональные элементы  $a_{ii} = \Delta_i$ , а элементы выше диагонали могут принимать любые целочисленные значения от 0 до  $\Delta_i - 1$ . Общее число матриц УП порядка  $N$  конечно и определяется суммированием по всем возможным разложениям числа  $N$  на 3 множителя с учетом порядка множителей в разложении:

$$\sum \Delta_1^0 \Delta_2^1 \Delta_3^2 .$$

Число матриц УП порядка  $N$  совпадает с числом  $I_{3,N}$  3-мерных подрешёток 3-мерной решётки с индексом подрешётки  $N$ . Формула для расчёта  $I_{3,N}$  выведена в монографии [1].

### Независимые упаковочные пространства (НУП)

Полная группа  $O_h$  симметрий куба содержит  $2^3 3!$  элементов. Она определяет 48 матриц  $P$  преобразований, переводящих простую кубическую решётку саму в себя. Два УП, заданные матрицами  $A$  и  $B$ , называются *связанными*, если хотя бы для одной из матриц  $P$  преобразований решётки выполняется равенство:

$$(PA)^{-1} B = U ,$$

где  $U$  – целочисленная унимодулярная матрица. Отношение связанности является отношением эквивалентности и разбивает множество УП заданного порядка на непересекающиеся классы. Составим числовую последовательность из элементов матрицы УП:  $S = \overline{a_{33} a_{22} a_{11} a_{23} a_{12} a_{13}}$ . Последовательность  $S$  позволяет упорядочить УП одного порядка. УП с наименьшим  $S$  из всех УП одного класса называется *независимым упаковочным пространством (НУП)*.

Для нахождения всех НУП данного порядка  $N$  можно использовать следующий алгоритм:

1. Перебираем все матрицы УП  $A$  заданного порядка  $N$ . Для каждой матрицы  $A$  находим все связанные матрицы  $A_p = PA$ , приведенные к виду (2).

2. Сравниваем последовательности  $S(A_p)$  и  $S(A)$ : если для всех  $A_p$  выполняется условие  $S(A_p) \geq S(A)$ , то УП  $A$  является независимым по определению.

Матрицы всех НУП 4 порядка имеют следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Перебор различных вариантов упаковок поликубов достаточно проводить только для НУП. В остальных, связанных УП, реализуются те же упаковки с точностью до преобразований  $P$ .

На рис. 3 представлена зависимость отношения количества всех УП к числу НУП от порядка упаковочных пространств.

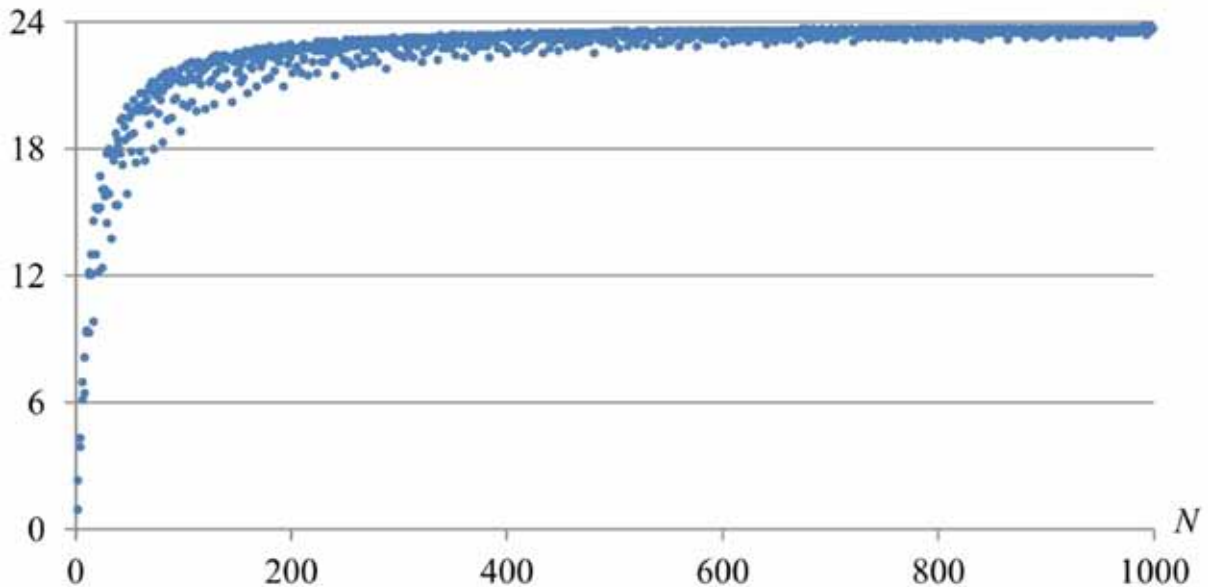


Рис. 3. Отношение количества всех УП к числу НУП.

### Точечная симметрия упаковочных пространств

Точечным симметричным преобразованием УП называется преобразование  $P$ , задающее взаимно-однозначное отображение упаковочного пространства на себя. Это означает, во-первых, что это преобразование переводит решётку, на которой задано УП, саму в себя; во-вторых, если какую-либо точку УП с весом  $g_1$  это преобразование переводит в точку с весом  $g_2$ , то любую другую точку с весом  $g_1$  это преобразование также переводит в точку с весом  $g_2$ . Для того, чтобы УП, заданное матрицей  $A$ , обладало точечным симметричным преобразованием, заданным матрицей  $P$ , необходимо и достаточно чтобы выполнялось равенство:

$$(PA)^{-1}A = U,$$

где  $U$  – целочисленная унимодулярная матрица.

Множество всех точечных симметричных преобразований  $P$  конкретного УП образуют группу, являющуюся подгруппой группы  $O_h$ .

Преобразование инверсии  $I$ , соответствующее смене знаков всех базисных векторов решётки

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

является точечным симметричным преобразованием любого УП. Действительно,

$$(IA)^{-1} A = (-A)^{-1} A = -A^{-1} A = -E.$$

### Кодировка периодической упаковки

Каждый из кубов, составляющих поликубы, имеет 6 граней. Так как каждая грань принадлежит двум соседним кубам, то для того, чтобы задать границы упаковки в фундаментальном параллелепипеде достаточно для каждого куба фундаментального параллелепипеда указать входит ли в границы 3 из 6 его граней.

Отсутствие или наличие границы в направлениях, противоположных направлениям координатных осей, зададим цифрой  $a_i$ , равной соответственно 0 или 1. Последовательность  $a_i$  определяет двоичную цифру кода упаковки  $c(g) = \sum \alpha_i 2^{i-1}$ , где  $g$  – вес точки УП. Разряды цифры кода  $a_i$  в двоичной системе содержат признак наличия или отсутствия грани в упаковке (см. рис. 4).

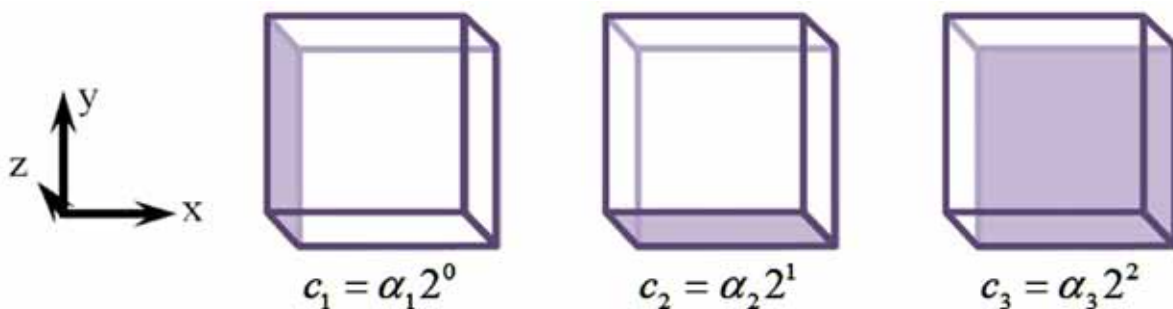


Рис. 4. Формирование цифры кода упаковки в точке УП.

В упаковочном параллелепипеде содержатся  $N$  точек УП, поэтому грани упаковки в фундаментальном параллелепипеде определяют последовательность цифр  $\overline{c(0)c(1)\dots c(N-1)}$  в восьмеричной системе исчисления, называемую *кодом упаковки*.

На рис. 5 представлена решётчатая упаковка Т-тетракуба в УП S: 1 1 4 0 2 2 с кодом упаковки 6657.

По коду упаковки и УП можно однозначно восстановить грани упаковки. По цифрам кода упаковки определяются грани в точках УП и транслируются в точки с соответствующими весами.

При таком определении, код упаковки зависит от ориентации базиса и положения начала координат. Поэтому, одной и той же, с точностью до движений, упаковке поликубов соответствует совокупность различных кодов упаковки. С целью решения проблемы однозначности кода упаковки, из всей этой совокупности кодов выбирается максимальный, который называется *приведённым*. Например, приведённым кодом для кода 6657 в УП S: 1 1 4 0 2 2 является код 7665.

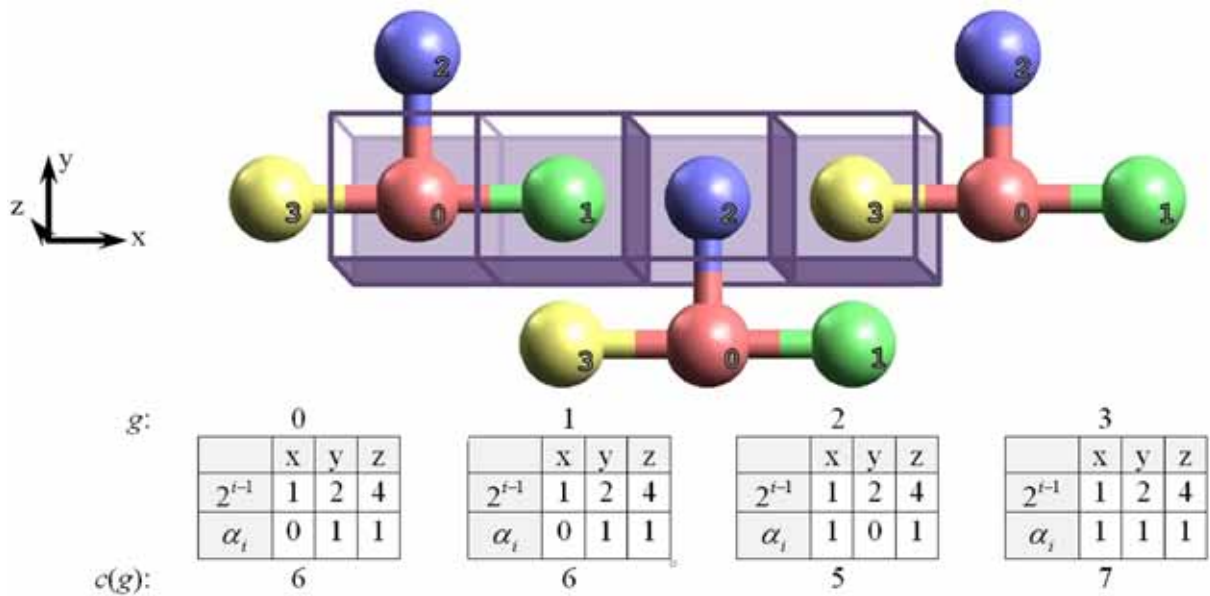


Рис. 5. Формирование кода упаковки по точкам УП. Код упаковки: 6657.

### Критерий существования решётчатой упаковки с одним поликубом на фундаментальную область решётки трансляций

Назовем *решётчатой упаковкой* поликуба периодическую упаковку с одним поликубом в фундаментальном параллелепипеде подрешётки  $\Lambda$ . Задание поликуба сводится к заданию множества целочисленных вектор-столбцов  $\{\beta_i \mid i = 1, 2, \dots, r\}$  с координатами центров ячеек поликуба в базисе решётки  $L$ , где  $r$  – количество ячеек поликуба. Тогда критерий существования решётчатой упаковки поликуба можно сформулировать в следующем виде [4]:

*Для того, чтобы существовала решётчатая упаковка заданного поликуба  $\{\beta_i \mid i = 1, 2, \dots, r\}$  с коэффициентом упаковки  $k = r / N$ , необходимо и достаточно, чтобы существовало хотя бы одно УП порядка  $N$ ,  $r$  точек которого с координатами  $\{\beta_i + x_0 \mid i = 1, 2, \dots, r\}$  имеют попарно различные веса, где  $x_0$  – произвольный целочисленный вектор.*

На рис. 6 представлен результат проверки критерия решётчатой упаковки Т-тетракуба в некоторых УП.

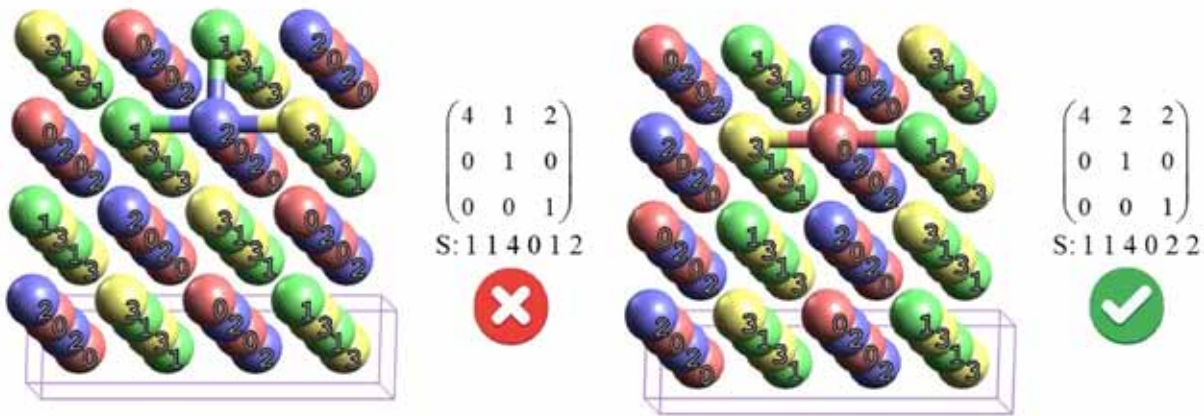


Рис. 6. Проверка критерия решётчатой упаковки T-тетракуба.

### Алгоритм перебора вариантов решётчатой упаковки с одним поликубом на фундаментальную область решётки трансляций

Алгоритм перебора вариантов упаковки с одним заданным поликубом на фундаментальную область решётки трансляций включает в себя следующие этапы:

1. В качестве исходных данных задаём координаты ячеек поликуба, где  $P = \{\beta_i + \mathbf{x}_0 \mid i = 1, 2, \dots, r\}$  и коэффициент упаковки  $k = r / N$ .
2. Добиваемся параллельным переносом, чтобы одна из точек поликуба имела координаты  $(0, 0, 0)$ . Такая точка называется *особой точкой* поликуба.
3. Определяем все УП порядка  $N$ .
4. Находим группу точечных симметрий каждого УП.
5. Перебираем варианты упаковок для каждого УП:
  - 5.1. Проверяем для каждой УП критерий решётчатой упаковки.
  - 5.2. Рассчитываем приведенный код упаковки для каждой полученной решётчатой упаковки с учетом симметрии УП и сравниваем на совпадение с кодами решений, полученных ранее для этого УП.

На рис. 7 представлены все решётчатые упаковки T-тетракуба с приведенными кодами.

### Критерий существования периодической упаковки с несколькими заданными поликубами на фундаментальную область решётки трансляций

Пусть система поликубов (СП) из  $M$  поликубов задаётся набором целочисленных координат вектор-столбцов центров ячеек поликубов  $\{\beta_{ij} \mid i = 1, 2, \dots, r_j; j = 1, 2, \dots, M\}$ , где  $r_j$  – количество кубов в  $j$ -м поликубе системы, а общее число кубов в СП  $R = \sum_{j=1}^M r_j$ . Тогда критерий существования периодической упаковки СП с заданным объёмом фундаментальной области  $N$  можно сформулировать следующим образом [4]:

Для того, чтобы существовала периодическая упаковка СП, состоящая из  $M$  поликубов, с объёмом фундаментальной области  $N$ , необходи-

мо и достаточно, чтобы существовал набор векторов  $\{\mathbf{x}_0 \mid j = 1, 2, \dots, M\}$  и хотя бы одно УП порядка  $N$  такие, что, во-первых, множество  $\{\beta_{ij} + \mathbf{x}_{0j} \mid j = 1, 2, \dots, r_j; j = 1, 2, \dots, M\}$  состояло из  $R$  точек; во-вторых, точки УП с такими координатами имели попарно различные веса.

Легко видеть, что в этом случае коэффициентом упаковки  $k = R / N$ .

### **Алгоритм перебора вариантов периодической упаковки с несколькими заданными поликубами на фундаментальную область решётки трансляций**

Алгоритм перебора вариантов упаковки с несколькими заданными поликубами на фундаментальную область решётки трансляций включает в себя следующие этапы:

1. В качестве исходных данных задаём набор из  $M$  поликубов  $\{P_j \mid j = 1, 2, \dots, M\}$ , где  $P_j = \{\beta_{ij} \mid i = 1, 2, \dots, r_j\}$  и объём фундаментальной области  $N$ .

2. Добиваемся параллельным переносом, чтобы одна из точек каждого поликуба имела координаты  $(0, 0, 0)$ .

3. Находим для каждого трансляционно-независимого поликуба все возможные ориентации.

4. Определяем все НУП порядка  $N$ .

5. Находим группу точечных симметрий каждого НУП.

6. Перебираем варианты упаковок для каждого НУП:

6.1. Комбинируя ориентации трансляционно-независимых поликубов, составляем все возможные СП для заданного набора поликубов.

6.1.1. Проверяем для каждой ориентации каждого трансляционно-независимого поликуба критерий решётчатой упаковки. Ориентации поликуба, для которых критерий решётчатой упаковки выполняется, называются *разрешёнными*. Если хотя бы для одного поликуба количество разрешённых ориентаций равно нулю, то в данном НУП искомым упаковок не существует.

6.1.2. Перебираем все возможные наборы весов особых точек всех поликубов кроме первого  $(g_2, g_3, \dots, g_m)$ , вес особой точки первого поликуба принимаем равным нулю. По набору весов  $(g_1, g_2, g_3, \dots, g_m)$  рассчитываем набор  $V = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_m)$  векторов фундаментальной области УП с весами  $(g_1, g_2, g_3, \dots, g_m)$ .

6.1.3. Для каждого из возможных наборов  $V$  рассчитываем наборы весов точек поликубов  $w_{ij} = g(\beta_{ij} + \mathbf{x}_{0j})$ , содержащие ровно  $R$  весов для каждой разрешенной ориентации. Если в наборе  $w_{ij}$  все веса попарно различны, соответствующие наборы векторов  $V$  и ориентации поликубов задают искомую упаковку.

7. Рассчитываем приведенный код упаковки для каждой полученной упаковки с учетом симметрии УП и сравниваем на совпадение с кодами решений, полученных ранее для этого УП.

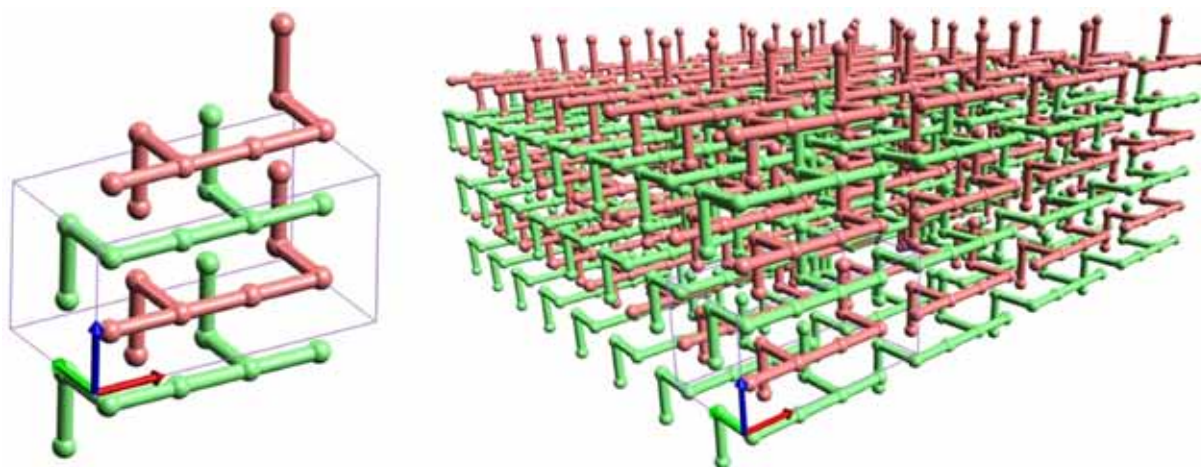


Рис. 8. Пример упаковки СП из двух 2-анизотропных поликубов. УП  $S: 2\ 2\ 4\ 0\ 0\ 0$ . Код упаковки 7666713576661753.

На рис. 8 приведен пример упаковки набора из двух трансляционно-независимых поликубов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 17-02-00835-а и 17-42-330787.

### Список литературы

1. Делоне Б.Н., Фаддеев Д.К. Теория иррациональностей третьей степени // Тр. Матем. ин-та им. В. А. Стеклова. 1940. Т. 11. С. 3-340.
2. Касселс Дж. В. С. Введение в геометрию чисел. М.: Мир, 1965. 422 с.
3. Малеев А.В.  $n$ -Мерные упаковочные пространства // Кристаллография. 1995. Т. 40. С. 394-396.
4. Малеев А.В. Структура кристаллов и квазикристаллов. Математическое моделирование кристал. и квазикристал. структур. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2012. 328 с.
5. Малеев А.В., Рау В.Г., Потехин К.А., Пархомов Л.Г., Рау Т.Ф., Степанов С.В., Стручков Ю.Т. Метод дискретного моделирования упаковок в молекулярных кристаллах // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 6. С. 1382-1385.
6. Gambini I, and Vuillon L. Non lattice periodic tilings of  $R^3$  by single polycubes // Theoretical Computer Science. 2012. № 432. С. 52-57.

## МОРФОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ КОМБИНАЦИОННЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ ТРИГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ

Страшненко Г.И.

Екатеринбург, strashnenko\_gi@mail.ru

В пяти классах симметрии тригональной сингонии возможны 10 простых кристаллографических форм (ПКФ), половина из которых (дитригональная и гексагональная бипирамиды, ромбоэдр, скаленоэдр, трапецоэдр) представлена закрытыми переменными формами (табл. 1).

Таблица 1. Распределение простых кристаллографических форм (ПКФ) по классам симметрии тригональной сингонии по М.П. Шаскольской [8].

Символ	Классы симметрии простых форм				
	3	$\bar{3}$	3m	32	$\bar{3}m$
$hk.l$	Тригональная пирамида	Ромбоэдр	Дитригональная пирамида	Тригональный трапецоэдр	Тригональный скаленоэдр
$h0.l$			Тригональная пирамида	Ромбоэдр	
$hh.l$			Гексагональная пирамида	Тригональная бипирамида	Гексагональная бипирамида
$hk.0$	Тригональная призма	Гексагональная призма	Дитригональная призма		Дигексагональная призма
$10.0$			Тригональная призма	Гексагональная призма	
$11.0$			Гексагональная призма	Тригональная призма	Гексагональная призма
$00.1$	Моноэдр	Пинакоид	Моноэдр	Пинакоид	

Наиболее сложные формы кристаллов с участием ромбоэдров, дитригональных скаленоэдров и тригональных трапецоэдров широко распространены в двух классах симметрии этой сингонии  $32$  и  $\bar{3}m$ . Рассмотрим некоторые комбинации этих ПКФ, аналитически выведем в общем виде уравнения их морфометрических функций, а в качестве примера для конкретных минералов построим морфометрические и морфогенетические диаграммы.



## Комбинация гексагональной призмы $\{10.1\}$ и двух коррелятивных ромбоэдров $\{h\ 0.l\}$ и $\{0h.l\}$

Комбинация гексагональной призмы и двух коррелятивных ромбоэдров возможна в двух классах симметрии  $32$  и  $\bar{3}m$ . Эта комбинация характерна для кристаллов кварца и кальцита, одних из наиболее распространенных в мире кристаллов, сыгравших огромную роль в развитии науки и техники XX века. Габитус кристаллов, образованных комбинацией этих ПКФ, зависит от двух показателей: удлинения гексагональной призмы  $x$  и отношения площадей граней коррелятивных ромбоэдров ( $\eta$ ). Эти показатели примем за аргументы морфометрической функции рассматриваемой комбинации. В качестве параметра приведения [4] выберем длину стороны гексагонального сечения призмы и обозначим её символом  $c$ . Тогда показатели габитуса кристаллов определяются следующими выражениями:

$$x = l_m / 2c \quad (1)$$

$$\eta = \frac{S_{-r}}{S_{+r}} = \varphi(y), \quad (2)$$

где  $l_m$  – длина призматической части кристалла;

$S_{+r}$ ;  $S_{-r}$  – площадь грани соответственно положительного и отрицательного ромбоэдра;

$y$  – относительная доля ребра между двумя смежными гранями ромбоэдра одного знака в общей его длине, возможной в случае моноромбоэдрического габитуса головок кристалла. На рисунке 1 этот аргумент равен отношению отрезков  $(dk)/(dg)$ .

На рисунке 1 изображены проекции головки кристалла на XY-плоскость (ряд  $a$ ), вертикальный разрез кристалла по плоскости (11.0) (ряд  $b$ ), форма и ориентировка относительно центра кристалла граней призмы (ряд  $в$ ). При  $y=0$   $\eta = 1.0$  габитус кристаллов диромбоэдрический или псевдогексагональный (столбец I на рис. 1), а при  $y=1$   $\eta = 0$  моноромбоэдрический (столбец III на рис. 1). Между этими двумя крайними габитусами существует непрерывный ряд промежуточных форм кристалла (один из них изображен на рисунке 1 в столбце II). Выведем формулу морфометрической функции ( $F$ -функции), описывающей данный ряд. Запишем формулу  $F$ -функции в общем виде [3]:

$$F = V^{-\frac{2}{3}} M^2 \quad (3)$$

где  $V$  и  $M$  – соответственно объем и площадь полной поверхности кристалла.

Сначала найдем уравнения  $F$ -функции для крайних членов ряда. Для этого объем и полную поверхность кристалла определим через параметр приведения  $c$  (длину стороны гексагонального сечения призмы), угловые

константы кристалла и принятые переменные ( $x$ ,  $y$ ). Обозначим угловые константы кристалла:

- $\rho$  – полярная координата граней ромбоэдров (для коррелятивных форм эти координаты равны);
- $\alpha$  – полярная координата ребра между двумя смежными гранями одного ромбоэдра.

Кристалл псевдогексагонального габитуса геометрически представляет комбинацию гексагональной призмы и гексагональной бипирамиды. Объем такого кристалла равен сумме объема призмы ( $V_{pr}$ ) и удвоенного объема пирамиды ( $V_{pi}$ ):

$$V = V_{pr} + 2V_{pi} = S_6 \cdot 2cx + 2 \frac{1}{3} S_6 (de) = 2S_6 \left( cx + \frac{(de)}{3} \right) = 2 \frac{3\sqrt{3}}{2} c^2 \left( cx + \frac{\frac{\sqrt{3}c}{2} \operatorname{tg} \rho}{3} \right) = c^3 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right),$$

где  $S_6$  – площадь гексагонального сечения призмы.

Запишем полученное выражение для объема кристалла в случае I.

$$V^I = c^3 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right) \quad (4)$$

Полная поверхность кристалла равна сумме площади граней призмы ( $S_{pr}$ ) и удвоенной площади боковой поверхности пирамиды ( $S_{pi}$ )

$$M = S_{pr} + 2S_{pi} = 12c^2x + 2 \frac{S_6}{\operatorname{Cos} \rho} = \left( 12c^2x + 2 \frac{\frac{3\sqrt{3}}{2} c^2}{\operatorname{Cos} \rho} \right) = c^2 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\operatorname{Cos} \rho} \right)$$

Перепишем полученное выражение без вывода.

$$M^I = c^2 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\operatorname{Cos} \rho} \right) \quad (5)$$

Подставив (4) и (5) в (3) получим формулу  $F$ -функции рассматриваемой комбинации ПКФ для частного случая равного развития положительного и отрицательного коррелятивных ромбоэдров.

$$F = \left[ 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right) \right]^{-\frac{2}{3}} 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\operatorname{Cos} \rho} \right) \quad (6)$$

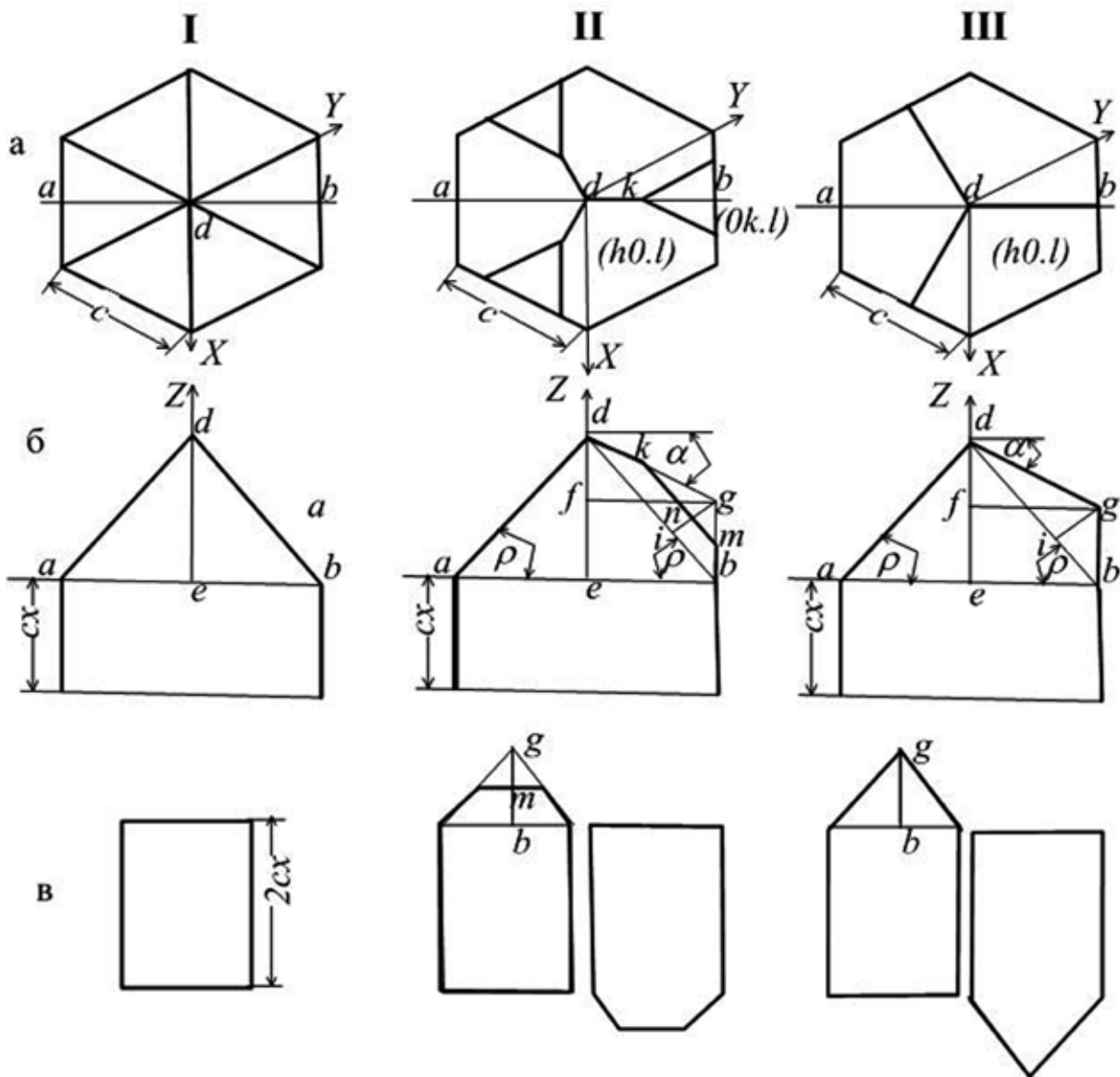


Рис. 1. Возможные габитусы кристаллов, образованных комбинацией гексагональной призмы и двух коррелятивных ромбоэдров.

В равной степени формула (6) описывает комбинацию гексагональной призмы и гексагональной бипирамиды [5], встречающуюся в классе  $\bar{3}m$  тригональной сингонии (табл. 1) и в классах  $6/m$ ,  $622$ ,  $6/mmm$ ,  $\bar{6}m2$  гексагональной сингонии [9].

Далее выведем формулу  $F$ - функции для частного случая моноромбоэдрического габитуса (III). В сравнении со случаем I объем кристалла возрастает на 6 объемов трехгранной пирамиды, нарастающей на гранях отрицательного ромбоэдра. Площадь основания этой пирамиды ( $S_3$ ) равна площади грани ромбоэдра в случае I, а высота равна отрезку ( $gi$ ). Площадь полной поверхности кристалла при этом возрастает на 6 площадей треугольника, венчающего одну из горизонтальных сторон грани призмы (рис. 1, IIIв). Поскольку мы имеем комбинацию с коррелятивными ромбоэдрами, площадь боковой поверхности головки кристалла при всех изменениях соотношении-

ях их долей в огранении кристалла остается постоянной. Объем и полную поверхность кристалла для первого случая обозначим символами  $V^I$  и  $M^I$ . Тогда

$$V^{III} = V^I + 6 \frac{1}{3} S_3 (gi) = V^I + 2 \frac{\sqrt{3}}{4 \cos \rho} c^2 \cdot (dg) \sin(\rho - \alpha) = V^I + c^2 \frac{\sqrt{3}}{2 \cos \rho} \frac{(fg) \sin(\rho - \alpha)}{\sin(90^\circ - \alpha)} =$$

$$\rightarrow V^I + c^2 \frac{\sqrt{3}}{2 \cos \rho} \frac{\sqrt{3} c \sin(\rho - \alpha)}{2 \cos \alpha} = V^I + c^3 \frac{3 \sin(\rho - \alpha)}{4 \cos \rho \cos \alpha}$$

Подставив (4) в полученное выражение, получим формулу объема для случая III.

$$V^{III} = c^3 \left[ 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right) + \frac{3 \sin(\rho - \alpha)}{4 \cos \rho \cos \alpha} \right] \quad (7)$$

$$M^{III} = M^I + 6 \frac{1}{2} c \cdot (gb) = M^I + 3c \cdot \frac{(gi)}{\sin(90^\circ - \rho)} = M^I + c^2 \frac{3\sqrt{3} \sin(\rho - \alpha)}{2 \cos \alpha \cos \rho}$$

Подставив (5) в полученное выражение, получим формулу площади полной поверхности кристалла для случая III.

$$M^{III} = c^2 \left[ 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\cos \rho} \right) + \frac{3\sqrt{3} \sin(\rho - \alpha)}{2 \cos \alpha \cos \rho} \right] \quad (8)$$

Подставив (7) и (8) в (3), получим формулу  $F$ -функции рассматриваемой комбинации ПКФ для частного случая полного вырождения отрицательно ромбоэдра.

$$F^{III} = \left[ 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right) + \frac{3 \sin(\rho - \alpha)}{4 \cos \rho \cos \alpha} \right]^2 \left[ 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\cos \rho} \right) + \frac{3\sqrt{3} \sin(\rho - \alpha)}{2 \cos \rho \cos \alpha} \right] \quad (9)$$

Перейдем к выводу общей формулы  $F$ -функции для рассматриваемого ряда габитусных форм (случай II). За основу примем  $F$ -функцию (9). Используем метод усечения пирамид, надстроенных на гранях отрицательно ромбоэдра (рис. 1, II б, в). В этом случае объем надстраиваемой пирамиды уменьшится на величину, пропорциональную  $(1-y)^3$ , а площадь граней призмы на величину, пропорциональную  $(1-y)^2$ . Определение переменной  $y$  дано выше. Формула  $F$ -функции при этом примет вид (вывод формулы опускаем, он столь же геометрически прост, как и для случая III):

$$F = \left[ 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right) + \frac{3 \sin(\rho - \alpha)}{4 \cos \rho \cos \alpha} [1 - (1-y)^3] \right]^2 \left[ 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\cos \rho} \right) + \frac{3\sqrt{3} \sin(\rho - \alpha)}{2 \cos \rho \cos \alpha} [1 - (1-y)^2] \right] \quad (10)$$

Формулу (10) можно выразить через  $\eta$  произведя замену переменной  $y$ . воспользовавшись отношением:  $\eta = 1$  при  $y = 0$ ;  $\eta = 0$  при  $y = 1$ .

$$\eta = 1 - y \quad (11)$$

Подставив (11) в (10), получим в общем виде уравнение морфометрической функции рассматриваемой комбинации ПКФ.

$$F = \left[ 3\sqrt{3} \left( x + \frac{\operatorname{tg} \rho}{2\sqrt{3}} \right) + \frac{3 \operatorname{Sin}(\rho - \alpha)}{4 \operatorname{Cos} \rho \operatorname{Cos} \alpha} [1 - \eta^3] \right]^{\frac{2}{3}} \left[ 3 \left( 4x + \frac{\sqrt{3}}{\operatorname{Cos} \rho} \right) + \frac{3\sqrt{3} \operatorname{Sin}(\rho - \alpha)}{2 \operatorname{Cos} \rho \operatorname{Cos} \alpha} [1 - \eta^2] \right] \quad (12)$$

При  $\eta = 0$  формула (12) преобразуется к виду (9), а при  $\eta = 1$  к виду (6). Она описывает любые формы кристаллов, образованные рассмотренной комбинацией ПКФ.

Для примера воспользуемся данной формулой для построения морфометрической и морфогенетической диаграмм кристаллов кварца. Заметим, что нижеследующий пример, как и другие примеры данной статьи, преследуют цель продемонстрировать возможности использования предложенного метода морфометрического анализа для решения научно-практических задач минералогической кристаллографии. Все полученные при этом генетические выводы касательно конкретных месторождений носят предварительный и в большой степени демонстративный характер.

#### Пример 1.

Кварц  $\text{SiO}_2$ . Тригонально-трапецедрический к.с.,  $a_0 = 4,91$ ,  $c_0 = 5,40$  Å. Угловые координаты грани  $\{10.1\}$ :  $\rho = 51.8^\circ$ ;  $\alpha = 26.54^\circ$ . На рисунке 2 изображены ортогональные проекции трех кристаллов кварца [2], соответствующие трем выше рассмотренным случаям. На чертежах показаны измеряемые линейкой геометрические элементы кристаллов и формулы, по которым рассчитываются переменные в (12). На практике форма кристаллов часто отклоняется от идеальной. В этом случае можно использовать среднее из величин трех однотипных элементов, но лучше для измерений подбирать кристаллы правильной формы.

Преобразуем формулу (12) применительно к кварцу, подставив входящие в неё все постоянные величины и произведя необходимые вычисления.

$$F = \left\{ 5.2 x + 1.91 + 0.48 [1 - \eta^3] \right\}^{-\left(\frac{2}{3}\right)} \left\{ 12x + 8.4 + 1.65 [1 - \eta^2] \right\} \quad (13)$$

Морфометрическая диаграмма кварца, построенная по формуле (13), для разных фиксированных значений удлинения призматического пояса кристаллов, представлена на рисунке 3. Можно видеть, что при равных значениях удлинения морфометрическая функция кристаллов убывает в ряду от моноромбоэдрического до псевдогексагонального габитуса. С увеличением удлинения кристалла влияние доминирования положительного ромбоэдра на величину F-функции постепенно нивелируется. На диаграмме это видно по уменьшению наклона графиков к оси абсцисс с ростом параметра  $x$

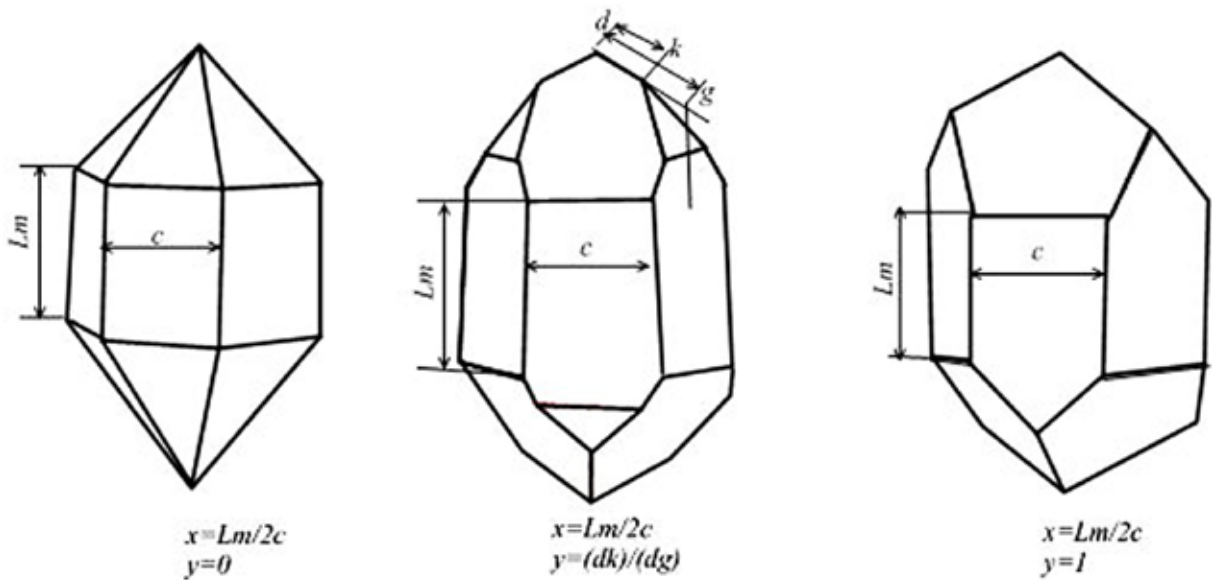


Рис. 2. Измеряемые элементы формы кристаллов и расчетные формулы переменных в уравнениях (10-13).

Использование морфометрической диаграммы покажем на примере решения конкретной задачи. Сформулируем минерагеническую задачу: сравнить проявления горного хрусталя Горбуновское, Ольховочное и Вандаманга с Астафьевским месторождением по признаку « форма кристаллов кварца».

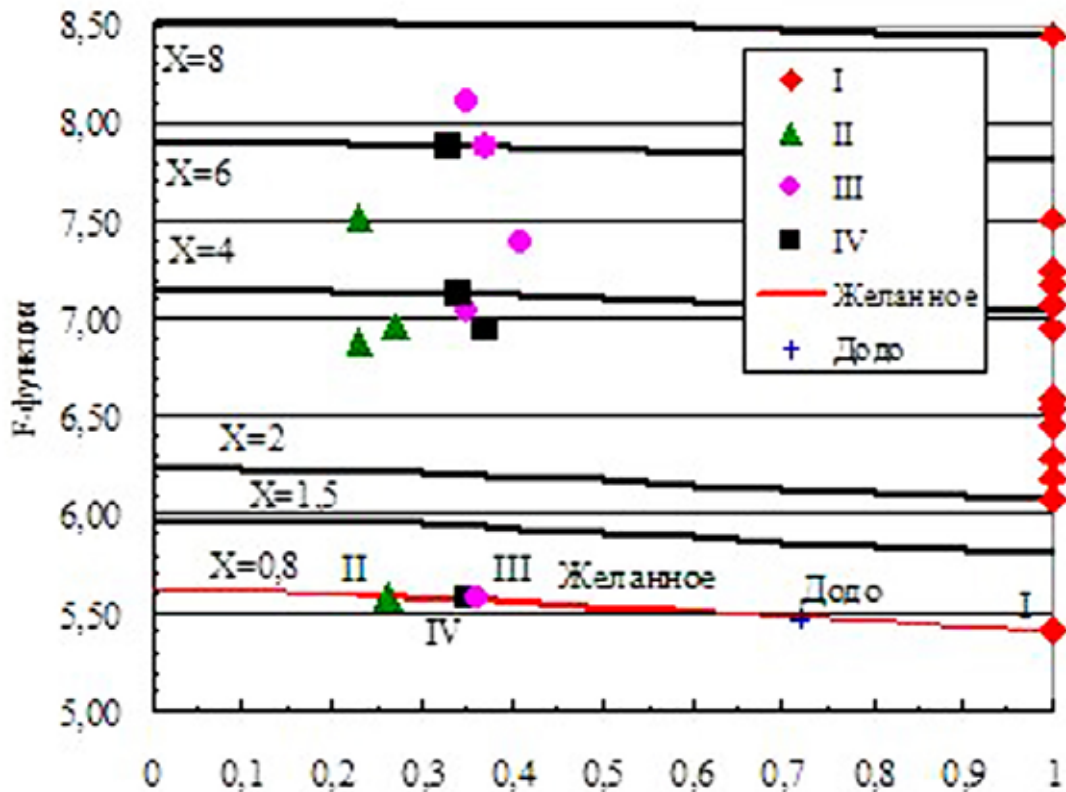


Рис. 3. Морфометрическая диаграмма кристаллов кварца. I – Астафьевское месторождение (Ю. Урал), хрусталепроявления: II – Горбуновское (Ср. Урал), III – Ольховочное (С. Урал), IV – Вандаманга (Мадагаскар).

ца». Для решения поставленной задачи произведем обмер кристаллов из сравниваемых объектов, как это показано на рисунке 2. Далее для каждого кристалла определим величины переменных и подставив их в уравнение (13), вычислим значение F-функции. Результаты расчетов, сведенные в таблицу 2, вынесем на диаграмму в виде маркеров определенной формы. Если судить по величине F-функции, как интегральной мере формы кристалла [4], то сравниваемые объекты не различаются по исследуемому признаку. Удлинение кристаллов ( $x$ ) в пределах одного месторождения или проявления и даже в одной друзе колеблется в широких пределах и оказывает существенное влияние на величину F-функции. Экспериментально доказано, что нормальная скорость роста граней призмы на порядок ниже, чем скорость роста граней ромбоэдров [1]. Природный процесс, протекающий при значительно меньших пересыщениях, чем в эксперименте, приводит к полному торможению роста граней призмы. Объем кристаллов кварца сложен пирамидами нарастания граней одного или двух ромбоэдров. Следовательно, удлинение кристаллов кварца зависит исключительно от филогенических взаимоотношений индивидов в зоне геометрического отбора, а также от времени работы минералообразующей системы и не зависит от её термодинамических параметров.

Вместе с тем по величине участия отрицательного ромбоэдра в ограничении кристалла ( $\eta$ ) оцениваемые проявления сходные между собой и отличаются от месторождения. Для каждого из проявлений колебание параметра  $\eta$  практически не превышает ошибки измерений. Чтобы выделить влияние переменной  $\eta$  на величину F-функции, минимизируем вклад в неё гексагональной призмы. Для этого приведем удлинение призматического пояса кристаллов к единой величине  $x = 0.8$ . При таком удлинении F-функция комбинации гексагональной призмы и пинакоида принимает минимальное значение. На диаграмме (рис. 3) график F-функции с удлинением  $x = 0.8$  показан тонкой красной кривой. На кривой маркерами показаны рассматриваемые объекты. Дополнительно на неё вынесены трек (на графике  $x = 0.8$  показан утолщенным отрезком) и маркер полярноуральских месторождений Желанное и Додо, по которым значения параметра  $\eta$  предоставлены автору исследователем этих месторождений Г.И. Крыловой. По её данным степень гексагональности ( $\eta$ ) кристаллов месторождения Желанное колеблется от 0.23 до 0.58, для месторождения Додо она равна 0.72.

Морфометрический график с приведением удлинения кристаллов к единой величине показывает на существенное различие сравниваемых объектов по величине F-функции. Маркеры проявлений расположились на значительном удалении от Астафьевского месторождения в начальной половине трека месторождения Желанное, характеризующейся более низкими значениями переменной  $\eta$ . Месторождение Додо расположилось ближе всех к Астафьевскому месторождению, но еще на значительном удалении от него. Следовательно, поставленная задача имеет одно решение: по признаку «форма

кристаллов» оцениваемые проявления отличаются от Астафьевского месторождения и близки к месторождению Желанное

Далее перейдем к построению морфогенетической диаграммы кварца. В качестве её обоснования примем положения, разработанные в предшествующих наших публикациях [4-8]. В тезисной форме они сводятся к следующему.

- Форма кристаллов какого-либо минерального вида при прочих благоприятных условиях однозначно определяется пересыщением. Все другие физико-химические факторы среды, как-то температура, давление, химические потенциалы подвижных компонентов влияют на форму опосредовано через изменение пересыщения.
- Морфометрическая функция (F-функция) как интегральная мера формы кристалла зависит от пересыщения, а потому может служить его мерой. На качественном уровне установлено [4, 6], что F-функция снижается с падением пересыщения. Математическое выражение этой зависимости не найдено.

Таблица 2. Расчет переменных параметров и F-функции кристаллов кварца сравниваемых объектов.

Объект	№, п/п	Измеряемые величины, мм				Расчетные параметры			
		<i>Lm</i>	<i>c</i>	<i>dk</i>	<i>dg</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	$\eta$	<i>F(x,y)</i>
Астафьевское месторождение	1	302	29	0		5.2	0	1	7.52
	2	66	11	0		3.0	0	1	6.59
	3	81	15	0		2.7	0	1	6.44
	4	60	12.5	0		2.4	0	1	6.29
	5	72	16.5	0		2.2	0	1	6.18
	6	64	16	0		2.0	0	1	6.08
	7	114	7.1	0		8.0	0	1	8.45
	среднее					0.8*	–	1.00	5.41
Горбуновское	1	320	32	24	33	5.0	0.73	0.27	7.52
	2	218	32	25	33	3.4	0.77	0.23	6.88
	3	223	31	23	32	3.6	0.73	0.27	6.96
	среднее					0.8*	0.74	0.26	5.59
Ольховочное	1	192	16	11	16	6	0.67	0.33	7.87
	2	114	15	10	15	3.8	0.65	0.35	7.04
	3	282	30	18	31	4.7	0.59	0.41	7.39
	4	121	9	6	9	6.7	0.65	0.35	8.10
	5	168	14	9	14	6	0.63	0.37	7.87
	среднее					0.8*	0.64	0.36	5.57
Вандаманга	1	228	19	11	17	6.0	0.65	0.35	7.87
	2	160	20	10	15	4	0.66	0.34	7.12
	3	86	12	9	14.0	3.6	0.63	0.37	6.95
	среднее					0.8*	0.65	0.35	5.57

\* Примечание: средние значения F-функции определены для приведенного удлинения призматического пояса кристалла  $x = 0.8$



- Автором введено понятие условного относительного пересыщения ( $\Delta C^\circ$ ), определяемого по формуле:

$$\Delta C^\circ = \frac{F}{F_0} - 1, \quad (14)$$

где  $F_0$  – универсальная кристаллографическая постоянная, равная поверхности шара, объем которого равен 1.  $F_0=4.836...$

При бесконечно малом пересыщении форма кристаллов кубической сингонии стремится к шару. Форма головок кристаллов гетерометричных сингоний стремится к полусфере [6].

Морфогенетическая диаграмма кристаллов кварца рассчитывается по формулам (13, 14) и строится в координатах  $\eta - \Delta C^\circ$ . На построенной таким образом диаграмме (рис. 4) выделены три разной информативности поля.

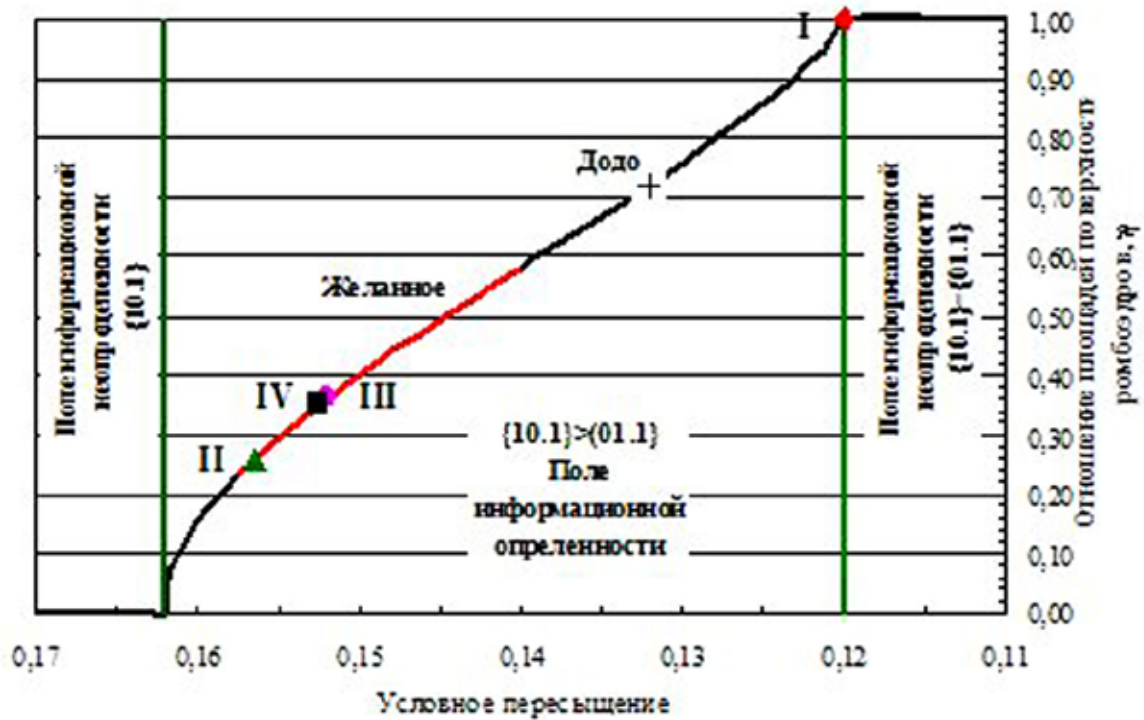


Рис.4. Морфогенетическая диаграмма кристаллов кварца.

Центральное поле, названное полем информационной определенности, заключено в области изменения переменных  $0 < \eta < 1$  и условного пересыщения  $0.12 < \Delta C^\circ < 0.162$ . В пределах этого поля по отношению площади граней отрицательного ромбоэдра к площади граней положительного ромбоэдра ( $\eta$ ) мы можем определить условное пересыщение.

Левое и правое одномерные поля представлены на графике горизонтальными отрезками кривой и названы полями информационной неопределенности. Правое из них заключено в области:  $\eta=1$ ;  $\Delta C^\circ \leq 0.12$ , а левое в области:  $\eta=0$ ;  $\Delta C^\circ \geq 0.162$ . По форме кристаллов, в ограничении которых основ-

ные ромбоэдры равны по площади их поверхностей, можно судить лишь о верхней границе условного пересыщения. В том случае если головки кристаллов образованы гранями только положительного ромбоэдра можно определить лишь нижнюю границу условного пересыщения.

На морфогенетическую диаграмму вынесены те же объекты, что показаны на рисунке 3. Астафьевское месторождение расположилось в правом поле информационной неопределенности, из чего можно заключить, что в сравнении с другими объектами оно образовалось в условиях более низкого пересыщения ( $\Delta C^\circ \leq 0.12$ ). При более высоком пересыщении формировалось месторождение Додо ( $\Delta C^\circ = 0.132$ ). Месторождение Желанное образовалось в условиях снижения пересыщения от 0.158 до 0.14. Для проявлений Горбуновское, Ольховочное и Вандаманга характерны наиболее высокие пересыщения от 0.152 до 0.156.

Введенное понятие «условное пересыщение», если строго следовать предлагаемому алгоритму его определения, можно использовать для сравнительного анализа условий образования любых минералов независимо от их генезиса. Единственным ограничением при этом является требования соответствия формы кристаллов этим минералов классу их симметрии.

### Комбинация не коррелятивных ромбоэдров вида $\{h_1 0 l_1\}/\{0 k_2 l_2\}$

Для нахождения уравнения морфометрической функции данной комбинации воспользуемся общей формулой  $F$ -функции [4], изменив её применительно к условиям задачи.

$$F(x, \rho_i) = \left[ 2 \sum_{i=1}^2 S_i(x, \rho_i) n_i(x, \rho_i) \right]^{\frac{2}{3}} 6 \sum_{i=1}^2 S_i(x, \rho_i), \quad (15)$$

где  $S_i$  – площадь грани  $i$ -го ромбоэдра,  $x$  – независимая переменная,  $n_i$  – нормаль к грани  $i$ -го ромбоэдра,  $\rho_i$  – полярная координата грани  $i$ -го ромбоэдра.

Изменение формы и площади граней исследуем с помощью кинематической схемы (рис. 5). В соответствии с этой моделью, изменение формы кристалла происходит за счет нормального роста граней  $R1$  и тангенциального разрастания граней  $R2$ .

Выразим все элементы кристалла через независимую переменную ( $x$ ) и параметр приведения, в качестве которого примем длину ( $c_1$ ) ребра ромбоэдра 1 в исходном положении. Для этого используем вертикальный разрез, проходящий через диагонали граней  $d_1$  и  $d_2$  и ребра  $c_1$  и  $c_2$  кристалла (рис. 5а). В качестве независимой переменной примем отношение изменяющейся длины отрезка диагонали ( $d_2$ ), появляющегося в процессе роста кристалла, к постоянной длине этого отрезка в точке полного перерождения его формы в ромбоэдр 2. Тогда в точке  $I$   $x_i = ki/bk$  и  $k_i = x_i(bk)$ .

Грань  $R2$  зарождается на вершине  $k$  первого ромбоэдра и тангенциально разрастается в виде равнобедренного треугольника до того момента ( $x_1$ ), когда последний двумя нижними вершинами не коснется смежных сторон пол-

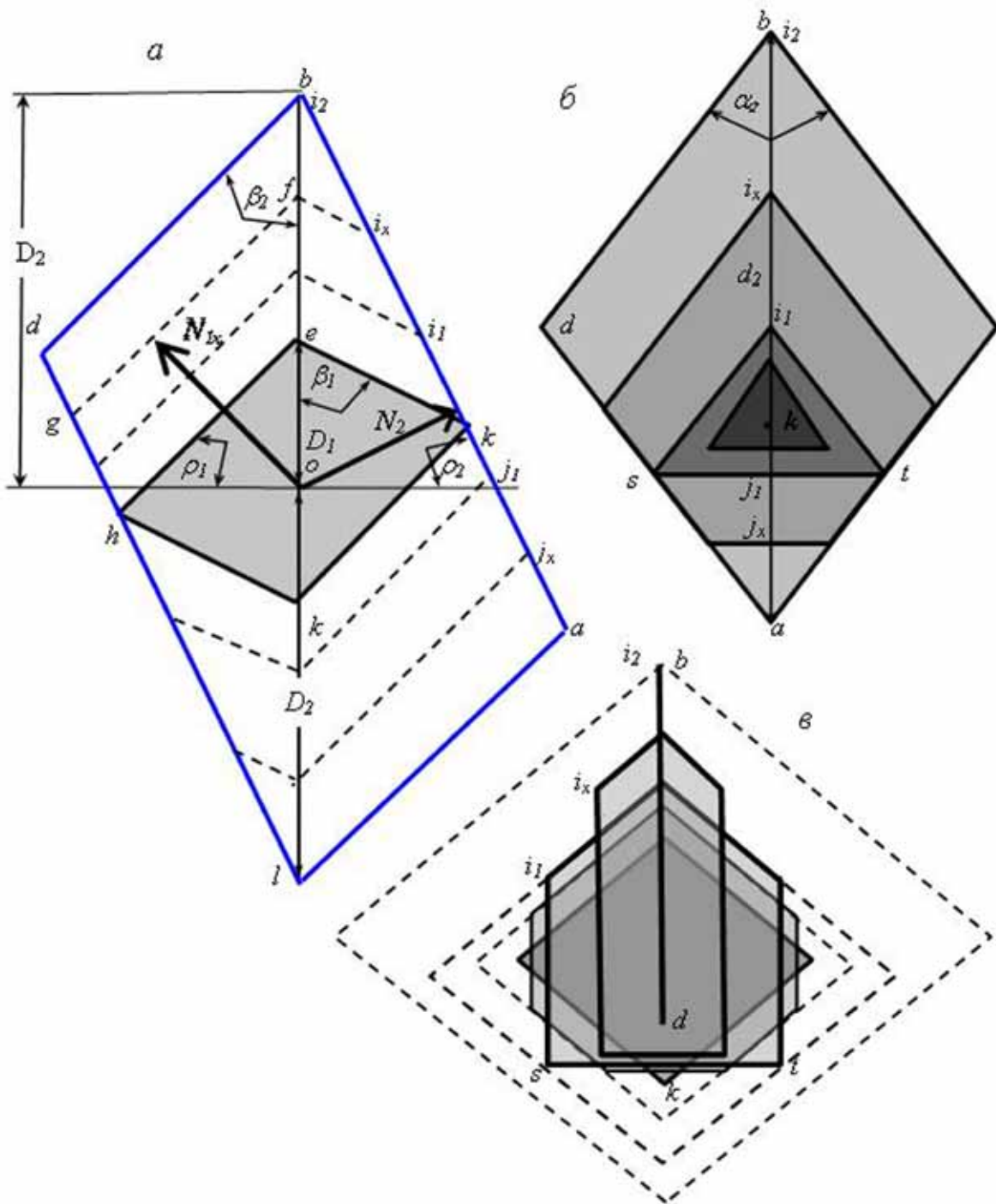


Рис. 5. Кинематическая схема перерождения ромбоэдра  $R_1$  в ромбоэдр  $R_2$ , а – в разрезе по (11.0), б – кинематика грани  $R_2$ , в – кинематика грани  $R_1$ .

ной грани в точках  $s$  и  $t$ . Изменение площади грани до этого момента описывается выражением:

$$S_2^{x_1} = (ki + kj)^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} = ((bk)x + (ak)x)^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} = d_2^2 x^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} \quad (16)$$

В момент 1 происходит изменение формы грани  $R_2$  с треугольной на ромбическую с усеченной нижней вершиной ромба. Эта форма сохраняется до  $x=1$ , при котором грань приобретает конечную форму полного ромба.

Значение аргумента  $x_1$ , при котором меняется форма грани, определяется из соотношения

$$ki + kj = \frac{ai}{2}, \rightarrow d_2 x_1 = \frac{d_2 - (bk)(1 - x_1)}{2}; \rightarrow x_1 = \frac{d_2 - (bk)}{2d_2 - (bk)} \quad (17)$$

От момента  $x=x_1$  до момента  $x=1$  изменение площади грани описывается выражением:

$$S_2'' = \left\{ \left[ d_2 - (bk)(1-x) \right] \frac{\sin \frac{\alpha_2}{2}}{\sin \alpha_2} \right\}^2 \sin \alpha_2 - [(ak)(1-x)]^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} \quad \text{при } x_1 \leq x \leq 1 \quad (18)$$

Грань  $R1$  меняет свою форму в соответствии с чертежом (рис.5.в) и в конце процесса вырождается в ребро ромбоэдра  $R2$ . Изменение формы и площади грани описывается уравнением:

$$S_1 = \begin{cases} \left[ \frac{(fg)^2}{2} - (fg' - fg)^2 \right] \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} - \left( \frac{d_2 x}{\cos \frac{\alpha_2}{2}} \right)^2 \frac{\operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2}}{2} & \text{при } 0 \leq x \leq x_1 \\ (st)(si) + \frac{(st)^2}{4 \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2}} & \text{при } x_1 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (19)$$

Выразим все элементы, входящие в формулы (16-19), через параметр приведения  $c$

$$(bk) = c_1 \frac{\sin \beta_1}{\cos \rho_2}; \quad 2D_1 = c_1 \frac{\cos(\beta_1 - \rho_1)}{\cos \rho_1}; \quad D_2 = (be) + D_1 = c_1 \left[ \frac{\sin(\rho_2 + \beta_1 - 90^\circ)}{\cos \rho_2} + \frac{\cos(\beta_1 - \rho_1)}{2 \cos \rho_1} \right]; \quad (20)$$

$$d_2 = 2D_2 \frac{\sin \beta_2}{\cos(\beta_2 - \rho_2)} = c_1 \left[ \frac{\sin(\rho_2 + \beta_1 - 90^\circ)}{\cos \rho_2} + \frac{\cos(\beta_1 - \rho_1)}{2 \cos \rho_1} \right] \frac{2 \sin \beta_2}{\cos(\beta_2 - \rho_2)};$$

Угол ( $\beta$ ) между объемной диагональю и ребром и угол ( $\alpha$ ) между ребрами ромбоэдра определяются из геометрических отношений элементов ромбоэдра по формулам:

$$\alpha_i = 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left( \sqrt{3} \cos \rho_i \right), \quad \beta_i = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left( \frac{2}{\operatorname{tg} \rho_i} \right) \quad (21)$$

Для сокращения записи конечных формул введем следующие обозначения тригонометрических функций (20):

$$\frac{\sin \beta_1}{\cos \rho_2} = A; \quad \frac{\sin(\rho_2 + \beta_1 - 90^\circ)}{\cos \rho_2} + \frac{\cos(\beta_1 - \rho_1)}{2 \cos \rho_1} = B; \quad \frac{\sin \beta_2}{\cos(\beta_2 - \rho_2)} = C; \quad \frac{\sin \frac{\alpha_2}{2}}{\sin \alpha_2} = D; \quad (22)$$

$$\frac{\sin(\rho_2 + \beta_1 - 90^\circ)}{\cos \rho_2} = E; \quad \frac{\cos \rho_2}{\cos(\beta_2 - \rho_2)} = F; \quad \frac{\sin \beta_1}{\cos(\beta_1 - \rho_1)} = G$$

Выразим переменные линейные элементы кристалла, входящие в (15, 19) через параметр приведения  $c$ , независимую переменную  $x$  и тригонометрические функции (22).

$$(st) = 2(ak)(1-x) \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} = 2c_1 [2BC - A](1-x) \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} \quad (23)$$

$$(si) = [d_2 - (bk)(1-x)] \frac{\operatorname{Sin} \frac{\alpha_2}{2}}{\operatorname{Sin} \alpha_2} = c [2BC - A(1-x)] D \quad (24)$$

$$(bf) = (bi) \frac{\operatorname{Sin}(\rho_2 + \beta_1 - 90^\circ)}{\operatorname{Sin} \beta_1} = (bk)(1-x) \frac{\operatorname{Sin}(\rho_2 + \beta_1 - 90^\circ)}{\operatorname{Sin} \beta_1} = c(1-x) AE \quad (25)$$

$$n_1 = (D_2 - (bf)) \operatorname{Cos} \rho_1 = c_1 [B - (1-x) AE] \operatorname{Cos} \rho \quad (26); \quad n_2 = D_2 \operatorname{Cos} \rho_2; \quad (27)$$

$$(fg) = [2D_2 - (bf)] \frac{\operatorname{Cos} \rho_2}{\operatorname{Cos}(\beta_2 - \rho_2)} = c_1 [2B - (1-x) AE] F; \quad (28)$$

$$(fg') = 2[D_2 - (bf)] \frac{\operatorname{Sin} \beta_1}{\operatorname{Cos}(\beta_1 - \rho_1)} = 2c_1 [B - (1-x) AE] G \quad (29)$$

Подставив полученные выражения в (16-19), получим формулу для вычисления площади граней ромбоэдров.

$$S_1 = c_1^2 \left\{ \begin{array}{l} S_1^I = \left( 2G^2 [B - AE(1-x)]^2 - \{ 2G[B - AE(1-x)] - F[2B - AE(1-x)] \}^2 \right) \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} - \left[ \frac{2BCx}{\operatorname{Cos} \frac{\alpha_2}{2}} \right]^2 \frac{\operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2}}{2} \\ \text{при } 0 \leq x \leq \frac{2BC - A}{4BC - A} \\ S_1^{II} = 2[2BC - A](1-x)[2BC - A(1-x)]D + \frac{\left[ (2BC - A)(1-x) \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} \right]^2}{\operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2}} \text{ при } \frac{2BC - A}{4BC - A} \leq x \leq 1 \end{array} \right. \quad (30)$$

$$S_2 = c_1^2 \left\{ \begin{array}{l} S_2^I = 4B^2 C^2 x^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} \quad \text{при } 0 \leq x \leq \frac{2BC - A}{4BC - A} \\ S_2^{II} = \{ [2BC - A(1-x)] D \}^2 \operatorname{Sin} \alpha_2 - [2BC - A(1-x)]^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_2}{2} \quad \text{при } \frac{2BC - A}{4BC - A} \leq x \leq 1 \end{array} \right. \quad (31)$$

Подставив (30, 31) в (15) получим искомую формулу морфометрической функции комбинации двух не коррелятивных ромбоэдров.

$$F = \begin{cases} 2 \left( S_1^I n_1 + S_2^I n_2 \right)^{-\frac{2}{3}} 6 \left( S_1^I + S_2^I \right) & \text{при } 0 \leq x \leq \frac{2BC - A}{4BC - A} \\ 2 \left( S_1^{II} n_1 + S_2^{II} n_2 \right)^{-\frac{2}{3}} 6 \left( S_1^{II} + S_2^{II} \right) & \text{при } \frac{2BC - A}{4BC - A} \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (32)$$

Использование выведенной формулы  $F$ -функции комбинации двух не коррелятивных ромбоэдров продемонстрируем на примере кристаллов кальцита.

Пример.

Задача: рассчитать формулу и построить графики морфометрических функций комбинационной пары не коррелятивных ромбоэдров, встречающихся в ограничении кристаллов исландского шпата Сибирской платформы [3].

Решение задачи. Сначала из ряда возможных ромбоэдров данного класса выделим совместимые пары, используя критерий совместимости ( $K_a$ ), рассчитываемый из условий, налагаемых кинематической моделью;  $\rho_1 < \rho_2$  и  $(90^\circ - \rho_1) = \beta_2$ . Из второго условия и (21) для совместимых ромбоэдров получим

$$\beta_2 = \arctg \left( \frac{2}{\operatorname{tg} \rho_2} \right) \rightarrow \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} - \rho_1 \right) \operatorname{tg} \rho_2 = 2 \quad (33)$$

Для несовместимых ромбоэдров  $K_a \neq 2$  из таблицы 3 видно, что из возможных 8 пар не коррелятивных гетерозональных ромбоэдров совместимыми являются три:  $\{10.1\}/\{02.1\}$ ;  $\{01.2\}/\{10.1\}$ ;  $\{02.1\}/\{40.1\}$ . Для этих пар  $K_a = 2$ .

Таблица 3. Критерий совместимости не коррелятивных гетерозональных ромбоэдров в ограничении кристаллов кальцита.

	R, отр.	{01.2}	{03.2}	{02.1}	{05.4}
R, пол.	r, рад.	0.4582	0.9765	1.1015	0.88925
{40.1}	1.32296	8.01	2.67	<b>2.00</b>	3.21
{10.1}	0.77842	<b>2.00</b>	1.50	<b>2.00</b>	1.25

Для пар совместимых ромбоэдров вычислим постоянные, входящие в выражения (30, 31), и представим их в табличном виде (табл. 4).

Таблица 4.

R1/R2	A	B	C	D	E	F	G	$\alpha_1$ , рад.	$\alpha_2$ , рад.
{10.1}\{02.1}	1.98	1.98	0.75	0.64	0.67	0.48	0.95	1.8	1.54
{01.2}\{10.1}	1.36	1.08	0.95	0.79	0.53	0.75	1.51	2.0	1.8
{02.1}\{40.1}	2.90	3.17	0.69	0.54	0.73	0.37	0.75	1.54	0.8

Подставив значения постоянных из таблицы 4 в выражения площади граней и нормалей к ним, а последние в (32) и произведя необходимые ал-

гебраические действия, получим формулы F-функции для рассматриваемых парных комбинаций ромбоэдров.

$$F = \begin{cases} \{10.1\} \setminus \{02.1\} \\ (0.926 + 5.548x + 11.124x^2 - 17.54x^3)^{\frac{2}{3}} 6(0.98 + 3.918x - 2.347x^2) & \text{при } 0 \leq x \leq 0.25 \\ (0.69 + 8.314x - 2.77x^3)^{\frac{2}{3}} 6(1.081 + 3.08x - 0.698x^2) & \text{при } 0.25 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (34)$$

$$F = \begin{cases} \{01.2\} \setminus \{10.1\} \\ (0.58 + 3.506x + 7.016x^2 - 11.13x^3)^{\frac{2}{3}} 6(0.904 + 3.645x - 3.476x^2) & \text{при } 0 \leq x \leq 0.25 \\ (0.436 + 5.259x + 0.014x^2 - 1.754x^3)^{\frac{2}{3}} 6(1.075 + 2.285x - 0.782x^2) & \text{при } 0.25 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (35)$$

$$F = \begin{cases} \{02.1\} \setminus \{40.1\} \\ (0.919 + 5.56x + 11.34x^2 - 17.679x^3)^{\frac{2}{3}} 6(0.967 + 3.908x - 1.093x^2) & \text{при } 0 \leq x \leq 0.25 \\ (0.69 + 8.345x - 2.789x^3)^{\frac{2}{3}} 6(1.011 + 3.58x - 0.568x^2) & \text{при } 0.25 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (36)$$

Морфометрическая диаграмма для комбинационных пар ромбоэдров кальцита, построенная по уравнениям (34-36), представлена на рисунке 6. Основными габитусными формами ромбоэдрических кристаллов кальцита являются  $\{10.1\}$  и  $\{02.1\}$ . На график F-функции этой пары вынесены две формы кальцита, встречающиеся на месторождениях исландского шпата Сибирской платформы [3]. Одна из них образована комбинацией двух ромбоэдров при доминировании ромбоэдра  $\{10.1\}$ , морфометрическая функция её равна  $F(x = 0.3) = 5.47$ . Вторая форма характеризуется абсолютным доминированием ромбоэдра  $\{02.1\}$ , морфометрическая функция её равна  $F(x = 0.9) = 5.87$ .

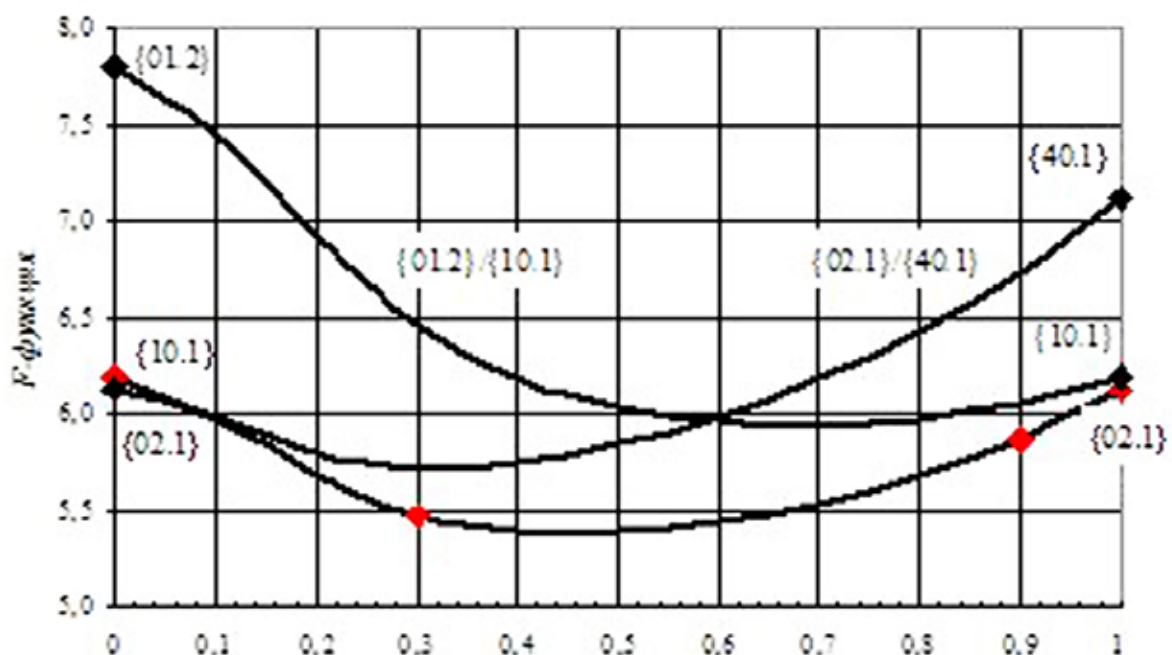


Рис. 6. Морфометрическая диаграмма ромбоэдрических кристаллов кальцита.

Морфогенетическую диаграмму кальцита построим в координатах  $\Delta C^\circ - F$  для пары габитусных ромбоэдров  $\{10.1\}/\{02.1\}$ . По формуле (14) определим пересыщение для одиночных ромбоэдров  $\{10.1\}$ : ( $\Delta C^\circ_{\{10.1\}} = 6.187/4.836 - 1 = 0.28$ );  $\Delta C^\circ_{\{02.1\}} = 6.136/4.836 - 1 = 0.268$ ). Допускаем, что с течением времени пересыщение изменяется линейно, что позволяет проградуировать ось абсцисс и построить морфогенетическую диаграмму (рис. 7).

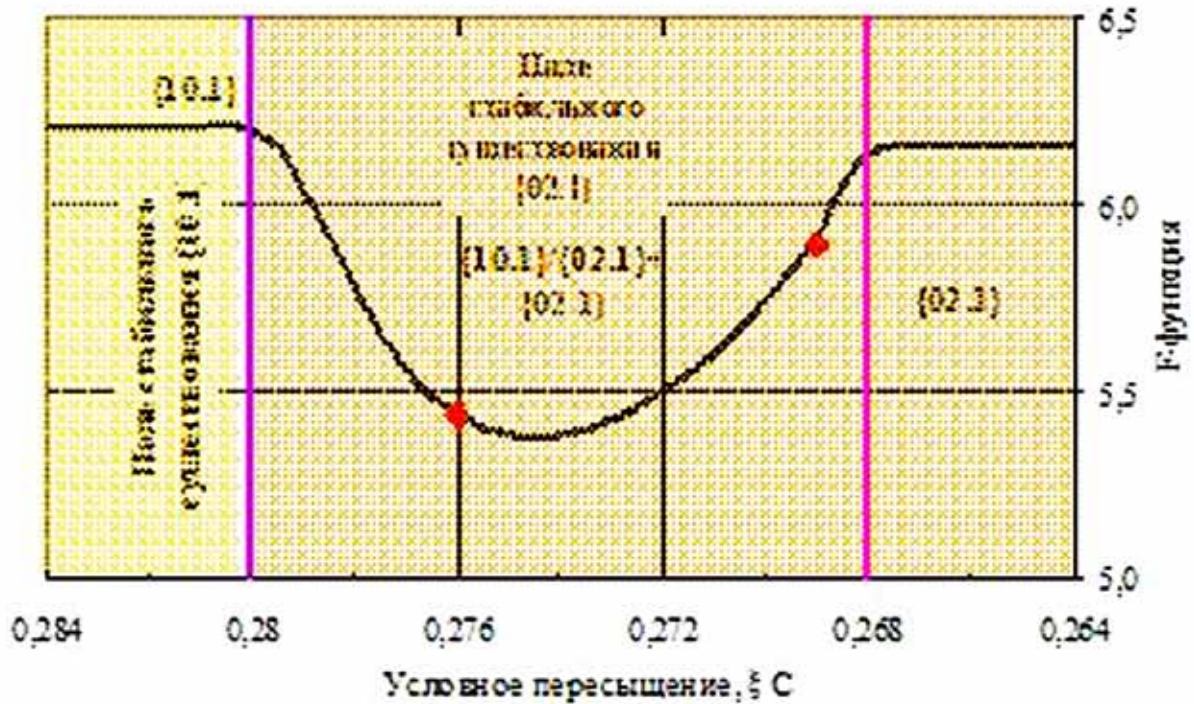


Рис. 7. Морфогенетическая диаграмма кристаллов кальцита ромбоэдрического габитуса.

Выделим на диаграмме поля равновесного роста рассматриваемых ромбоэдров и определим их габитусные формы в пределах каждого поля. В соответствии с феноменологической теорией морфогенеза кристаллов [8] каждая закрытая простая форма является равновесной в определенном интервале пересыщений. Условное пересыщение 0.28 принимаем за правую границу поля равновесного роста ромбоэдра  $\{10.1\}$ . Вправо от  $\Delta C^\circ = 0.28$ , в направлении уменьшения пересыщения, располагается поле равновесного роста ромбоэдра  $\{02.1\}$ . В этом поле могут сосуществовать две генерации габитусных форм кальцита. Ранняя генерация представлена комбинацией ромбоэдров  $\{10.1\}/\{02.1\}$ . При этом ромбоэдр  $\{10.1\}$  метастабильный, с течением времени вырождающийся. Поздняя генерация представлена ромбоэдром  $\{02.1\}$ . С учетом принятого допущения о линейном изменении пересыщения метастабильный в этом поле ромбоэдр  $\{10.1\}$  должен окончательно выродиться на границе  $\Delta C^\circ = 0.268$ . Правее этой границы в ограничении кристаллов должен присутствовать только ромбоэдр  $\{02.1\}$ . Анатомическая картина реальных ромбоэдрических кристаллов исландского шпата Сибирской плат-



формы показывает, что ядерные части кристаллов образованы пирамидами роста граней ромбоэдра  $\{10.1\}$  [3]. Это указывает на то, что кристаллизация шпата происходила в условиях постепенного снижения пересыщения гидротермального раствора. В соответствии с этим фактом на морфогенетической диаграмме использован обратный порядок изменения пересыщения. Принятый порядок соответствует также направлению течения времени кристаллизации.

Провести морфометрический анализ других комбинационных форм тригональной сингонии с участием скаленоэдров и трапецоэдров весьма сложно. Автор предлагает лабораторный метод определения  $F$ -функции таких комбинаций, простая методика которого описана в [7]. Для этого необходимо располагать коллекцией из минимум трех (желательно больше) кристаллов с разным соотношением габитусных форм. Морфометрическая диаграмма при этом может быть построена путем аппроксимации эмпирических точек показательной или степенной функцией.

### Список литературы

1. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кристаллов кварца. М., 1971.
2. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Минералы кремнезема. М.: МИР, 1966.
3. Скропышев А.В., Кукуй А.Л. Исландский шпат. Л.: Недра, 1973.
4. Страшненко Г.И. Теоретическое обоснование интегрального количественного показателя формы кристаллов. Тр. XI Всерос. (с межд. участием) науч. школы «Математические исследования в естественных науках» // Апатиты, 11-12 нояб. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 48-119.
5. Страшненко Г.И. Морфометрический анализ простых и квазипростых форм кристаллов тригональной и гексагональной сингоний // Тр. XIII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 50-летию Дня геолога. Апатиты, 4-5 апр. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 310-323.
6. Страшненко Г.И. Равновесная форма кристаллов средних и низших категорий симметрии при бесконечно малых пересыщениях // Тр. XIII Всероссийской (с международным участием) научной школы «Математические исследования в естественных науках» Апатиты, 17-18 окт. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 85-96.
7. Страшненко Г. И. Лабораторный метод определения морфометрической функции сложно ограненных кристаллов // Тр. XIII Всерос. (с межд. участием) научной школы «Математические исследования в естественных науках» Апатиты, 17-18 окт. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 97-98.
8. Страшненко Г.И. Морфометрия и морфогенез кристаллов. LAP LAMBERT Acad. Publ., 2016.
9. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: «Высшая школа», 1976.

## МОРФОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Страшненко Г.И.

Екатеринбург, strashnenko\_gi@mail.ru

Морфокинетический анализ исследует изменение формы кристаллов в процессе их роста в зависимости от меняющихся физико-химических параметров среды кристаллизации. Целью анализа является получение информации о физико-химических условиях образования минералов по форме их кристаллов. Конечные результаты анализа отражаются графически в виде морфогенетических диаграмм, построенных в координатах «параметр среды кристаллизации – форма кристалла». По определению морфокинетический анализ применим только к комбинационным формам, образованным двумя или более простыми кристаллографическими формами (далее ПКФ).

Изменение формы кристалла происходит путем постепенной смены одних ПКФ, участвующих в его огранении, другими ПКФ. Процесс смены проходит под контролем отношения нормальных (по нормали к плоской грани) скоростей роста граней разных ПКФ ( $v_1/v_2/...$ ). В процессе роста в огранении кристалла остаются лишь грани ПКФ, характеризующиеся наименьшей скоростью роста относительно других ПКФ. Грани с большей скоростью роста постепенно вырождаются в ребро или вершину кристалла. Вместе с тем для двух ПКФ, участвующих в огранении кристалла, существует интервал значений отношения их скоростей роста, в пределах которого обе ПКФ являются комбинационно устойчивыми и могут при постоянстве условий минералообразования сохраняться достаточно долго. Поэтому на первом шаге анализа необходимо установить границы этого интервала. Эта задача решается геометрически путем нахождения выражения для функции, заданной в общем виде (для случая двойной комбинации):

$$\Phi = f(v_1/v_2), \quad (1)$$

где  $\Phi$ -форма кристалла, численно выраженная через площадь его полной поверхности, приведенной к объему, равному 1 ( $F$ - функцию, в формулах просто  $F$ ) [9]. Переход от чисто геометрического к кинематическому содержанию  $F$ - функции осуществляется путем соответствующей замены независимой переменной в её формуле.

В свою очередь, скорость роста кристалла зависит от пересыщения раствора (переохлаждения расплава, давления насыщенных паров для других агрегатных состояний среды кристаллизации). По результатам экспериментов по искусственному выращиванию кристаллов [13] зависимость эта выражается показательной функцией вида:

$$v_i = k_i (C_s - C_g)^{n_i} \quad (2)$$

где  $C_s, C_g$  – концентрация насыщения (растворимость) кристаллизующегося вещества соответственно в зоне растворения и зоне роста минералообразующей системы;  $k_i, n_i$  – постоянные, разные для граней разных ПКФ.

Подставив (2) в (1) получим в общем виде выражение зависимости формы кристаллов от пересыщения для случая двойной комбинации (1/2).

$$\Phi_{1/2} = F_{1/2} = f \left[ \frac{k_1}{k_2} (C_s - C_g)^{n_1 - n_2} \right] \quad (3)$$

Пересыщение, в свою очередь, является функцией термодинамических параметров системы: температуры ( $t$ ), давления ( $p$ ), химических потенциалов ( $\mu$ ) подвижных компонентов, в качестве которых могут выступать водородный показатель ( $pH$ ), окислительно-восстановительный потенциал ( $Eh$ ), активность других ионов, участвующих в минералообразующем процессе.

$$\Delta C = C_s - C_g = \varphi(t, p, \mu) \quad (4)$$

И наконец, подставив (4) в (3) выразим в общем виде функциональную зависимость формы кристалла от термодинамических параметров среды кристаллизации.

$$F_{1/2} = f \left\{ \frac{k_1}{k_2} [\varphi(t, p, \mu)]^{n_1 - n_2} \right\} \quad (5)$$

Выражение (3) показывает, что форма кристалла какого-либо конкретного минерала однозначно определяется пересыщением. Все иные факторы влияют на его форму опосредовано, изменяя пересыщение (выражение 5).

Основной задачей морфокинематического анализа является нахождение в явном виде функций, входящих в выражения (2-5). Для этого необходимы экспериментальные данные по растворимости минерала и скоростям роста граней разных ПКФ его кристаллов в средах, близких природным. Такие данные имеются только для ограниченного количества минералов. Для тех минералов, для которых экспериментальные данные отсутствуют, можно ограничиться сокращенным анализом, сводимым к нахождению функциональной зависимости для выражения (2). Пример сокращенного (морфокинематического) анализа кристаллов кварца приведен в предшествующей нашей статье в данном сборнике. Кварц самый всесторонне, в том числе и экспериментально, изученный минерал, а потому его кристаллы (горный хрусталь) являются благодатным объектом для полного морфокинематического анализа.

По результатам геологического изучения месторождений горного хрусталя установлены основные закономерности их генезиса. В обобщенном виде эти закономерности ниже сводятся к следующим тезисам.

1. Месторождения горного хрусталя относятся к двум геологическим формациям: хрусталеносных камерных пегматитов и хрусталеносных кварцевых жил. Объединяющим их признаком является рост кристаллов кварца из флюидной или жидкой фазы.

2. Все значимые месторождения располагаются в одной из двух геологоструктурных позиций: на активизированных архей-нижнепротерозойских щитах (Бразильская, Мадагаскарская, Южно-Якутская и Украинская провинции) и в коллизионных зонах, образованных столкновением островных дуг с пассивной окраиной континента (Уральская, Улутауская провинции) либо столкновением континентальных и субконтинентальных плит (Памирская провинция). Общим объединяющим признаком двух позиций является высокая плотность теплового потока во время их активизации и коллизии. Дополнительным объединяющим признаком является широкое проявление близко одновозрастного гранитного магматизма, вызывающее дополнительное возмущение температурного поля и определяющее его высоко градиентный характер.

3. Температура образования разных месторождений горного хрусталя находится в интервале 200-450°C, давление флюида 50-100 МПа.

4. Кварц кристаллизуется в открытых полостях, образуя так называемые хрусталеносные гнезда в верхнем горизонте земной коры.

5. Минеральный парагенезис материала гнездового выполнения обычно соответствует минеральному составу вмещающих пород, либо продуктам их реакционного взаимодействия с гидротермами.

6. Кристаллы кварца располагаются в верхней части полости. В новообразованном слое при этом выделяется зона стесненного роста (зона геометрического отбора), книзу постепенно переходящая в зону свободного роста. Вмещающие породы, примыкающие к нижней части полости, несут следы либо выщелачивания породообразующего кварца, либо реакционных процессов с освобождением и выносом в полость кремнезема.

7. Габитусными формами кристаллов кварца являются: положительный ромбоэдр ( $r$ ), отрицательный ромбоэдр ( $z$ ) и гексагональная призма ( $m$ ). Первые две формы являются формами роста, третья — формой торможения. Как следствие, тело кристалла в основном образовано пирамидами нарастания граней ромбоэдров.

8. В кристаллах кварца обычными являются включения маточного раствора, представляющего жидкую водно-углекислую фазу, иногда с выделением избыточной двуокиси углерода в виде газовой и жидкой фаз. Солевой компонент раствора представлен в основном катионами  $\text{Na}^+$ , в меньшем количестве  $\text{K}^+$ , еще в меньшем  $\text{Ca}^{+2}$ , анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; редко  $\text{SO}_4^{-2}$ . В ГЖВ иногда встречается также твердая фаза в виде кристалликов галита, сильвинна и некоторых других трудно диагностируемых минералов.

9. Совершенные кристаллы растут плоскими гранями. В процессе роста кристаллов наблюдается смена отношения площадей граней разных простых кристаллографических форм. Отношение суммы площадей граней отрицательного ромбоэдра к сумме площадей граней положительного ромбоэдра колеблется от нуля до единицы, на крупных кристаллах оно, как правило, равно единице.

Выводы, получаемые в результате мофокинетического анализа, не должны противоречить содержанию приведенных выше тезисов.

Для начала выполним кинематический анализ изменения формы кристаллов кварца.

Морфокинематический анализ предусматривает изучение изменения формы кристаллов в зависимости от изменения отношения скоростей роста граней ПКФ, участвующих в их огранении. При этом причины (силы), определяющие величины скоростей роста граней, не рассматриваются.

Для расчета предельных значений отношения скоростей, при которых устойчивыми являются те или иные комбинации ПКФ, немецкий кристаллограф Л. Боргстрём применил геометрическую методику. Содержание этой методики изложено в книге Бакли [1]. Сохраняя идею методики Л. Боргстрёма, найдем предельные отношения скоростей роста ромбоэдров  $r$  и  $z$  кварца иным, более простым способом. На рисунке 1 показаны сечения кристалла кварца по плоскости (10.0) для двух предельных случаев: 1)  $v_z = v_r = l$ ; 2)  $v_z > v_r$ . В первом случае очевидно, что кристалл имеет биромбоэдрический (псевдогексагональный) габитус и при постоянстве физико-химических условий может сохранять его бесконечно долго. Во втором случае ромбоэдр  $z$  вырожден в точку  $z_0$ , представляющую вершину кристалла, образованную гранью призмы и двумя смежными гранями ромбоэдра  $r$ .

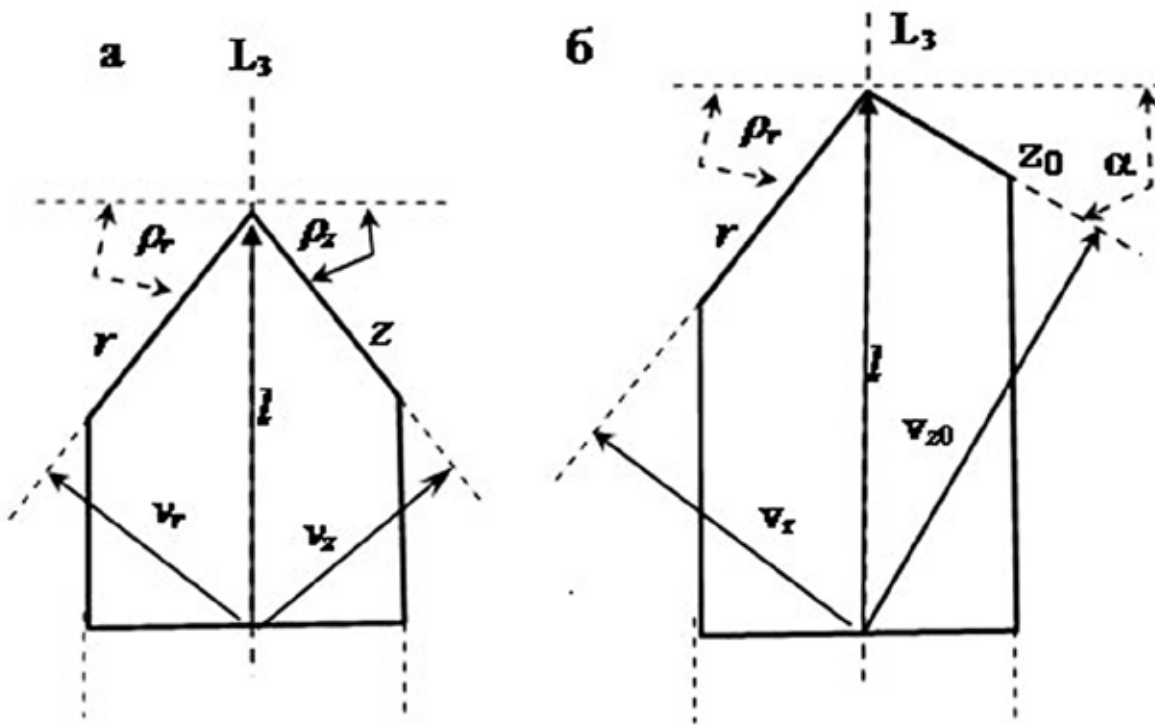


Рис. 1. Иллюстрация к выводу условий роста и вырождения граней положительного ( $r$ ) и отрицательного ( $z$ ) ромбоэдров кварца.

Определим геометрические элементы кристалла, участвующие в определении предельного отношения скоростей ромбоэдров для второго случая:  $l$  – полудлина по  $L_3$  полного кристалла;  $v_r$ ,  $v_z$  – скорости роста граней соот-

ветствующих ромбоэдров, равные для времени  $\tau = l$  нормальям к граням этих ромбоэдров. Заметим, что в обоих случаях принимается, что с момента зарождения до момента  $\tau = l$   $v_r = const$ ,  $v_z = const$ . Точку  $z_0$  на рисунке 1б рассматриваем как грань ромбоэдра  $z$  размерности 0. Тогда скорость её роста определяется нормалью к ребру ромбоэдра  $r$ . Из геометрических отношений элементов кристалла следует (нижний индекс в символах полярных углов опускаем, поскольку для коррелятивных ромбоэдров эти углы равны):

$$v_r = l \cos \rho; \quad v_z = l \cos \alpha. \quad (1)$$

Разделив второе равенство на первое, имеем:

$$\frac{v_z}{v_r} = \frac{\cos \alpha}{\cos \rho} \quad (2)$$

В теоретически возможном варианте  $v_z < v_r$  для коррелятивных ромбоэдров будет отношение (2) будет обратным.

$$\frac{v_z}{v_r} = \frac{\cos \rho}{\cos \alpha} \quad (3)$$

Очевидно, что интервал, определяемый предельными отношениями скоростей граней (2) и (3) охватывает все теоретически возможные габитусы головок кристалла, образованных ромбоэдрами  $r$  и  $z$ . Подставив в выражения (2) и (3) значение углов  $\rho = 51.79^\circ$ ;  $\alpha = 26.54^\circ$ , получим интервалы существования ромбоэдров в огранении кристаллов кварца по критерию отношения скоростей роста их граней.

$$\begin{aligned} \frac{v_z}{v_r} < 0,692 &\Leftrightarrow 0,692 \leq \frac{v_z}{v_r} \leq 1,446 \Leftrightarrow \frac{v_z}{v_r} > 1,446 \\ z \{01.1\} &\Leftrightarrow r \{10.1\} + \{01.1\} \Leftrightarrow r \{10.1\} \end{aligned} \quad (4)$$

На полученное теоретически выражение (4) накладывается ограничение, вытекающее из тезиса 9. В результате (4) преобразуется в (5), в котором  $S$ - площадь грани.

$$\begin{aligned} 1 \leq \frac{v_z}{v_r} \leq 1,446 &\Leftrightarrow \frac{v_z}{v_r} > 1,446 \\ r \{10.1\} + \{01.1\} &\Leftrightarrow r \{10.1\} \\ \Sigma S_r &\geq \Sigma S_z \end{aligned} \quad (5)$$

По методике Л. Боргстрёма левая граница устойчивости двух смежных граней кристаллов равна  $v_1/v_2 = \cos \beta$ , правая –  $v_1/v_2 = 1/\cos \beta$ , где  $\beta$  – двугранный угол, образованный этими гранями. Для кварца  $\beta_{r/z} = 46.25^\circ$  [4]. Подставив его в приведенные выше равенства, получим те же значения границ интервала сосуществования ромбоэдров  $z$  и  $r$ , что и в выражении (4).

В заключение морфокинематического анализа кратко остановимся на особенностях роста граней гексагональной призмы. В соответствии с тезисом 7 на природных кристаллах кварца  $v_m = 0$ . Наблюдаемые пирамиды на-

растания граней призмы, как правило, являются ложными, поскольку они образованы слоями роста острых ромбоэдров. Грани призмы появляются обычно у корневой части кристалла и тангенциально разрастаются за счет вырождения граней острых ромбоэдров. Когда они достигают головки кристалла, скорость их тангенциального разрастания прямо зависит от скорости роста основных ромбоэдров. При этом утолщение кристалла прекращается, а его длина по третьей оси при достаточном объеме природного кристаллизатора определяется длительностью процесса кристаллизации и не зависит от его физико-химических условий. Толщина кристалла определяется площадной плотностью потенциальных зародышей, оптическая ось которых ориентирована перпендикулярно стенке, на которой нарастают кристаллы. Следовательно, такой широко используемый в производственной практике параметр кристалла, как удлинение, не несет интересующей нас существенной генетической информации.

Далее проанализируем результаты экспериментальных работ по растворению кварца и росту его кристаллов. Такого рода работы широко проводились во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС) в связи с проблемами гидротермального синтеза кристаллов и возможности экстраполяции полученных выводов на природный процесс [2, 3]. Сначала рассмотрим результаты исследования растворимости кварца в водно-солевых растворах, по составу близких к природным (тезис 7).

На рисунке 2 приведены графики растворимости кварца в зависимости от температуры, давления и концентрации содового раствора. Давление при этом задавалось коэффициентом заполнения автоклава. Маркерами на графиках показаны значения растворимости кварца, определенные экспериментально в интервале температур от 280 (для 2 %-го раствора  $Na_2CO_3$ ) и 340 до 480 °С (для 5 % и 11 %-го раствора  $Na_2CO_3$ ) [2]. В область более низких температур (до 200 °С) и более высоких концентраций минерализатора, допускаемыми тезисами 3, 7, результаты экспериментов экстраполированы показательными функциями (показаны в левом верхнем углу рисунка 2).

В общем виде зависимость растворимости кварца в водно-солевом растворе от температуры при постоянных давлении ( $p$ ) и концентрации соли ( $s$ ) выражается степенным уравнением вида:

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{\substack{p=const \\ s=const}} = k_s m_s t^{m_s-1} \quad (6)$$

При температуре  $t_1$  в зоне растворения и  $t_2$  в зоне роста ( $t_1 > t_2$ ) пересыщение раствора кремнеземом при постоянном давлении и концентрации солей составит

$$\Delta C \Big|_{\substack{p=const \\ s=const}} = k m_s \int_{t_2}^{t_1} t^{m_s-1} dt = k_s (t_1^{m_s} - t_2^{m_s}) \quad (7)$$

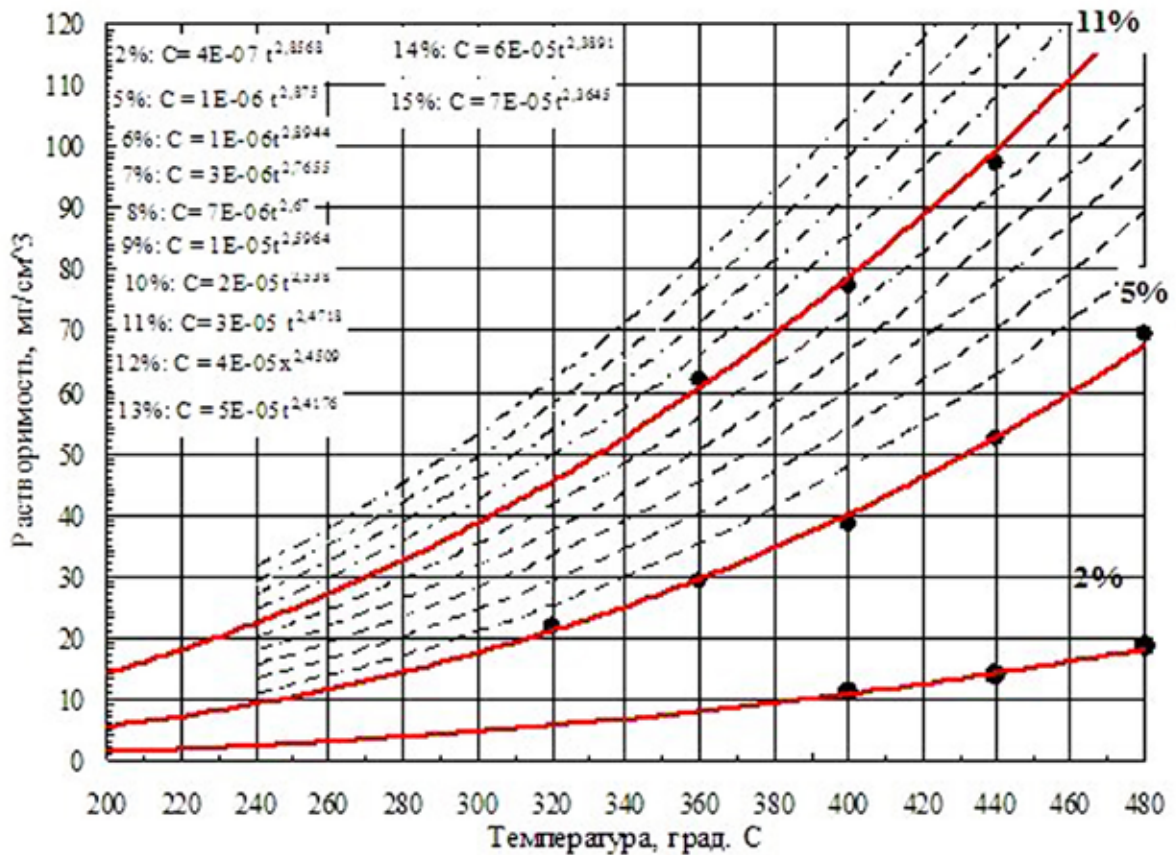


Рис. 2. Зависимость растворимости кварца от температуры в водно-содовом растворе при различной концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и коэффициенте заполнения автоклава 70%.

Маркерами показаны экспериментальные данные, аппроксимация, интерполяция и экстраполяция экспериментальных данных в область низких температур и высоких концентраций соли проведены автором.

Из уравнения (7) следует, что пересыщение гидротермальных растворов кремнеземом при постоянной концентрации минерализатора ( $s$ ) зависит не только от перепада температуры между зоной растворения и зоной роста, но и от абсолютного значения самой температуры. Графики  $\Delta C = f(t)$ , построенные по формуле (7), приведены на рисунке 3 для разных температурных перепадов. Они показывают, что при фиксированном температурном перепаде ( $\Delta t$ ) пересыщение, а следовательно и скорость роста кристаллов, повышаются с ростом температуры процесса.

Экспериментально доказано, что эффективное растворение кварца достигается в щелочных гидротермальных растворах [2]. Поддержание необходимой щелочности ( $pH$ ) достигается введением в раствор минерализаторов, в качестве которых выступают гидроокись или карбонат натрия (сода). Подщелачивание раствора в первом случае происходит за счет диссоциации гидроокиси, а во втором – за счет гидролиза карбонат-иона по схеме:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ .



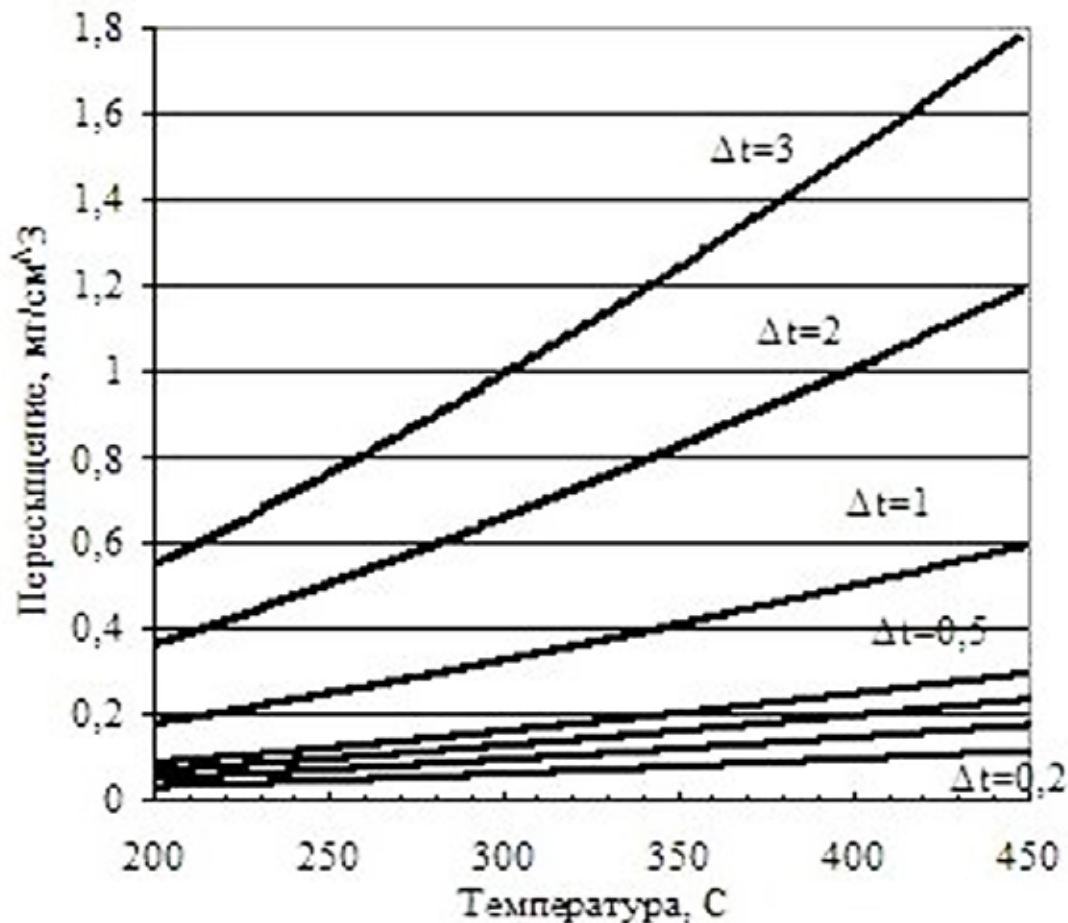


Рис. 3. Зависимость пересыщения кремнеземом водно-содовых гидротермальных растворов от температуры. Концентрация соды в растворе 11%.

Рассмотрим зависимость растворимости кварца от концентрации ( $s$ ) соды в гидротермальном растворе при постоянной температуре. На рисунке 2 видно, что с повышением концентрации соды растворимость кварца растет. Рассмотрим эту зависимость более детально. Графики изотерм растворимости кварца  $C_{t=const} = f(s_{Na_2CO_3})$  представлены на рисунке 4. Черными маркерами на графиках показаны экспериментальные данные [2], полученные в интервале температур от 360 до 480 °С. Положение красных маркеров определено аппроксимацией зависимости  $C_{s=const} = f(t)$  в область температур ниже 360 °С. Рассматривая эти графики (рис. 4), можно видеть, что при постоянной температуре выше 320 °С растворимость кварца в зависимости от концентрации соды в растворе изменяется по закону, аппроксимируемому квадратичными функциями вида

$$C_{t=const} = k s^2 + l s + m \quad (8)$$

при температуре ниже 320 °С эта зависимость ближе к линейной

$$C_{t=const} = k s + l \quad (9)$$

где  $k$ ,  $l$ ,  $m$  – постоянные коэффициенты.

Уравнения изотерм растворимости кварца, рассчитанные по экспериментальным и экстраполированным данным, показаны в левом верхнем углу рисунка 4.

Из (8) и анализа графиков (рис. 4) следует, что пересыщение раствора кремнеземом при постоянной температуре выше  $320^{\circ}\text{C}$  зависит не только от разности концентрации соды в зонах растворения и роста, но и от самой её концентрации в растворе. т.е. при постоянной температуре равно разности значений квадратичной функции (8) при изменении концентрации соды от  $s_1$  до  $s_2$ .

$$t > 320^{\circ}\text{C} \quad \frac{\Delta C}{C = \text{const}} = k(s_2^2 - s_1^2) + l(s_2 - s_1), \quad (10)$$

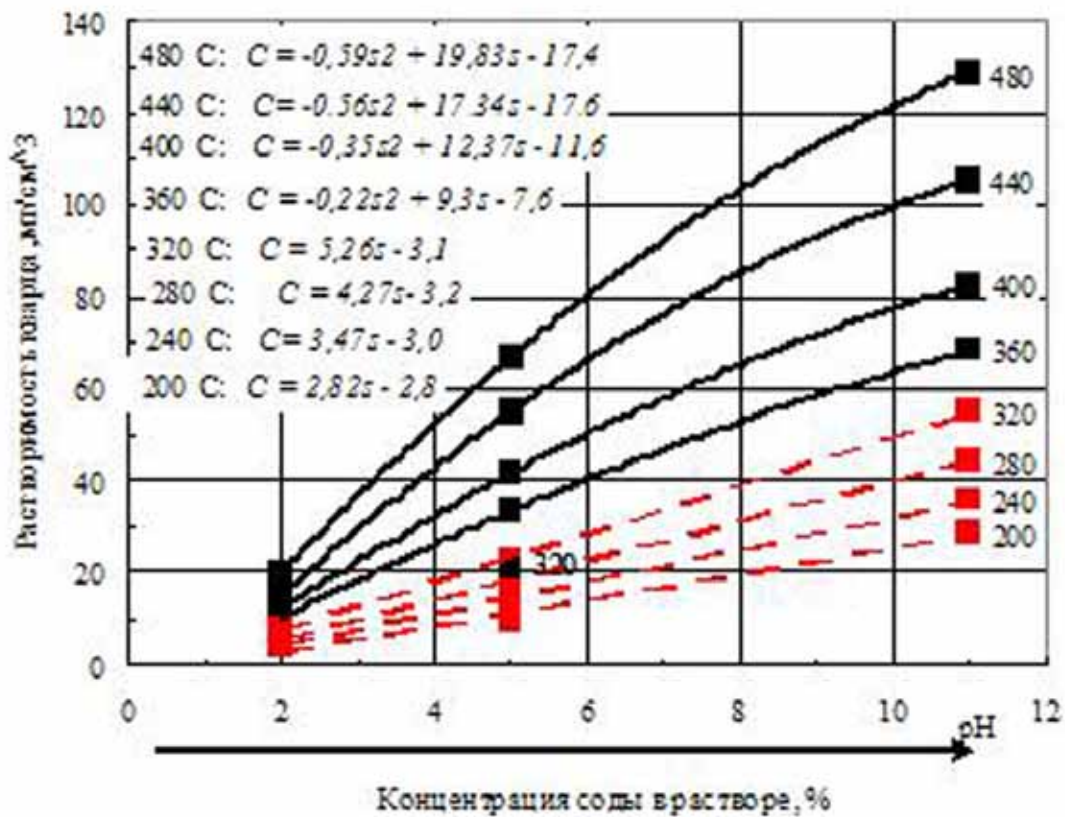


Рис. 4. Изотермы растворимости кварца в содовом гидротермальном растворе.

Графики функция (8) показывают, что с ростом концентрации соды в растворе скорость растворения кварца снижается и достигнув определенного минимума, может принять ретроградный характер. Критические значения концентрации соды определяются анализом уравнения (8). На рисунке 5 представлены графики изотерм скорости растворения кварца, полученные дифференцированием уравнений квадратичных функций, показанных на рисунке 4. Точка пересечения изотерм с осью абсцисс дает критическое значение концентрации соды, после которого процесс растворения принимает ретроградный характер. Снижение температуры сдвигает критическую точку вправо, в сторону больших концентраций минерализатора.

В низкотемпературной области ( $\leq 320^\circ\text{C}$ ) зависимость растворимости кварца от концентрации минерализатора принимает линейный характер. Скорость растворения в этом случае зависит только от разности концентраций минерализатора в зонах растворения и роста. На рисунке 5 изотермы скорости растворения, а следовательно и возможного пересыщения раствора кремнеземом, представляют прямые, параллельные оси концентраций.

На основании проведенного анализа экспериментальных данных можно заключить, что процесс кристаллизации кварца в крупных гидротермальных системах, в которых расстояние между зонами растворения и роста достигает десятков метров, проходит под контролем перепада температуры. Достижение пересыщения раствора кремнеземом описывается при этом формулой (7). В мелких системах (минерализованных трещинах), в которых  $\Delta t \rightarrow 0$  процесс управляется изменением щелочности растворов ( $pH$ ) в результате их взаимодействия с вмещающими породами в ближнем околотрещинном пространстве. Пересыщение при этом определяется квадратичной функцией от концентрации минерализатора для  $t > 320^\circ\text{C}$  (10) и линейной функцией (рис. 4) для  $t \leq 320^\circ\text{C}$ .

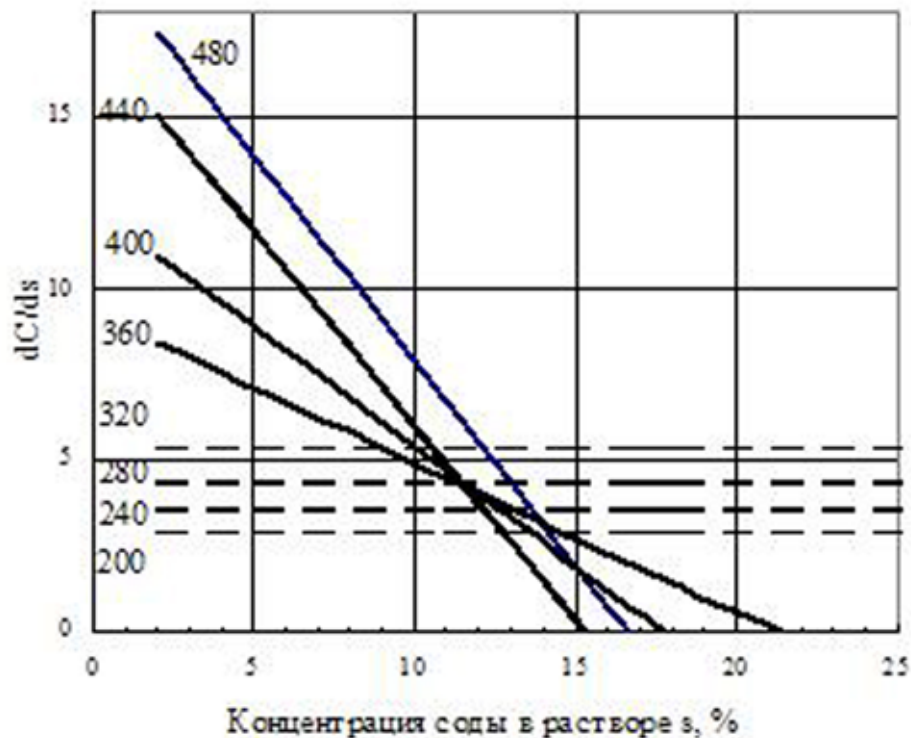


Рис. 5. Изотермы скорости растворения кварца в содовом гидротермальном растворе.

Далее перейдем к анализу экспериментальных данных по кинетике роста граней разных ПКФ кварца, полученных во ВНИИСИМС'е группой В.С. Балицкого [2]. Исследования проводились в опытном автоклаве методом температурного перепада в разных средах, при разных температурах и при разном коэффициенте заполнения автоклава. Пересыщение раствора кремнеземом при этом учитывалось косвенным образом через перепад тем-

пературы ( $\Delta t$ ) между зонами растворения и роста кварца. Скорость роста граней разных ПКФ кварца изучалась в интервале перепадов от 280 до 400 °С при  $\Delta t$  от 5 до 40 °С. Результаты опытов отражались на графиках, построенных в координатах  $v = f(\Delta t)$ .

Для анализа полученных данных и определения возможности их экстраполяции на природный процесс нами выбраны результаты опытов, полученные при параметрах автоклава, максимально приближенных к природному процессу (тезисы 3 и 8): температура 330 °С и 5 %, 11 % раствор соды, коэффициент заполнения автоклава 70 %, что примерно соответствует давлению 100 МПа. При этих параметрах и принятых в экспериментах перепадах температуры скорость роста основных ромбоэдров подчиняется линейному закону (рис. 6).

$$v_z = 0.032 (\Delta t) - 0.08 \quad (11)$$

$$v_r = 0.016 (\Delta t) - 0.224 \quad (12)$$

Экстраполировать полученные результаты на природный процесс образования хрусталеобразования нельзя по двум причинам.

1. Использованные в эксперименте перепады температуры при высоте автоклава 2 м дают значения геотермического градиента от 2500 до 20000 °С/км, что для земной коры является очевидным нонсенсом.

2. Отношение  $v_z / v_r$  при  $\Delta t = 16.8$  °С равно 11.9, что значительно превышает верхний предел (1.45) сосуществования основных ромбоэдров. Ниже  $\Delta t = 16.8$  °С отношение рассматриваемых скоростей возрастает до бесконечности. Если экстраполировать используемые перепады температуры на природные объекты, то

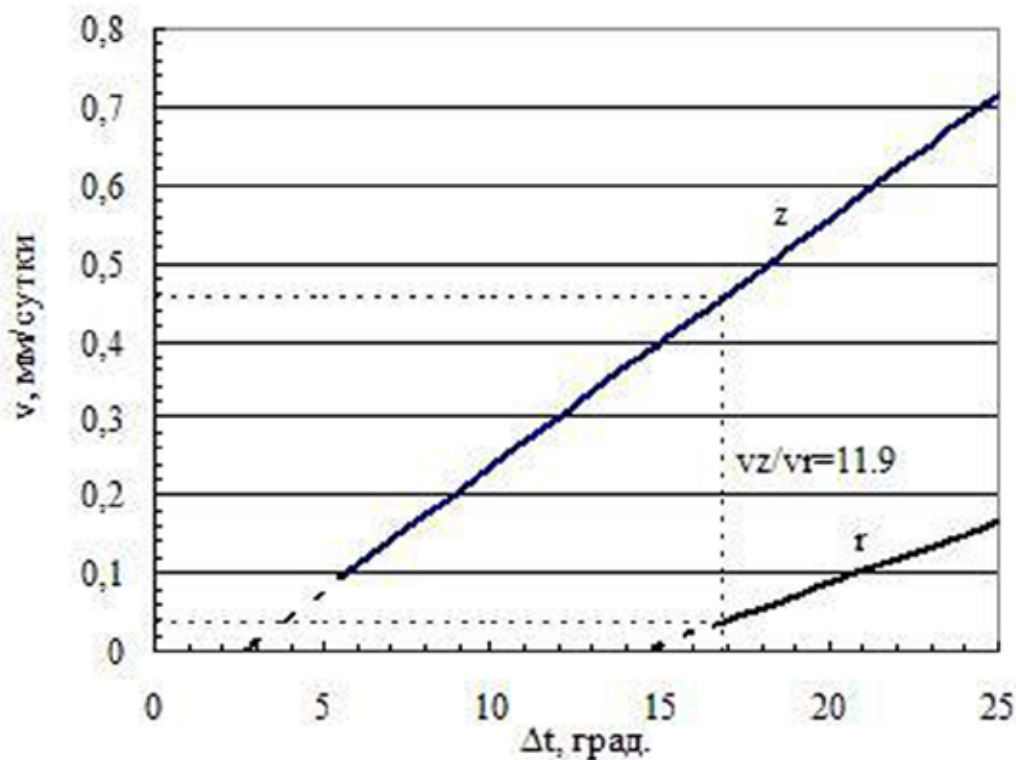


Рис. 6. Зависимость скорости роста граней основных ромбоэдров кварца от температурного перепада в зонах растворения и роста (по экспериментальным данным [2]).

в соответствии с (5) головки кристаллов кварца должны быть образованы только гранями положительного ромбоэдра, что противоречит тезисам 7 и 9. Действительно, если посмотреть выложенные в Интернете многочисленные фото регенерированных в автоклаве битых кристаллов кварца, то можно видеть, что в огранении их головок резко преобладают грани положительного ромбоэдра над гранями отрицательного. Если процесс продолжался ещё бы какое-то время, то грани отрицательного ромбоэдра выродились бы полностью.

Из 1 и 2 следует, что природный процесс хрусталеобразования происходит при пересыщениях, значительно меньших, чем применяемые в экспериментах В.С. Балицкого и в промышленном синтезе пьезооптического кварца. При очень слабых пересыщениях гидротермальных растворов скорость роста кристаллов должна подчиняться закону высшего порядка и кинетические кривые роста ромбоэдров должны иметь точку пересечения в соответствии с (5) и тезисом 9. Далее перейдем собственно к морфокинетическому анализу.

Стрикленд-Констэбл Р.Ф. показал, что при слабых пересыщениях имеет место закон высшего порядка, по которому скорость роста кристаллов описывается степенной функцией (2), в которой  $n > 1$ . График этой функции должен представлять кривую, асимптотически приближающуюся к оси пересыщений в начале координат и переходящую в прямую при высоких пересыщениях. Линейная часть кривой при её продолжении не проходит через начало координат, что и подтверждается экспериментально (рис. 11). По заключению Р.Ф. Стрикленд-Констэбл такого рода кривые часто встречаются при кристаллизации из жидкой фазы.

Определим вид функции (2) для основных ромбоэдров кварца. Для этого запишем для каждого из них.

$$v_z = k_z (\Delta C)^{n_z} \quad (13)$$

$$v_r = k_r (\Delta C)^{n_r} \quad (14)$$

Подставив (7) в (13) и (14), получим уравнения, описывающие скорости роста основных ромбоэдров в зависимости от параметров хрусталеобразующего процесса.

$$v_z = k_z k_s^{n_z} \left( t_1^{m_s} - t_2^{m_s} \right)^{n_z} \quad (15)$$

$$v_r = k_r k_s^{n_r} \left( t_1^{m_s} - t_2^{m_s} \right)^{n_r} \quad (16)$$

В формулах (15, 16):

$v_z, v_r$  – скорости роста граней основных ромбоэдров, мм/сутки;

$k_z, k_r$  – кинетические коэффициенты основных ромбоэдров, мм/сутки<sup>-1</sup> град.<sup>-n</sup>;

$k_s, m_s$  – коэффициент и показатель степени, зависящие от концентрации соли в растворе (или pH раствора);

$t_1, t_2$  – температура соответственно в зоне растворения и в зоне роста кварца, °С;

$n_z, n_r$  – показатели степени для основных ромбоэдров.

В уравнениях (15) и (16) не известны кинетические коэффициенты  $k_z$ ,  $k_r$  и показатели степенной функции  $n_z$ ,  $n_r$ . Строго математически определить их невозможно из-за недостаточности экспериментальных данных. Попытаемся оценить их приблизительно, опираясь на экспериментальные данные В.С. Балицкого [2] и Р.Ф. Стрикленд-Констэбл [13], а также на выводы, полученные выше морфокинематическим анализом (5). Уравнения (15) и (16) должны удовлетворять следующим условиям и допущениям:

1.  $n_z > n_r$  в соответствии с тезисом 9.
2. Иметь одну общую точку в поле положительных пересыщений, в которой согласно тезису 9  $v_z = v_r$ . Последнее равенство реализуется при  $n_z - n_r = 1$ .
3. Удовлетворять выражению (5) на границах сосуществования ромбоэдров.
4.  $1.5 \leq n \leq 2.5$  в соответствии с экспериментальными данными, полученными Р.Ф. Стрикленд-Констэбл, на основании измерения скоростей роста кристаллов легко и слабо растворимых в воде веществ при температуре от 25 до 70 °С [13].
5. Допущению, что переход ростаромбоэдров от линейного закона к закону высшего порядка осуществляется при минимальных перепадах температуры, использованных в эксперименте В.С. Балицкого (рис. 6):  $z$  (5.6 °С; 0.1 мм/сутки);  $r$  (16.8 °С; 0.037 мм/сутки).

Методом перебора возможных вариантов установлено, что наиболее полно удовлетворяются сформулированные выше условия при  $n_z = 2.4$  и  $n_r = 1.4$ . Подставив их в формулы (15) и (16) для температуры в зоне роста 330 °С и концентрации соды 11 % ( $k_s = 3 \cdot 10^{-5}$ ;  $m_s = 2.4718$ , получим два уравнения с двумя неизвестными:

$$0.1 = k_z(3 \cdot 10^{-5})^{2.4}(335.6^{2.4718} - 330^{2.4718})^{2.4}$$

$$0.037 = k_r(3 \cdot 10^{-5})^{1.4}(346.8^{2.4718} - 330^{2.4718})^{1.4}$$

Решив данные уравнения, определим кинетические коэффициенты:  $k_z = 0.0161$ ;  $k_r = 0.0026$ . Поскольку скорость роста кристалла прямо зависит от пересыщения раствора, а другие факторы, как-то температура, давление и химизм раствора, влияют на неё косвенно через изменение пересыщения, величины кинетические коэффициенты принимаются постоянными при любых значениях указанных факторов. Подставив в (29-30) найденные величины постоянных получим уравнения для построения морфогенетических графиков.

$$v_z = 0.161(\Delta C)^{2.4} = 0.0161 k^{2.4} (t_2^m - t_1^m)^{2.4} \quad (17)$$

$$v_r = 0.026(\Delta C)^{1.4} = 0.0026 k^{1.4} (t_2^m - t_1^m)^{1.4} \quad (18)$$

Разделив (17) на (18) получим

$$\frac{v_z}{v_r} = 6.085(\Delta C) = 6.085 k \left( t_2^m - t_1^m \right) \quad (19)$$

Из выражения (19) получим формулу для определения температуры в зоне растворения при заданных температуре и концентрации раствора в зоне роста.

$$t_1 = \left[ t_2^m + 0.16 \left( \frac{v_z}{k v_r} \right)^m \right]^{\frac{1}{m}} \quad (20)$$

Выражение (20) может быть полезным для оценки палеогеотермического градиента по оцениваемой в поле высоте хрусталеобразующей системы.

На рисунке 7 показана зависимость скорости роста граней положительного ( $r$ ) и отрицательного ( $z$ ) ромбоэдров кварца от пересыщения гидротермального раствора, рассчитанная по формулам (7) и (18). Можно видеть, что кривые роста полностью удовлетворяют приведенным выше условиям. Сверху на рисунке показана шкала отношения  $v_z/v_r$ .

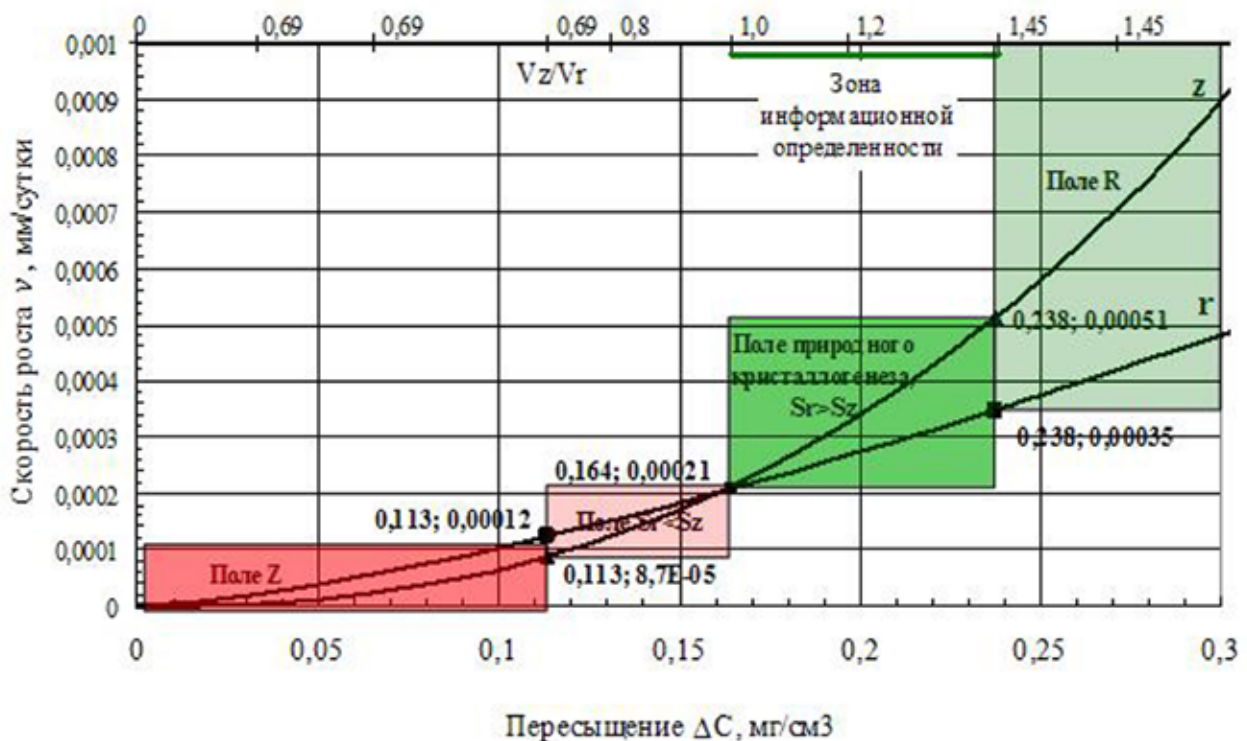


Рис. 7. Скорость роста граней основных ромбоэдров кварца при малых пересыщениях гидротермального раствора.

В соответствии с тезисом 9 и границами (4) и (5) на рисунке 12 выделены поля существования разных морфологических типов кристаллов кварца. Слева направо выделены четыре поля: 1)  $Z$  – головки кристаллов образованы гранями только ромбоэдра  $z$ ; 2)  $Sz > Sr$  – поле сосуществования двух ромбоэдров, в котором площадь граней  $z$  больше площади граней  $r$ ; 3)  $Sz < Sr$  – поле сосуществования двух ромбоэдров, в котором площадь граней  $z$  меньше площади граней  $r$ ; 4)  $R$  – головки кристаллов образованы только гранями ромбоэдра  $r$ . Первые два поля выделены лишь теоретически, в природе они не встречаются. Третье и четвертое поля, закрашенные в различные тона зеленого цвета, являются областью

реального природного кристаллогенеза кварца. Третье поле, заключенное в границах  $1 \leq v_z/v_r \leq 1.45$ , является зоной информационной определенности. Только в пределах этого поля морфологические параметры кристалла могут быть математически связаны с физико-химическими условиями его кристаллизации. Четвертое поле является областью информационной неопределенности. Оно открыто вправо. По форме его кристаллов можно определить только нижний предел пересыщения гидротермального раствора.

Графики на рисунке 6 могут быть использованы для оценки пересыщения и скорости роста кристалла, если имеется его анатомическая картина. Когда это невозможно, эти параметры можно оценить по конечной форме кристаллов с использованием его  $F$ -функции. Для кристалла кварца, образованного комбинацией гексагональной призмы и двух коррелятивных ромбоэдров, с приведенным удлинением призматической части, равным 0.8,  $F$ -функция имеет вид [13]:

$$F = \left\{ 6.06 + 0.58 \left[ 1 - (1 - y)^3 \right] \right\}^{-\frac{2}{3}} \left\{ 18 + 2 \left[ 1 - (1 - y)^2 \right] \right\} \quad (21)$$

где  $y$ —доля ребра между двумя смежными гранями положительного ромбоэдра в общей его длине, возможной в случае моноромбоэдрического габитуса головки кристалла:  $0 \leq y \leq 1$ ;  $\rho$  — полярная координата граней ромбоэдров;  $\alpha$  — полярная координата ребра между двумя смежными гранями положительного ромбоэдра.

Запишем отношение между значениями параметра  $y$  и пересыщением на границах поля совместимости обоих ромбоэдров (на рис. 7 первая координата граничных точек):

$$\begin{array}{l} y: \quad 0 \quad - \quad 1 \\ \Delta C: 0,164 \quad - \quad 0,238 \end{array} \quad (22)$$

В отношении (22) оба параметра в указанных пределах изменяются линейно. Решив линейное уравнение, составленное по координатам (22), произведем в (21) замену переменной:

$$y = \frac{\Delta C - 0.164}{0.074} \quad (23)$$

С учетом новой переменной (21) преобразуется к виду:

$$F = \left\{ 6.06 + 0.58 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta C - 0.164}{0.074} \right)^3 \right] \right\}^{-\frac{2}{3}} \left\{ 18 + 2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta C - 0.164}{0.074} \right)^2 \right] \right\} \quad (24)$$

Рассчитанный по формуле (24) график (рис. 8) позволяет по форме кристалла, его  $F$ -функции, оценить пересыщение гидротермального раствора.

Проиллюстрируем использование морфокинетического анализа для решения ряда минерагенических задач.



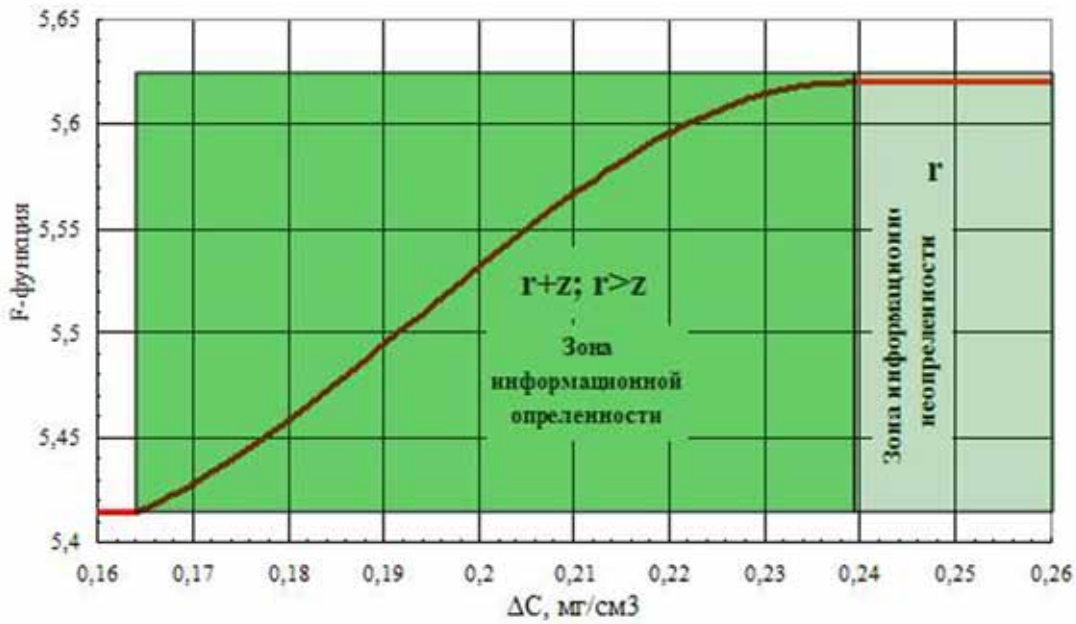


Рис. 8. Морфогенетическая диаграмма кристаллов кварца с приведенным удлинением призматического пояса 0.8.

#### Задача 1.

Определить вероятный промежуток времени ( $\tau$ ), в течение которого рос гигантский кристалл кварца, добытый на Светлинском месторождении.

По данным Л.М. Петрухи [6] и Ю.А. Поленова [7] из хрусталеносной полости добыто два гигантских кристалла и много значительно меньших общим весом 16.6 т. R-кристалл «Юбилейный-II» имел размер по оси  $L_3$  1.6 м, по коротким осям – 1.5 м. Кристалл кварца «Юбилейный-1» был несколько меньше. Они образованы преимущественно гранями основных ромбоэдров. Грани призмы развиты незначительно. Соотношение длины к ширине кристаллов, близкое к 1:1 Кристаллы содержали двухфазовые газо-жидкие включения с содержанием газа от 15 до 30 %. Температура гомогенизации находится в пределах 262-290 °С. Состав растворов во включениях бикарбонатно-хлоридно-натриевый.

Определим исходные данные для расчетов. Температура гомогенизации ГЖВ определяет нижний предел температуры кристаллизации кварца. Следовательно, принимаем  $t > 290$  °С. Состав минералообразующего раствора углекисло-водный с концентрацией солей в пересчете на соду 10 %. На завершающем этапе отношение  $v_z/v_r \approx 1$ . Анатомическая картина роста кристалла не известна. Поэтому рассматриваем два варианта, определяющие верхний и нижний предел искомого промежутка времени: 1)  $r_z/r_r \approx 1$  в течение всего времени роста кристалла; 2)  $r_z/r_r = 0$ . Геометрические параметры кристалла:  $l = 1600$  мм,  $\rho = 51.79$  °. Температуру кристаллизации принимаем равной 300 °С.

Из кинематической схемы (рис. 1) и выражений (18) и (19) следует:

$$\tau = \frac{l \cos \rho}{v_r}; \quad v_r = 0.0026 (\Delta C)^{1.4}; \quad \Delta C = \frac{v_z}{6.085 v_r}.$$

Подставив третье выражение во второе, а затем второе в первое, получим искомую расчетную формулу

$$\tau = \frac{l \cos \rho}{0,0026 \left( \frac{v_z}{6,085 v_r} \right)^{1,4}} \quad (25)$$

Для приведения измерения в годах полученное выражение разделим на 365 и произведем замену переменной  $v_z/v_r$  на отношение площадей граней:  $S_z/S_r$  (при обязательном условии равенства площадей всех граней каждого ромбоэдра). Для этого воспользуемся отношением:

$$\begin{aligned} v_z / v_r : & 1 \quad 1,446 \\ S_z / S_r : & 1 \quad 0 \end{aligned}$$

Откуда получим линейное выражение новой переменной.

$$\frac{v_z}{v_r} = 1,446 - 0,446 \frac{S_z}{S_r} \quad (26)$$

Поставив (26) в (25) и производя арифметические вычисления получим выражение зависимости продолжительности роста кристалла от его измеряемых морфологических параметров.

$$\tau = \frac{0,6519l}{\left( 0,237 - 0,073 \frac{S_z}{S_r} \right)^{1,4}} \quad (27)$$

Представим (27) в логарифмической форме и построим графики  $\lg \tau = f(\lg l)$  для отношений  $S_z/S_r$  от 0 до 1 (рис. 9)

$$\lg \tau = \lg l - 0,1858 - 1,41 \lg \left( 0,237 - 0,073 \frac{S_z}{S_r} \right) \quad (28)$$

Подставив в (28) параметры кристалла Юбилейный II:  $l=1600\text{мм}$ ,  $S_z/S_r=0$  и  $S_z/S_r=1$ , получим искомые пределы вероятной продолжительности его роста.

Вариант 1.  $S_z/S_r=0$ ,  $\lg \tau = 3,89$ ,  $\tau = 7754$  или с округлением 8000 лет.

Вариант 2.  $S_z/S_r=1$ ,  $\lg \tau = 4,113$ ,  $\tau = 12984$  или с округлением 13000 лет.

Поскольку корневая часть кристалла, сформировавшаяся в зоне геометрического отбора, была отломана, то полученные временные оценки необходимо увеличить примерно на треть: в первом варианте 10.4 тыс.лет, во втором 16.9 тыс. лет. Реальная продолжительность роста кристалла Юбилейный II находится в этом интервале, но вероятнее ближе к верхнему пределу, поскольку кристаллы с моноромбоэдрической головкой встречаются крайне редко. Из 16.6 т добытого из гнезда кристаллосырья около 7т приходится на два кристалла. Продолжительность формирования хрусталеносного гнезда можно отождествить с продолжительностью роста наиболее крупного кристалла Юбилейный II, или с округлением 17000 лет. Оценка продолжительности действия гидротермальной системы

на Светлинском месторождении, полученная по морфологическим параметрам кристалла Юбилейный II, вписывается в интервал 0.01-1.9 млн. лет, определенный разными другими методами многими авторами для ряда рудообразующих гидротермальных систем [14].

Расчетную формулу (28) и графики (рис. 9) можно использовать для оценки продолжительности роста любых кристаллов кварца, не зависимо от их генезиса и условий образования. Из формулы (28) вытекает парадокс роста кристаллов кварца: гигантский кристалл типа Юбилейный II и кристалл такой же длины по  $L_3$ , но толщиной с карандаш растут в течение равного промежутка времени. На качественном уровне этот вывод вытекает из тезиса 9. Это позволяет еще раз утверждать, что удлинение кристалла кварца можно использовать как типоморфный признак какого-либо месторождения или отдельного гнезда, но ни в коем случае его нельзя увязывать с физико-химическими условиями кристаллизации.

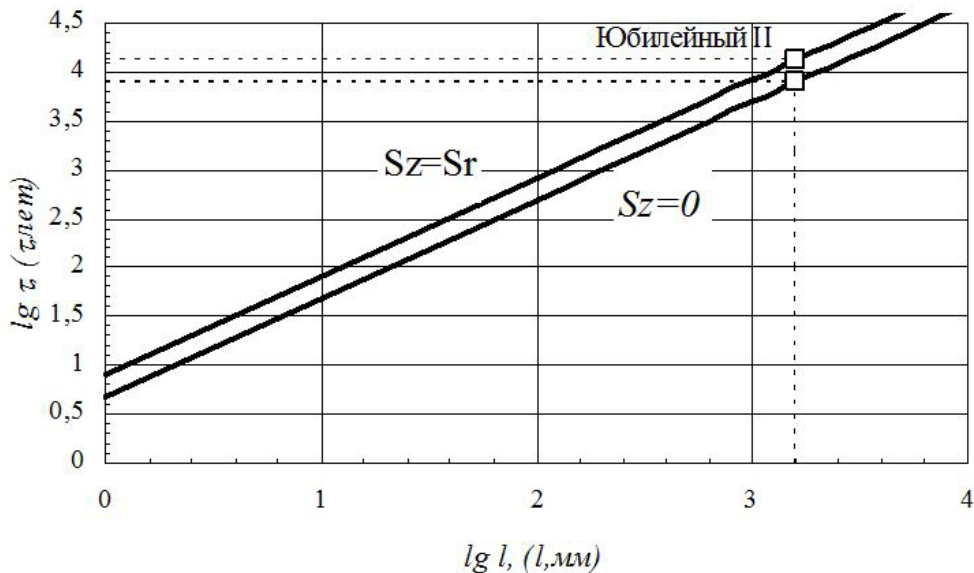


Рис. 9. Продолжительность роста кристаллов кварца в зависимости от полудлины кристалла по  $L_3$  ( $l$ ) и соотношения площадей граней ромбоэдров  $z$  и  $r$ .

#### Задача 2.

Светлинское хрусталеносное месторождение приурочено к седловинной структуре, расположенной между тремя купольными структурами, образованными Санарским, Борисовским и Демаринским позднепалеозойскими гранитными массивами. Предполагается, что на глубине эти массивы образуют единое тело. Необходимо определить температуру в зоне растворения кремнезема, оценить геотермический градиент на момент образования хрустальной минерализации и глубину залегания кровли гранитного массива.

Температуру в зоне растворения определим по формуле (20), заменив в ней, как и в первой задаче, переменную по формуле (26).

$$t_1 = \left[ t_2^m + 0.16 \left( \frac{v_z}{k v_r} \right) \right]^{\frac{1}{m}} = \left( t_2^m + 0.16 \frac{1.446 - 0.446 \frac{S_z}{S_r}}{k} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (29)$$

Расчет проведем также по двум вариантам: 1)  $S_z/S_r=0.2$ )  $S_z/S_r=1$

Исходные данные:  $t_2 = 300^\circ\text{C}$ , из уравнения растворимости кремнезема в 10 % растворе соды (рис. 7) имеем  $k = 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $m = 2.538$ .

$$t_1 = \left( 300^{2.538} + \frac{0.231 - 0.071 \cdot 0}{2 \cdot 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{2.538}} = 300.7^\circ\text{C} \text{ для } S_z/S_r = 0$$

$$t_1 = \left( 300^{2.538} + \frac{0.231 - 0.071 \cdot 1}{2 \cdot 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{2.538}} = 300.5^\circ\text{C} \text{ для } S_z/S_r = 1$$

Геотермический градиент при допущении подчинения его линейному закону равен:

$$\text{grad } T = \frac{t_1 - t_2}{h} 1000 (^\circ\text{C}/\text{км}) \quad (30)$$

Особую сложность представляет определение параметра  $h$ . В первом приближении его можно оценить по полевой геологической документации. Однако нижняя граница околосредовых изменений вмещающих пород обычно не четкая и визуально точно установить её невозможно. Более корректно эта задача реша-

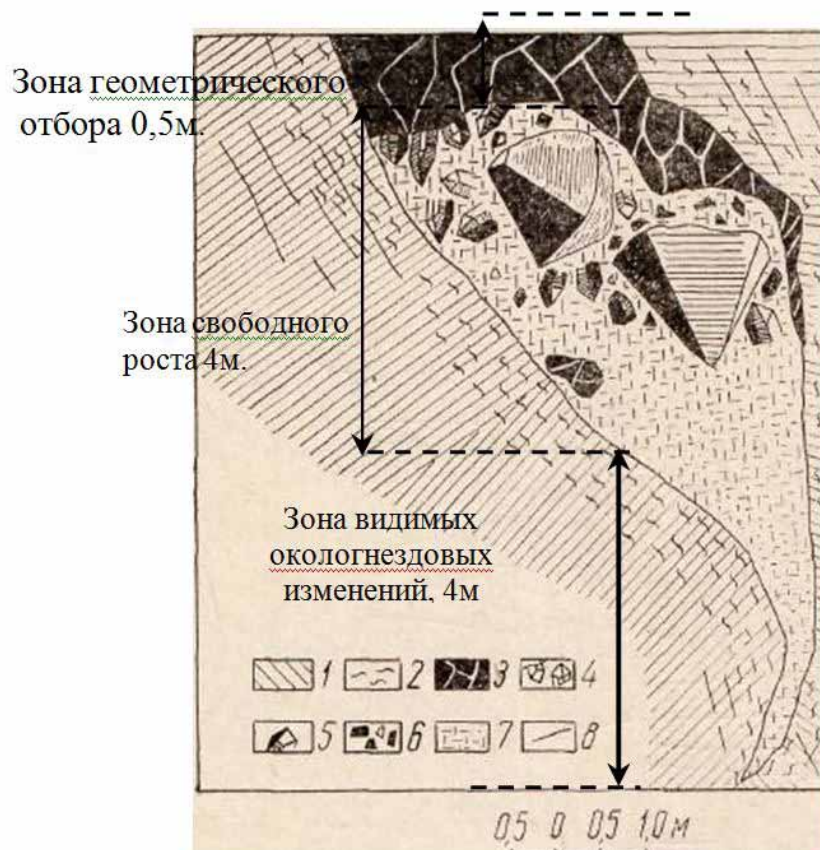


Рис. 10. Поперечный вертикальный разрез хрусталеносной полости.

1 – кристаллические сланцы; 2 – гидротермально измененные породы; 3 – жильный кварц молочно-белый, гигантозернистый, массивный; 4 – жильный кварц стекловидный, шестоватый; 5 – кристаллы горного хрусталя; 6 – обломки жильного кварца; 7 – глинисто-слюдистый материал гнездового выполнения; 8 – трещины.

ется химическим анализом проб, отобранных по профилю на разных расстояниях от гнезда с обязательным комплексированием с петрографическими исследованиями. К сожалению, геологами эти условия не всегда выполняются. В нашем случае воспользуемся зарисовкой хрусталеносного гнезда жилы 500, опубликованной Л.М. Петрухой [5] (рис. 10).

Задачу нахождения параметра  $h$  решим в одномерном варианте. Для этого на разрезе выделим сверху вниз следующие зоны: 1) геометрического отбора, 2) свободного роста. 3) видимых околосредовых изменений. Первые две из них являются зонами роста кварца, третья – зоной его растворения. Условно от верхней границы зоны геометрического отбора вертикально вниз через все зоны выделим колонну сечением  $1\text{ м}^2$  и составим для этой колонны баланс кремнезема.

$$m_s = m_k, \quad (31)$$

где  $m_s$  и  $m_k$  – масса соответственно растворившегося и выкристаллизовавшегося кремнезема.

В нашем распоряжении имеются лишь два химических анализа вмещающих пород. Один из них фоновый, а второй выполнен по пробе, отобранной вблизи гнезда. По расчетам Л.М. Петрухи вынос (вернее сказать интенсивность выноса в точке отбора пробы – авт.) кремнезема составил  $300\text{ кг/м}^3$ . Интенсивность «привноса-выноса» массы, энергии в любых системах можно описать экспоненциальной функцией

$$-\frac{dm}{dx} = a e^{kx}. \quad (32)$$

Проинтегрировав уравнение (32) в пределах от 0 до некоторой величины (глубины)  $h$ , получим выражение массы растворившегося кремнезема.

$$m_s = a \int_0^h e^{kx} dx = \frac{a}{k} e^{kx} \Big|_0^h = \frac{a}{k} (e^{kh} - 1). \quad (33)$$

Для строго математического расчета констант в уравнениях (32) и (33) недостаточно одного анализа метасоматически измененных пород. Допустим, что на нижней границе зоны видимых изменений (4 м от гнезда) интенсивность выноса кремнезема в сравнении с выносом вблизи гнезда (1 м), уменьшается в два раза и составляет  $150\text{ кг/м}^3$ . Подставив эти значения в (32) получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными ( $a$  и  $k$ ).

$$\begin{cases} -300 = a e^k \\ -150 = a e^{4k} \end{cases} \quad (34)$$

Знак минус в (34) означает, что процесс идет с выносом вещества из системы. Разделив первое уравнение на второе и прологарифмировав полученное выражение определим числовое значение константы  $k = \ln 2/3 = -0.231$ . Подставив  $k$  в одно из уравнений (34) найдем второе неизвестное:  $a = 378$ . Далее подста-

вив найденные константы в (33) получим формулу для определения количества кремнезема, вынесенного в полость при продвижении фронта гидротермального изменения вмещающих пород на расстояние  $l$  от гнезда.

$$m_s = \frac{378}{0,231} (e^{kl} - 1) \approx 1636 (1 - e^{-0.231l}) \quad (35)$$

Количество выкристаллизовавшегося кремнезема в колонне сечением  $1\text{ м}^2$  состоит из кварца зоны геометрического отбора ( $m_1$ ) и кристаллов кварца ( $m_2$ ).

$$m_k = m_1 + m_2 = dh_1 + P/S = 2600 * 0.5 + 16600 / 35 = 1774(\text{кг}), \quad (36)$$

где  $d$  – плотность кварца ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $h_1$  – мощность зоны геометрического отбора (м);  $P$  – вес добытых кристаллов (кг);  $S$  – площадь нарастания кристаллов, определяемая из клиновидной формы полости, её высоты (4 м) и объема ( $70\text{ м}^3$ ).

Подставив (35) и (36) в (31) получим выражение баланса кремнезема в рассматриваемой системе

$$1774 = 1636 (1 - e^{-0.231l}),$$

откуда путем логарифмирования находим  $l$ .

$$l = -\ln(1774/1636 - 1) / 0.231 = 10.7(\text{м})$$

Среднее расстояние между зонами растворения и роста кварца ( $h$ ) определим как сумму полумощностей зон растворения и роста:  $h = (10.7 + 4 + 0.5) / 2 = 7.6$  м. Подставив его в (30) решим задачу оценки геотермического градиента для двух предельных вариантов.

$$\text{Вариант 1. } S_z/S_r = 0 \quad \text{grad } T = \frac{300.7 - 300}{7.6} 1000 = 92 (^\circ\text{C}/\text{км})$$

$$\text{Вариант 2. } S_z/S_r = 1 \quad \text{grad } T = \frac{300.5 - 300}{7.6} 1000 = 66 (^\circ\text{C}/\text{км})$$

Обе оценки палеотермального градиента находятся в интервале измеряемых значений этого параметра в термоактивных областях [14]. Однако в соответствии с тезисом 9 реальное значение палеоградиента на момент образования Светлинского месторождения более близко к  $66^\circ\text{C}/\text{км}$ . Аномально высокий палеотермический градиент свидетельствует о существовании на момент образования Светлинского месторождения возмущающего теплового источника, которым мог бы быть остывающий гранитный массив (тезис 1).

Далее определим глубину ( $H$ ) залегания кровли гранитного массива, предположив, что температура ( $t_0$ ) его поверхности на время развития хрусталеносной минерализации остыла до  $500^\circ\text{C}$ .

$$H = \frac{t_0 - t_1}{\text{grad } T} = \frac{500 - 300}{66} \approx 3(\text{км})$$

По гравиметрическим данным в центральной части месторождения глубина залегания гранитного массива оценивается в 3-3.5 км.

В заключение следует отметить, что все оценки геологических параметров гидротермальной системы Светлинского месторождения получены в условиях неполноты исходной информации, потому носят приблизительный характер. Вышеприведенные примеры преследовали цель продемонстрировать возможности разрабатываемого автором метода морфокинетического анализа кристаллов кварца. Этот метод в равной степени применим и к рудным месторождениям, в которых кристаллы кварца встречаются в парагенезисе с целевыми минералами.

Автор приносит искреннюю благодарность профессорам Уральского горного университета С.Г. Паняку, В.Н. Огородникову, Ю.А. Поленову, а также к.г.-м.н. Г.И. Крыловой за помощь в выполнении данной работы.

### Список литературы

1. Бакли Г. Рост кристаллов. М.: ИЛ, 1954.
2. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кристаллов кварца. М., 1971.
3. Бутузов В.П., Брятов Л.В. К вопросу о выращивании кристаллов кварца. Рост кристаллов. М., 1967.
4. Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Минералы кремнезема. М.: МИР, 1966.
5. Петруха Л.М., Хохлачев А.П. Измененные околонедровые породы месторождения горного хрусталя Южного Урала. Тр. СГИ «Минералогия и петрография». Вып. 106. Свердловск, 1975. С. 67-71.
6. Петруха Л.М. Гигантские кристаллы горного хрусталя на Южном Урале // Горный журнал. № 8. 1995. Свердловск. С. 150-155.
7. Поленов Ю.А. Эндогенные кварцево-жильные образования Урала. Изд-во: Уральского горного университета. Екатеринбург, 2008.
8. Продолжительность процесса минералообразования, сайт.
9. Страшненко Г.И. Теоретическое обоснование интегрального количественного показателя формы кристаллов // Тр. XI Всерос. (с межд. участием) научн. школы «Математ. исслед. в естественных науках». Апатиты, 11-12 нояб. 2014 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 48-120.
10. Страшненко Г.И. Равновесная форма кристаллов средних и низших категорий симметрии при бесконечно малых пересыщениях // Тр. XIII Всерос. (с межд. участием) научн. школы «Математ. исслед. в естественных науках». Апатиты, 17-18 окт. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 85-96.
11. Страшненко Г.И. Морфометрия и морфогенез кристаллов. Saarbrucen, Deutschland. LAMBERT Acad. Puabl., 2016.
12. Страшненко Г.И. Морфометрический анализ сложных комбинационных форм тригональной сингонии. В данном сборнике.
13. Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. «Недра», Ленинград, 1971.
14. Burrus R.C., Hollister L.S. Evidence from fluid inclusions for a paleogeothermal gradient at the geothermal test well sites / Los Alamos, New

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ПЕРИОДИЧЕСКИХ И КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Шутов А.В.<sup>1</sup>, Малеев А.В.<sup>2</sup>, Кежутина О.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет, Владимир, a1981@mail.ru

<sup>2</sup> Владимирский государственный университет, Владимир, andr\_mal@mail.ru

<sup>3</sup> Владимирский государственный университет, Владимир, sakura.1004@yandex.ru

---

### Аннотация

Координационные числа представляют собой одну из важнейших характеристик кристаллических и квазикристаллических структур. В работе приводится обзор результатов о координационных числах периодических и квазипериодических разбиений и графов. В периодическом случае сформулирована общая гипотеза, описывающая поведение координационных чисел, а также приведены три общих подхода, позволяющих получать явные формулы. В квазипериодическом случае обсуждаются общие методы получения асимптотических формул для координационных чисел. Для двух конкретных квазипериодических структур – разбиения Розы и графа вершин разбиения Пенроуза – соответствующие асимптотические формулы приводятся в явном виде, и проводится исследование отклонений реальных координационных чисел от главных членов их асимптотик.

### Summary

Coordination numbers are one of the most important characteristics of crystalline and quasicrystalline structures. In this paper we review the results on the coordination numbers of periodic and quasiperiodic tilings and graphs. In the periodic case, we state a general conjecture describing a behavior of coordinate numbers, and discuss three general approaches to obtain explicit formulas. In the quasiperiodic case, general methods for obtaining asymptotic formulas for coordination numbers are discussed. For two concrete quasiperiodic structures: Rauzy tiling and vertex graph of Penrose tiling, the corresponding asymptotic formulas are given in explicit form and the deviations of the real coordination numbers from the principal terms of their asymptotics are studied.

Одной из важнейших топологических характеристик любой кристаллической структуры является последовательность ее координационных чисел (координационная последовательность), определяемых как число атомов или молекул структуры, принадлежащих последовательности координационных сфер некоторого фиксированного атома или молекулы. Координационные сферы обычно определяются индуктивно. Первая координационная сфера состоит из всех атомов/молекул, соседних с выбранным.  $n$ -ая сфера состоит из атомов/молекул, соседних с атомами/молекулами  $(n-1)$ -ой координационной сферы, не входящих в координационные сферы с номерами, меньшими  $n$ . Концепция координационной последовательности была введена в работе [1]. В дальнейшем координационные числа активно изучались для различных кристаллических структур, в первую очередь для цеолитов [2-5].



Для математического описания координационной последовательности обычно используется модель, представляющая структуру в виде периодического графа, вершины которого соответствуют атомам или молекулам структуры, а ребра – связям между ними. При этом оказывается естественным рассматривать периодические графы в пространстве произвольной размерности  $d$ .

На произвольном графе имеется естественная функция расстояния  $d(x, y)$ , определяемая как число ребер в кратчайшей цепи графа, соединяющей вершины  $x$  и  $y$ . При помощи этой функции  $n$ -ую координационную сферу вершины  $x$  можно определить, как множество вершин графа, расположенных на расстоянии  $n$  от  $x$ .

$$eq(x, n) = \{y : d(x, y) = n\}$$

Координационные числа  $e(x, n)$  при этом определяются как числа вершин графа в  $eq(x, n)$ .

Вместо графов можно рассматривать и другие модели кристаллических структур, такие как разбиения или упаковки с заданным на них отношением соседства [6].

Изучение координационных последовательностей различных структур [7-14] привели к следующей гипотезе, впервые сформулированной в [15]. Пусть  $G$  – периодический граф размерности  $d$ ,  $e(x, n)$  – его  $n$ -е координационное число для вершины  $x$ . Тогда существуют многочлены  $P_1(n), \dots, P_k(n)$  степени  $d-1$  с рациональными коэффициентами, такие, что при  $n \geq n_0$  выполняется равенство  $e(x, n) = P_i(n)$ , где  $n = i \pmod{k}$ . Данная гипотеза полностью описывает поведение координационных чисел в периодическом случае.

В качестве альтернативного описания можно использовать производящую функцию  $GF(z) = \sum_{n \geq 0} e(x, n)z^n$ . В этом случае утверждается, что произ-

водящая функция рациональна и представима в виде  $GF(z) = \frac{\sum_{i=0}^{m-1} c_i z^i}{\prod_{i=0}^k (1 - z^{d_i})}$ .

Отметим, что сами координационные числа при этом могут быть найдены при помощи разложения производящей функции  $GF(z)$  в ряд Тейлора. Отметим, что предложенные описания координационных последовательностей эквивалентны между собой.

В качестве примера на рис. 1 изображено поведение координационных чисел для сетки Лавеса L3C.

Сами координационные числа в этом случае описываются формулой

$$e(x, n) = \begin{cases} (5n - 4) / 2, n \equiv 0 \pmod{4} \\ (9n + 3) / 4, n \equiv 1 \pmod{4} \\ 2n + 2, n \equiv 2 \pmod{4} \\ (9n - 3) / 4, n \equiv 3 \pmod{4} \end{cases} .$$

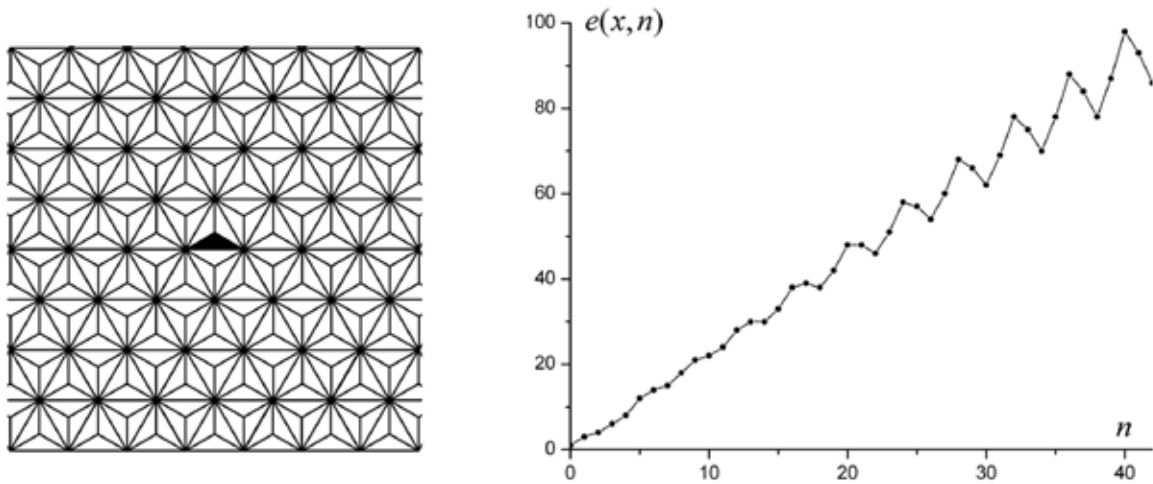


Рис. 1. Сетка Лавеса L3C и ее координационные числа.

В настоящее время существует ряд общих подходов, видимо позволяющих получить формулы, описывающие координационную последовательность произвольной периодической структуры. Тем не менее, следует отметить, что полное доказательство сформулированной выше гипотезы в настоящее время нигде не опубликовано.

Первый из таких подходов [16-17] основывается на рассмотрении факторграфа, состоящего из вершин и ребер исходного графа, неэквивалентных относительно решетки трансляций, с сохранением отношения инцидентности. На множестве, порожденном формальными линейными комбинациями цепей этого факторграфа, вводится операция умножения, превращающая его в коммутативное и ассоциативное кольцо с единицей. При этом задача вычисления производящей функции координационной последовательности сводится к задаче вычисления обратного элемента для некоторого специально построенного элемента кольца.

Альтернативный подход [18-19] основан на изучении геодезических в периодическом графе. Игнорируя некоторые технические детали, для произвольной вершины  $x$  в  $d$ -мерном периодическом графе  $G$  имеется специальная геодезическая  $\Gamma$ , представимая в виде  $\Gamma : \Gamma_1 \rightarrow k_1 p_1 \rightarrow \dots \rightarrow k_d p_d$ , где  $k_i$  – целые неотрицательные числа, цепи  $p_i$  начинаются и заканчиваются в вершинах, сравнимых по модулю решетки периодов и больше не содержат пар вершин, сравнимых по модулю этой решетки (такие цепи называются лучами), а длина цепи  $\Gamma_1$  – не превосходит числа вершин в фундаментальной области графа. [20]. Обратно, все цепи такого вида оказываются геодезическими. Число цепей рассматриваемого вида длины  $n$  равно  $r(|p_1|, \dots, |p_d|, n - |\Gamma_1|)$ , где  $r(a_1, \dots, a_d, n)$  – число решений уравнения

$$a_1 x_1 + \dots + a_d x_d = n$$

в целых неотрицательных числах  $x_1, \dots, x_m$ . Для функции  $r(a_1, \dots, a_d, n)$  известно [21], что при  $A = \text{НОК}(a_1, \dots, a_d)$  функция  $r(a_1, \dots, a_d, An + b)$  ( $0 \leq b < A$ ) является многочленом степени  $d-1$  относительно  $n$ . Кроме того, для ее производящей функции справедливо соотношение

$$\sum_{n=1}^{\infty} r(a_1, \dots, a_d, n) t^n = \frac{1}{(1-t^{a_1}) \dots (1-t^{a_d})}.$$

Таким образом, вычисление координационных чисел сводится к перебору лучей  $p_i$  и цепей  $\Gamma_1$  с последующим решением линейных диофантовых уравнений.

Еще один подход к изучению координационных чисел в периодическом случае, основан на более глубоком изучении координационных сфер. Согласно [19-20] для любого  $d$ -мерного периодического графа  $G$  существует многогранник  $pol_G$  (многогранник роста графа) такой, что координационная сфера  $eq(x, n)$  лежит в  $C$ -окрестности многогранника  $x + n \cdot pol_G$ , причем постоянная  $C$  не зависит от номера координационной сферы. Многогранник  $pol_G$  естественным образом разбивает  $d$ -мерное пространство на ряд секторов и позволяет определить секторные координационные сферы  $eq_i(x, n)$ , как фрагменты координационных сфер  $eq(x, n)$ , попадающие в соответствующие сектора, а также секторные координационные числа  $e_i(x, n)$ , равные числам вершин графа в соответствующих секторных координационных сферах. При этом оказывается, что сферы  $eq_i(x, n)$  обладают свойством периодичности. Другими словами, их можно рассматривать как множества точек из конечного числа  $(d-1)$ -мерных решеток, попадающих в заданные области  $E_i(n)$ . При этом типы соответствующих решеток зависят только от остатка от деления  $n$  на некоторое число  $A$ , зависящее от графа  $G$  и от номера сектора. При этом если  $n_1 \equiv n_2 \pmod{A}$ , то соответствующие фигуры  $E_i(n_1)$  и  $E_i(n_2)$  оказываются гомотетичными. Таким образом, задача о вычислении координационных чисел сводится к конечному числу задач о вычислении функций  $r(n; L, E)$  где  $r(n; L, E)$  – число точек решетки  $L$ , попавших в область  $nE$ . Данные функции являются полиномиальными (многочлены Эрхарта). Подробности об их вычислении можно найти в [22].

В последние десятилетия одной из актуальных задач современной кристаллографии является построение и изучение математических моделей квазикристаллических структур. В связи с этим представляет интерес вопрос о поведении координационных последовательностей реальных и математических квазикристаллов.

В этом случае, по все видимости, не существует явных формул для координационных чисел  $e(x, n)$ , поэтому актуальной является задача получения приближенных асимптотических формул. Отметим, что в периодическом случае требуемая асимптотическая формула имеет вид

$$e(x, n) = c(n \bmod k) n^{d-1} + O(n^{d-2})$$

где рациональные числа  $c(n \bmod k)$  описывают старшие коэффициенты многочленов  $P_i(n)$ .

Одним из самых эффективных подходов к построению и изучению математических квазипериодических структур является подход, при котором

всем объектам квазипериодической структуры ставятся в соответствие некоторые двойственные объекты в пространстве параметров. При этом сложность квазипериодической структуры измеряется размерностью пространства параметров. Примерами структур с одномерным пространством параметров являются разбиение Розы [23] и разбиения Ито-Оцуки [24]. Двумерное пространство параметров возникает при изучении разбиения Пенроуза [25-26] и графа его вершин [27-29].

Из всех подходов, применявшихся к изучению координационных чисел периодических структур, на случай квазикристаллов удается частично перевести только аналог подхода, основанного на анализе секторных координационных окружений. В случае квазипериодических разбиений и графов удается получать аналоги теоремы о форме роста, что позволяет определить аналоги секторных координационных окружений и секторных координационных чисел. При этом оказывается, что вершины из секторных координационных окружений  $eq_i(x, n)$  при фиксированном  $n$  лежат в конечном наборе подпространств размерности  $d-1$ , параллельных определяющей сектор грани многогранника роста. Тем самым, секторные координационные окружения фактически можно рассматривать как квазикристаллические структуры размерности  $d-1$ . Эти структуры допускают параметризацию, получаемую некоторым сечением параметризации исходной квазипериодической структуры. Таким образом, для вычисления координационных чисел требуется уметь решать задачу о числе точек квазипериодической структуры, попадающих в гомотетично растягиваемые области. Эта задача фактически эквивалентна задаче вычисления плотности множества вершин квазипериодической структуры.

В случае  $d = 2$  секторные координационные сферы  $eq_i(x, n)$  и соответствующие им множества параметров оказываются одномерными. При этом движение вдоль секторной координационной сферы приводит к построению некоторого отображения  $T$ , действующего на множестве параметров секторной координационной сферы. Данное отображение обычно оказывается перекладыванием отрезков. Изучение свойств этого перекладывания позволяет связать длину секторной координационной сферы (вычисляемую при помощи теоремы о форме роста) с числом вершин в ней, что и дает требуемую асимптотическую формулу для координационных чисел.

При этом если пространство параметров исходной квазипериодической структуры было одномерным, то параметризация секторных координационных окружений  $eq_i(x, n)$  и вид отображения  $T$  оказываются не зависящими от  $x$  и  $n$  и имеет место асимптотическая формула

$$e(x, n) = cn + o(n)$$

При этом, в отличие от периодического случая, коэффициент  $c$  оказывается иррациональным. Например, в случае разбиения Розы получается [23]  $c = 5 + 2\zeta + 5\zeta^2$ , где  $\zeta$  – единственный вещественный корень кубического уравнения  $x^3 + x^2 - x = 1$ .

Если же исходное пространство параметров имело размерность, большую единицы, различным  $x$  и  $n$  соответствуют различные параметризации секторных координационных окружений  $eq_i(x, n)$ . Это приводит к тому, что асимптотическая формула для координационных чисел принимает вид

$$e(x, n) = c(x, n)n + o(n),$$

где  $c(x, n)$  – некоторая достаточно сложная функция, принимающая бесконечно много значений.

Например, в случае графа вершин разбиения Пенроуза получаем

$$c(x, n) = \sum_{i=1}^{10} F(n, \varepsilon_i, \delta_i)$$

где 
$$F(n, \varepsilon, \delta) = \begin{cases} \tau^{-1} - \left(\frac{1}{2} - \tau^{-3}\right) \left\{ \varepsilon \frac{n-1}{2} \tau^{-2} + \delta \right\}, \left\{ \varepsilon \frac{n-1}{2} \tau^{-2} + \delta \right\} \in [0; \tau^{-1}) \\ \frac{\tau^{-1}}{2} + \tau^{-3} - \frac{1 - \tau^{-3}}{2} \left\{ \varepsilon \frac{n-1}{2} \tau^{-2} + \delta \right\}, \left\{ \varepsilon \frac{n-1}{2} \tau^{-2} + \delta \right\} \in [\tau^{-1}; 1) \end{cases}.$$

Здесь числа  $\varepsilon_i \pm 1$  и  $\delta_i$  зависят от выбора начальной вершины  $x$ , а также от четности/нечетности  $n$ ,  $\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ , а  $\{x\}$  – дробная доля  $x$ . При этом зависимость от четности/нечетности  $n$  обусловлена различиями в параметризации соответствующих секторных координационных окружений  $eq_i(x, n)$ .

В частности, если начальная вершина  $x$  совпадает с началом координат, получаются следующие результаты.

- 1) если  $n$  – нечетно и  $\left\{ \frac{n-1}{2} \tau^{-2} \right\} \in [0; \tau^{-1})$ , то  $c(O, n) = 10\tau^{-2} + \frac{5}{2} \tau^{-1}$ ,
- 2) если  $n$  – нечетно и  $\left\{ \frac{n-1}{2} \tau^{-2} \right\} \in [\tau^{-1}; 1)$ , то  $c(O, n) = 10\tau^{-2}$ ,
- 3) если  $n$  – четно и  $\left\{ \frac{n-2}{2} \tau^{-2} \right\} \in [0; \tau^{-3})$ , то  $c(O, n) = 5\tau^{-2} + \frac{25}{2} \tau^{-3}$ ,
- 4) если  $n$  – четно и  $\left\{ \frac{n-2}{2} \tau^{-2} \right\} \in [\tau^{-3}; \tau^{-1})$ , то  $c(O, n) = 5 - \frac{5}{2} \tau^{-3} \left\{ \frac{n-2}{2} \tau^{-2} \right\}$ ,
- 5) если  $n$  – четно и  $\left\{ \frac{n-2}{2} \tau^{-2} \right\} \in [\tau^{-1}; 1)$ , то  $c(O, n) = 5 - 5\tau^{-4} + \frac{5}{2} \tau^{-3} \left\{ \frac{n-2}{2} \tau^{-2} \right\}$

Соответствующий график координационных чисел  $e(O, n)$  изображен на рис. 2.

Отметим, что вычисление координационных чисел квазипериодических структур размерности  $d > 2$  в настоящее время остается открытой проблемой.

В случае квазипериодических структур представляют также интерес отклонения  $r(n)$ , описывающие разницу между координационными числами и главными членами соответствующих асимптотических формул [24, 30].

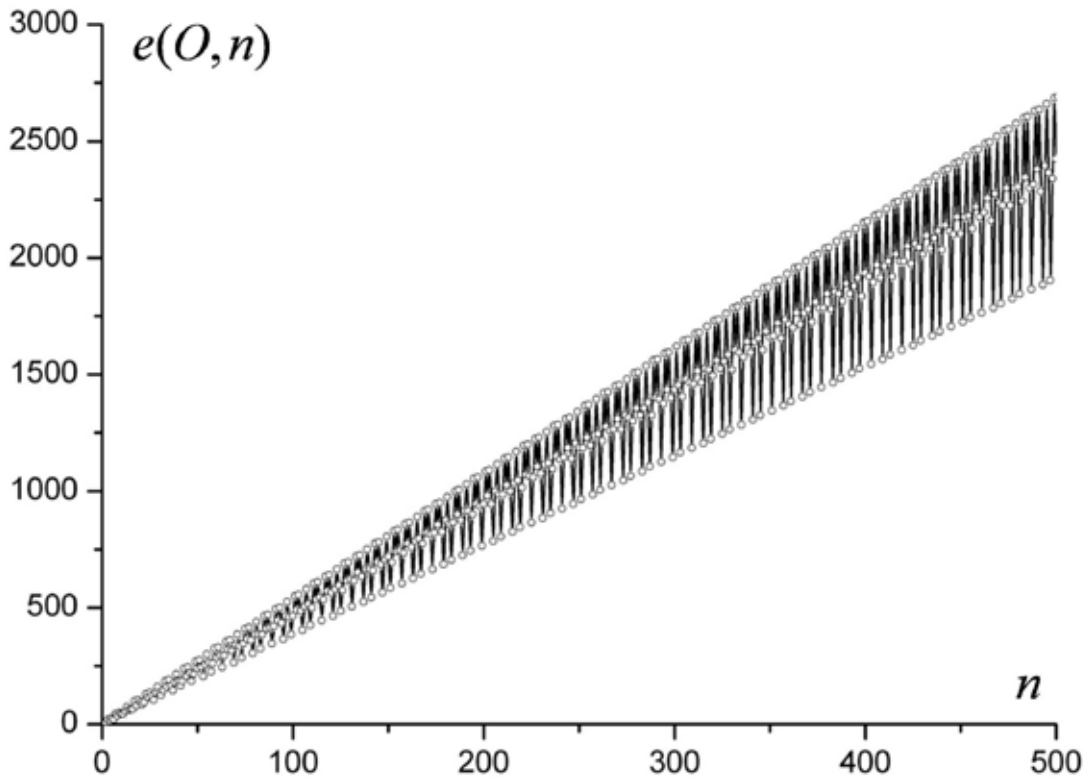


Рис. 2. Координационные числа графа вершин разбиения Пенроуза.

В случае разбиения Розы и разбиений Ито-Оцуки введенные отклонения ведут себя достаточно схожим образом. Проиллюстрируем их поведение на примере разбиения Розы. График функции  $r(n)$  в этом случае изображен на рис. 3.

Для изучения сложной функции  $r(n)$  она представляется в виде суммы более простых функций  $r_i(n)$ , описывающих отклонения соответствующих секторных координационных чисел. Соответствующие графики для трех из

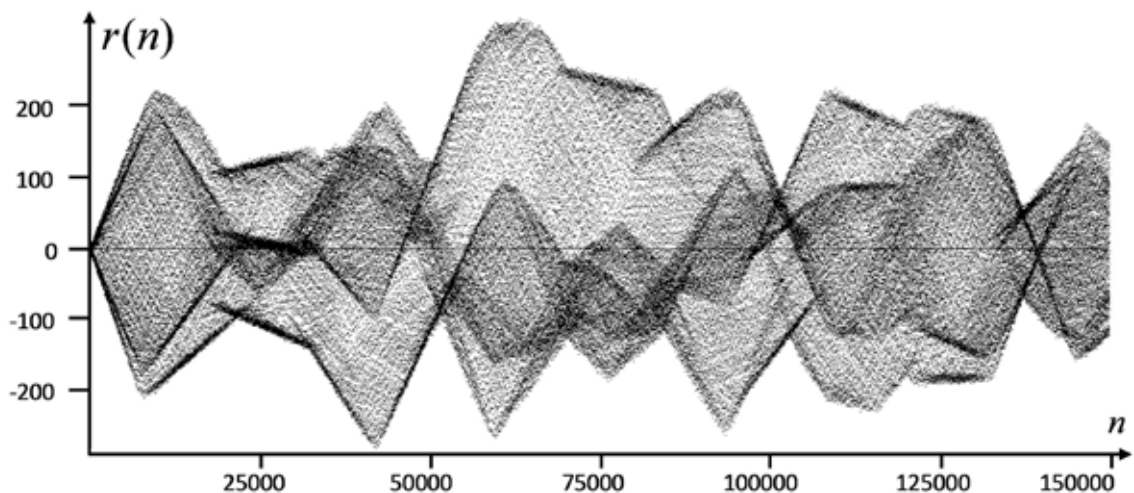


Рис. 3. Отклонения  $r(n)$  координационных чисел от главного члена асимптотической формулы для разбиения Розы.

восемью секторами изображены на рис. 4 (еще 3 функции  $r_i(n)$  совпадают с изображенными в силу центральной симметрии разбиения Розы, а две оставшиеся – ограничены).

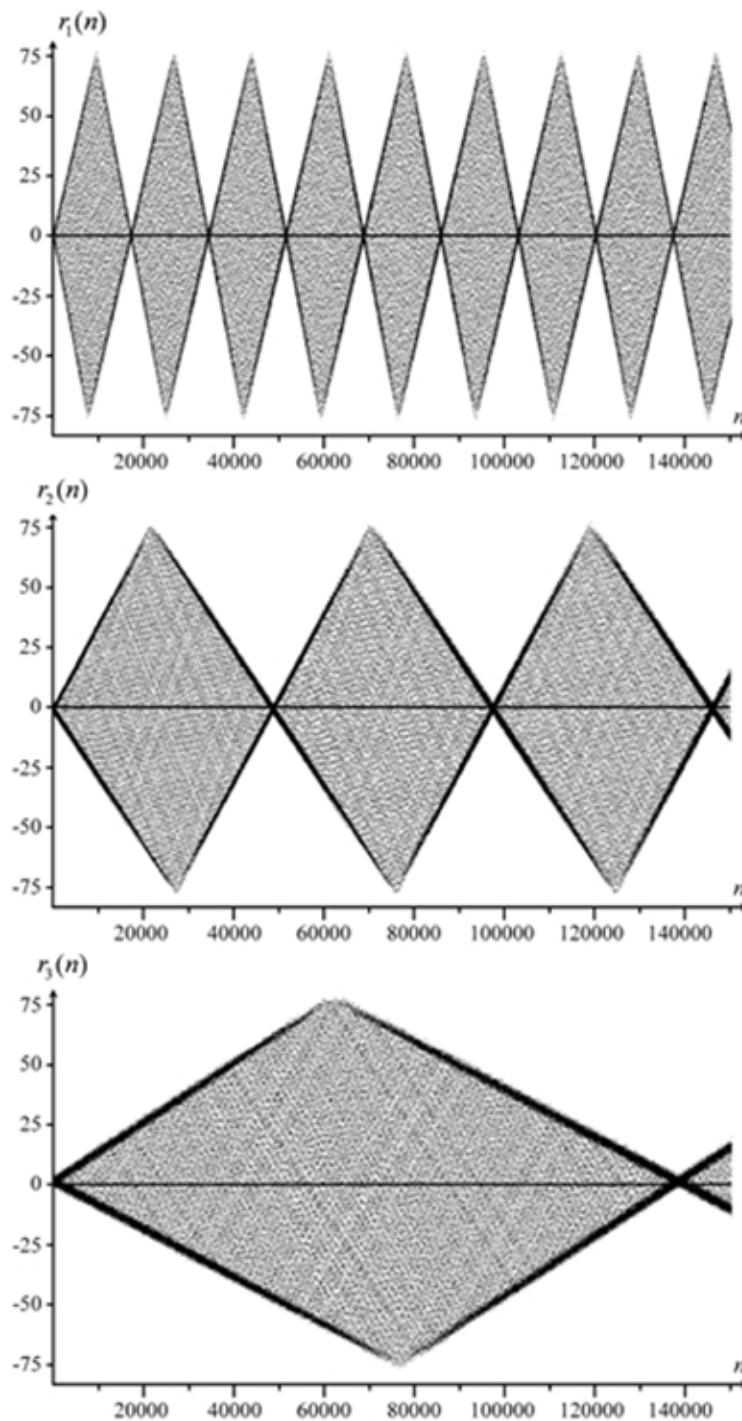


Рис. 4. Отклонения  $r_i(n)$  секторных координационных чисел трех секторов для разбиения Розы.

В основе изучения функций  $r_i(n)$  лежит сведение отображениям  $T$  к некоторому повороту окружности, определяемому равенством  $x \rightarrow \{x + \alpha_i\}$ . Используя компьютерный эксперимент и применяя методы теории чисел, удастся установить следующие свойства секторных отклонений  $r_i(n)$ .

1) Неограниченный рост.  $r_i(n) \rightarrow \infty$  при  $n \rightarrow \infty$ .

2) Квазипериодичность. Пусть  $r_i^+(n)$  и  $r_i^-(n)$  соответственно возможные максимальное и минимальное значения отклонений  $r_i(n)$ . Тогда существует бесконечная последовательность квазипериодов  $P_k^{(i)}$ , для которых  $|r_i^\pm(n + P_k^{(i)}) - r_i^\pm(n)| \leq 3$  для всех  $n$ . Таким образом, функции  $r_i(n)$  очень близки к периодическим. Однако свойство неограниченного роста исключает возможность существования чистых периодов функции  $r_i(n)$ . Квазипериоды  $P_k^{(i)}$  могут быть вычислены по формуле  $P_k^{(i)} = C^{(i)} Q_k(\alpha_i)$ . Здесь  $Q_k(\alpha_i)$  – знаменатель  $k$ -ой подходящей дроби к углу поворота окружности  $\alpha_i$ , эффективно вычисляемый по разложению  $\alpha_i$  в цепную дробь.

3) Рост амплитуды. Пусть  $A_k^{(i)}$  разность между максимальным и минимальным значениями функции  $r_i(n)$  при  $1 \leq n \leq P_k^{(i)}$ . Тогда  $A_k^{(i)}$  растет как сумма неполных частных разложения  $\alpha_i$  в цепную дробь. Точнее, справедливы неравенства  $C_1^{(i)} \left( k + \sum_{j=1}^k q_j(\alpha_i) \right) \leq A_k^{(i)} \leq C_2^{(i)} \left( k + \sum_{j=1}^k q_j(\alpha_i) \right)$ , где  $q_j(\alpha_i)$  –  $j$ -ое неполное частное разложения  $\alpha_i$  в цепную дробь. Здесь и далее  $C_j^{(i)}$  – некоторые величины, не зависящие от  $n$  и  $k$ .

4) Форма графика. Если  $1 \leq n \leq P_k^{(i)}$ , то точки графика функции  $r_i(n)$  располагаются в некотором параллелограмме, одна из диагоналей которого лежит на ось абсцисс и совпадает по длине с квазипериодом  $P_k^{(i)}$ . При этом точки графика сгущаются в некоторой полосе ширины  $A_{k-1}^{(i)}$  вдоль границы параллелограмма и равномерно распределены в оставшейся части параллелограмма.

Следует заметить, что квазипериодичность огибающих, ограничивающих  $r_i(n)$  сверху и снизу проявляется лишь при наличии больших неполных частных  $q_k(\alpha_i)$ . Так, в случае разбиения Розы, угол поворота  $\alpha_i$  имеет разложение в цепную дробь  $\alpha_i = [0; 1, 5, 4, 2, 305, 1, 8, 2, 1, 4, 6, 14, 3, 1, 13, \dots]$ . В разложении выделяется большое неполное частное  $q_5 = 305$ , которому отвечает знаменатель подходящей дроби  $Q_5 = 17105$ . Тогда, учитывая, что  $C^{(i)} = 1$ , получаем, что заметный квазипериод для отклонений в первом секторе составляет  $P_5^{(i)} = 17105$ .

В случае графа вершин разбиения Пенроуза возникающие углы  $\alpha_i$  должны выражаться через число  $\tau$ , разложение которого в цепную дробь является периодическим и имеет вид  $\tau = [1; 1, 1, 1, \dots]$ . Это исключает возможность появления квазипериодов секторных отклонений  $r_i(n)$  для графа вершин разбиения Пенроуза. Кроме того, следует учитывать, что в случае графа вершин разбиения Пенроуза поведение секторных координационных чисел  $e(x, n)$  существенным образом зависит от четности/нечетности  $n$ . Поэтому разумно рассматривать функции  $r_{i,0}(n) = r_i(2n)$  и  $r_{i,1}(n) = r_i(2n-1)$ . Оказывается, что многие качественные закономерности поведения функций  $r_{ij}(n)$  не зависят от выбора индексов  $ij$  и начальной вершины  $x$ . Главной особенностью графиков функций  $r_{ij}(n)$  является их асимптотическое самоподобие, выражаемое в сохранении формы графика при изменении масштаба по оси



$n$  в  $\tau^2$  раз. Соответствующие графики в различных масштабах изображены на рис. 5. В настоящее время описанное поведение отклонений  $r_{i,j}(n)$  еще не получило полного объяснения. Однако следует заметить, что эффекты самоподобия с коэффициентом  $\tau^2$  достаточно типичны для разбиения Пенроуза. В частности, такие эффекты возникают при построении разбиения Пенроуза путем обобщенных преобразований инфляции-дефляции (см. [27] и имеющиеся там ссылки), а также при изучении послойного роста ряда подграфов графа вершин разбиения Пенроуза [29].

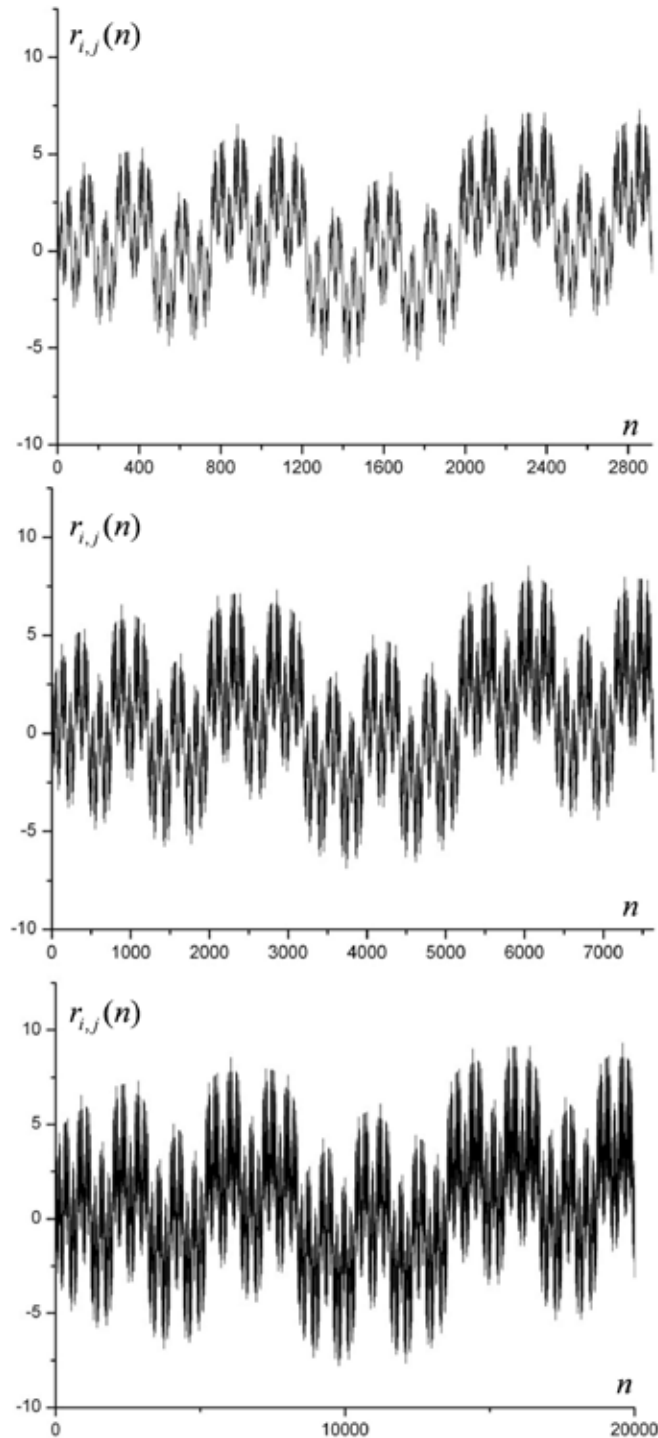


Рис. 5. Асимптотическое самоподобие функций  $r_{i,j}(n)$ .

Неожиданным оказывается также тот факт, что в отличие от разбиения Розы, в случае графа вершин разбиения Пенроуза при некотором выборе начальной вершины  $x$  общие отклонения  $r^{(j)}(n) = \sum_{i=0}^9 r_{i,j}(n)$  могут обладать дополнительной структурой, не наблюдаемой на графиках секторных отклонений  $r_{i,j}(n)$ . В настоящее время такие эффекты обнаружены экспериментально в случае, когда в качестве начальной точки  $x$  выбирается начало координат  $O$ . На рис. 6 изображены графики соответствующих функций  $r^{(0)}(n)$  и  $r^{(1)}(n)$ .

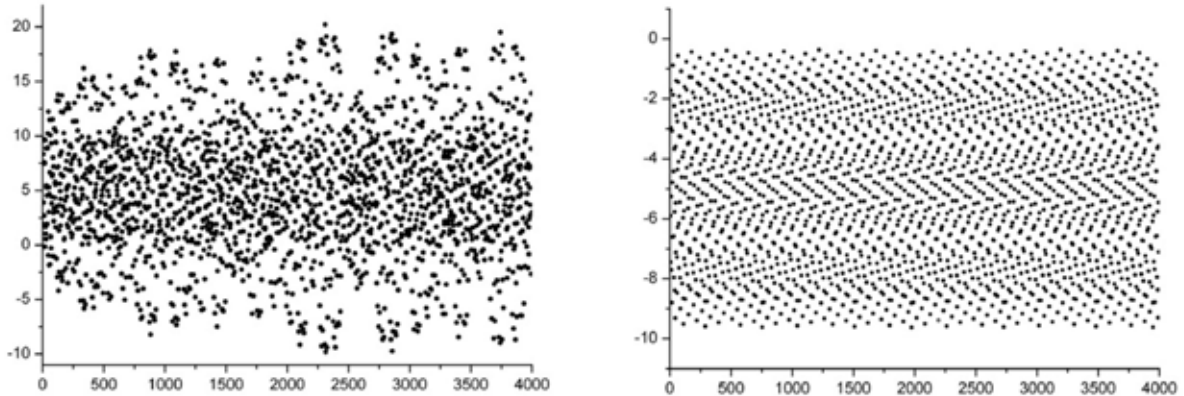


Рис. 6. Графики функций  $r^{(0)}(n)$  и  $r^{(1)}(n)$ .

Для лучшего понимания структуры графика  $r^{(1)}(n)$  разобьем все множество натуральных чисел на 2 множества, задаваемые условиями  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [0; \tau^{-1})$  и  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [\tau^{-1}; 1)$  (выбор данных условий объясняется видом случаев 1) и 2) асимптотической формулы для  $s(O, n)$ ). На рис. 7 изображены графики ограничения функции  $r^{(1)}(n)$  на эти множества.

Каждый из этих графиков можно рассматривать как часть решетки, заключенную в полосу ограниченной ширины. Соответственно общий график функции  $r^{(1)}(n)$  получается наложением двух различных решеток, каждая из которых расположена в своей полосе.

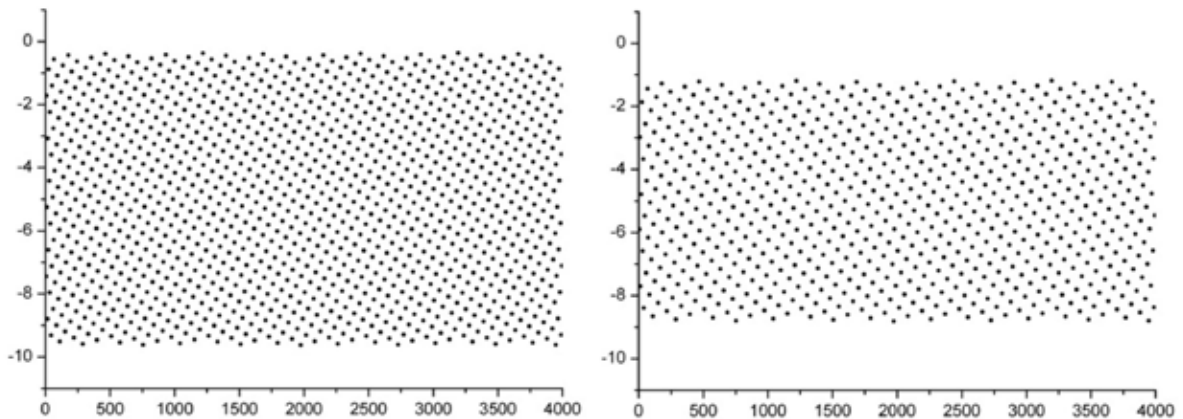


Рис. 7. Графики ограничений функции  $r^{(1)}(n)$  на множества, задаваемые условиями  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [0; \tau^{-1})$  и  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [\tau^{-1}; 1)$ .

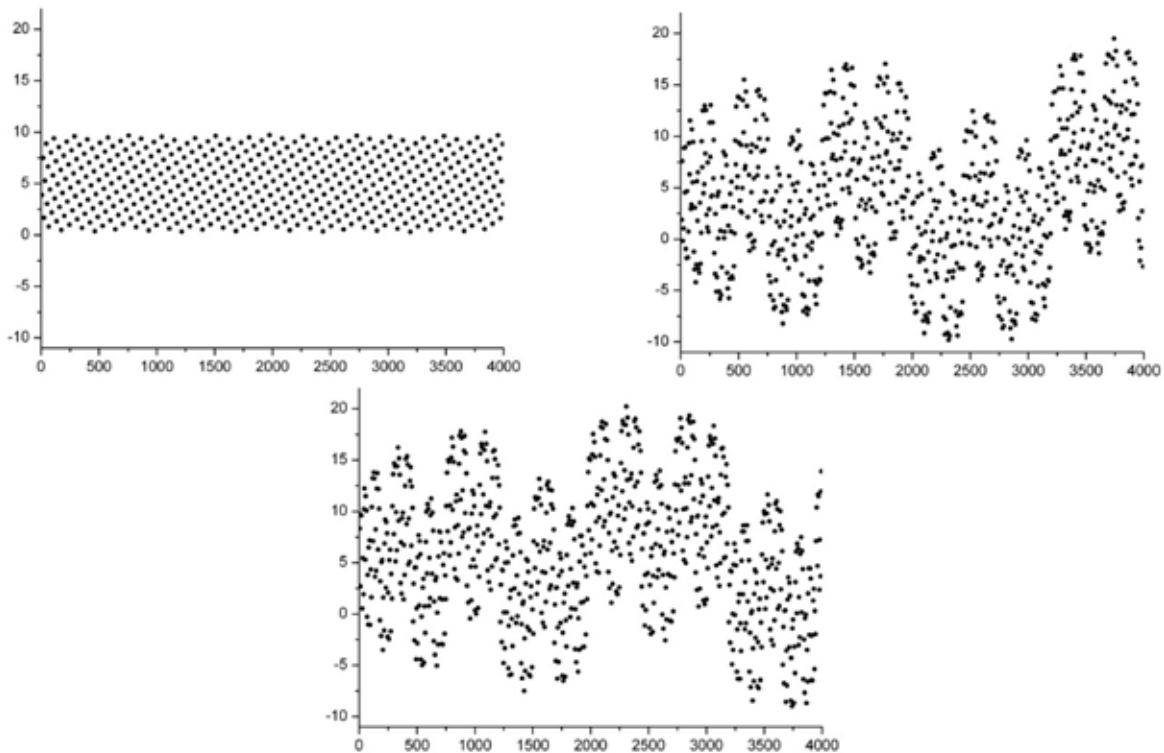


Рис. 8. Графики ограничений функции на множества, задаваемые условиями,  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [0; \tau^{-3})$ ,  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [\tau^{-3}; \tau^{-1})$  и  $\{(n-1)\tau^{-2}\} \in [\tau^{-1}; 1)$ .

Аналогично разбивая все множество натуральных чисел на 3 множества, соответствующих случаям 3)–5) асимптотической формулы для  $c(O, n)$ , получаем, что график функции  $r^{(0)}(n)$  представляет собой объединение решетки, расположенной в полосе ограниченной ширины, и двух графиков медленно растущих функций, устроенных аналогично секторным отклонениям  $r_{i,j}(n)$  (см. рис. 8).

Интересно, что в обоих случаях появление решетки отвечает ситуации, когда коэффициенты  $c(O, n)$ , описывающие главные член асимптотической формулы для координационных чисел, представляют собой константы, не зависящие от  $n$ . Подобных констант не возникает при рассмотрении секторных координационных чисел. При этом существование таких констант в настоящее время получается только как результат весьма громоздких вычислений, не объясняющих при этом возникновение решеток в графиках функций  $r^{(j)}(n)$ . Поэтому описание функций отклонения остается открытой проблемой, решение которой видимо связано с поиском дополнительных скрытых симметрий между секторами в графе вершин разбиения Пенроуза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 17-02-00835-а и 17-42-330787.

### Список литературы

1. Brunner G.O., Laves F. *Wiss // Z. Tech. Univ. Dresden*. 1971. V. 20. P. 387-390.
2. Meier W.M., Mock H.J. // *J. Solid State Chem*. 1979. V. 27. P. 349-355.
3. Fischer W. // *Z. Kristallogr*. 1973. V. 138. P. 129-146.

4. Fischer W. (1974). *Z. Kristallogr.* V. 140. P. 50-74.
5. *Atlas of Zeolite Structure Types* 4th ed., edited by W.M. Meier, D.H. Olson & C. Baerlocher. Amsterdam: Elsevier. 1996.
6. Шутов А.В., Малеев А.В., Журавлев В.Г. Модель послойного роста разбиений и графов // Тр. V Всерос. науч. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты, 12-14 октября 2009 г., Апатиты: К & М, 2009, С. 126-130.
7. Brunner G.O. // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 29. P. 41-45.
8. Herrero C.P. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. V. 90. P. 2597-2599.
9. O'Keeffe M. // *Z. Kristallogr.* 1991. V. 196. P. 21-37.
10. O'Keeffe M. // *Acta Cryst.* 1991. A 47. P. 748-753.
11. Conway J.H., Sloane N.J. A. Low-dimensional lattices. VII. Coordination sequences // *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1997. V. 453, 1966. P. 2369-2389.
12. Baake M., Grimm U. Coordination sequences for root lattices and related graphs // *Z. Kristallographie.* 1997. V. 212. P. 253-256.
13. Baake M., Grimm U., Repetowicz P., Joseph D. Coordination Sequences and Critical Points // *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals.* Eds. S. Takeuchi and T. Fujiwara. World Scientific, Singapore. 1998. P. 124-127.
14. Pay В.Г., Пугаев А.А., Pay Т.Ф. Координационные числовые последовательности и координационные волны в среде // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 1. С. 8-16.
15. Grosse-Kunstleve R.W., Brunner G.O., Sloane N. J. A. Algebraic Description of Coordination Sequences and Exact Topological Densities for Zeolites // *Acta Cryst.* 1996. A. 52. P. 879-889.
16. Eon J.-G. Algebraic determination of generating functions for coordination sequences in crystal structures // *Acta Cryst.* 2002. A. 58. P. 47-53.
17. Eon J-G Topological density of nets: a direct calculation // *Acta Cryst.* 2004. A. 60. P. 7-18.
18. Шутов А.В. Число слов заданной длины в плоских кристаллографических группах // *Записки научных семинаров ПОМИ.* 2004. Т. 302. С. 188-197.
19. Малеев А.В., Шутов А.В. Модель послойного роста разбиений, упаковок и графов. Владимир, Транзит-Х. 2011. 107 с.
20. Журавлев В.Г. Самоподобный рост периодических разбиений // *Алгебра и анализ.* 2001. Т. 13. Вып. 2. С. 1-26.
21. Bell E.T. Interpolated denumerants and Lambert series // *Am.J. Math.* 1943. V. 65. P. 382-386.
22. Beck M., Robins S. *Computing the Continuous Discretely, Integer-point enumeration in polyhedra.* New York: Springer-Verlag, 2007.
23. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Послойный рост квазипериодического разбиения Розы // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. № 2. P. 204-210.
24. Shutov A.V., Maleev A.V. Quasiperiodic plane tilings based on stepped surfaces // *Acta Cryst.* 2008. A. 64. P. 376-382.

25. Шутов А.В., Малеев А.В. Разбиение Пенроуза – модель квазикристаллов // Математические исследования в естественных науках // Тр. XI Всерос. науч. школы. Апатиты, Геологический институт КНЦ РАН, Кольское отделение РМО, 11-12 ноября 2014 г. Апатиты: Изд-во К & М. 2014. С. 152-161.
26. Шутов А.В., Малеев А.В. Исследование разбиения Пенроуза методом параметризации // Кристаллография. 2018 (принято к публикации).
27. Shutov A.V., Maleev A.V. Penrose Tilings As Model Sets // Crystallography Reports. 2015. V. 60. № 6. P. 797-804.
28. Шутов А.В., Малеев А.В. Сильная параметризация и координационные окружения графа вершин разбиения Пенроуза // Кристаллография, 2017. Т. 62. № 4. С. 535-542.
29. Шутов А.В., Малеев А.В. Послойный рост графа вершин разбиения Пенроуза // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 5. С. 707-715.
30. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Квазипериоды послойного роста разбиения Розы // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 5-12.



**ГЕОЛОГИЯ**

**ГЕОФИЗИКА**

**ГЕОХИМИЯ**

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ ОЗЕРА ИМАНДРА ПО ДИАТОМОВЫМ КОМПЛЕКСАМ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Вокуева С.И.<sup>1</sup>, Денисов Д.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АФ МГТУ, Апатиты, Sonyavokueva23@mail.ru

<sup>2</sup> Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,  
denisow@inep.ksc.ru

---

### **Аннотация**

Показаны возможности использования методов математической статистики (базовых и многомерных) для количественной обработки результатов диатомового анализа и данных химического состава вод и донных отложений озера Имандра, что позволило сделать выводы о современном экологическом состоянии различных участков акватории. Выявлены наиболее значимые гидрохимические факторы, определяющие развитие сообществ диатомей и их ответные реакции на антропогенное загрязнение. Представлены наиболее информативные количественные показатели качества вод водоема, рассчитанные по диатомовым комплексам, анализируются перспективы их использования для экологического зонирования вод с различным экологическим статусом.

### **Summary**

The possibilities of mathematical statistics (basic and multivariate) methods using for quantitative estimation of diatom analysis results and data of the chemical composition of waters and bottom sediments of Imandra Lake have been shown and the current ecological states of various areas of the Lake area have been described. The most significant hydrochemical factors determining the development of diatom communities and their responses to anthropogenic pollution have been identified. The most informative quantitative indicators of the water quality of the Lake, calculated on diatom-infer models, are presented, and the prospects of their use for ecological zoning of the Imandra Lake are analyzed.

### **Введение**

Решение экологических задач, в частности, анализ условий формирования качества вод и их влияния на гидробионтов, невозможна без использования базовых и многомерных исследующих методов математической статистики, позволяющих выявлять наиболее значимые факторы среды и оценивать достоверность обнаруженных закономерностей [14]. Одно из крупнейших озер на европейском северо-западе – Имандра испытывает долговременную многофакторную антропогенную нагрузку и является объектом экологических исследований ни одно десятилетие [1]. Целый ряд исследований был посвящен водорослевым сообществам водоема, как наиболее надежного и информативного биоиндикатора состояния водных экосистем [3, 6, 7, 8, 16]. В то же время, оценка качества вод оз. Имандра по гидробиологическим и гидрохимическим показателям затруднена в силу практической невозможности синхронизировать время отбора проб в различных

участках акватории. Сравнительно короткое «гидробиологическое лето» в условиях субарктики определяет значительную вариативность гидробиологических показателей, что особенно ярко проявляется в сообществах фитопланктона. Поэтому в качестве основного индикатора условий формирования качества вод и состояния экосистемы были использованы диатомовые комплексы (ДК) поверхностных слоев донных отложений (ДО), содержащие интегральную информацию о видовом составе и структуре сообществ диатомовых сообществ за последние годы, что позволило корректно провести сравнительный анализ состояния водной среды в различных участках акватории.

### Материалы и методы

Оз. Имандра характеризуется высокой степенью развития береговой линии и состоит из трёх в значительной степени обособленных плёсов: Большой (БолИ), Йокостровской (ЙИ) и Бабинской Имандры (БИ) (рис. 1). Сравнительная изолированность отдельных участков акватории, плесов, заливов

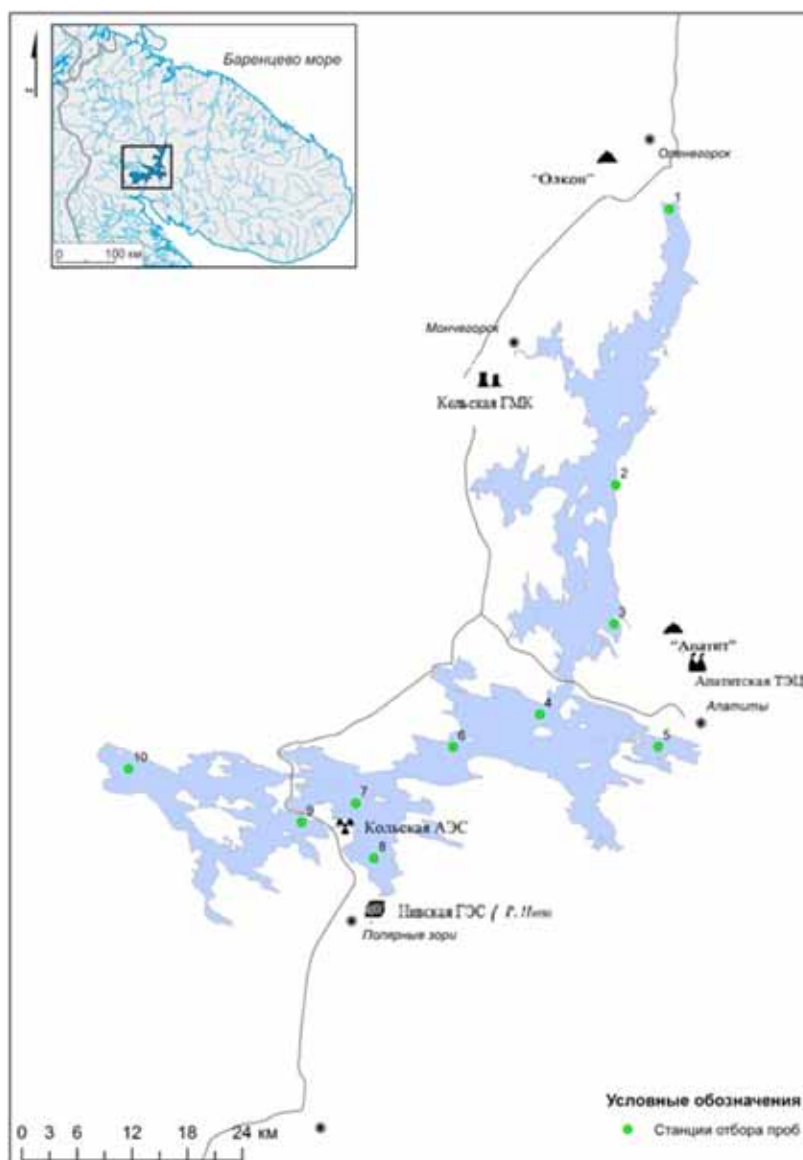


Рис. 1. Карта-схема оз. Имандра и расположение станций отбора проб.



и губ обуславливает гидрохимическую и гидробиологическую неоднородность вод озера [1].

Материалом для анализа послужили ДК из поверхностных (0-1 см) слоев ДО различных участков акватории оз. Имандра (рис. 1). Отбор проб и их анализ был выполнен стандартными общепринятыми методами [4, 5], с изменениями, разработанными в ИППЭС КНЦ РАН, описанными ранее [3, 9]. Химический анализ вод и ДО был выполнен в аналитической лаборатории ИППЭС КНЦ РАН согласно методике [13, 23].

На основе видового состава и структуры ДК были рассчитаны индекс сапробности [2, 15] и значение рН, вычисленное методом авторов [10]. Таксономическое разнообразие оценивалось индексом Шеннона-Уивера ( $H'$ ) и обратным индексом Симпсона ( $1/D$ ) [21, 22].

Результаты диатомового анализа сопоставлялись со средними гидрохимическими показателями вод озера Имандра за 3 года (2011-2013 гг.) и средним содержанием химических элементов в ДО, в первую очередь, с концентрациями приоритетных загрязнителей. Для оценки степени связи показателей ДК и факторов среды использован корреляционный анализ; достоверность выявленных закономерностей оценивалась по коэффициенту детерминации  $r^2$ .

Сходство таксономического состава ДК между станциями отбора проб оценивались по качественным и количественным признакам с помощью ряда флористических коэффициентов Жаккара (1), Дайса (2), Серенсена-Чекановского (3) и Шимкевича-Симпсона (4) [17, 18, 19, 20, 24]:

$$K_j = \frac{c}{(a+b+c)} \quad (1),$$

$$K_D = \frac{[c - \min(a,b)]}{[c + \min(a,b)]} \quad (2),$$

$$K_s = \frac{2c}{(a+b)} \quad (3),$$

$$K_{shs} = \frac{c}{\min(a,b)} \quad (4),$$

где  $a$  – количество таксонов на первой станции отбора проб,  $b$  – на второй станции,  $c$  – количество таксонов, общих для обеих станций.

Для иерархической классификации схожих по ДК станций был выполнен кластерный анализ по коэффициенту Жаккара. Расчет коэффициентов и построение дендритов было выполнено с помощью программного модуля «Graphs» [11].

Выявление регулирующих развитие диатомовых сообществ факторов и поиск различий в условиях формирования качества вод в различных участках акватории оз. Имандра осуществлялось с помощью метода главных компонент (РСА) в двумерном факторном пространстве на основе корреляционной матрицы [12, 14].

## Результаты и обсуждение

Информационно-энтропийный индекс Шеннона-Уивера ДК в ДО различных участков акватории оз. Имандра характеризуется значительной вариабельностью (от 2.7 до 4.5 бит/экз.), что свидетельствует о широком спектре условий для развития водорослей (рис. 2). Наибольшие значения индекса были зафиксированы в сравнительно изолированных участках акватории

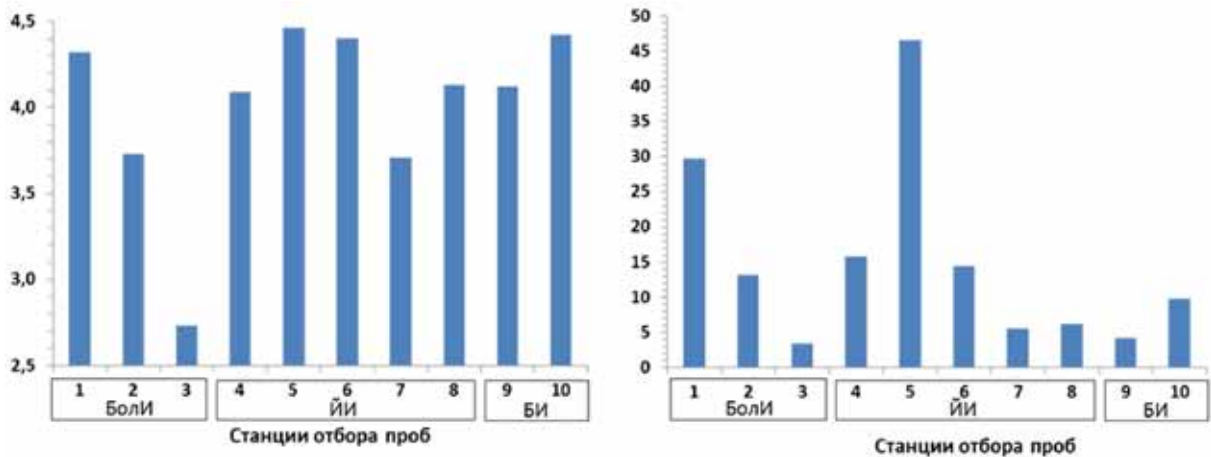


Рис. 2. Значения индексов  $H'$  (слева) и  $1/D$  (справа) в ДК ДО различных участков акватории оз. Имандра.

(станции 1, 5, 10) и зонах смешивания водных масс, отличающихся по гидрохимическим показателям (рис. 1, 2). Более показательным для анализа таксономического разнообразия оказался обратный индекс доминирования (или индекс полидоминантности) Симпсона, позволяющий выделить наиболее значимые отличия в составе и структуре ДК в силу высокой чувстви-

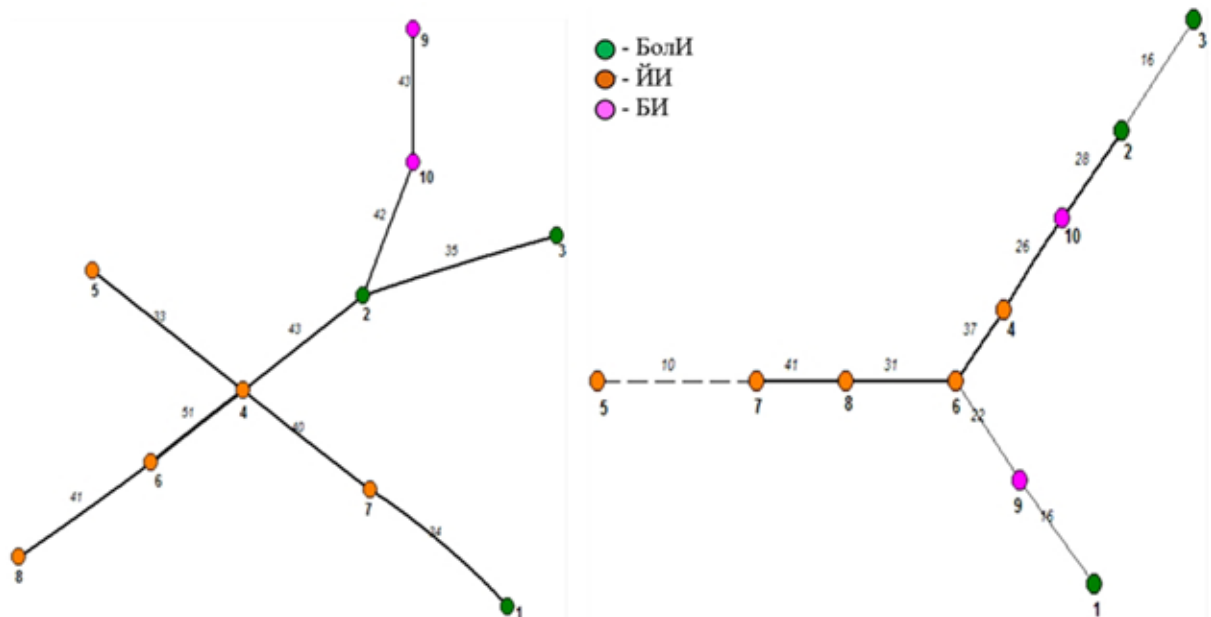


Рис. 3. Дендриты таксономического сходства ДК поверхностных ДО в различных участках акватории оз. Имандра на основе коэффициентов Жаккара (справа) и Дайса (слева).

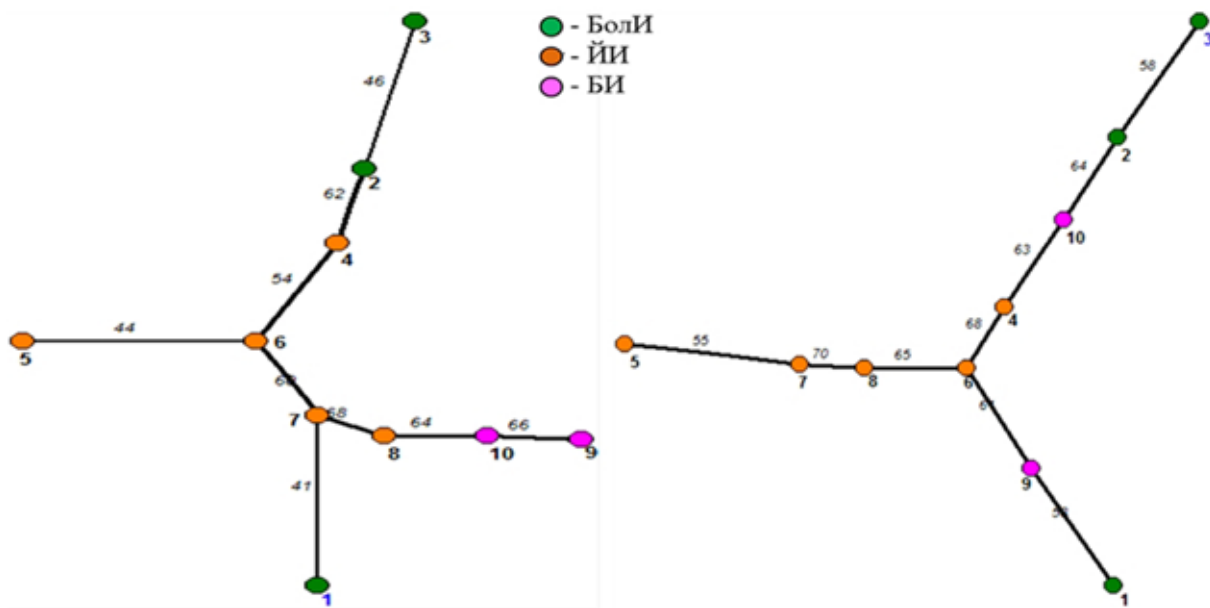


Рис. 4. Дендриты таксономического сходства ДК поверхностных ДО в различных участках акватории оз. Имандра на основе коэффициентов Серенсена-Чекановского (слева) и Шимкевича-Симпсона (справа).

тельности к динамике количественных показателей массовых видов. Самые высокие значения  $1/D$  были зафиксированы на станциях 1 – мелководный залив Тик-Губа, где высокое разнообразие диатомей определяется наличием большого количества разнообразных донных форм и обрастателей, и станции 1 – губа Куреньга, где значительный вклад в ДК вносят речные виды.

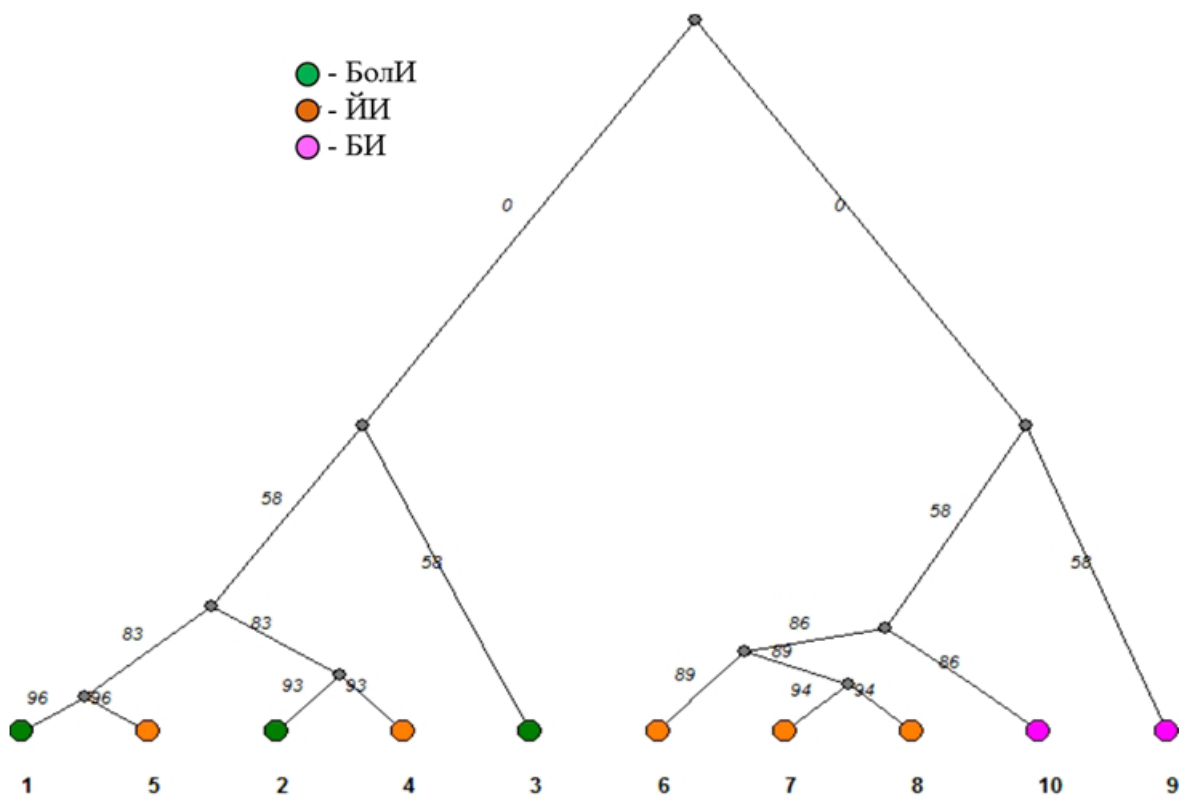


Рис. 5. Кластерный анализ флористического сходства ДК поверхностных ДО в различных участках акватории оз. Имандра на основе коэф. Жаккара.

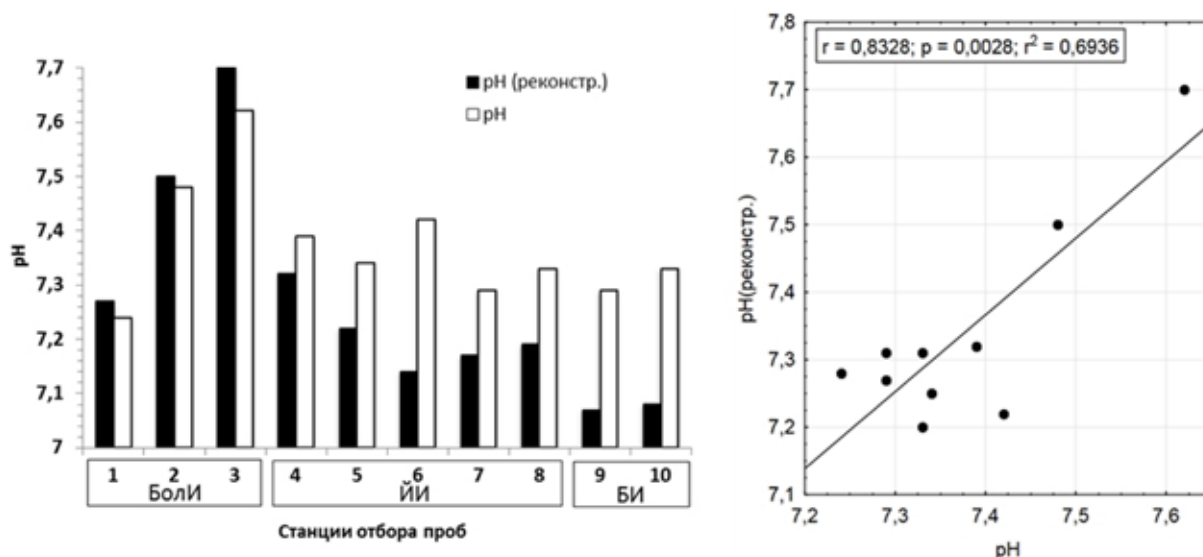


Рис. 6. Значения рН реконструированные по ДК ДО в сравнении с усредненными результатами измерений рН воды (2011-2013 гг.).

Различия в таксономическом составе ДК наглядно демонстрируют разницу в экологических условиях в различных участках акватории (рис. 3).

Так, наиболее сходными оказались станции 4 и 6, находящиеся в северной и центральной части ЙИ. Высокое сходство также характерно для станций 7 и 8 (южная часть ЙИ), 9 и 10 (БИ), а также 2 и 3 (центральная и южная часть Боли). Наибольшие отличия в таксономическом составе ДК были отмечены для сравнительно изолированных участков акватории – станции 1 (губа Куреньга) и 5 (Тик-губа). Эти же закономерности прослеживаются и по результатам количественного анализа сходства ДК, с учетом численности каждого вида (рис. 4).

Результаты кластерного анализа ДК поверхностных ДО в различных участках акватории оз. Имандра на основе коэффициента Жаккара позволяют разделить все станции на две большие группы, в одну из которых вошел плес Боли, в другую – БИ. Станции центрального плеса – ЙИ оказались разделены между этими кластерами (рис. 5). Внутри этих групп выделяются наиболее трансформированные антропогенной деятельностью участки акватории – губа Белая, принимающая стоки апатитовой промышленности (станция 3), и губа Молочная, подверженная тепловому загрязнению Кольской АЭС (станция 9).

Вычисленные по ДК значения рН хорошо коррелируют с результатами измерений электродным рН-метром (рис. 6). Различия объясняются нерегулярностью и малым количеством гидрохимических отборов проб в некоторых станциях и значительной вариабельностью рН в течение сезона, в то время как расчет с помощью ДК позволяет получить интегральные, усредненные за последние несколько лет значения. Наибольшее значение водородного показателя (7.7) наблюдается в южной части Боли (станция 3), в районе губы Белой (рис. 6). Наименьшие значения рН наблюдались в плесе БИ.

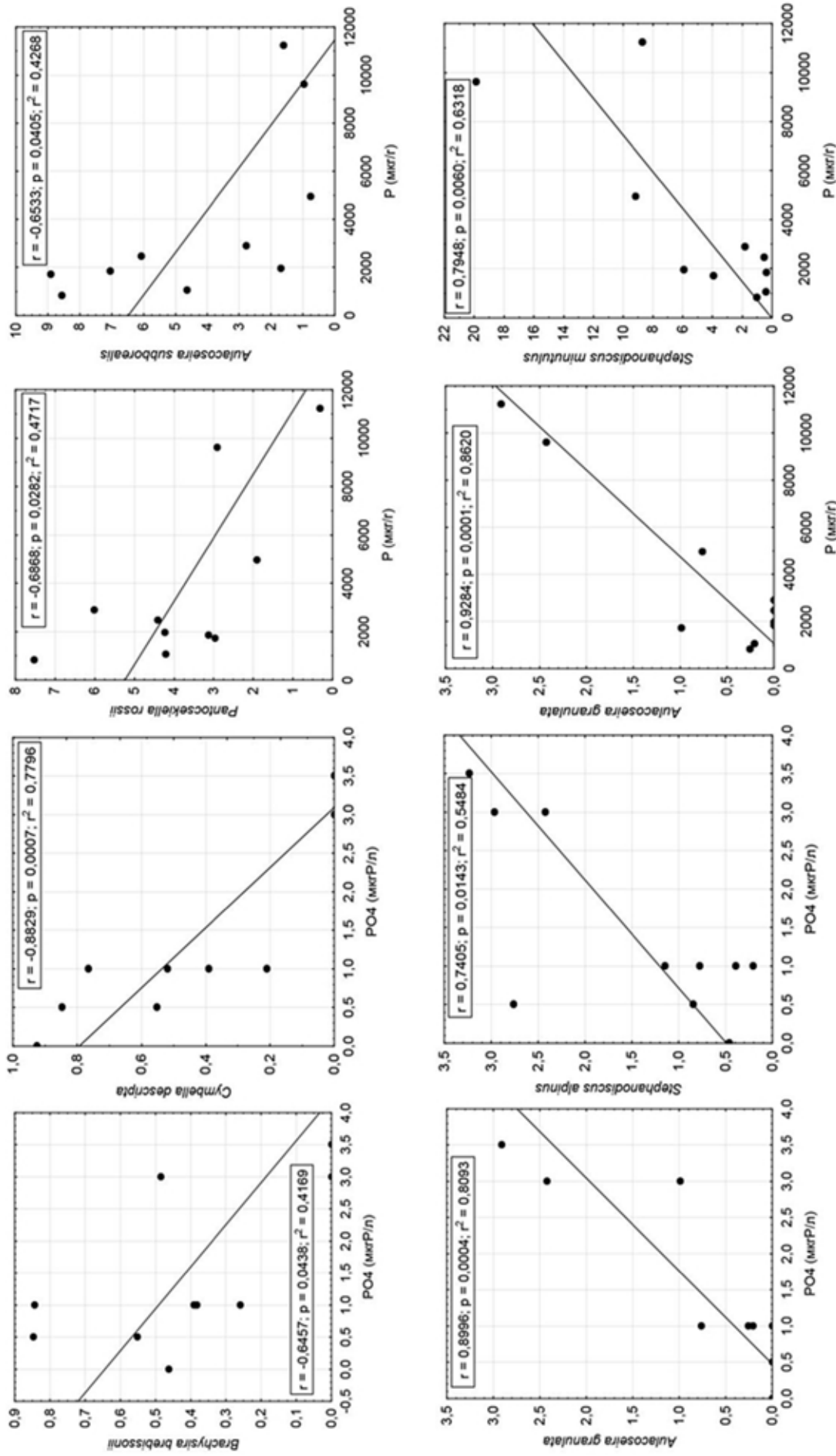


Рис. 7. Корреляционная зависимость относительной численности (%) некоторых видов диатомей от содержания фосфатов в воде и фосфора в ДО.

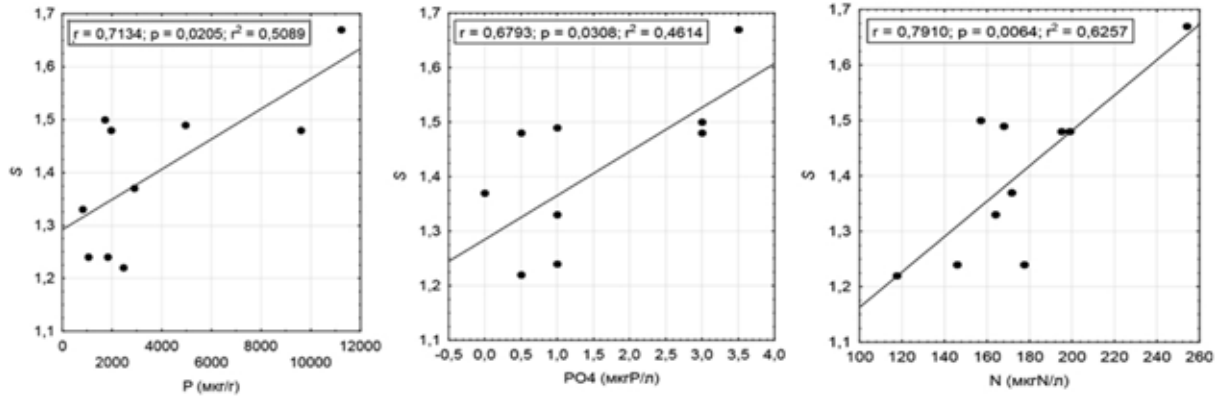


Рис. 8. Корреляционная зависимость индекса сапробности ( $S$ ) рассчитанного по ДК поверхностных ДО оз. Имандра от содержания фосфатов в воде и фосфора в ДО.

Результаты корреляционного анализа показали достоверную зависимость численности некоторых массовых видов диатомей, а также видов – индикаторов экологических условий от содержания биогенных элементов – фосфатов в воде и фосфора в донных отложениях (рис. 7). Так, были выделены виды диатомей развивающиеся в условиях повышенных содержаний биогенных элементов (положительный коэффициент корреляции), а также наоборот, предпочитающие минимальные концентрации (отрицательный коэффициент корреляции). Эти данные могут быть использованы для биоиндикации качества вод в условиях фосфорной нагрузки и демонстрируют потенциал использования ДК поверхностных ДО для интегральной экологической оценки водных экосистем.

Достоверная положительная зависимость была выявлена между индексом сапробности ( $S$ ), рассчитанного по показателям ДК и содержанием фосфатов в ДО и фосфора и азота в воде (рис. 8). Индекса сапробности отража-

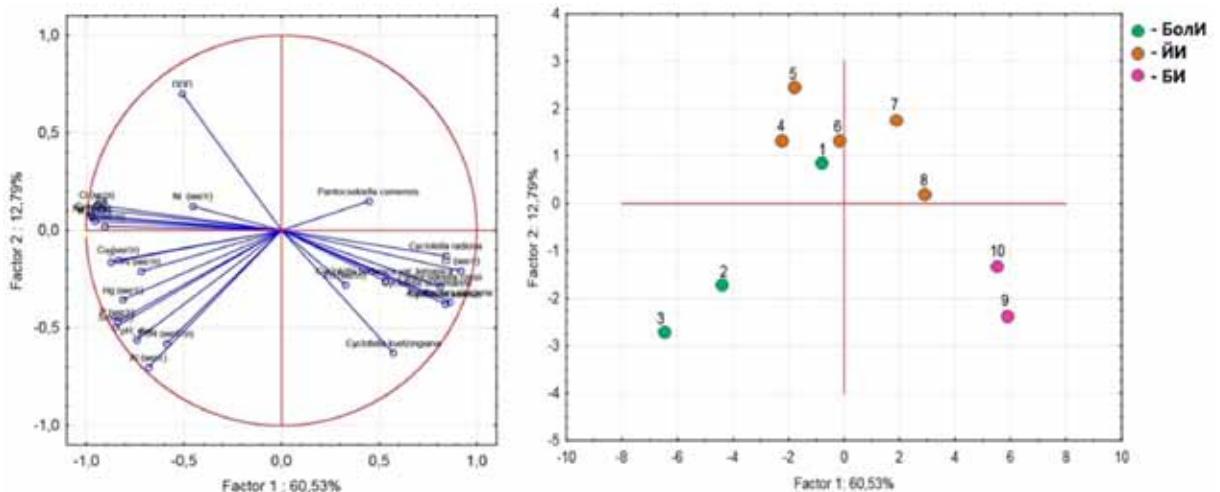


Рис. 9. Результаты PCA: взаимосвязь относительной численности (%) индикаторных и массовых видов диатомей, индекса сапробности ( $S$ ) и содержания элементов – загрязнителей и биогенных веществ в воде и донных отложениях (Cu, Ni, Hg, P, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Al, Sr, Cl, Na, K, pH, щелочность, потери при прокаливании (%)) в пространстве двух факторов для различных участков акватории оз. Имандра.

ет наличие органического загрязнения и выступает косвенным показателем трофического статуса водоёма.

Результаты многомерного статистического исследования методом главных компонент (РСА) позволил выявить основные факторы, определяющие развитие диатомовых водорослей и произвести классификацию участков акватории озера, различающихся условиями формирования качества вод (рис. 9). Первый фактор, объясняющий 60.5 % общей дисперсии, составлен наиболее значимыми для диатомей биогенными элементами (соединения азота и фосфора), а также , щелочностью, электропроводностью и некоторыми токсичными элементами (Cu, Hg). С этим же пучков векторов сонаправлен индекс сапробности, отражающий биогенную нагрузку и характеризующийся отрицательной корреляционной связью с показателем численности диатомей, предпочитающих низкое содержание фосфора и азота. Таким образом, факторная модель отражает зависимость диатомей от элементов минерального питания (биогенных элементов) и токсичных веществ, ограничивающих их развитие. Второй, менее значимый фактор (12.8 % общей дисперсии) составляют, преимущественно, потери при прокаливании (ППП, %), отражающие условия седиментации в различных участках акватории: содержание органического вещества в ДО выше на тех станциях, где в меньшей степени накапливаются кремнеземные створки диатомовых водорослей.

На основе РСА исследованные станции были классифицированы согласно их расположению в двумерном факторном пространстве (рис. 9). Полученные результаты иллюстрируют различия в условиях обитания диатомей в исследованных участках акватории. Наибольшие различия характерны для плесов БолИ и БИ, плес ЙИ занимает промежуточное положение. Эти данные хорошо согласуются с результатами кластерного анализа (рис. 6) Максимальные различия в формировании качества среды в оз. Имандра были выявлены между станциями 3 (губа Белая) и 9 (губа Молочная). Диатомей губы Белая развиваются в условиях интенсивной биогенной и токсической нагрузки, в то время как воды губы Молочная по своим гидрохимическим показателям близки к условно фоновым, и большое значение здесь, очевидно, имеет температурный фактор в связи с влиянием подогретых вод Кольской АЭС.

### **Заключение**

ДК поверхностных ДО оз. Имандра характеризуются высоким таксономическим разнообразием, для оценки которого целесообразно использовать индекс полидоминантности Симпсона ( $1/D$ ), позволяющий выделить участки акватории отличающиеся выраженностью доминирующих видов. На основе дендритов таксономического сходства ДК с использованием ряда качественных и количественных коэффициентов флористического сходства позволило выделить наиболее отличающиеся по условиям участки акватории оз. Имандра – залив Тик-Губа и губа Куреньга. Так называемое «флористическое ядро» ДК водоема сосредоточено в плесе ЙИ. Эти данные под-

тверждаются результатами кластерного анализа на основе коэффициента качественного сходства Жаккара.

Результаты корреляционного анализа показали достоверную положительную связь относительной численности диатомей, предпочитающих высокое содержание биогенов (соединений фосфора), и отрицательную с видами, развивающимися в олиготрофных водах. На основе корреляционных зависимостей было показано, что индекс сапробности может быть использован для оценки антропогенной трансформации экосистемы озера Имандра в различных участках акватории.

Факторная модель на основе главных компонент (РСА) определила основные регулирующие развитие сообществ диатомей факторы – антропогенно обусловленную трансформацию качества вод связанную с токсическим загрязнением и эвтрофированием. В настоящее время в наибольшей степени трансформирована экосистема губы Белая. Условия, близкие к условно фоновым, сохраняются в плесе БИ, за исключение губы Молочная, испытывающей термическое загрязнение. Плес ЙИ занимает промежуточное положение, как зона смешивания вод плесов БолИ и БИ.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки современного состояния экосистем и экологического зонирования акватории оз. Имандра в зависимости от степени антропогенных преобразований различных участков акватории.

### Список литературы

1. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А. и др. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М: Наука, 2002. 403 с.
2. Баринаева С.С., Медведева Л.А., Анисимова О.В. Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды. Тель-Авив: PiliesStudio, 2006. – 498 с.
3. Генкал С.И. Денисов Д.Б. Центрические диатомовые (Bacillariophyta) озера Имандра (Кольский п-ов) // Ботанический журнал, 2016. Т. 101. № 10. С. 1133-1144.
4. Давыдова Н. Н. Диатомовые водоросли – индикаторы природных условий водоемов в голоцене. Л.: Наука, 1985. 244 с.
5. Диатомовый анализ. Л.: 1949. Кн. 1. 240 с.; кн. 2. 238 с.
6. Денисов Д.Б., Валькова С.А., Терентьев П.М., Сандимиров С.С., Вандыш О.И. Современное состояние экосистемы оз. Имандра в зоне влияния Кольской АЭС (Мурманская область) // Вода: химия и экология, 2017. № 6. С. 41-51.
7. Денисов Д.Б. Современное состояние водорослевых сообществ планктона в зоне влияния Кольской АЭС (оз. Имандра) / Д.Б. Денисов, Н.А. Кашулин // Труды КНЦ РАН: прикладная экология Севера, 3/2013 (16). С. 68-94.
8. Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. Диатомовые комплексы донных отложений озера Имандра в зоне влияния подогретых вод Кольской



АЭС // Тр. Кольского научного центра РАН. Прикладная экология Севера. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. № 9. С. 10-24.

9. Косова А.Л., Малышева М.Б., Денисов Д.Б. К методике камеральной обработки проб для диатомового анализа донных отложений // Матер. VII Всерос. совещания по изучению четвертичного периода. Т. 1. Апатиты; Спб, 2011. С. 294-296.

10. Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В. Новая методика реконструкции катионно-анионного баланса в озерах (диатомовый анализ) // Докл. Академии наук. Т. 427. 2009. № 1. С. 132-135.

11. Новаковский А. Б. Обзор программных средств, используемых для анализа геоботанических данных // Растительность России. 2006. № 9. С. 86-95.

12. Померанцев А.Л. Метод Главных Компонент (РСА). 2008. 18 с.

13. Руководство по методам химического анализа морских вод Л.: Гидрометеиздат. 1977. 208 с.

14. Сиделев, С.И. Математические методы в биологии и экологии: введение в элементарную биометрию: учебное пособие / С.И. Сиделев; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова. Ярославль : ЯрГУ, 2012. 140 с.

15. Сладечек В. Общая биологическая схема качества воды // Санитарная и техническая гидробиология: материалы I Съезда Всесоюз. гидробиол. о-ва. – М.: Наука, 1967. С. 26-31.

16. Шаров А.Н. Фитопланктон водоемов Кольского полуострова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. 113 с.

17. Czekanowski J. Zur differential Diagnose der Neandertalgruppe // Korrespbl. Dtsch

18. Ges. Anthropol. 1909. Bd 40. 44- 47 pp.

19. Dice L.R. Measures of the amount of ecological association between species // Ecology. 1945. V. 26. № 3. 297- 302 pp.

20. Jaccard P. Distribution de la flore alpine dans le Bassin des Dranses et dans quelques regions voisines // Bull. Soc. Vaudoise sci. Natur. 1901. V. 37. Bd. 140. 241-272 pp.

21. Sørensen T. A method of establishing groups of equal amplitude in plant sociology based on similarity of species content // Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Biol. skrifter. Bd V. № 4. 1948. P. 1-34.

22. Shannon C.E., Weaver W. The Mathematical Theory of Communication. Urbana: Univ. Illinois Press, 1949. 117 p.

23. Simpson, E. H. Measurement of species diversity. Nature, 1949. 163: 688 p.

24. Standard method for examination for water and wastewater. USA. 1975. 1195 p.

25. Szymkiewicz D. Une contribution statistique a la géographie floristique // Acta Soc. Bot. Polon. 1934. T. 34. № 3. 249-265 pp.

## **ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЙ АМПЛИТУД И ЭНЕРГИЙ ПРИ ПАДЕНИИ ПРОДОЛЬНОЙ ВОЛНЫ НА ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА НЕКОТОРЫХ АРХЕЙСКИХ ПОРОД В РАЗРЕЗЕ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ (СГ-3)**

Горбацевич Ф.Ф., Тришина О.М.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, gorich@geoksc.apatity.ru

---

Земная кристаллическая кора, в особенности содержащая толщи метаморфизованных и метасоматических пород, имеет сложное строение. Причиной этого является длительная геолого-геодинамическая эволюция древних пород, находящихся в поле сил переменной величины, главные из которых гравитация и тектонические напряжения. В течении геологического времени отдельные блоки, массивы пород, изгибались, поднимались и опускались по отношению к земной поверхности. Причем, влияние этих переменных сил и деформаций сказывается на уровне отдельной породной разновидности и даже формы отдельных зерен. Все эти причины приводят к очень сложной картине отражения и прохождения сейсмических лучей при геофизической разведке массивов, расположенных на глубине. Интерпретация результатов глубинного сейсмического зондирования в кристаллических метаморфизованных породах наталкивается на значительные трудности. Наиболее яркий пример наблюдается при анализе результатов глубинного сейсмического зондирования на профиле, проходящем через Кольскую сверхглубокую скважину. На рис. 1 приведена северная часть сейсмического мигрированного разреза по профилю КОЛА ОГТ-92 [9]. На этом разрезе трудно выделить какие-либо детальные структурные элементы, особенно в его архейской части, отвечающие реально существующим в массиве. С одной стороны это вызвано частым чередованием толщ пород, контрастными по своим сейсмическим свойствам, зачастую залегающих под крутыми углами к земной поверхности. С другой стороны, кристаллические породы под влиянием глубинных тектонических давлений и температур часто в различной степени метаморфизованы. Это приводит к появлению скоростной анизотропии пород [2].

Кольская сверхглубокая скважина (СГ-3) находится на северо-западе Кольского полуострова. Она пройдена в северном крыле Печенгской геосинклинали, сложенной ритмично переслаивающимися вулканогенными и туфогенно-осадочными толщами, простирающимися на СЗ 300-310° и падающими на ЮЗ под углами 30-50° [3, 4]. Геологический разрез скважины СГ-3, достигший опережающим стволом отметки 12262 м, представлен двумя комплексами: протерозойским и архейским.

Архейский комплекс состоит из очень широкого спектра пород от ультраосновного до кислого составов, разной степени переработки, метаморфизованности, структурных и текстурных особенностей и поэтому

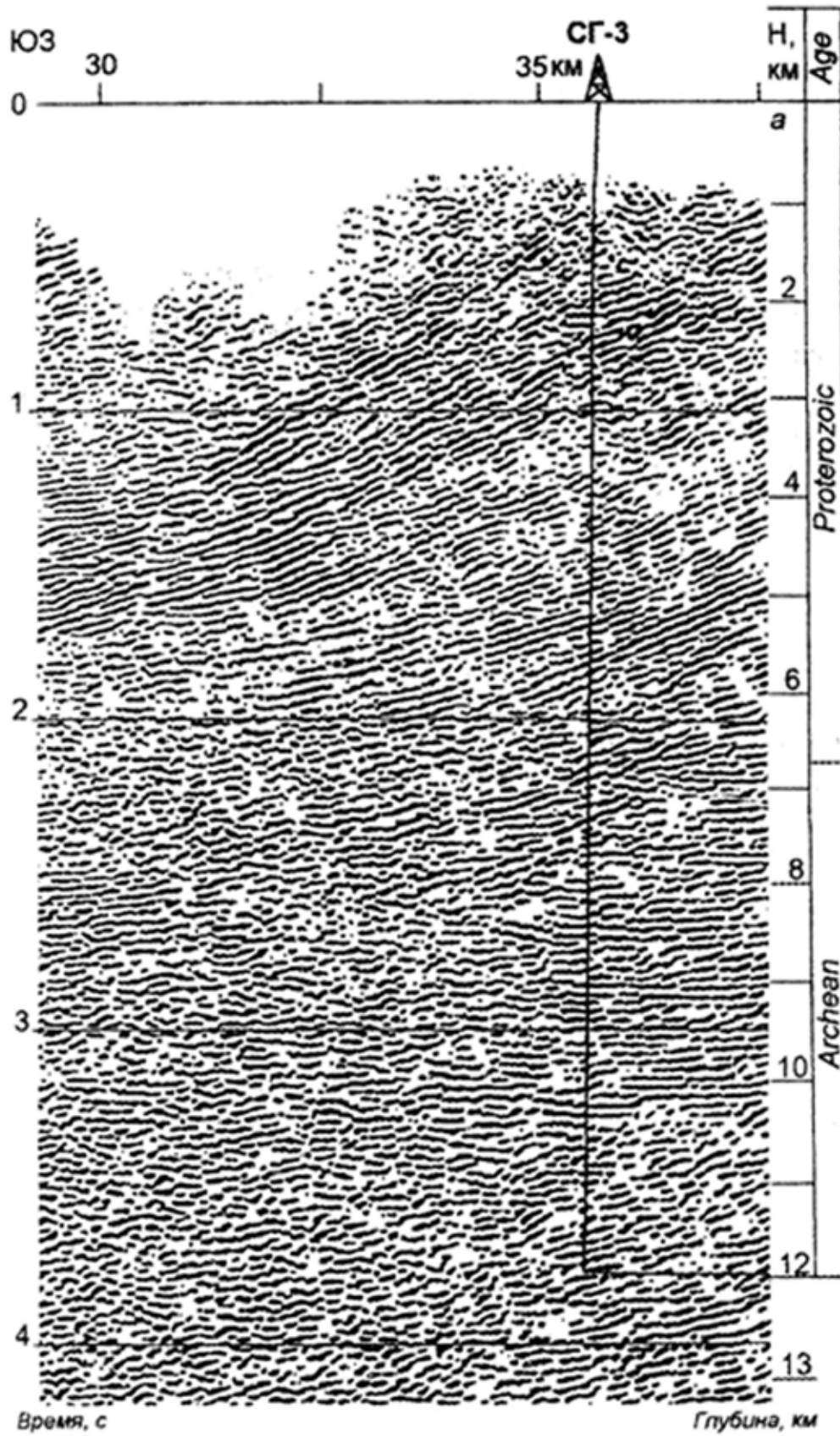


Рис.1. Северная часть мигрированного разреза по профилю КОЛА ОГТ-92 в районе скважины СГ-3 [9].

Таблица 1. Минеральный состав и структура пород образцов из архейской части разреза СГ-3.

Номер образца	Глубина	Минеральный состав, %	Определение породы
<i>Гнейсы</i>			
24653	7534.9	Pl-50, Qtz-35, Bt-15, Ms, Zrn, Mag	Биотитовые гнейсы
301026	8575.7	Pl-65-70, Qtz-25-30, Bt-5, Ttn, Ap, Ep, Mag	Биотитовые гнейсы с эпидотом и р.з. магнетита
31406	8807.4	Pl-68-73, Ms-1, Qtz-30-25, Ms-1-2, Bt, Ep, Cb, Zrn, Mag, Ttn	Биотитовые гнейсы с р. з. сульфидов
31489	8833.4	Pl-67, Ms-5, Qtz-25, Bt-2, Ms-1, Ep, Ap, Ttn	Биотитовые гнейсы слабо мусковитизированные
39965	10943.8	Pl-68, Qtz-20, Bt-10, Ep-1, Ap-1, Ttn-р.з.	Биотитовые гнейсы
40069	10994.9	Pl-35, Ms-25, Qtz-35, Bt-3, Ms-2, Ep-ед.з.	Биотитовые гнейсы
<i>Сланцы</i>			
24864	7667.3	Pl-65, Qtz-20-25, Bt-10-15, Ms, Ttn, Ap	Биотит-амфиболитовые сланцы с эпидотом
26996	8010.6	Pl-15, Qtz-5, Hbl-80, Ep	Плагиоклаз-амфиболовые сланцы окварцованные
31225	8755.2	Qtz-20, Hbl -45, Bt-20, Ep-15, Ttn, Mag, Chl	Эпидот-кварц-биотит-плагиоклаз-амфиболовые сланцы со сф. и вкрап. слф
37632-3	10136.2	Pl-77, Qtz-1, Hbl -20, Di, Ep-1, Ttn, Ap	Эпидот-амфибол-плагиоклазовые сланцы с мон. пироксеном
41146	11323.8	Pl-25, Qtz-4, Hbl-35, Bt-35, Ep-1	Амфибол-плагиоклаз-биотитовые сланцы с эпидотом
41384-2	11387.1	Pl-25, Qtz-4, Hbl-35, Bt-35, Ep-1	Эпидот-биотит-амфибол-плагиоклазовые сланцы
<i>Амфиболиты</i>			
24956	7687.6	Pl-20-30, Qtz-5-10, Hbl-60, Mag-5, Bt, Ap, Chl, Ttn	Амфиболиты со сфеном
31094	8719.6	Pl-50-55, Qtz-5, Hbl-50-45, Ap, Bt, Mag	Амфиболиты
31918	8951.9	Pl-42, Ms-3, Hbl-50, Bt-5, Ttn, Ep, Ap	Амфиболиты сланцеватые со сфеном и биотитом
34847	9266.3	Qtz-1, Hbl-89, Bt-10, Ttn, Mag	Амфиболиты с вкрап. слф. слюдистые
37414	10060.6	Pl-28, Hbl-70, Ttn-1, Mag-1, Bt, Ap	Амфиболиты меланократовые
37445	10079.0	Hbl-78, Bt-20, Mag-2, Ap, Qtz	Биотитовые амфиболиты

Примечание. Обозначения минералов приведены по [12].

представляет интерес для всестороннего изучения. Для проведения исследований из диапазона глубин 7263-11487 м нами были отобраны 18 образцов керна основных пород Кольской сверхглубокой скважины СГ-3.

Отобранные образцы представлены в основном гнейсами, сланцами, амфиболитами. Описание структуры пород и их минерального состава содержится в табл. 1. Как правило, образцы пород, отобранные на земной поверхности, из-за влияния процессов выветривания и других причин, имеют более низкие плотностные и скоростные характеристики ( $\rho$ ,  $V_p$ ,  $V_s$ ), чем те, которые находятся на глубинах 0.1-3 км и глубже [5, 10]. Этот диапазон глубин наиболее интересен для разведочной геофизики. В ряде работ показано, что различия в показателях  $\rho$ ,  $V_p$ ,  $V_s$  на больших глубинах определяются их минеральным составом [1, 2, 6, 7].

С учетом конкретного минерального состава породы рассчитывался вклад каждого минерала в общее значение средней скорости в породной разновидности. Расчеты выполнены по формуле [1]:

$$\ln V_k = \frac{\sum P_i \ln(V_i)}{\sum P_i}, \quad (1)$$

где  $V_k$  – средняя расчетная скорость в породе,  $V_i$  – средняя скорость в каждом минерале,  $P_i$  – доля минерала в породе. По аналогичной формуле рассчитаны плотности тех же образцов. В качестве исходных данных взят минеральный состав породы и соответствующие средние величины скорости в каждом конкретном минерале [1, 11].

Петрофизические свойства образцов приведены в табл. 2. В ней представлены: плотность рассчитанная по минеральному составу ( $\rho_c$ ), средние скорости распространения продольных ( $V_{pc}$ ) и поперечных ( $V_{sc}$ ), волн.

При падении продольной волны  $P$  во второй среде образуются следующие волны: отраженная продольная волна  $PP_1$ , отраженная поперечная волна  $PS_1$ , проходящая продольная волна  $PP_2$  и проходящая поперечная волна  $PS_2$ , рис. 2.

Расчет коэффициентов отражения продольной  $K_{PP_1}$ , отраженной поперечной  $K_{PS_1}$ , проходящей продольной  $K_{PP_2}$  и проходящей поперечной волн  $K_{PS_2}$  производился по формулам (2) [9].

Аналогичные формулы для расчёта коэффициентов отражения и прохождения волн по энергии приведены в работе [9]. Нами, с помощью программы Mathcad, по формулам (2) выполнен расчет коэффициентов отражения и прохождения упругих волн на границе раздела сланцев и гнейсов, сланцев и амфиболитов, гнейсов и амфиболитов. Такие же расчеты выполнены по энергии каждой проходящей и отраженной волны.

Таблица 2. Петрофизические свойства образцов пород  
из архейской части разреза СГ-3.

Номер образца	Наименование породы	Глубина, м	$\rho_c$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{pc}$ , км/с	$V_{sc}$ , км/с
Гнейсы					
1	2	3	4	5	6
24653 <sup>г</sup>	Биотитовые гнейсы	7534.9	2.73	5.98	3.57
30102 <sup>б</sup>	Биотитовые гнейсы с эпидотом	8575.7	2.63	6.12	3.56
31406	Биотитовые гнейсы	8807.4	2.59	6.18	3.57
31489	Биотитовые гнейсы слабо мусковитизированные	8833.4	2.60	6.15	3.56
39965	Биотитовые гнейсы	10943.8	2.59	6.10	3.50
40069					
<i>Среднее</i>			2.66±0.10	6.10±0.07	3.56±0.03
Сланцы					
24864	Биотит-амфиболовые сланцы с эпидотом	7667.3	2.68	5.82	3.47
26996	Плагиоклаз-амфиболовые сланцы	8010.6	3.05	6.98	3.91
31225	Эпидот-кварц-биотит-плагиоклаз-амфиболовые сланцы	8755.2	3.04	6.52	3.82
37632-3	Эпидот-амфибол-плагиоклазовые сланцы	10136.2	2.75	6.46	3.53
41146	Амфибол-плагиоклаз-биотитовые сланцы	11323.8	2.91	6.12	3.47
41384-2	Эпидот-биотит-амфибол-плагиоклазовые сланцы	11387.1	2.91	6.12	3.47
<i>Среднее</i>			2.91±0.14	6.43±0.41	3.65±0.20
Амфиболиты					
1	2	3	4	5	6
24956	Амфиболиты со сфеном	7687.6	2.95	6.78	3.82
31094	Амфиболиты	8719.6	2.87	6.65	3.70
31918	Амфиболиты сланцеватые	8951.9	2.90	6.64	3.66
34847	Амфиболиты	9266.3	3.12	6.97	3.87
37414	Амфиболиты	10060.6	2.90	6.52	3.81
37445	Биотитовые амфиболиты	10079.0	3.10	6.73	3.77
<i>Среднее</i>			2.97±0.10	6.72±0.14	3.77±0.08

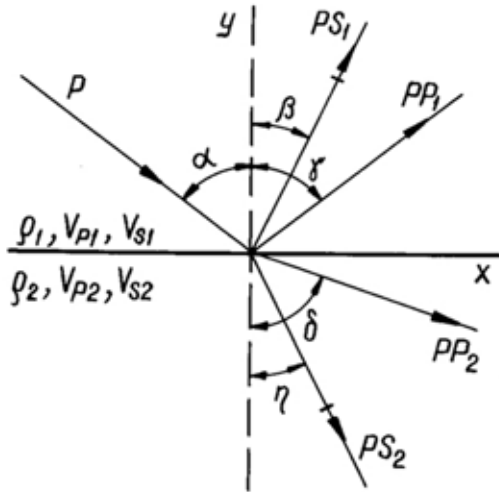


Рис. 2. Отражение и прохождение упругих волн на границе раздела твёрдых сред при падении луча продольных колебаний.

$$\begin{aligned}
 K_{PP1} &= \frac{A_{PP1}}{A_p} = 1 - \frac{2}{R_{p1}} [q(1-H-Mq)^2 + \sqrt{B-q}\sqrt{D-q}(1-Mq)^2 + H\sqrt{B-q}\sqrt{\Gamma-q}], \\
 K_{PS1} &= \frac{A_{PS1}}{A_p} = -\frac{2\sqrt{\Gamma q(1-q)}}{R_{p1}} [(1-H-Mq)(H+Mq) + M\sqrt{B-q}\sqrt{D-q}(1-Mq)], \\
 K_{PP2} &= \frac{A_{PP2}}{A_p} = \frac{2\sqrt{B(1-q)}}{R_{p1}} [\sqrt{\Gamma-q}(H+Mq) + \sqrt{D-q}(1-Mq)], \\
 K_{PS2} &= \frac{A_{PS2}}{A_p} = -\frac{2\sqrt{Dq(1-q)}}{R_{p1}} [1-H-M(q+\sqrt{B-q}\sqrt{\Gamma-q})].
 \end{aligned} \tag{2}$$

где

$$\begin{aligned}
 R_{p1} &= q(1-H-Mq)^2 + \sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}(H+Mq)^2 + \sqrt{B-q}\sqrt{D-q}(1-Mq)^2 + \\
 &+ H(\sqrt{1-q}\sqrt{D-q} + \sqrt{B-q}\sqrt{\Gamma-q}) + M^2q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}\sqrt{B-q}\sqrt{D-q}, \\
 M &= 2\left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{H}{D}\right), \\
 q &= \sin^2 \alpha, B = \frac{V_{p1}^2}{V_{p2}^2}, \Gamma = \frac{V_{p1}^2}{V_{s1}^2}, D = \frac{V_{p1}^2}{V_{s2}^2}, H = \frac{\rho_2}{\rho_1}.
 \end{aligned}$$

Если наблюдается соотношение скоростей  $V_{p2} > V_{p1}$ , то при  $\alpha > \alpha_{1cr} = \arcsin V_{p1}/V_{p2}$  продольная волна не проходит во вторую среду. Член  $\sqrt{B-q}$ , если  $q > B$  становится мнимым. В этом случае вычисляются модули коэффициентов прохождения и отражения упругих волн,

$$Z = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{c^2 + d^2}}. \tag{3}$$

Для отраженной продольной волны:

$$\begin{aligned}
 a &= -q(1-H-Mq)^2 + \sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}(H+Mq)^2 + (H\sqrt{1-q}\sqrt{D-q}), \\
 b &= \sqrt{q-B}[M^2q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}\sqrt{D-q} - \sqrt{D-q}(1-Mq)^2 - H\sqrt{\Gamma-q}].
 \end{aligned} \tag{4}$$

Для отраженной поперечной:

$$\begin{aligned} a &= -2\sqrt{\Gamma q(1-q)}(1-H-Mq)(H+Mq), \\ b &= -2M\sqrt{\Gamma q(1-q)}\sqrt{q-B}\sqrt{D-q}(1-Mq). \end{aligned} \quad (5)$$

Для прошедшей поперечной:

$$\begin{aligned} a &= -2\sqrt{Dq(1-q)}(1-H-Mq), \\ b &= 2M\sqrt{Dq(1-q)}\sqrt{q-B}\sqrt{\Gamma-q}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для модулей перечисленных волн:

$$\begin{aligned} c &= q(1-H-Mq)^2 + \sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}(H+Mq)^2 + H\sqrt{1-q}\sqrt{D-q}, \\ d &= \sqrt{q-B}[\sqrt{D-q}(1-Mq)^2 + H\sqrt{\Gamma-q} + M^2q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}\sqrt{D-q}]. \end{aligned} \quad (7)$$

Графики изменений коэффициентов отражения продольной  $K_{PP1}$ ,  $E_{PP1}$ , отраженной поперечной  $K_{PS1}$ ,  $E_{PS1}$ , проходящей продольной  $K_{PP2}$ ,  $E_{PP2}$ , и проходящей поперечной волн  $K_{PS2}$ ,  $E_{PS2}$ , рассчитанные по средним скоростям гнейсов ( $\rho_C = 2.66$  г/см<sup>3</sup>,  $V_{PC} = 6.10$  км/с,  $V_{SC} = 3.56$  км/с), сланцев ( $\rho_C = 2.91$  г/см<sup>3</sup>,  $V_{PC} = 6.43$  км/с,  $V_{SC} = 3.65$  км/с) и амфиболитов ( $\rho_C = 2.97$  г/см<sup>3</sup>,  $V_{PC} = 6.72$  км/с,  $V_{SC} = 3.77$  км/с) представлены на рис. 3-8.

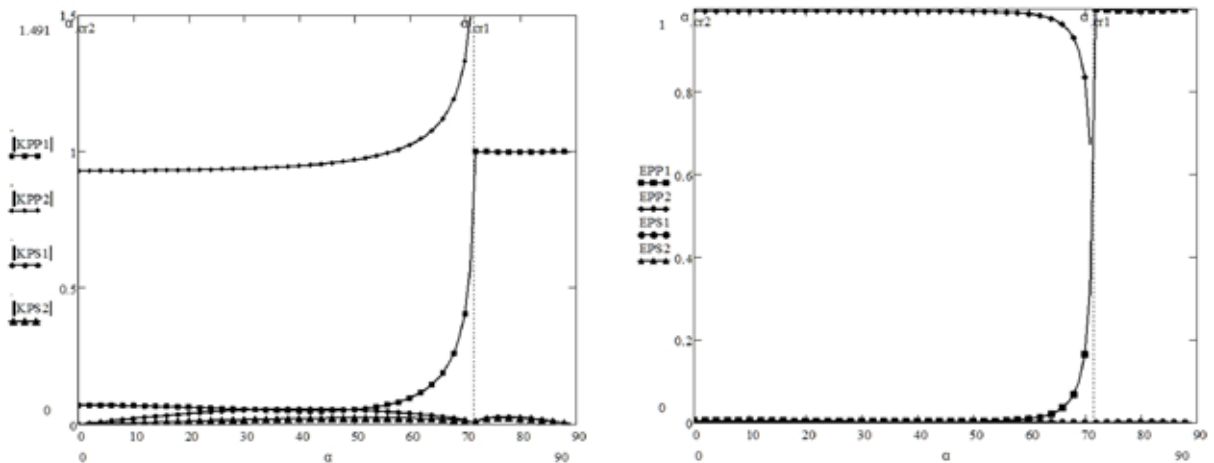


Рис. 3. Гнейсы-сланцы-. Падение продольной волны из гнейса.

Согласно расчетам, на контакте гнейса и сланца (рис. 3), при прямом падении на границу раздела продольная волна проходит с коэффициентом  $K_{PP2} = 0.943$  во вторую среду. Эта величина выдерживается до углов падения 50-60°. Затем при росте угла падения она резко возрастает до критического угла для проходящей продольной волны,  $\alpha_{PP2} = 71.62^\circ$ . Если принять во внимание диапазон единичных величин скоростей в гнейсах и сланцах, интервал критического угла  $\alpha_{PP2}$  при контакте гнейса и сланцев занимает 59-90°. При прямом падении волны коэффициент  $K_{PP1} = 0.071$ .

Затем он в диапазоне углов 50-60° начинает расти и к критическому углу достигает значения единицы. После критического угла, за исключением небольшой доли энергии, приходящейся на проходящую и отражённую попе-



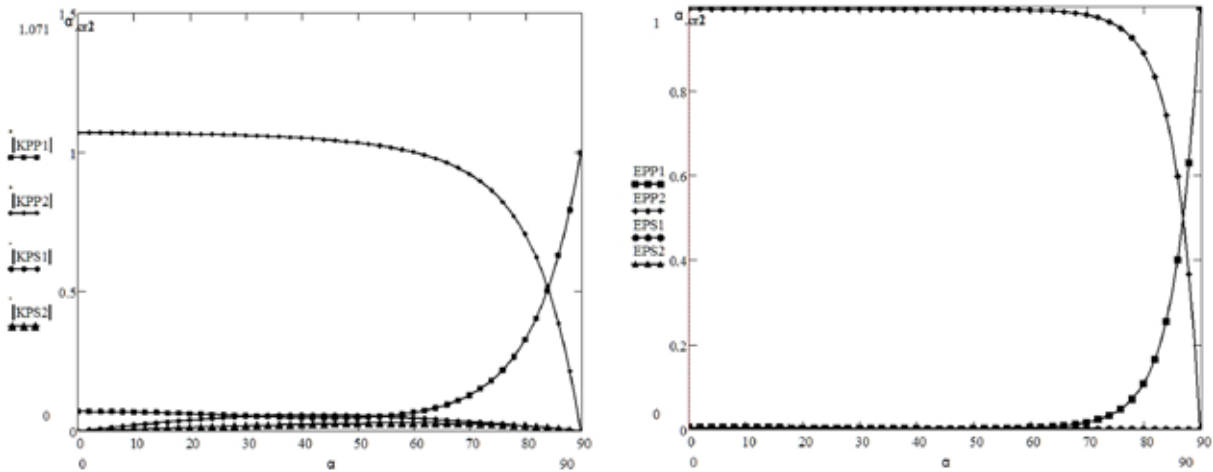


Рис. 4. Сланцы-Гнейсы. Падение продольной волны из сланца.

речную волну,  $K_{PP1}$  примерно равен единице. После этой величины начинается резкое падение величины коэффициента  $K_{PP2}$ . Заметной трансформации падающей продольной волны в поперечную проходящую  $PS_2$  и отраженную  $PS_1$  не наблюдается. При прямом падении волны,  $K_{PS1} = K_{PS2} = 0$ . Коэффициенты  $K_{PS1}$ ,  $K_{PS2}$  приобретают наибольшие значения при углах падения, равных  $\sim 45^\circ$ . При этом значении угла  $K_{PS1} = 0.057$ ,  $K_{PS2} = -0.024$ . Судя по графику, рис. 3, энергия отражённой продольной волны близка к нулю вплоть до угла  $\sim 60^\circ$ . Энергия отраженной волны после критического угла примерно равна единице. Энергия поперечной проходящей  $PS_2$  и отраженной  $PS_1$  волны близка к нулю во всём диапазоне углов падения.

На контакте сланца и гнейса (рис. 4), продольная волна почти с той же амплитудой проходит во вторую среду. При прямом падении волны на границу раздела коэффициент  $K_{PP2} = 1.071$ . Затем он незначительно понижается до угла  $\sim 65^\circ$ . После этой величины начинается резкое падение величины коэффициента  $K_{PP2}$ . Коэффициент отражения продольной волны  $K_{PP1}$  составляет незначительную долю от  $K_{PP2}$ . При прямом падении волны на границу раздела эта доля составляет  $K_{PP1} = -0.071$ .

Рост коэффициента  $K_{PP1}$  начинается также с угла  $\sim 65^\circ$ . Таким образом при падении волны на границу раздела сред «сланцы-гнейсы» заметное отражение будет наблюдаться при углах падения  $\sim 65-90^\circ$ . Заметной трансформации падающей продольной волны в поперечную проходящую  $PS_2$  и отраженную  $PS_1$  не происходит. При прямом падении волны,  $K_{PS1} = K_{PS2} = 0$ . Наибольшие значения коэффициенты  $K_{PS1}$ ,  $K_{PS2}$  приобретают при углах падения, равных  $\sim 45^\circ$ . При этом значении угла  $K_{PS1} = -0.059$ ,  $K_{PS2} = 0.027$ . Энергия отражённой продольной волны близка к нулю вплоть до угла  $\sim 75^\circ$ . Энергия поперечной проходящей  $PS_2$  и отраженной  $PS_1$  волны близка к нулю во всём диапазоне углов падения.

Поведение коэффициентов  $K_{PP1}$ ,  $K_{PP2}$ ,  $K_{PS1}$ ,  $K_{PS2}$  при падении луча из гнейсов в амфиболиты сходно наблюдаемому на контакте гнейсы-сланцы. При контакте гнейса и амфиболита (рис. 5), при прямом падении на грани-

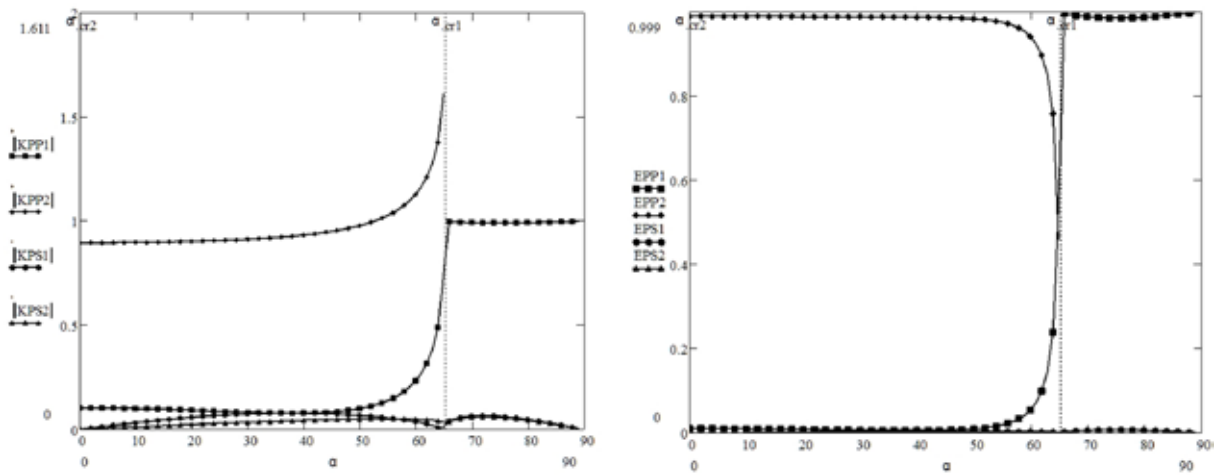


Рис. 5. Гнейсы-амфиболиты. Падение продольной волны из гнейса.

цу раздела во вторую среду, продольная волна проходит с коэффициентом  $K_{PP2} = 0.926$ , у продольной отражённой  $K_{PP1} = 0.079$ . Здесь критический угол для проходящей продольной волны,  $\alpha_{PP2} = 65.2^\circ$ . С учетом того, что диапазон единичных величин скоростей в гнейсах и амфиболитах составляет  $V_{Гн} = 5.98-6.18$  км/с и  $V_{Рам} = 6.52-6.97$  км/с,  $\alpha_{PP2} = 59-71^\circ$ .

После критического угла  $K_{PP1}$  примерно равен единице, то есть практически вся энергия переходит в отражённую продольную волну. Амплитуда и энергия поперечных проходящей  $PS_2$  и отраженной  $PS_1$  волн занимают малую долю и аналогичны наблюдаемым на границе гнейсов и сланцев.

При падении волны из амфиболитов в гнейсы, рис. 6, критического угла для прошедшей продольной волны не наблюдается. При прямом падении на границу раздела продольная волна проходит с коэффициентом  $K_{PP2} = 1.077$ , отраженная с  $K_{PP1} = -0.076$ . Падение величины коэффициента проходящей продольной волны происходит плавно, начиная с угла  $\sim 50^\circ$ . При  $90^\circ$   $K_{PP2} = 0$ . Коэффициент  $K_{PP1}$  отражённой продольной волны заметно возрастает от  $\sim 70^\circ$  и достигает единицы при  $90^\circ$ . Наибольшие значения коэффициенты  $K_{PS1}$ ,  $K_{PS2}$  приобретают при углах падения, равных  $\sim 40-60^\circ$ . При этом значе-

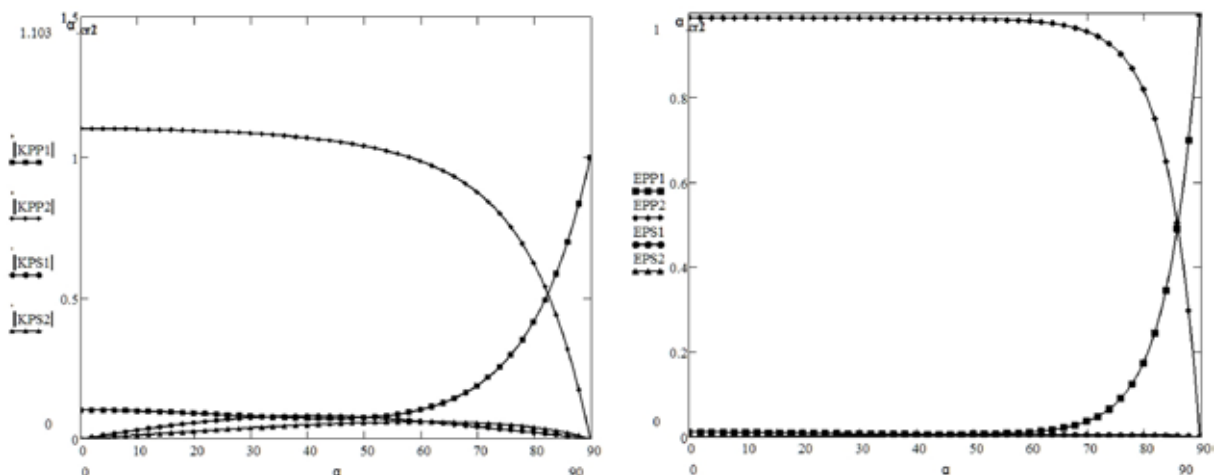


Рис. 6. Амфиболиты-гнейсы. Падение продольной волны из амфиболита.

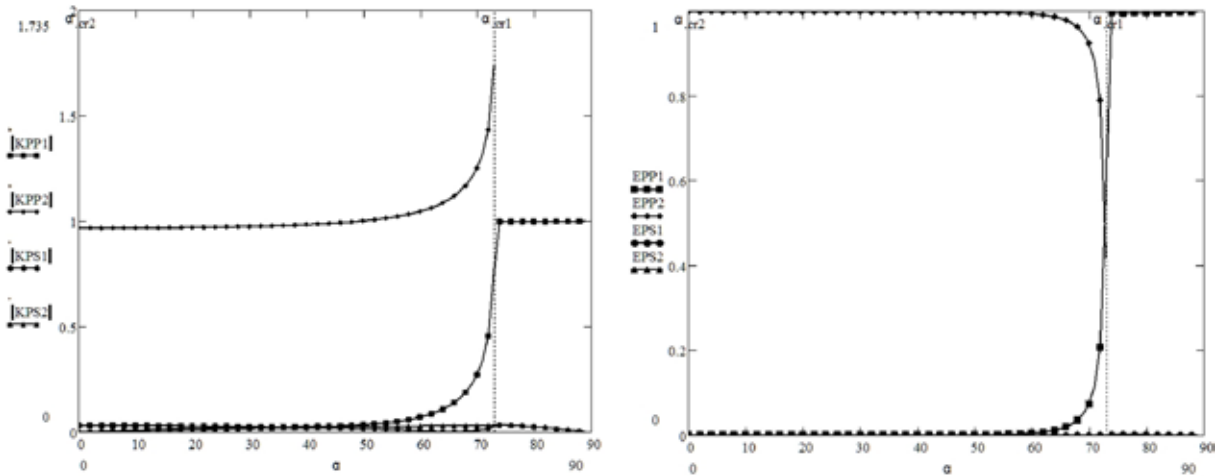


Рис. 7. Сланцы-амфиболиты. Падение продольной волны из сланца.

нии угла  $K_{PS1} = -0.082$ ,  $K_{PS2} = 0.062$ . Вариации единичных значений свойств контактирующих амфиболитов-гнейсов сравнительно мало влияют на коэффициенты по амплитуде и энергии.

Согласно средним данным, при падении продольной волны из сланца в слой амфиболита, рис. 7, наблюдается критический угол для проходящей продольной волны,  $\alpha_{PP2} = 73.1^\circ$ . Поскольку единичные величины скоростей в сланцах и амфиболитах находятся в рамках  $V_{Pcl} = 5.82-6.98$  км/с и  $V_{Pam} = 6.52-6.97$  км/с, диапазон изменений критического угла могут составлять  $\alpha_{PP2} = 57-90^\circ$ .

При прямом падении на границу раздела продольная волна проходит с коэффициентом  $K_{PP2} = 1.027$ , отраженная с  $K_{PP1} = 0.055$ . Коэффициент отражённой волны очень быстро растет при приближении к критическому углу, достигая за этим углом значение единицы. Также как и в предыдущих случаях, амплитуда и энергия поперечной проходящей  $PS_2$  и отраженной  $PS_1$  волны близка к нулю во всём диапазоне углов падения.

При падении волны в сланцы из амфиболитов, рис 8, как из среды, обладающей более высокими скоростными характеристиками, критического

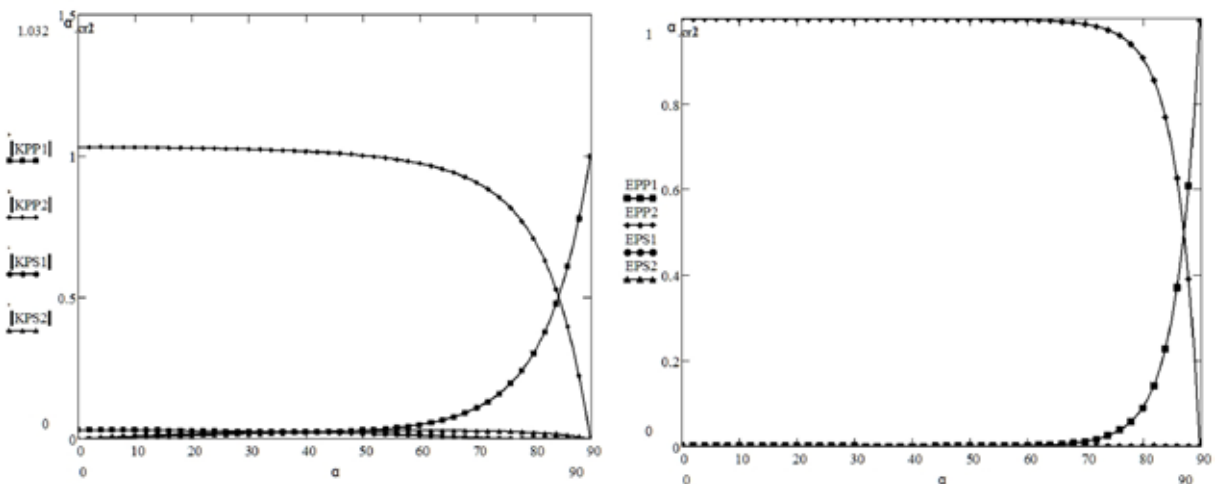


Рис. 8. Амфиболиты-сланцы. Падение продольной волны из амфиболита.

угла для прошедшей продольной волны не наблюдается. При прямом падении на границу раздела продольная волна проходит с коэффициентом  $K_{PP2} = 1.032$ , отраженная с  $K_{PP1} = -0.032$ . Падение величины коэффициента проходящей продольной волны наблюдается начиная с угла  $\sim 70^\circ$ . При  $90^\circ$   $K_{PP2} = 0$ . Коэффициент  $K_{PP1}$  отражённой продольной волны заметно возрастает тоже от  $\sim 70^\circ$ , достигая единицы при  $90^\circ$ . Коэффициенты  $K_{PS1}$ ,  $K_{PS2}$  не превышают значений 0.03 во всём диапазоне углов. Вариации единичных значений свойств контактирующих амфиболитов-сланцев сравнительно мало влияют на коэффициенты по амплитуде и энергии.

### Заключение

Выполнена оценка сейсмоконтрастности контактов некоторых пород, залегающих по разрезу Кольской сверхглубокой скважины. В преобладающем диапазоне углов энергия падающей продольной волны, в основном, переходит в проходящую продольную волну второй среды. Если величина скорости продольной волны в первой среде меньше, чем скорость продольной волны во второй среде, возникает критический угол для продольной волны, проходящей во вторую среду. Без наличия критического угла заметная доля отражённой продольной волны наблюдается при углах, превышающих  $\sim 70^\circ$ . При угле  $90^\circ$  по амплитуде она равна падающей. При наличии критического угла амплитуда отражённой продольной волны примерно равна падающей, за исключением малой доли энергии, преобразованной в поперечные волны. Для средних значений скорости гнейсов и сланцев критический угол составляет  $\sim 72^\circ$ , для сланцев-амфиболитов, -  $\sim 73^\circ$ , для гнейсов-амфиболитов, -  $\sim 65^\circ$ . Наличие критического угла расширяет диапазон углов падения при которых наблюдается значительная амплитуда отражённой волны. Например, на границе раздела гнейсы-амфиболиты заметная отражённая волна регистрируется углах, свыше  $\sim 60^\circ$ . Из этого следует вывод, что наиболее эффективное зондирование слоистых пород по фактору отраженной продольной волны следует проводить при углах падения, превышающих  $60^\circ$ .

Примечательно, что сейсмоконтрастность границ по отражённой волне существенно выше при падении волны из гнейсов в амфиболиты, чем наоборот. Такое же наблюдается на границах гнейсов-сланцев и сланцев-амфиболитов. Доля преобразования энергии падающей волны в проходящую поперечную и поперечную отраженную волны очень мала. Она не превышает десятой доли от энергии падающей волны во всём диапазоне углов падения.

Авторы выражают искреннюю признательность П.К. Скуфьину за петрографическое описание пород и полезные консультации. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 13-05-00125-а, 16-05-00026-а.

## Список литературы

1. Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжова Т.В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М.: Наука. 1970. 276 с.
2. Головатая О.С., Горбачевич Ф.Ф., Керн Х., Попп Т. Свойства некоторых пород из разреза Кольской сверхглубокой скважины при изменении РТ – параметров // Физика Земли. № 8. 2006. С. 1-12.
3. Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины / Под ред. Козловского Е.А. / М: Недра. 1984. 490 с.
4. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследования / Под ред. Орлова В.П. и Лаверова Н.П. / М: Технонефтегаз. 1998. 260 с.
5. Сейсмогеологическая модель литосферы северной Европы. Лапландско-Печенгский район. Ред. Н.В. Шаров. Апатиты: изд-во КНЦ РАН. 1997. 226 с.
6. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. М.: Недра, 1975. 279 с.
7. Christensen, N. and Mooney, W. Seismic velocity structure and composition of the continental crust: A global view. J. of Geophys. Res. 1995. 100 (B7). P. 9761-9788.
8. Emmermann R. and J. Lauterjng, 1997. The German Continental Deep Drilling Program KTB: Overview and major results. J. Geophys. Res. 102 (B8), P. 18179-18201.
9. Felix F. Gorbatsевич. Reflection and refraction of elastic waves at the interface. Salt Lake Sity, Miami. American Academic Press, 2016. 161 p.
10. Kern H., Popp T., Gorbatsевич F., Zharikov A., Lobanov K.V. and Smirnov Yu.P. Pressure and temperature dependence of Vp and Vs in rocks from the super-deep well and from surface analogues at Kola and the nature of velocity anisotropy // Tectonophysics. 2001. V. 338. P. 113-134.
11. Kern, H., K. Mengel, K. W. Strauss, T. I. Ivankina, A. N. Nikitin, and I. T. Kukkonen. Elastic wave velocities, chemistry and modal mineralogy of crustal rocks sampled by the Outokumpu scientific drill hole: Evidence from lab measurements and modeling: Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2009. V. 175. P. 151-166.
12. Kretz R. Symbols for rock-forming minerals // Amer. Mineral. 1983. V. 68. P. 277-279.

## НОРМАТИВНЫЙ АНАЛИЗ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

Граунов О.В., Подковыров В.Н.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург,  
vpodk@mail.ru

---

### Аннотация

Рассмотрены возможности и ограничения нормативного анализа минерального состава осадочных и метаосадочных пород с использованием метода линейного программирования. В случае осадочных пород, нормативный метод можно рассматривать только как эвристический: исследователь, проверяя свою гипотезу о возможном минералогическом составе, получает подсказку, используя нормативный анализ.

### Abstract

The possibilities and limitations of calculating the normative mineral composition of sedimentary and metasedimentary rocks based on the use of the linear programming method are considered. In the case of sedimentary rocks, the normative method can only be considered as a heuristic method; the researcher checking his hypothesis about the possible mineralogical composition, gets a clue using normative analysis.

Нормативный анализ – это метод определения минеральной композиции породы, исходя из её валового химического анализа. Этот метод находится в ряду других визуальных или аппаратных способов определения минералогического состава пород. Есть области, для которых нормативный анализ является наиболее адекватным по сравнению с другими подходами, например, изучение мелкозернистого материала (сланцы, глины, мелкозернистые метаморфические породы и т.п.).

Задача определения исходного (первичного) минерального состава в той или иной степени преобразованных осадков возникла еще со времени первых петрографических опытов интерпретации наблюдаемых в шлифах осадочных пород. Позднее в России, уже в 1970-1980х годах коллективы геологов из Иркутска и Апатит предложили различные варианты решения прямой задачи декомпозиции по заданному минеральному базису. Энтузиазм первых исследований, включавших обширную и, часто «простую» в смысле окислов базу минералов-эталонов приводил к множественным решениям, зачастую противоречившим эмпирически обоснованным геологическим представлениям.

Задача определения минералогического состава образца породы, заданного химическим анализом, может быть рассмотрена [2] как задача определения смеси некоторого выбранного набора  $m$  минералов, наиболее близко соответствующей данному анализу  $B$ , являющемуся набором  $n$  окислов:  $B = (b_1, b_2 \dots b_n)$ .

Пусть отдельный  $j$ -ый минерал  $A_j$  из набора задан своим химическим анализом, т. е. относительными величинами образующих его окислов:

$$A_j = (a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{nj}) \quad (j = 1, 2, \dots, m),$$

где  $a_{ij}$  - содержание  $i$ -го окисла ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Окислы в анализах образца и минералов одинаковы и упорядочены одинаковым образом. Пусть  $x_j$  величина  $j$ -го минерала в составляемой смеси. Естественно считать, что содержание отдельного окисла в смеси не превосходит содержания этого окисла в образце, т.е. имеет место система неравенств:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m &\leq b_1 \\ \dots &\dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_m &\leq b_n \end{aligned}$$

Преобразуем эту систему, добавив в левые части, так называемые свободные переменные  $y_i$  такие, что

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m + y_1 &= b_1 \\ \dots &\dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_m + y_n &= b_n \end{aligned} \quad (*)$$

Свободные переменные в конкретном случае – это остатки окислов из анализа образца, не использованные при образования смеси. Наборы  $A_j$  и  $B$  можно рассматривать как векторы в некотором пространстве, в котором определена система координат, связанная с окислами анализов, т.е. числа  $a_{ij}, b_i$  – это координаты  $A_j$  и  $B$  на ось  $e_i$ , связанную с окислом  $i$  ( $e_i$  – единичный вектор-орт вдоль этой оси).

Поскольку важны соотношения окислов, входящих в анализ, можно считать, что

$$\sum_{k=1}^n b_k = 1 \quad \sum_{k=1}^n a_{kj} = 1 \quad (j=1, 2, \dots, m)$$

Вектор  $Y = y_1e_1 + y_2e_2 + \dots + y_n e_n$  является вектором в том же пространстве. По правилам векторной алгебры систему (\*) можно записать как

$$x_1A_1 + x_2A_2 + \dots + x_mA_m + Y = B$$

или

$$x_1A_1 + x_2A_2 + \dots + x_mA_m + (y_1 + y_2 + \dots + y_n) \bar{Y} = B$$

где

$$\bar{Y} = \frac{y_1}{y_1 + \dots + y_n} e_1 + \dots + \frac{y_n}{y_1 + y_2 + \dots + y_n} e_n$$

Вектор  $\bar{Y}$  аналогичен векторам  $A_j$  и  $B$  (они принадлежат одной и той же гиперплоскости). Сумма коэффициентов перед векторами в предыдущем равенстве равна единице (в чём легко убедиться, сложив уравнения системы (\*)). Поэтому вектор  $\bar{Y}$  можно рассматривать как некий «минерал», который необходимо добавить к смеси набора реальных минералов для полного согласования с образцом. Вес этого «минерала» в смеси определяется суммой  $f = y_1 + y_2 + \dots + y_n$ . Чтобы минимизировать его влияние, необходимо выбирать  $x_1, \dots, x_m$  так, чтобы  $f$  была минимальна. При этом сумма  $x_1 + \dots + x_m + f$  должна быть равна единице.

Итак, задача выбора наилучшей смеси минералов для описания образца породы формулируется как задача линейного программирования [1], а именно: найти решение системы (\*)  $x_1, \dots, x_m, y_1, \dots, y_n$  удовлетворяющее условиям  $x_i \geq 0$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ),  $y_j \geq 0$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), такое, что сумма  $f = \sum y_j$  (целевая функция) принимает минимальное значение.

Применительно к нормативному анализу такой подход допускает некоторые возможности. Одной из таких является возможность пошагового решения: на последовательных этапах решения задачи использовать только часть минералов из выделенной группы; остатки окислов после каждого шага пытаться описать смесью из оставшихся минералов. Это оправдано, в частности, если окислы в анализе образца содержатся только в одном минерале (скажем,  $TiO_2$  в рутиле,  $P_2O_5$  в апатите). Поэтому, чтобы этот окисел был описан в смеси, необходимо присутствие соответствующего минерала в окончательном решении. Далее, возможен различный приоритет минералов при создании породы, объясняемый, допустим, временем образования минералов.

Вообще, задача нормативного анализа требует творческого подхода исследователя. В случае таких пород как осадочные, нормативный метод можно рассматривать только как эвристический; исследователь проверяя свою гипотезу о возможном минералогическом составе, получает подсказку, используя нормативный анализ. Здесь уместно привести цитату из статьи [1]: «...важно подчеркнуть, что...любой метод нормативного анализа не следует использовать как «чёрный ящик», ожидая, что точное решение будет автоматически произведено. Точность результата любого нормативного анализа зависит от количества информации, которую имеют о породе и содержащихся в ней минералах».

Как пример, приводится применение метода к одной конкретной выборке, представленной анализами алевро-глинистых пород деревнинской свиты верхнего рифея Туруханского поднятия. Минеральный состав осадков по результатам петрографического изучения включает (в порядке убывания содержания) иллит-мусковит, кварц, каолинит, хлорит, примесь полевых шпатов, рудных минералов и спорадически присутствующего карбоната. По химическому составу они представлены (табл. 1) в основном высокоглиноземистыми (17-34 %  $Al_2O_3$ ) глинами с повышенным, как правило, содержанием  $K_2O$  (2.4-9.2 %) и переменным – гематита (3-40 % суммарного  $FeO$ ).

Набор для расчетов набор эталонных минералов состоял из рутила, апатита, плагиоклаза ( $Pl_{0-20}$ ), ортоклаза, иллита, монтмориллонита, хлорита и гетита. С выборкой, включавшей 33 химических анализа пород, проведено два варианта расчёта минерального состава: первый – сначала определялось содержание рутила и апатита, затем по остаткам окислов содержание остальных минералов набора; второй расчёт отличался от первого тем, что на втором шаге гетит был исключён из списка, а его содержание вычислялось на третьем, последнем шаге.

Не будем касаться соображений в пользу такого варианта подхода. Интересна интерпретация удовлетворительных с точки зрения метода (малое значение целевой функции – О.Ф.) полученных результатов.



Для 16 анализов из 33 получен одинаковый результат вне зависимости от выбранного варианта вычислений при сохранении одинаковых малых величин целевой функции О.Ф. (табл. 2, курсив). При этом значения остатков окислов, неучтенных при процедуре расчета или нулевые ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO_{sum}$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $P_2O_5$ ) или в пределах сотых-десятых долей процента ( $MnO$ ,  $CaO$ ), что объясняется отсутствием при расчете среди минералов-эталонов карбоната (кальцита).

Другая группировка нормативных составов (345-75, 132-4, 132-7, 132-9, 132-15, 132-17, 132-21, 132-26) характеризуется различными величинами ОФ при расчетах с гетитом или включенным на втором шаге в общий набор минералов (табл. 2) или же вычленным отдельно на третьем этапе вычислений (табл. 3). Значения О.Ф. всегда меньше в случаях включения гетита в общий набор минералов, но наблюдаются определенные различия в расчетных содержаниях минералов и, для некоторых анализов, – 132-4, 132-7, 132-15 – в частности, существенные остатки окислов натрия и калия, «неусвоенных» при нормативных пересчетах. При этом эти остатки также несколько ниже в варианте расчетов с гетитом, включенным в общий набор минералов при двустадийном варианте вычислений. В целом, избыток нераспределенных окислов щелочем в этих трех образцах, высокоглиноземистых пород не находит определенного объяснения, тогда как «избыток»  $Al_2O_3$  (2.33 % в остатке) при нормативном пересчете химанализа 132-7 вероятно может быть связан с присутствием минералов свободного глинозема.

Третья группа нормативных составов (9 анализов, табл. 2, 3) при равных величинах О.Ф. показывает разное распределение по величинам содержания минералов в зависимости от схемы пересчетов. Общим для них является резкий сдвиг в пользу повышения доли ортоклаза за счет сокращения количества нормативного иллита и, как правило, также и хлорита при расчетах с выделенным отдельно гетитом. Именно эти нормативные составы показывают, что выделение в отдельный этап вычислений гетита контрпродуктивно и приводит зачастую к противоречивым выводам.

Наблюдаемые же флуктуации величин нормативных минералов в значительной степени могут быть связаны с неполнотой учета недостающих компонент (летучих и др.) и неопределенностью выбираемых формул минералов переменного состава (напр. хлорита, иллита) как в химических анализах пород, так и в минералах-эталонах.

Кроме того, из проведенных исследований (более 600 анализов осадочных пород докембрия) расчетов нормативных минералов становится очевидной реальная вариативность минерального состава осадков и метаосадков от РТ параметров и флюидного состава сред минералообразования – при одном и том же химическом составе и, что важно, одинаковых малых величин целевой функции О.Ф., в природе могут реализовываться различные минеральные композиции, зачастую являющиеся неравновесными, многоэтапными (реликтовая осадочная – диа-катагенетическая – метаморфическая и пр.). Именно эта особенность осадочных-метаосадочных пород, тривиальная с позиций практикующего геолога, определяет ограниченный, модельный

характер всех наших попыток реконструкции предполагаемых «первичных» минеральных ассоциаций осадочных пород методом нормативного анализа.

Таблица 1. Химический состав алевро-аргиллитов деревнинской свиты верхнего рифея Туруханского поднятия n=33

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
339-75	49.63	1.22	20.98	14.18	0.02	1.24	0.48	0.11	3.15	0.11
344-75	66.12	1.27	17.47	4.49	0.03	1.02	1.09	0.19	3.06	0.07
346-75	49.69	1.22	22.91	13.41	0.01	1.40	0.20	0.16	4.69	0.11
349-75	49.60	1.17	22.10	9.37	0.02	2.35	2.05	0.11	3.54	0.09
350-75	59.56	1.24	17.37	10.36	0.01	0.57	0.48	0.11	2.43	0.06
353-75	52.17	1.22	25.33	7.45	0.03	0.87	0.34	0.11	3.86	0.07
356-75	48.86	1.31	27.43	6.39	0.09	1.35	1.17	0.08	3.73	0.06
345-75	40.80	0.44	12.00	34.93	0.03	2.22	0.61	0.11	0.78	0.16
132-1	52.00	1.10	27.00	4.45	0.10	1.30	0.70	0.08	6.30	0.06
132-2	46.00	1.15	27.50	8.56	0.14	1.60	0.70	0.03	4.20	0.05
132-3	46.00	3.80	30.00	4.29	0.12	1.30	0.95	0.08	5.30	0.07
132-4	45.00	0.98	32.00	3.95	0.11	0.73	0.02	2.20	7.30	0.12
132-6	47.60	1.25	31.50	6.59	0.04	1.00	0.05	0.05	4.20	0.05
132-7	39.50	1.26	32.50	3.95	0.10	0.80	1.70	0.30	6.80	0.06
132-8	58.00	0.29	20.00	5.56	0.11	2.80	0.50	0.05	6.60	0.06
132-9	40.00	1.35	29.50	5.78	0.12	0.80	0.50	0.08	4.45	0.05
132-10	45.50	1.00	25.00	2.98	0.07	1.30	0.40	0.20	6.70	0.08
132-11	51.50	1.02	31.50	3.86	0.04	1.60	0.53	0.02	5.40	0.06
132-12	44.50	1.06	28.50	3.47	0.10	1.45	0.75	0.08	5.10	0.07
132-13	45.00	0.98	24.00	6.76	0.10	1.90	0.75	0.05	5.90	0.06
132-14	41.92	0.97	23.36	14.17	0.01	1.54	0.24	0.01	6.80	0.02
132-15	25.10	0.53	15.79	40.22	0.01	0.01	0.71	0.01	4.20	0.07
132-16	45.60	1.15	25.58	10.05	0.01	0.68	0.48	0.01	7.10	0.06
132-17	44.50	1.30	25.00	11.54	0.07	2.40	0.30	0.02	9.20	0.05
132-18	46.14	1.45	21.52	11.96	0.01	2.85	0.05	0.04	6.30	0.01
132-19	49.30	1.25	19.86	10.88	0.03	2.20	0.40	0.02	7.10	0.05
132-20	42.40	0.75	14.80	25.29	0.14	0.17	0.24	0.05	2.10	0.04
132-21	45.20	1.15	25.90	11.88	0.01	0.01	0.48	0.05	5.95	0.04
132-22	47.80	1.02	24.81	7.35	0.01	1.02	0.24	0.02	6.00	0.06
132-23	52.70	1.02	21.42	7.92	0.01	1.20	0.48	0.45	7.20	0.07
132-24	49.00	1.20	22.00	10.55	0.01	2.90	0.20	0.02	7.10	0.05
132-25	52.00	1.40	25.00	10.55	0.14	2.21	0.80	0.02	7.30	0.08
132-26	48.50	0.96	34.00	8.24	0.11	1.03	0.50	0.08	5.80	0.06

### Список литературы

1. de Caritat P, Bloch J, Hutcheon I. LPNORM: A linear programming normative analysis code. Computers & Geosciences. 1994. V. 20. No. 3. P. 313-347
2. Podkovyrov V.N., Graunov O.V., Cullers R.L. A Linear Programming Approach to Determine the Normative Composition of Sedimentary Rocks. Mathematical Geology. 2003. V. 35. No 4. P. 459-476.

Таблица 2. Деревнинская свита N=33 (rt, ap) (pl, or, ill, kln, mnt, chl, gt)\*

	NPL	O.F.	pl	orc	ill	kln	mnt	chl	gt	rt	ap	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sFeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
339-75	20	0.35	1.29	0	35.32	12.26	0	16.45	7.45	1.34	0.26	25.28	0	0	0	0.02	0	0.33	0	0	0
344-75	20	1.01	1.95	0	32.97	8.78	0.62	9.58	0	1.34	0.16	43.59	0	0	0	0.03	0	0.98	0	0	0
346-75	19	0.01	1.81	24.1	9.38	13.67	0	34.34	0	1.3	0.26	15.11	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0
349-75	20	2.84	0	0	40.01	7.7	4.11	24.67	0	1.29	0.22	19.16	0	0	0	0.02	0.67	2.15	0	0	0
350-75	20	0.4	1.28	12.5	5.29	22.71	0	22.02	0	1.35	0.14	34.3	0	0	0	0.01	0	0.39	0	0	0
353-75	20	0.26	1.29	18.8	10.63	32.06	0	19.3	0	1.33	0.17	16.16	0	0	0	0.03	0	0.23	0	0	0
356-75	20	1.29	0.53	0	42.12	25.12	1.31	14.82	0	1.45	0.14	13.21	0	0	0	0.1	0	1.19	0	0	0
345-75	20	1.34	0	5.01	0	0	4.04	53.09	12.4	0.48	0.38	23.23	0	0	0	0.03	0.85	0.46	0	0	0
132-1	20	0.74	0.92	1.43	66.66	12.15	0	0	2.29	1.18	0.14	14.48	0	0	0	0.11	0	0.64	0	0	0
132-2	20	0.86	0.3	0	47.71	18.7	0.17	20.49	0	1.28	0.12	10.37	0	0	0	0.16	0	0.7	0	0	0
132-3	20	1.03	0.93	21.6	21.62	41.43	0	8.21	0.91	4.13	0.17	0	0	0	0	0.13	0	0.9	0	0	0
132-4	0	5.12	0	10.1	37.71	43.14	0	0	2.87	1.06	0.04	0	0	0	0	0.12	0	0	2.38	2.5	0.11
132-6	0	0.05	0	16.2	18.48	43.02	1.83	16.57	0	1.35	0.1	2.39	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0.01
132-7	20	8.18	0	0	43.91	43.41	0	0	2.9	1.45	0.15	0	0	2.33	0	0.11	0	1.87	0.34	3.5	0
132-8	20	0.55	0.57	41.5	0	21.22	0	17.91	0.03	0.31	0.14	17.77	0	0	0	0.12	0	0.43	0	0	0
132-9	20	0.85	0	4.63	46.22	41.26	0	0	5.27	1.63	0.13	0	0	0	0	0.15	0	0.53	0.1	0.1	0
132-10	20	0.34	2.57	4.44	74.56	6.44	0	0	0.8	1.2	0.21	9.43	0	0	0	0.08	0	0.26	0	0	0
132-11	20	0.51	0.22	0	57.75	26.85	0	3.17	0.8	1.07	0.14	9.49	0	0	0	0.04	0	0.47	0	0	0
132-12	20	0.86	1.01	24.2	19.37	43.96	0	8.8	0.36	1.25	0.18	0	0	0	0	0.12	0	0.74	0	0	0
132-13	20	0.88	0.63	0	70.5	4.28	0	6.74	2.82	1.15	0.15	12.85	0	0	0	0.12	0	0.77	0	0	0
132-14	20	0.25	0.12	37	14.01	7.59	0	38.05	0	1.09	0.05	1.81	0	0	0	0.01	0	0.24	0	0	0
132-15	20	2.63	0	17.2	0.55	32.42	0	0	46.4	0.61	0.18	0	0	0	0	0.01	0	0.72	0.01	1.9	0
132-16	20	0.46	0.12	25.6	35.78	24.33	0	0	9.74	1.27	0.14	2.6	0	0	0	0.01	0	0.45	0	0	0
132-17	20	1.36	0.23	23.5	58.91	0	0	7.08	7.4	1.38	0.12	0	0	0	0	0.07	1.04	0.25	0	0	0
132-18	20	1.23	0	22.9	31.61	0	1.5	33.23	0	1.61	0.02	7.87	0	0	0	0.01	1.18	0.04	0	0	0

Продолжение таблицы 2

132-19	20	1.2	0	33	22.63	0	0.74	29.75	0	1.37	0.12	11.22	0	0	0.03	0.79	0.37	0	0	0
132-20	20	0.36	0.62	8.97	9.44	26.53	0	0	29.1	0.87	0.1	24.04	0	0	0.16	0	0.2	0	0	0
132-21	20	0.73	0	37.4	0.53	46.93	0	0	13.1	1.27	0.1	0	0	0	0.01	0	0.48	0.06	0.2	0
132-22	20	0.19	0.24	8.26	55.12	16.43	0	0	6.26	1.15	0.15	12.19	0	0	0.01	0	0.18	0	0	0
132-23	20	0.22	5.21	18.6	47.37	0	0	8.09	3.65	1.1	0.17	15.58	0	0	0.01	0	0.21	0	0	0
132-24	20	0.15	0.23	45.1	0	17.7	0	28.7	0.85	1.29	0.12	5.86	0	0	0.01	0	0.14	0	0	0
132-25	20	1.19	0	17.2	45.2	0	0.68	24.03	0	1.41	0.18	10.1	0	0	0.14	0.34	0.71	0	0	0
132-26	20	0.51	0.86	5.88	49.53	34.68	0	0	6.45	0.97	0.13	1	0	0	0.11	0	0.4	0	0	0

\*Примеч.: NPL– номер плагиоклаза, гт-рутил, ар-апатит; pl-плагиоклаз (0-20), ор -калшпап, ill-иллит, kln- каолинит, mnt-монтмориллонит, chl-хлорит, gt-гетит

Таблица 3. Деревнинская свита (rt, ap) (pl, ор, ill, kln, mnt, chl) (gt).

	NPL	O.F.	pl	orc	ill	kln	mnt	chl	gt	rt	ap	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sFeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
339-75	20	0.35	1.3	20.4	0	17.78	0	36.05	0.68	1.34	0.26	21.82	0	0	0	0.02	0	0.33	0	0	0
344-75	20	1.01	2	0	32.97	8.78	0.62	9.58	0	1.34	0.16	43.59	0	0	0	0.03	0	0.98	0	0	0
346-75	19	0.01	1.8	24.1	9.38	13.67	0	34.34	0	1.3	0.26	15.11	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0
349-75	20	2.84	0	0	40.01	7.7	4.11	24.67	0	1.29	0.22	19.16	0	0	0	0.02	0.67	2.15	0	0	0
350-75	20	0.4	1.3	12.5	5.29	22.71	0	22.02	0	1.35	0.14	34.3	0	0	0	0.01	0	0.39	0	0	0
353-75	20	0.26	1.3	18.8	10.63	32.06	0	19.3	0	1.33	0.17	16.16	0	0	0	0.03	0	0.23	0	0	0
356-75	20	1.29	0.5	0	42.12	25.12	1.31	14.82	0	1.45	0.14	13.21	0	0	0	0.1	0	1.19	0	0	0
345-75	20	2.22	0	0	0	0	0	62.14	8.09	0.48	0.38	26.69	0	0	0	0.03	0.76	0.46	0.12	0.85	0
132-1	20	0.74	0.9	40	0	40.15	0	12.26	0.34	1.18	0.14	4.27	0	0	0	0.11	0	0.64	0	0	0
132-2	20	0.86	0.3	0	47.71	18.7	0.17	20.49	0	1.28	0.12	10.37	0	0	0	0.16	0	0.7	0	0	0
132-3	20	1.03	0.9	21.6	21.62	41.43	0	8.21	0.91	4.13	0.17	0	0	0	0	0.13	0	0.9	0	0	0
132-4	0	6.14	0	13.6	21.11	48.81	0	9.21	0	1.06	0.04	0	0	0	0	0.12	0	0	2.38	3.53	0.11

Продолжение таблицы 3.

132-6	0	0.05	0.5	13.8	22.55	41.92	0	16.18	0	1.35	0.1	3.54	0	0	0	0.04	0	0	0	0.01	
132-7	20	8.65	0	0	26.81	53.45	0	9.49	0	1.45	0.15	0	0	1.12	0	0.11	0	1.87	0.34	5.19	0
132-8	20	0.55	0.6	41.5	0	21.22	0	17.91	0.03	0.31	0.14	17.77	0	0	0	0.12	0	0.43	0	0	0
132-9	20	2.35	0	12.6	17.13	49.99	0	16.15	0	1.63	0.13	0	0	0	0	0.15	0	0.53	0.1	1.57	0
132-10	20	0.34	2.6	38.6	15.48	33.17	0	8.15	0.25	1.2	0.21	0	0	0	0	0.08	0	0.26	0	0	0
132-11	20	0.51	0.2	33.4	0	52.78	0	11.41	0.15	1.07	0.14	0.31	0	0	0	0.04	0	0.47	0	0	0
132-12	20	0.86	1	24.2	19.37	43.96	0	8.8	0.36	1.25	0.18	0	0	0	0	0.12	0	0.74	0	0	0
132-13	20	0.88	0.6	40.8	0	33.62	0	20.1	0.58	1.15	0.15	2.1	0	0	0	0.12	0	0.77	0	0	0
132-14	20	0.25	0.1	37	14.01	7.59	0	38.05	0	1.09	0.05	1.81	0	0	0	0.01	0	0.24	0	0	0
132-15	20	21.1	0	0	0.18	5.54	0	72.36	0	0.61	0.18	0	0	15.6	0	0.01	0	0.72	0.01	4.83	0
132-16	20	1.49	0	37.6	4.53	31.76	0	23.21	0	1.27	0.14	0	0	0	0	0.01	0	0.45	0.01	1.02	0
132-17	20	2.2	0	26.4	41.15	0	0	28.79	0	1.38	0.12	0	0	0	0	0.07	0.59	0.26	0.02	1.26	0
132-18	20	1.23	0	22.9	31.61	0	1.5	33.23	0	1.61	0.02	7.87	0	0	0	0.01	1.18	0.04	0	0	0
132-19	20	1.2	0	33	22.63	0	0.74	29.75	0	1.37	0.12	11.22	0	0	0	0.03	0.79	0.37	0	0	0
132-20	20	0.36	0.6	12.7	3.01	27.55	0	46.92	0	0.87	0.1	7.87	0	0	0	0.16	0	0.2	0	0	0
132-21	20	3.59	0	20.7	0.17	53.73	0	20.47	0	1.27	0.1	0	0	0	0	0.01	0	0.48	0.06	3.05	0
132-22	20	0.19	0.2	28.3	20.54	22.61	0	19.2	0	1.15	0.15	7.65	0	0	0	0.01	0	0.18	0	0	0
132-23	20	0.22	5.2	30.4	26.95	3.76	0	19.43	0	1.1	0.17	12.74	0	0	0	0.01	0	0.21	0	0	0
132-24	20	0.15	0.2	45.1	0	17.7	0	28.7	0.85	1.29	0.12	5.86	0	0	0	0.01	0	0.14	0	0	0
132-25	20	1.19	0	17.2	45.2	0	0.68	24.03	0	1.41	0.18	10.1	0	0	0	0.14	0.34	0.71	0	0	0
132-26	20	1.8	0	19.2	14.43	43.97	0	19.48	0	0.97	0.13	0	0	0	0	0.11	0	0.43	0.08	1.18	0

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТА В НЕОАРХЕЙСКОМ ОКЕАНЕ НА ОСНОВЕ ВАРИАЦИИ МАСС-НЕЗАВИСИМОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ( $\Delta^{33}\text{S}$ ) В ДОЛОМИТАХ ФОРМАЦИИ БАТАТАЛ, СЕРИЯ МИНАС, БРАЗИЛИЯ

Железинская Я.Н.

Факультет Геологии, Университет Мэриленда, Колледж Парк, штат Мэриленд, США, yadviga25@mail.ru, zhelezka@umd.edu

---

### Аннотация

Изотопный состав и концентрация океанического сульфата в Архейском океане являются активно обсуждаемыми параметрами для понимания эволюции атмосферного  $\text{O}_2$  и цикла серы до окислительного события. Здесь представлены в более высоком разрешении анализы изотопного состава серы в слое карбонатных пород формации Бататал возрастом около 2.5 млрд лет, которые сохранили отрицательную аномалию  $\Delta^{33}\text{S}$ , найденную в прошлом исследовании. Новые данные и моделирование указывают, что концентрация морского сульфата во время формирования доломитов Бататал была  $<10$  микромолей/л, при которой время пребывания иона в океане было  $<60$  тыс. лет, означающее, что сульфат был скорее всего неконсервативным ионом. Также данное исследование подтверждает, что морской сульфат Неоархея нес отрицательный  $\Delta^{33}\text{S}$  сигнал, что согласуется с принятой моделью цикла серы в бескислородной атмосфере.

### Abstract

The isotopic composition and concentration of seawater sulfate of the Archean ocean are important matters for understanding atmospheric oxygen evolution and sulfur cycle before the Great Oxidation Event and are under active debate. Here high-resolution sulfur isotope measurements from lower carbonate interval of 2.5 Ga Batatal Formation are presented which preserved negative  $\Delta^{33}\text{S}$  anomaly found in our previous study. These new measurements and modeling confirm that the concentration of seawater sulfate during Batatal carbonate formation was in the range between 2 and 9  $\mu\text{mol/L}$  indicating of residence time 15000 and 60000 years close to non-conservative behavior of sulfate ion. Based on multiple sulfur analyses of carbonate-associated pyrites we argue that Neoproterozoic seawater sulfate carried negative  $\Delta^{33}\text{S}$  signal consistent with established sulfur cycle in  $\text{O}_2$ -poor atmosphere.

### Введение

На основании геологических и геохимических исследований считается, что Архейская атмосфера была почти бескислородной [1]. Важным открытием и основным свидетельством этого сегодня является масс-независимое

фракционирование изотопов серы (англ. аббр. MIF-S<sup>1</sup>), найденное в осадочных породах < 2.4 миллиардов лет назад [9]. Из-за малого содержания кислорода в атмосфере, по модельным расчетам < 10<sup>-5</sup> современного уровня O<sub>2</sub> [18], окислительное выветривание, которое сегодня является главным источником сульфата и др. ионов в реки и затем в океаны, было подавлено. Главными источниками серы в океанах (на основании экспериментов и моделей) были продукты фотохимических реакций вулканического газа SO<sub>2</sub>: элементная сера (S<sub>8</sub>) и сульфат (SO<sub>4</sub>) с различными изотопными составами и сигналами MIF-S [10]. Фотолитический сульфат (обедненный изотопами <sup>33</sup>S и <sup>34</sup>S) в дальнейшем был растворен в океане, а элементная сера (обогащенная изотопами <sup>33</sup>S и <sup>34</sup>S), которая нерастворима в воде, осаждалась на дне. В последующем сульфат в результате реакции восстановления с образованием H<sub>2</sub>S и элементная сера после осадконакопления были преобразованы в минерал пирит (FeS<sub>2</sub>) и таким образом сохранены в осадочных породах. Это описание сегодня является традиционной моделью цикла серы в поверхностной среде [9, 10, 15]

Из всего вышесказанного следует, что концентрация сульфата в океанической воде должна была быть намного ниже, чем сегодня, однако количественные оценки в данный момент на стадии разработок [8, 14, 19]. Т.к. цикл серы тесно связан с циклами кислорода и углерода, информация о размере одного из крупных поверхностных резервуаров серы важна для модельных построений и количественных оценок многих параметров в океанах, атмосфере и биосфере Архея.

В статье [19] была предпринята попытка рассчитать концентрацию водного сульфата на основании изменения MIF-S, или главного ее индикатора Δ<sup>33</sup>S, в карботных породах формации Бататал неорархейского возраста (около 2.5 млрд. лет) из серии Минас в Бразилии. Однако отклонения MIF-S не были достаточно явными (только шесть образцов в 20-метровом интервале

Изотопный состав материалов обычно измеряется как отношения изотопов серы <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S и <sup>33</sup>S/<sup>34</sup>S и сообщается в виде δ (дельта):

$$\delta_{\square}^{34}\text{S} = \left[ \frac{\left( \frac{34\text{S}}{32\text{S}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{34\text{S}}{32\text{S}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000 \quad \delta_{\square}^{33}\text{S} = \left[ \frac{\left( \frac{33\text{S}}{32\text{S}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{33\text{S}}{32\text{S}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000$$

Изотопные данные представлены в промиллях (‰ или 1/1000). Т.к. изотопы имеют разные массы, в большинстве природных процессах они ведут себя в соответствии с равновесными и кинетическими законами масс-зависимого фракционирования (разделения) изотопов, когда δ<sup>33</sup>S ~ 0.5 × δ<sup>34</sup>S. Чтобы определить отклонения от данного соотношения, Δ ('кэпдельта' или заглавная дельта) используется:

$$\Delta_{\square}^{33}\text{S} = \delta_{\square}^{33}\text{S} - \left[ \left( 1 + \frac{\delta_{\square}^{34}\text{S}}{1000} \right)^{0.515} - 1 \right] \times 1000$$

Если Δ<sup>33</sup>S ≠ 0 можно говорить о процессах масс-независимого фракционирования изотопов. Если Δ<sup>33</sup>S > 0 подразумевается обогащение изотопом <sup>33</sup>S, а если Δ<sup>33</sup>S < 0 значит материал обеднен изотопом <sup>33</sup>S.

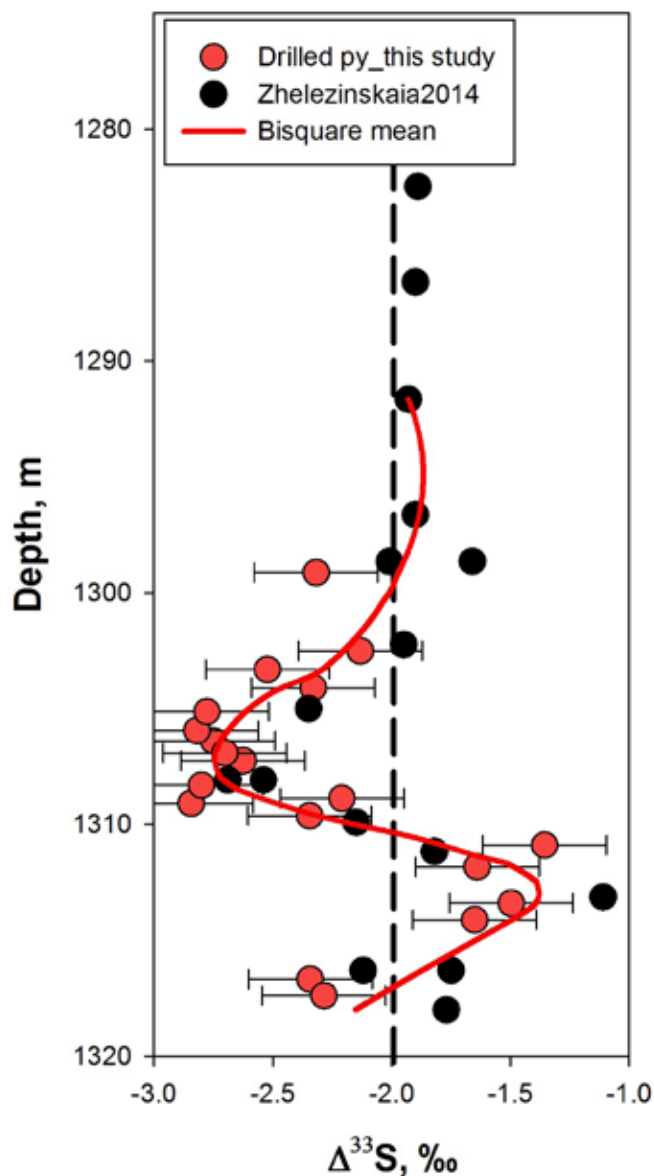


Рис. 1. Профиль значений  $\Delta^{33}\text{S}$  с глубиной в керне GDR-113. Погрешности  $2\sigma$ .

показывают, что  $\Delta^{33}\text{S}$  изменялся во времени, рис.1), поэтому в данном исследовании были измерены изотопы серы ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ ) в пирите карбонатных пород в более высоком разрешении, чтобы подтвердить предыдущие результаты. Также была составлена 1D модель для расчета концентрации сульфата на основе эмпирических данных и предполагаемой скорости седиментации доломитов фации Бататал.

### Материалы и методы

Образцы карбонатных пород фации Бататал с видимым пиритом были отобраны из керна GDR-113 между 1290 и 1320 метров глубины, пробуренный компанией AngloGold Ashanti около г. Бело Горизонте, Бразилия. В керне GDR-113 фация Бататал представлена в основном черными сланцами на глубинах 1380-1320 и 1250-1220 метров. Между этими интервалами (1320-1250 м) – слой строматолитовых и расслоенных доломитовых пород морского происхождения в мелководной среде [19]. Возраст фации Ба-



татал лежит в интервале 2.58 млрд. лет (определенный U-Pb методом в цирконах из нижележащих конгломератов формации Моеда, [12]) и 2.42 млрд. лет (определенный Pb-Pb методом в карбонатах вышележащей формации Гандарела, [5]). Отобранные образцы были распилены и отполированы для лучшего наблюдения пиритовых образований. Затем пирит из 19 образцов был высверлен для дальнейшего анализа на элементном анализаторе Eurovector, встроенный в систему с непрерывной подачей в газовый масс-спектрометр Isoprime в лаборатории Университета Мэриленда. Погрешность измерения ( $2\sigma$ ) образцов была определена на основе максимальной погрешности в стандартах: 0.2 ‰ для  $\delta^{33}\text{S}$ , 0.22 ‰ для  $\delta^{34}\text{S}$  и 0.26 ‰ для  $\Delta^{33}\text{S}$ .

## Результаты

На рис. 1 представлены новые изотопные результаты измерения серы в пирите вместе с уже опубликованными данными [19]. Начиная с глубины 1320 м, где пирит имеет  $\Delta^{33}\text{S}$  около -2 ‰ изотопный состав меняется до -1.6 ‰ на глубине 1313 м с дальнейшим уменьшением значения  $\Delta^{33}\text{S}$  и отрицательным пиком на глубинах 1305-1309 метров до -2.7 ‰ и затем значения  $\Delta^{33}\text{S}$  снова увеличиваются до стабильного -2 ‰. (рис. 1). В работе [19] говорится, что изменения отрицательного  $\Delta^{33}\text{S}$  стратиграфически являются изменением во времени изотопного состава океанического сульфата из-за вариаций в атмосферных фотохимических реакций и последующими отклонениями  $\Delta^{33}\text{S}$  в фотолитическом сульфате. Главное свидетельство этого – низкие отрицательные значения  $\delta^{34}\text{S}$  (до -50 ‰) в пиритах с отрицательными  $\Delta^{33}\text{S}$ , что предполагает фракционирование изотопов серы сульфат-редуцирующими бактериями [19]. Пириты, которые были анализированы для настоящей статьи имеют  $\delta^{34}\text{S}$  -20 – -10 ‰, подтверждая предыдущее заявление. Считается, что привноса элементной серы с положительным  $\Delta^{33}\text{S}$  сигналом в карбонаты Бататал не было или он был незначительным, хотя элементная сера было основным источником серы в черных сланцах. С причинами данного явления можно будет ознакомиться в будущей публикации настоящих данных с детальными интерпретациями. В данной статье будут описаны только математическая модель и обсуждения, связанные с результатами вычислений концентрации океанического сульфата.

## Модель и обсуждение

Используя временную последовательность новых измерений пирита, была разработана кинетическая модель для сульфата в резервуаре, чтобы соответствовать найденным стратиграфическим вариациям  $\Delta^{33}\text{S}$  и рассчитать, какая была концентрация сульфата, когда формировались карбонатные породы формации Бататал. Скорость седиментации доломитов была выбрана в пределах 40-150 м/10<sup>6</sup> лет на основании данных седиментации Неоархейских карбонатных пород из Южной Африки [2].

Т.к. в нашем случае сохранение вариаций MIF-S в осадочных породах зависит от концентрации сульфата в океане, используется кинетическая мо-

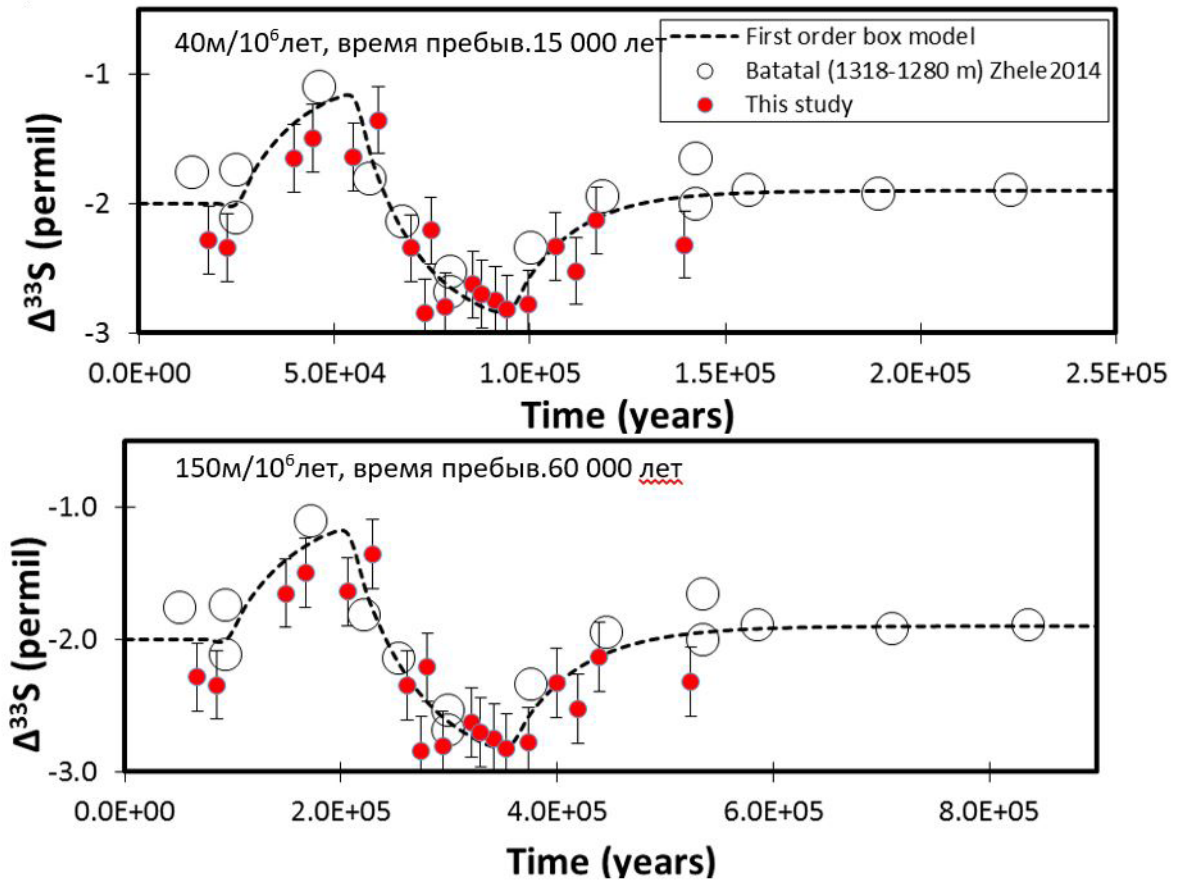


Рис. 2. Время vs.  $\Delta^{33}\text{S}$  графики модели и эмпирических измерений. Скорость седиментации и время пребывания сульфата в океане отмечены.

дель первого порядка (такая же модель используется для радиоактивного распада):

$$dA / dt = F_{\text{input}} - kA$$

Решая данное уравнение для концентрации изотопов серы в океане во времени  $t$ , получается следующее уравнение:

$$A_{\text{XS}}^{(t)} = F_{\text{vol}}/k - (F_{\text{vol}}/k - A_{\text{XS}}^{(0)}) \times e^{-kt}$$

где  $A_{\text{XS}}^{(t)}$  – концентрация изотопа серы (здесь используются отношения  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  и  $^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ ) во времени  $t$ ,  $F_{\text{vol}}$  – приток серы в осадки (для Архея это поток вулканических газов),  $k$  – константа скорости реакции, равная  $1/t_{\text{res}}$  ( $t_{\text{res}}$  – время пребывания изотопа серы в океане), была найдена, чтобы соответствовать эмпирическим  $\Delta^{33}\text{S}$  изменениям (рис. 1),  $A_{\text{XS}}^{(0)}$  – начальная концентрация изотопа серы в океане. Начальный изотопный состав океанического сульфата  $\Delta^{33}\text{S}$  был установлен  $-2.0 \text{ ‰}$  с последующей подгонкой в пиках  $\Delta^{33}\text{S}$  на основании стратиграфических вариаций (рис. 2). Для Неоархея приток серы в поверхностные среды происходил через вулканические выбросы и составлял по оценкам  $2 \times 10^{11}$  моль/год [6].

Две модели были сконструированы для скоростей седиментации 40 м/млн лет (модель 1) и 150 м/млн лет (модель 2). Приращение времени для модели 1 было выбрано 5000 лет и для модели 2  $5000 \times 150/40$  или 18750 лет.

Для обеих моделей время пребывания сульфата в океане было получено **15000 и 60000 лет** (рис. 2), в сравнении с современным 12 000 000 лет. Если расчеты верны, тогда можно использовать формулу времени пребывания иона в океане:

$$\tau = V/F,$$

для определения концентрации сульфата в Неоархейском океане, где  $\tau$  – это время пребывания,  $V$  – размер резервуара и  $F$  – приток серы в систему при условии установившегося равновесия (поток вулканической серы  $2 \times 10^{11}$  моль/год). Масса резервуара сульфата таким образом была в пределах от 3 до  $12 \times 10^{15}$  молей. Исходя из того, что древний океан имел ту же массу, что сегодня ( $1.37 \cdot 10^{21}$  кг), концентрация сульфата во время накопления карбонатных пород формации Бататаль была в пределах между **2 и 9 микромолей/л** (в сравнении с современным океаном 28 000 микромолей/л). Данные результаты схожи с независимыми модельными расчетами, основанными на наблюдениях в резервуаре с низким  $SO_4$ , озеро Матано в Индонезии, который считается аналогом архейского океана ( $[SO_4] < 2.5$  микромолей/л, [8]).

Концентрация сульфата в нашей модели зависит от скорости седиментации пород и притока серы в Архейский океан. Если скорость дегазации серы в Архее была намного выше, как предлагал [13] в значении  $1 \times 10^{12}$  моль/год, тогда концентрация могла достигать 45 микромолей/л. Если скорость седиментации доломитов Бататал была намного выше, чем использовалась в модели, и, например, достигала значений 270 м/млн. лет, которую наблюдают в современных условиях [16], концентрация сульфата была бы  $< 1$  микромолей/л. В этом случае, время пребывания сульфата в океане было бы в пределах нескольких тысяч лет [8], характеризуя сульфат как вполне неконсервативный ион в океане [11], т.к. время пребывания было бы сравнимо, а может быть даже меньше циркуляции океана  $\sim 6$  000 лет.

Короткое время пребывания сульфата в Архейском океане способствовало бы временным флуктуациям изотопного состава сульфата и его концентрации в той мере, что можно наблюдать в нижнем интервале ( $\sim 20$  метров) карбонатного слоя формации Бататал (рис. 1). Хотя в остальных 50 метров слоя доломитов наблюдается относительно стабильный сигнал  $\Delta^{33}S$ , который можно интерпретировать как постоянный приток серы в океан и далее в осадки, но, возможно, что более детальное изучение пиритов в карбонатных породах могло бы показать вариации  $\Delta^{33}S$  на мм-см-дм шкале, как было показано методом SIMS анализа [19].

## Заключение

Новые изотопные анализы пирита в карбонатных породах формации Бататал подтвердили, что вариации  $\Delta^{33}S$  в пиритах во времени действительно имели место. Это было интерпретировано как изменение изотопного состава серы в ионе сульфата, растворенном в Неоархейском океане. Кинетические модели показали, что концентрация сульфата должна была быть

< 10 микромолей/л, что в более чем тысячу раз меньше, чем концентрация сульфата в современных океанах. При этих условиях сульфат был скорее всего неконсервативным элементом в океане с изменяющимися концентрацией и изотопным составом как в вертикальном, так в горизонтальном профиле океана. Возможно даже, что сера, как один из жизненно важных элементов для биосферы, была биолимитирующим фактором [8]. Кроме того, данное исследование также предлагает эмпирическое свидетельство, что изотопный состав океанического и фотолитического сульфата в Неоархее был обеднен изотопом  $^{33}\text{S}$  (имел отрицательный  $\Delta^{33}\text{S}$ ), что подтверждает положения модели («традиционной»), построенной более 15 лет назад [15]. Это важно отметить в свете последних исследований, которые предлагают модели о цикле сере отличные от традиционной модели [3, 4, 7, 17].

### Список литературы

1. Будыко М.И., Ронов А.Б., Яншин А.Л. История атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 207 с.
2. Altermann W., Nelson D.R. 1998. Sedimentation rates, basin analysis and regional correlations of three Neoarchean and Palaeoproterozoic sub-basins of the Kaapvaal craton as inferred from precise U–Pb zircon ages from volcaniclastic sediments. *Sedimentary Geology*. 120(1). P. 225-256.
3. Babikov D. 2017. Recombination reactions as a possible mechanism of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. P. 201620977.
4. Babikov D., Semenov A., Teplukhin A. 2017. One possible source of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 204. P. 388-406.
5. Babinski M., Chemale F. Jr., Van Schmus W.R., The Pb-Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Res.* 72. P. 235-245. (1995).
6. Canfield D.E. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science*. 304(10). P. 839-861.
7. Claire M.W., Kasting J.F., Domagal-Goldman S.D. *et al.* 2014. Modeling the signature of sulfur mass-independent fractionation produced in the Archean atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 141. P. 365-380.
8. Crowe S.A., Paris G., Katsev S. *et al.* 2014. Sulfate was a trace constituent of Archean seawater. *Science*. 346(6210). P. 735-739.
9. Farquhar J., Bao H., Thiemens M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*. 289(5480). P. 756-758.
10. Farquhar J., Savarino J., Airieau S. *et al.* 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO<sub>2</sub> photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets*. 106(E12). P. 32829-32839.

11. Gallagher M., Whitehouse M.J., Kamber B.S. 2017. The Neoarchean surficial sulphur cycle: An alternative hypothesis based on analogies with 20th century atmospheric lead. *Geobiology*. 15(3). P. 385-400.
12. Hartmann L. A., Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U–Pb isotopes. *J. of South Am. Earth Sci.* 20. P. 273-285 (2006).
13. Holland H.D., 2009. Why the atmosphere became oxygenated: a proposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73(18). P. 5241-5255.
14. Jamieson J.W., Wing B.A., Farquhar J. et al. 2013. Neoarchean seawater sulphate concentrations from sulphur isotopes in massive sulphide ore. *Nature Geoscience*. 6(1). P. 61.
15. Kasting J.F. 2001. The rise of atmospheric oxygen. *Science*. 293(5531). P. 819-820.
16. Moore T.S., Murray R.W., Kurtz A.C. *et al.* 2004. Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*. 229(1). P. 141-154.
17. Paris G., Adkins J.F., Sessions A.L. *et al.* 2014. Neoarchean carbonate-associated sulfate records positive  $\Delta^{33}\text{S}$  anomalies. *Science*. 346(6210). P. 739-741.
18. Pavlov A.A., Kasting J.F. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*. 2(1). P. 27-41.
19. Zhelezinskaia I., Kaufman A.J., Farquhar J. et al. 2014. Large sulfur isotope fractionations associated with Neoarchean microbial sulfate reduction. *Science*. 346(6210). P. 742-744.

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВОВ ИНДИКАТОРНЫХ МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВ

Иванов А.С.

IvanovAS@alrosa.ru

---

Для статистической обработки применяют химические (микронзондовые) составы представительных выборок индикаторных минералов кимберлитов (ИМК). К таким минералам относятся: пиропы, пикроильмениты, хромиты, оливины, пироксены из известных кимберлитовых трубок и их ореолов.

В основе статистического анализа лежит сочетание методов анализа данных (R и G методы кластерного анализа) и многомерных статистических методов (факторный анализ). Проба минералов представляет после статистического анализа в таблице ряд средних частот встречаемости составов выделенных кластерных групп гранатов, пикроильменитов, хромшпинелидов, оливинов или пироксенов (рис. 1). А их групповая кластерная сходи-

мость (больших и малых кластерных расстояний) дополняется и парной вероятностной оценкой – коэффициентом Пирсона.

Установление высокой значимой корреляции, частот встречаемости отдельных кластерных групп составов минералов-спутников алмазов, с продуктивностью кимберлитовых тел на алмазы и их физическими свойствами позволяет направить поиски на обнаружение алмазоносных кимберлитовых месторождений алмазов {2}.

Для поисковой геологии статистическая обработка составов ИМК кимберлитовых трубок имеет целый ряд прикладных значений:

1. Одно из прикладных направлений это выделение и картирование генетической совокупности кустов кимберлитовых трубок и их полей.

2. Второе и более важное прикладное значение – определение вероятностной принадлежности неизвестных проб из ореолов ИМК к выявленным месторождениям.

3. Третье направление – выяснение их генетической принадлежности к структурным элементам территории и алмазоносным кимберлитовым источникам.

4. Статистический анализ составов ИМК позволяет также вычислить, какие минералы росли вместе в мантии на глубине более сотен километров.

Для разделения составов пиропов на когерентные группы автор предлагает использовать кластерный анализ k-среднего. Алгоритм данного вида разделения (k-среднего) не позволяет соотнести в однородные группы содержания элементов разных числовых порядков. Чтобы не допускать такие ошибки, предложено последовательное – разделение больших значений составов методом (k-среднего), а затем малых долей процентов этим же методом в кластерных группах первого порядка. В итоге получаем однородные группы составов пиропов с нормальным законом распределения по всем девяти переменным ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Перечисленные элементы являются основными минералообразующими элементами ИМК.

Перед началом статистического анализа составов ИМК по каждой группе минералов избавляют от «ураганных» значений, затем сортируют на представительное количество кластерных групп. В современных условиях развития компьютерных технологий сортировка составов ИМК (индикаторных минералов кимберлитов) на кластерные группы может выполняться при помощи любой статистической программы. Сущность статистического анализа (k- среднего) основана на том, что дисперсии всех измеренных химических элементов разделяются на одинаковое количество рангов ( $n^* \dots$  кластеров), и выборки n-кратным подбором выбираются и сортируются в кластерные группы. Алгоритм анализа можно выразить формулой  $\{ (X_{cp} - X_i) = R \}$ , где R определяет дисперсионный ранг и количество кластерных групп.

Номинальный порядок кластерных групп при кластерном анализе соответствует порядку алгоритма, он произвольный, и поэтому его необходимо



Факторный анализ дополняет кластерный анализ факторной (вероятностной) значимостью, по которой производится сортировка выборок составов ИМК по их различию и сходимостью рядов частот встречаемости кластерных групп. Таким образом, факторный анализ сортирует выборки составов ИМК по их корреляционной близости (рис. 2).

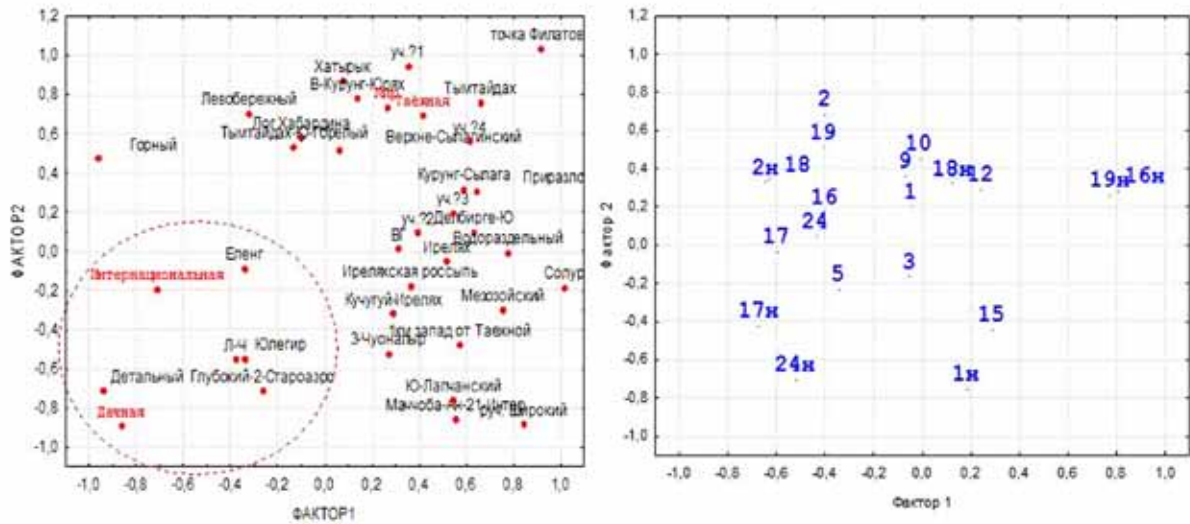


Рис. 2. Проекция на оси главных факторов ЧВКГ составов пиропов из проб ореолов и трубок мирнинского кимберлитового поля. Справа синхронная диаграмма их характеризующих факторов – принципиальных компонент.

Ниже на диаграммах Н.В. Соболева показаны номера средне кластерных областей составов пиропов мирнинского кимберлитового поля (рис. 3 а, б) и составы пиропов в кластерных областях ультраосновных парагенезисов с крестиками средне кластерных их значений.

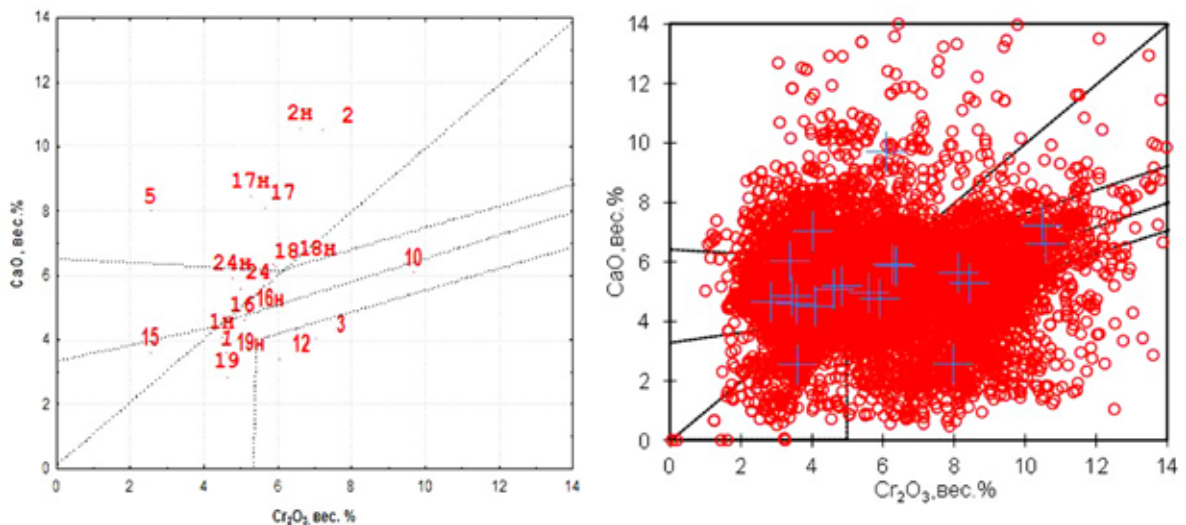


Рис. 3 а, б. Диаграммы Н.В. Соболева для средне кластерных областей значений ЧВКГ составов пиропов ультраосновного парагенезиса мирнинского кимберлитового поля - слева и справа эти области крестиками плюс фигуративные точки составов кружочками.



Средне кластерные элементные значения КГ ИМК целесообразно пересчитывать на химико-генетические группы профессора В.К. Гарианина (МГУ), кластерные группы Dawson J.V., на парагенетические группы Н.В. Соболева и другие известные классификационные составы. Гистограммы ЧВКГ составов ИМК воспринимаются гораздо проще, чем диаграммы факторного и кластерного анализа. Для простоты восприятия и наглядности статистического анализа демонстрировать лучше гистограммы ЧВКГ составов ИМК (рис. 4 а, б).

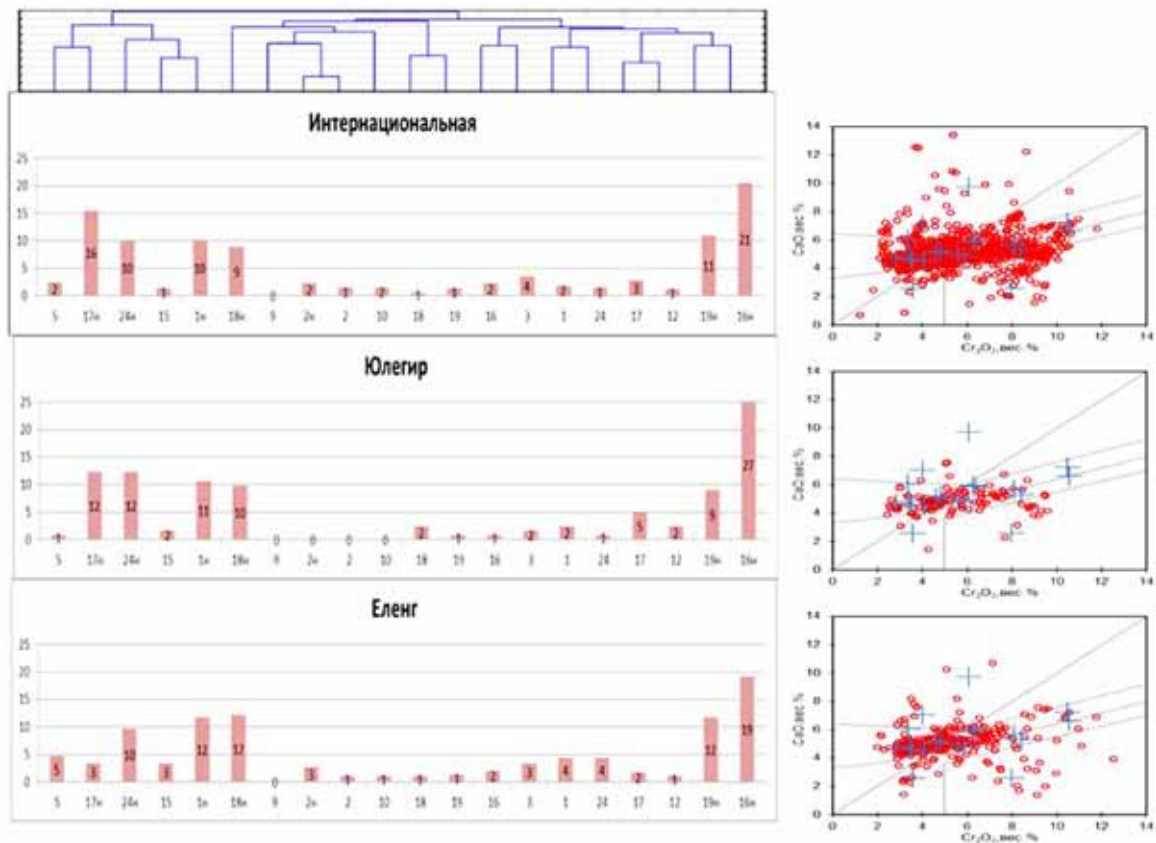


Рис. 4 а,б. Гистограммы ЧВКГ составов пиропов ультраосновных парагенезисов (а) и диаграммы Н.В. Соболева для ореолов и кимберлитовой трубки Интернациональная.

Можно вычислить и корреляцию между колонками ЧВКГ и строчками (пробами). При положительной корреляции между колонками ЧВКГ по точкам средне кластерных значений составов ИМК целесообразно установить тренды изменения составов ИМК на диаграммах их составов – это и будут парагенетические тренды изменения составов ИМК, которые зависят от состава расплава и от изменения его РТ параметров кристаллизации (рис. 5, 6).

Находки в кимберлитовых породах неизменных мантийных пород (мантийных ксенолитов) редки, но они как раз и несут основную информацию о совместной кристаллизации породообразующих и акцессорных минералов (минеральном парагенезисе). Если эти мантийные ксенолиты содер-

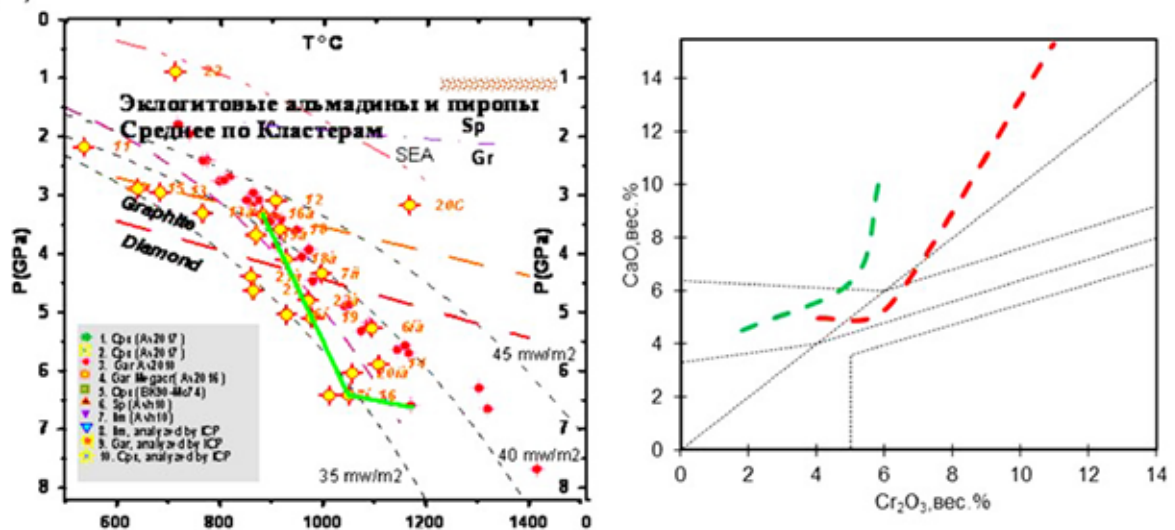


Рис. 5, 6. Тренды  $PT$  параметров кристаллизации пиропов с синхронным изменением состава с низкими и высокими их значениями по содержанию хрома, кальция и магния при сохранении парагенетических условий совместного образования алмазов на диаграммах И.В. Ащепкова – слева и Н.В. Соболева.

жат также алмазы, то эти парагенезисы называют алмазоносными. В кимберлите неизменные мантийные ксенолиты встречаются довольно редко. Чаще в кимберлитовых трубках находят мантийные ксенолиты эклогитовых парагенезисов, которые более стойкие к процессам выветривания, чем мантийные ксенолиты перидотитовых разностей. На основании находок мантийных ксенолитов с алмазами и без алмазов разработаны классификации ксенолитов – алмазоносных и неалмазоносных.

Определить какие минералы росли вместе на глубине более сотни километров с алмазами или без алмазов, можно и математическим путем, привлекая статистический анализ базы данных минералов из кимберлитов {5}. Для этого необходимо определить химические составы основных кимберлитовых минералов из представительного числа образцов. К таким минералам необходимо относить породообразующие и акцессорные минералы: пироксены, оливины, пиропы, пикроильмениты, хромшпинелиды. Затем следует разбить на кластерные группы каждый минеральный вид (породообразующие и акцессорные), определить среднее кластерное значение и частоты встречаемости кластерных групп в различных кимберлитовых разновидностях (пробах). Далее методами групповой и парной корреляцией между частотами встречаемости кластерных групп объединить группы минералов с наибольшими корреляционными положительными соотношениями. Таким образом, можно вычислить парастерезис (совместное обнаружение) ряда акцессорных минералов пиропов, хромшпинелидов и пикроильменитов с определенными формами алмазов и их цветами фотолюминесценции для основных кимберлитовых полей. Результатом статистического анализа есть возможность установить высокую значимую положительную корреляцию для частот встречаемости определенных кластерных групп составов

пироксенов и кластерных групп составов пиропов. В кимберлитовых трубках Анголы были определены частоты встречаемости групп составов пиропов и хромистых диопсидов, между частотами встречаемости в трех парах вычислена высокая положительная корреляция (табл. 1, рис. 7), также построены графики частот встречаемости во всех трех парах минеральных парастерезисов.

Таблица 1. Частоты встречаемости трех пар вычисленных минеральных парастерезисов пироксенов и пиропов (в отн. % от выборок зерен) из ряда кимберлитовых трубок Анголы с их парной корреляцией между их встречаемостью.

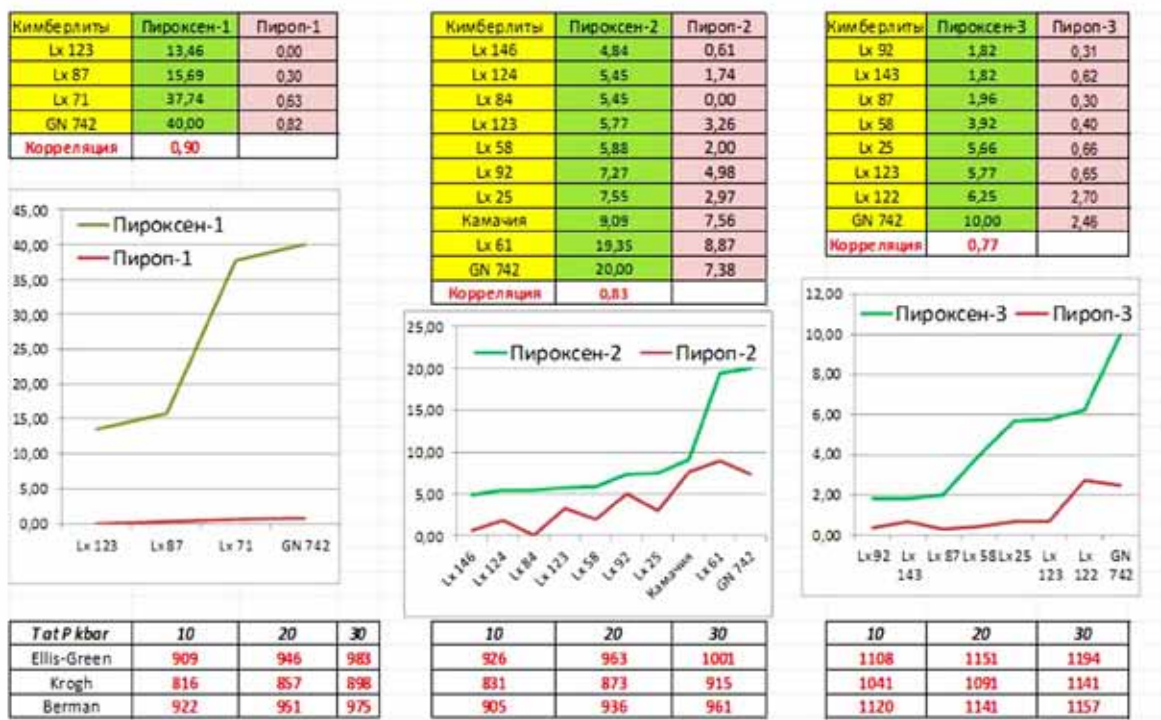


Рис. 7. Диаграммы частот встречаемости трех пар минеральных парастерезисов (пироксен-пироп) в представительных пробах из кимберлитовых трубок Анголы. Внизу рисунка приведены таблички с расчетами  $PT$  параметров кристаллизации определенных трех пар парастерезисов пироксенов и пиропов по алгоритмам трех зарубежным авторам.

Имеют прикладное значение для поисковой геологии и результаты статистической обработки ЧВКГ составов пиропов (G1-G24), пикроильменитов (P1-P16), габитусных форм кристаллов алмазов (ЛРД, ОРД – линейные и округлые ромбододекаэдры), групп фотолюминесценции алмазов и продуктивности (АЛМАЗ – карат на тонну) кимберлитовых тел мирнинского кимберлитового поля {2}. Ниже приведена диаграмма главных факторов ЧВКГ и габитусных форм кристаллов алмазов, групп фотолюминесценции алмазов и продуктивности кимберлитовых тел мирнинского кимберлитового поля (рис. 8).



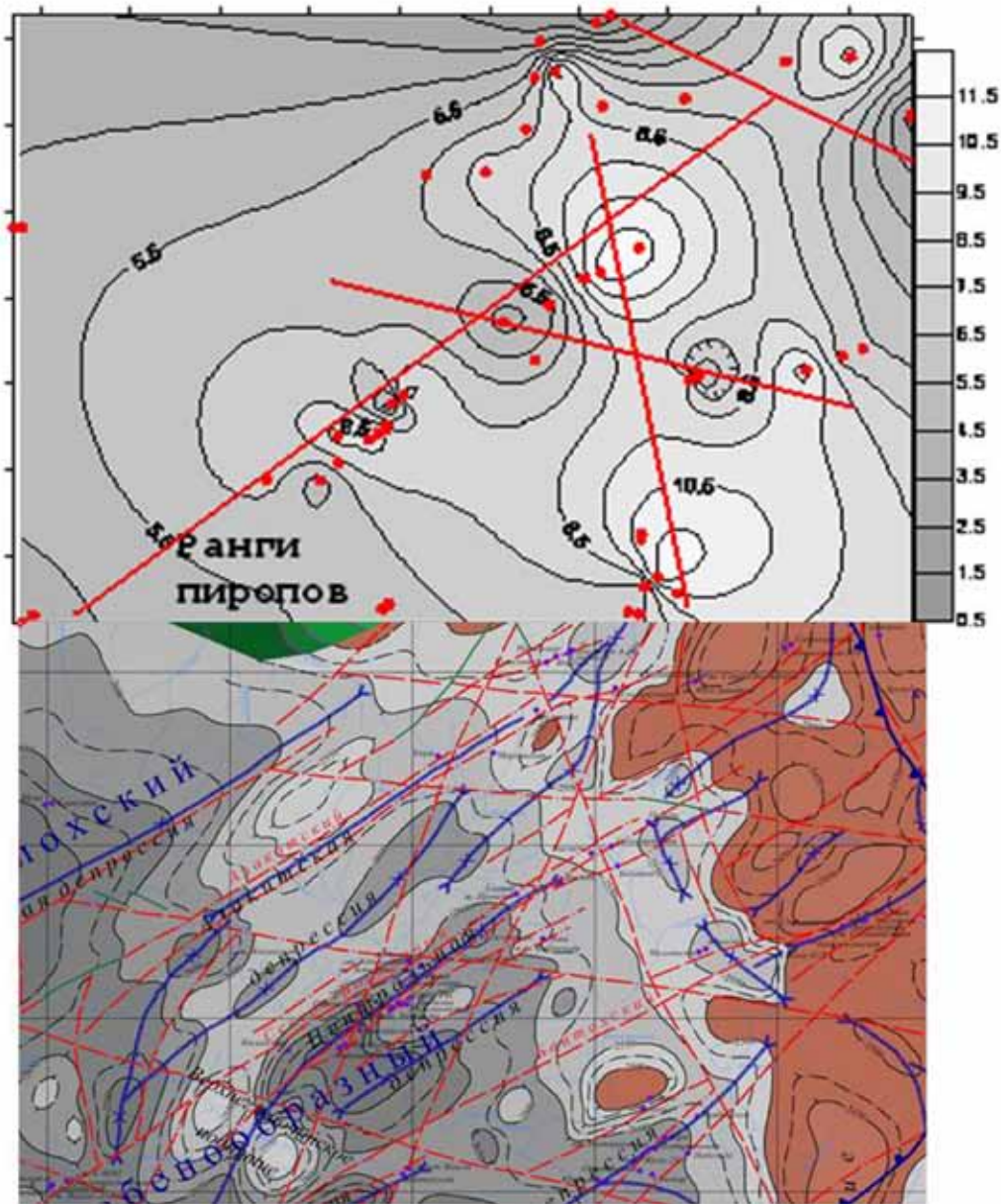


Рис. 9, 10. Карта одинаковых кластерных соотношений встречаемости кластерных групп пиропов Алакит-Мархинского кимберлитового поля (красными точками обозначены кимберлитовые трубки, линии через одинаковые значения кластерных рангов являются контролируемыми тектонику) – сверху и внизу тектоническая карта этого же района.

2. Иванов А.С., Помазанский Б.В. О зависимости между частотами встречаемости кластерных групп составов МСА (пироп, пикроильменит), габитусных форм, цвета фотолюминесценции алмазов, продуктивности кимберлитов на МСА и алмазы. Труды XIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской сессии. КНЦ РАН г. Апатиты, 2016. С. 169-181.

3. Иванов А.С. Новый критерий алмазоносности кимберлитов. Труды XII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской сессии. КНЦ РАН г. Апатиты, 2015. С. 268-270.

4. Иванов А.С. Методика статистической обработки составов типоморфных минералов кимберлитовых трубок в Якутии. Прикладная Геохимия. Вып. 5. Москва. 2005.
5. Иванов А.С. Методика вычисления минеральных парастерезисов в кимберлитах. Труды XIII Всероссийской (с международным участием) научной школы «Математические исследования в естественных науках». КНЦ РАН Апатиты, 2016.С. 147-151.
6. Иванов А.С. Статистическое сравнение составов минералов-спутников алмазов на разных уровнях вероятности и его прогнозно-поисковое значение // Вопросы методики прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА». 2004. С. 247-253.
7. Квасница В.Н., Мацюк С.С., Вуйко В.И. О парагенетической связи алмаз – гранат // Минералогический журнал. 1984. № 5. С. 23-34.
8. Соболев Н.В. О минералогических критериях алмазоносности кимберлитов // Геология и геофизика 1971. №3. С. 70-80.
9. Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlites and xenoliths. J. Geol. 1975. V. 83. № 5. P. 589-607.

## **ВОЛНОВАЯ ГЕОДИНАМИКА И ПЛОЩАДНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ВАРИАЦИИ**

Ильченко В.Л.<sup>1</sup>, Сенчина Н.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, [vadim@geoksc.apatity.ru](mailto:vadim@geoksc.apatity.ru)

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, [n\\_senchina@inbox.ru](mailto:n_senchina@inbox.ru)

### **Аннотация**

На основе волновой геодинамики рассмотрена природа тектонических нарушений в породах древнего кристаллического фундамента – в связи с развитием рельефа и площадным распределением геохимических аномалий на поверхности. Результаты проведённого исследования показали возможную связь геоморфологических особенностей объекта с его геохимическими характеристиками (площадными вариациями концентраций химических элементов).

### **Summary**

Nature of tectonic disturbances in the ancient crystalline basement rocks with comparison of the relief development and of the geochemical anomalies area distribution on the surface were considered on the basis of wave geodynamics. The study results show possible relationship of the object's geomorphological features and its geochemical characteristics (area variations of chemical elements concentrations).

### **Введение**

Одним из важнейших методов поисковой геологии является геохимическая съёмка, позволяющая находить месторождения полезных ископаемых в

породах кристаллического фундамента, перекрытых многометровыми толщами отложений. Наилучших результатов, в настоящее время (когда геологами исследована почти вся земная поверхность), можно достичь путём комплексования разных поисковых методов [16]. Месторождения маркируются на поверхности геохимическими аномалиями, сформированными в ходе перемещения с глубины химических элементов в составе струйных ореолов рассеяния различного происхождения [19, 20]. Оптимальные пути для продвижения ореолов – ослабленные зоны – системы тектонических нарушений (трещин) в перекрывающих рыхлых толщах. Эти ослабленные зоны часто развиваются на продолжении разломных зон в породах фундамента, что должно находить отражение также в геоморфологии, где гармонический анализ можно использовать в изучении временных изменений рельефа и пространственной периодичности земной поверхности [17]. Волнообразный характер в распределении площадных вариаций показателя упругой анизотропии пород (в «противофазе» с высотами точек отбора образцов, в том числе) наблюдался ранее на ряде объектов Мурманской области [13, 9, 10].

### **Системы разломных зон на земной поверхности**

Более 40 лет назад, сотрудниками СЗТГУ (Ленинград), на Кольском полуострове были проведены исследования пространственного распределения массивов центрального типа, которые образуют единую средневерхнепалеозойскую формацию, чей состав закономерно меняется от ультраосновных щелочных пород до нефелиновых и щелочных сиенитов [3]. В итоге установлена приуроченность всех массивов к точкам пересечения радиальных разломов с кольцевыми разломами разного радиуса с центрами в пределах Хибинского массива; размеры радиусов (60, 85, 120, 170 км) образуют геометрическую прогрессию по закону:  $R_n = \sqrt{2} R_{n-1}$  ( $R$  – радиус  $n$ -го кольца,  $n$  – его порядковый номер). Эта формула позволила наметить положение ещё нескольких кольцевых разломов [3]. Аналогичное расположение таких кольцевых разломов обнаружено в морфоструктурах Тимано-Уральского региона, а также на снимках поверхностей Марса и Луны, что говорит о его фундаментальном характере. Помимо «главной» системы концентрических нарушений с центром в районе Хибин, были установлены кольцевые системы второго порядка, фиксируемые вокруг более мелких интрузий, с выводом, что такие системы характерны для всех массивов центрального типа [3].

Хибинский массив – это щелочной интрузивный комплекс палеозойского возраста в обрамлении докембрийских метаморфических пород фундамента. Этот массив имеет изометричную (округлую в плане) форму и платообразную поверхность, глубоко (до 800 м) расчленённую ледниково-эрозионными долинами на отдельные фрагменты [18]. Явный геоморфологический контраст (крутые склоны) на геологической границе массива предполагает, что хибинские породы существенно отличаются по физическим свойствам (прочность, плотность, упругость и др.) от вмещающих пород.

Формально, Хибинский массив представляет собой крупную контрастную неоднородность, под влиянием которой сформировалась система кольцевых разломов [3] и, видимо, развитие подобных систем можно ожидать в сходной по геологическим условиям ситуации. Аналогом такой неоднородности является горная выработка, полости которой резко контрастируют по физическим свойствам с вмещающими породами массива; эта аналогия подкрепляется «явлением зональной дезинтеграции горных пород вокруг глубоких подземных выработок» [14].

### **Зональная дезинтеграция пород вокруг глубоких выработок**

Суть явления: массив горных пород вокруг пустот горных выработок (на большой глубине) разрушается пошагово-зонально. Разрушение начинается уже на контуре выработки (зона № 0), затем, на определенном расстоянии от неё возникает зона №1, где все трещины ориентированы параллельно контуру выработки; так же «квантообразно» (порционно), образуются прочие зоны разрушения. Эта зональность описывается математической закономерностью: последовательность средних значений радиусов зон разрушения образует геометрическую прогрессию с основанием  $\sqrt{2}$ . Авторы (открыватели) этого явления считают причиной выявленной закономерности «квантованное распределение геомеханической энергии с коэффициентом подобия,  $(\sqrt{2})^n$  ( $n$  – все целые числа)» [14]. Дискуссии вокруг природы «эффекта квантования» продолжаются, адекватная физическая модель, как и теория явления, не созданы и ни одна из гипотез о его природе (которые были предложены) также не верифицирована [6]. Между тем, механизм развития зональной дезинтеграции пород в окрестностях горных выработок прекрасно объясняется волновой геодинамикой [12], использующей некоторые позиции из спектральной сейсморазведки А.Г. Гликмана [6] и ритмодинамики Ю.Н. Иванова [8].

### **Волновая геодинамика**

Согласно работам А.Г. Гликмана [6], все геологические объекты в составе литосферы следует рассматривать как колебательные системы, которые могут способствовать появлению и взаимодействию систем стоячих волн. Конфигурация и число таких колебательных систем зависит от формы объекта – источника колебаний. Например, возбуждение колебаний в теле цилиндрической формы (пьезокерамический диск) приводит к тому, что это тело начинает «излучать» две упругих волны: первая волна – по высоте ( $\lambda_1 = |h|$ ), вторая – по диаметру ( $\lambda_2 = |d|$ ) диска [6]. Суммарный сигнал от этих двух волн показан на рис. 1, а; в спектре сигнала проявляется два пика (рис. 1, б). Поскольку геологическая среда имеет как проводящие, так и отражающие свойства, вокруг источников колебаний – контрастных неоднородностей – неизбежно возникают сложные системы стоячих волн.

Из «Ритмодинамики» Ю.Н. Иванова известно [8], что в природе существует лишь три вида идеально устойчивых волновых систем минимально-



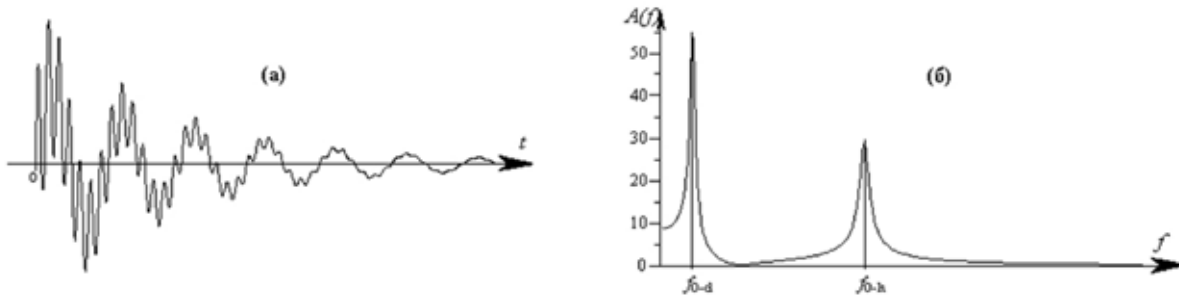


Рис. 1. Колебание пьезокерамического (а) диска и его спектр (б), из [5].

го размера: два осциллятора и стоячая волна между ними; три осциллятора, образующие равносторонний треугольник с длиной стороны, равной длине стоячей волны  $\lambda$  и, наконец, четыре осциллятора в форме равностороннего тетраэдра (длина ребра равна длине волны  $\lambda$ ). В прочих правильных многоугольниках, если их превратить в осцилляторы, сразу возникают перекрёстные нецелочисленные связи в виде тех же стоячих волн. Эти нецелочисленные стоячие волны уменьшают устойчивость систем [8].

Например, в квадрате с длиной стороны  $\lambda_{ct} = 1$ , длина диагонали  $\lambda_d = \lambda_{ct} \sqrt{2}$ . Величину  $\sqrt{2}$  дает теорема Пифагора для равнобедренного прямоугольного треугольника ( $a^2 + b^2 = c^2$ , если  $a = b$ ,  $c = \sqrt{2}$ ); так же определяется длина диагонали контура горной выработки с квадратным сечением (если контур не «строго квадратный», а, скажем, прямоугольный, множитель  $\sqrt{2}$  никуда не исчезнет; диагональ любого прямоугольника, вписанного в окружность, равна диаметру этой окружности). С превращением контура в осциллятор (приливной волной, например [5]), его границы начинают «излучать» во вмещающее пространство колебания, длина волны  $\lambda$  которых пропорциональна размерам источника. В горных породах эти колебания преобразуются в стоячие волны длиной  $\lambda/2$  (расстояние до «ближайшей» узловой точки и длина стоячей волны). Колебания продольной стоячей волны «отжимают» из пучности часть напряжений к узловым точкам, превращая их в концентраторы избыточно высоких напряжений, где создаются дополнительные предпосылки к разрушению пород и формированию зон трещиноватости [5]. Множество узлов на расстоянии  $\lambda/2$  от границы осциллятора образует сетку, повторяющую его форму. Переизбыток напряжений в узлах ведёт к разрушению пород по этой сетке с появлением новой осциллирующей поверхности и одновременным её превращением в новый колебательный контур соответственного размера, после чего цикл повторяется. Так обеспечивается шаговый ритм в системной зональности. При развитии зон дезинтеграции пород вокруг контура выработки с квадратным сечением «работают» две колебательные системы: контурная – когда стоячие волны создаются колебаниями плоскопараллельных сторон квадрата:  $\lambda_n = \lambda_0(2)^n$  и диагональная, когда стоячие волны формируются на продолжении диагоналей квадрата  $\lambda_n = \lambda_0(\sqrt{2})^n$  [6].

Радиусы вписанной в правильный многоугольник и описанной вокруг этой фигуры окружностей связаны строгими соотношениями [4]. Так, для квадрата:  $R/r = \sqrt{2}$  ( $R$  – радиус описанной окружности,  $r$  – вписанной). Формула  $R/r = \sqrt{2}$  ничем не отличается от закона развития системы кольцевых разломов, обнаруженной вокруг Хибин [2]:  $R_n = \sqrt{2} R_{n-1}$ .

Принимая средний радиус Хибинского массива ( $R_0$ ) за «точку отсчета», перепишем закономерность ( $R_n = \sqrt{2} R_{n-1}$ ) [3] так, чтобы придать ей более «законченный» вид:  $R_n = R_0 (\sqrt{2})^n$ . Теперь закон развития системы кольцевых разломов вокруг массива не отличается от  $\lambda_n = \lambda_0 (\sqrt{2})^n$  – для развития зональной дезинтеграции пород вокруг горных выработок по диагональной компоненте волновой системы контура выработки с квадратным сечением [6].

Вернемся теперь к концентрической системе разломов кольцевой формы с центрами в границах Хибинского массива, чья последовательность радиусов (60, 85, 120, 170 км) образует геометрическую прогрессию по закону:  $R_n = \sqrt{2} R_{n-1}$  ( $R_n$  – радиус  $n$ -го кольца,  $n$  – его порядковый номер в серии концентрических колец). Как сказано в [3], эта формула позволила наметить положение ещё нескольких кольцевых разломов; если считать от =170 км, последовательно получим радиусы 240, 340 км (и т.д.). Так как в пределах массива «радиальные разломы подчеркиваются ориентировкой озер и прослеживаются по геологическим и геоморфологическим данным» [3], радиусы этих разломов могут быть вычислены пересчётом в «обратную» сторону – по формуле  $R_{n-1} = R_n / \sqrt{2}$  (от  $R_n = 60$  км), что даёт продолжение прогрессии: 42.4, 30, 21.2 км (и т.д.), причём значение 42.4 км совпадает со средним диаметром Хибинского массива, а 21.2 км, соответственно, – его радиус. Два последних радиуса (30 и 21.2 км) близки к размерам кольцевых нарушений в Хибинском массиве – «радиусом 20-35 км, отмеченным зонами милонитизации шириной до 50 м, проявлениями щелочного магматизма и элементами рельефа» [3].

Представленная выше «картина» выглядит неполной без *механизма тектонического расслоения* земной оболочки в ритме затухающей колебательной системы с динамикой стоячей волны, описываемого законом затухания звука в натянутой струне:  $\lambda_n = \lambda_0 / 2^n$ , где  $\lambda_n$  – длина  $n$ -й моды (мощность  $n$ -го элемента расслоения),  $\lambda_0$  – длина струны (в нашем случае, мощность земной коры – колебательной системы). Тектоническое расслоение пород земной оболочки вызывается развитием в ней иерархичной и ритмично построенной системы субгоризонтальных зон трещиноватости, пространственно совпадающих с множеством узловых точек стоячей волны – концентраторов избыточно высоких напряжений [11]. При этом мощность колебательной системы  $\lambda_0$  можно вычислить из расстояния  $\lambda_n$  между соседними трещиноватыми зонами, по формуле:  $\lambda_0 = \lambda_n 2^n$ , если знать номер моды расслоения.

Все приведенные факты о закономерности развития разломов описываются степенной функцией и образуют иерархические фрактальные структуры. Значит, процесс развития ландшафтов (рельефа) подчиняется теории

самоорганизованной критичности [2]. Элементы тектоники также проявляются в результатах геохимических работ как положительные аномалии подвижных форм нахождения некоторых химических элементов [1].

### Геохимическая съёмка

В пределах Мончегорского горно-промышленного района Мурманской области, в 2001 году, с целью изучения подвижных (вторично-закрепленных) форм нахождения химических элементов терромагнитным геохимическим методом – ТМГМ [5], с шагом опробования  $\approx 70$  м был исследован профиль Волчьей тундры - Колозеро длиной 43.5 пог. км (рис. 2) [15].

Терромагнитный геохимический метод основан на исследовании закономерностей распределения химических элементов, связанных с гидроксидами железа и марганца в почвах (или с железо- и марганецсодержащими минералами в горных породах). Научной основой ТМГМ является теория о дальней миграции химических элементов в легкоподвижных формах нахождения с последующим закреплением и накоплением на путях транспортировки и вблизи дневной поверхности при взаимодействии их с железо- и марганецсодержащими минералами. В состав работ ТМГМ входят: полевой отбор проб, их магнетизирующий обжиг с выделением терромагнитной фракции; ее анализ на содержание элементов-индикаторов и измерение

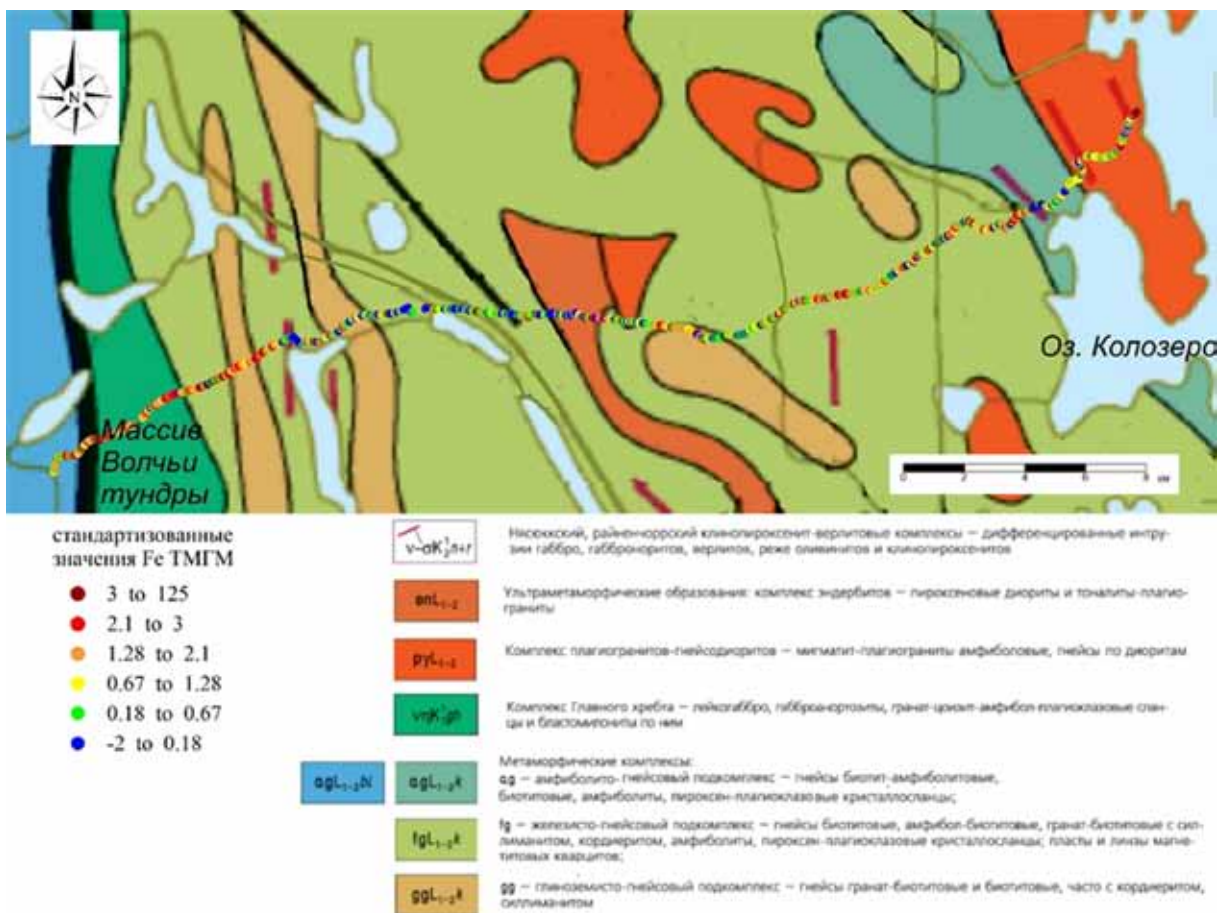


Рис. 2. Геологическая карта участка с распределением железа (ТМГМ) по профилю Волчьей тундры - Колозеро.

магнитной восприимчивости пробы до и после обжига [5]. При этом аномально повышенные концентрации металлов, по данным геоэлектрохимии, как правило, приурочены к проекции концевых частей рудных тел на дневную поверхность. Аномалиями геоэлектрохимических методов выделяются не только сами рудные объекты, но и сопряженные с ними структурно-тектонические элементы земной коры, в частности зоны разломов. Обычно наложенные ореолы, связанные с разломами, невелики по ширине и полосой трассируют разлом. Наиболее значимыми химическими элементами при прослеживании разломов являются железо, марганец, а также некоторые из редких и рассеянных элементов (литий, цезий и пр.) [5].

«Мончегорский рудный район расположен в центральной части Кольского полуострова, является частью раннепротерозойского Печенгско-Варзугского рифтогенного пояса. Ведущую роль в формировании его структурного облика играют различно ориентированные глубинные разломы и массивы магматических пород с возрастом 2.5-2.4 млрд. лет. Среди разломов наиболее важными являются системы северо-западного простирания, которые могут трактоваться как продолжение осевых (Сейдозерский и, возможно, Кислогубский) и краевых (Кашкозерский, Волчьезерско-Мончегубский, Южно-Чунатундровский) разломов Имандра-Варзугской зоны. Осевые разломы являлись главными зонами поступления продуктов магмогенерации.

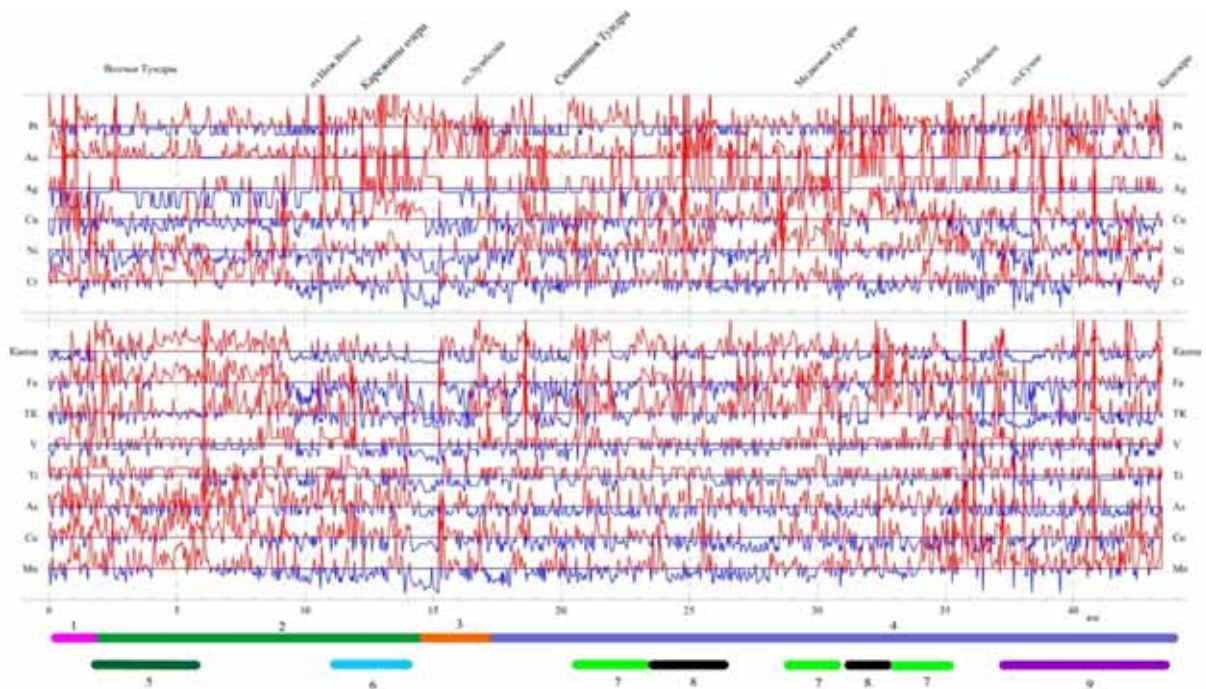


Рис. 3. Графики концентрации элементов по профилю. Оси графиков проведены через 3 стандартных отклонения. Структуры I-II порядка: 1 – зона сочленения с Беломорским геоблоком; 2 – Волчьетундровский блок; 3 – зона Кашкозерского глубинного разлома; 4 – Колозерский блок. Структуры III порядка: Волчьетундровский массив. Структуры IV порядка: 6 – полоса выходов интрузий пироксенит-верлитового комплекса; 7 – зоны развития даек основного-ультраосновного состава; 8 – зоны развития тел железистых кварцитов; 9 – полоса выходов Колозерских интрузий.

Поперечные системы нарушений (Куцкольская, Вайкисозерская, Оленегорская) представляют собой ступенчатые сбросы и сбросо-сдвиги, являясь трансформными. Они контролируют размещение крупных магматических масс, создавая благоприятные условия для их бокового внедрения из осевых зон. Сбросы и сбросо-сдвиги субмеридионального простирания (Большой Меридиональный, Меридиональный, Лампрофировый, Восточный и др.) являются более поздними и формировались в условиях растяжения. Они контролируют размещение даек и жил внутри массивов и за их пределами» [15].

Рассмотрим графики концентрации элементов (рис. 3). Общий вид этих графиков позволяет выделить зоны, связанные с повышенной перспективностью их на те или иные элементы, приуроченные к интрузиям или другим геологическим разностям. Кроме того, на этих графиках хорошо заметна квазипериодическая составляющая. Предположительно, эта квазипериодичность может быть связана с «регулярными» разломами, чьё развитие происходило по волновому «сценарию», как и формирование кольцевых и радиальных разломных зон вокруг Хибинского массива [3].

На основании предположения о существовании квазипериодической составляющей результаты геоэлектрохимии рассмотрены с точки зрения волновых процессов, для чего были построены «спектры», где по горизон-

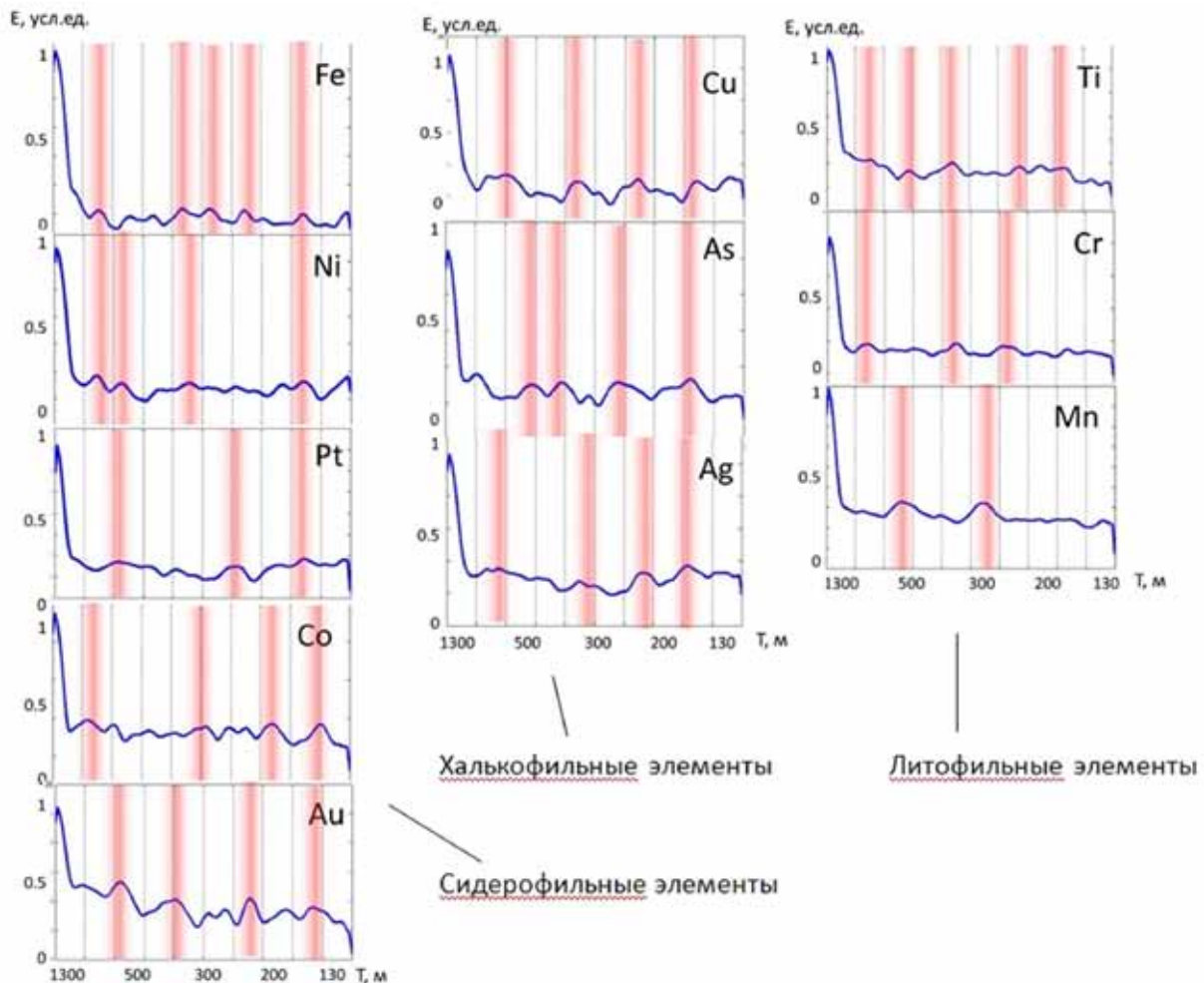


Рис. 4. Спектры распределения химических элементов по профилю.

тальной оси откладывается пространственный период ( $T$ , м), по вертикальной – вклад данной частотной компоненты в вариации геохимических данных ( $E$ , усл. ед.). Пики на «спектрах» отмечены цветом (рис. 4). «Спектры» сгруппированы по геохимическим особенностям элементов. Любопытно совпадение пиков распределений железа, никеля, платины при значении «периода» около 150 м, совпадение пиков распределения меди, мышьяка, серебра при  $T = 180$  м. Данные факты и другие соответствия между «спектрами» наводят на мысль о наличии скрытой закономерности и взаимосвязи рассматриваемых процессов.

Как известно, более проницаемые для струйных ореолов рассеяния породы локализируются в ослабленных зонах, отличаются высокими показателями упругой анизотропии и трещиноватости, что делает их менее стойкими к процессам выветривания [9]. Формирование рельефа прямо связано с избирательностью процессов выветривания, когда в первую очередь разрушаются менее стойкие породы с развитием отрицательных форм рельефа (и наоборот). Отсюда идея – установить связь между геохимическими аномалиями на земной поверхности и геоморфологией.

«При ударном воздействии сразу на несколько колебательных систем временное изображение результирующего сигнала-отклика (рис. 5) обычно имеет столь сложную форму, что изучение его имеет смысл только на спектральной плоскости» [6].

При анализе участка, трассируемого геохимическим профилем (рис. 6), было выделено  $\approx 12$  предположительно кольцевых объектов. Приблизительные границы «колец» проводились через их «фрагменты» дугообразной формы, которые образуют положительные формы рельефа. Примечательно, что примерно по столько же – в среднем – 10 (8-12) «пику»

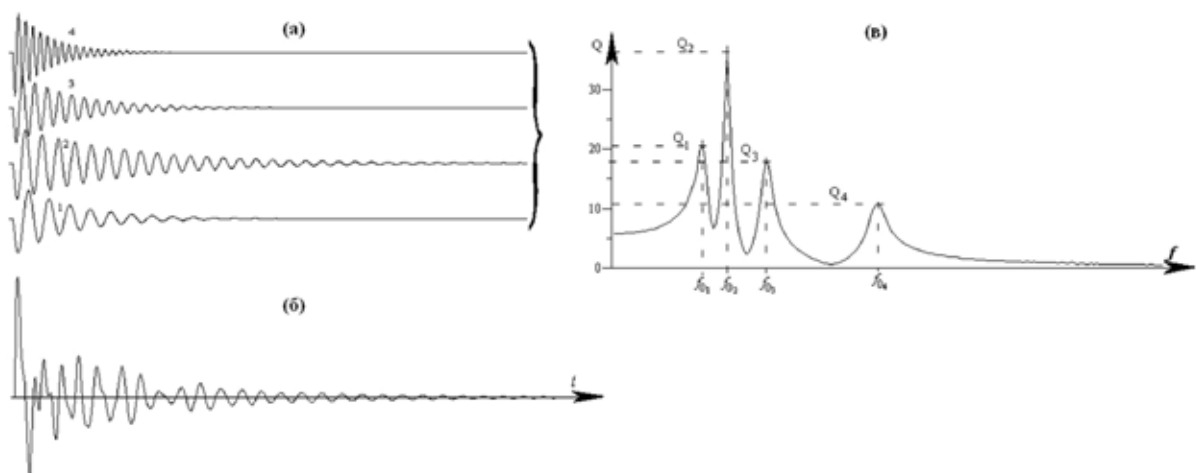


Рис. 5. Воздействие сразу на 4 колебательные системы (а) вызывает результирующий сигнал-отклик (б); спектральное изображение суммарного сигнала (в) содержит информацию о собственных частотах возбуждаемых систем, а также об их добротностях, и от изменения фазовых соотношений между его составляющими не зависит [6].

можно насчитать в спектрах (рис. 4) – т. е. примерно по одному «пику» на каждый кольцевой объект. Если воспринимать каждый такой спектральный «пик» как результат влияния автономного источника колебаний (рис. 5) [6], можно прийти к выводу о возможной динамической (волновой) причастности выделенных (рис. 6) кольцевых объектов к развитию вокруг них сложной системы тектонических нарушений и проницаемых ослабленных зон в перекрывающих толщах осадков. Предметом будущих исследований является окончательное вычисление параметров системы кольцевых нарушений.



Рис. 6. Физическая карта района; геохимический профиль - красная линия. Чёрные окружности – возможные границы объектов кольцевой формы. Масштаб: 1 клетка = 5 км.

## Выводы

Из результатов проведённого исследования следует, что предположение о возможной связи геоморфологических особенностей объекта с его геохимическими характеристиками (площадными вариациями концентраций химических элементов), в принципе, подтвердилось. Для однозначного установления указанной взаимосвязи необходимо исследовать максимально простой по строению объект с относительно ярко проявленными системами тектонических нарушений. Обнаружить такой объект в полигенной геологической среде – большая трудность. Однако, подтверждение гипотезы откроет ряд новых возможностей для прогнозирования месторождений полезных ископаемых, для уточнения оптимального шага геохимических наблюдений.

Кроме того, результаты данной работы можно применять в инженерно-экологических исследованиях – путём геоморфологического анализа участков земной поверхности (по физическим картам и аэрофотоснимкам) – с целью выявления неоднородностей тектонической природы (разломных зон и т.п.) в условиях плохой обнажённости.

## Список литературы

1. Алексеев С.Г., Вешев С.А., Ворошилов Н.А., Путиков О.Ф., Савицкий А.П., Штокаленко М.Б. Технология работ и интерпретации данных геоэлектрорхимических методов на рудных объектах (методические рекомендации) / ФГУ НПП «Геологоразведка». Санкт-Петербург. 2005. 60 с.
2. Бак П. Как работает природа: Теория самоорганизованной критичности. М.: УРСС. Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2013. 276 с.
3. Беляев К.Д., Увадьев Л.И., Шульга Т.Ф. Закономерности размещения массивов центрального типа Кольского полуострова // ДАН. 1976. Т. 226. №1. С. 163-165.
4. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. 13-е изд., испр. М.: Наука. 1986. 544 с.
5. Ворошилов Н.А., Ворошилова Л.Н. Применение терромагнитного геохимического метода (ТМГМ) при поисках рудных месторождений / Методы интерпретации результатов литохимических поисков. М.: Наука, 1987. С. 135-141.
6. Гликман А.Г. Теория и практика спектральной сейсморазведки // <http://www.newgeophys.spb.ru/ru/book2/>
7. Зональная дезинтеграция горных пород // <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/>
8. Иванов Ю.Н. Ритмодинамика. М.: ИАЦ Энергия. 2007. 215 с.
9. Ильченко В.Л. О результатах изучения анизотропии упругих свойств горных пород из зоны Лучломпольского разлома (Печенгский район, Кольский полуостров) // Физика Земли. 2009. №3. С. 64-72.
10. Ильченко В.Л. О вариациях плотности и анизотропии упругих свойств архейских пород в приповерхностном залегании (на примере Центрально-Кольского мегаблока, Балтийский щит) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. №1. С. 73-79.
11. Ильченко В. Приливные волны и динамическая эволюция Земли. Саарбрюккен. LAMBERT Academic Publishing. 2013. 292 с.
12. Ильченко В.Л., Медведева С.Г. О посттехногенных нарушениях в массиве горных пород // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2013. №5. С. 454-458.
13. Ильченко В.Л., Самигулин Р.Р., Каулина Т.В. Вариации упругих свойств пород урановых рудопроявлений (рудопроявление Береговое, Лицевский рудный район, Кольский регион) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 103-104.
14. Опарин В.Н., Тапсиев А.П., Чанышев А.И. 1-я Китайско-Российская научная конференция «Нелинейные геомеханико-геодинамические процессы при отработке полезных ископаемых на больших глубинах» // ФТПРПИ, №3. 2011. С.111-115.
15. Проведение глубинных геофизических исследований в Мончегорском районе, пояснительная записка, ВИРГ-Рудгеофизика. СПб. 2003. 149 с.



16. Сенчина Н.П. Поиски коренной платиноидной минерализации путём изучения естественных электрических полей и ореолов рассеяния подвижных форм нахождения химических элементов / Автореф. дисс. к.г.-м.н. 2017. С.-Пб. Горный университет. Санкт-Петербург. 22 с.
17. Харченко С.В. К вопросу о применении гармонического анализа при количественной характеристике рельефа // Геоморфология. 2017. №2. С.14-24.
18. Хибинский щелочной массив / Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Запада РСФСР. Л.: «Недра», 1972. 176 с.
19. Штокаленко М.Б., Путиков О.Ф., Алексеев С.Г., Вешев С.А., Ворошилов Н.А. Оценка параметров струйной миграции по ширине ореола вторично закрепленных форм химических элементов // Геофизика. 2006. № 4. С. 55-60.
20. Штокаленко М.Б., Алексеев С.Г., Вешев С.А., Ворошилов Н.А., Маргович Е.Г., Путиков О.Ф. Механизмы формирования наложенных ореолов, фиксируемых геоэлектрохимическими и атмохимическими методами // Российский геофизический журнал. 2009. № 47-48. С. 33-50.

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**Каржавин В.К.**

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, karzhavin@geoksc.apatity.ru

---

### **Аннотация**

Моделирование на ЭВМ служит не просто способом наглядного и достоверного отображения фактических данных, но и является инструментом получения новой информации. На этом фоне проявляются основные тенденции физико-химического моделирования природных и химико-технологических систем. Каждая исследуемая система должна иметь реальные границы термодинамических параметров и определяться тем необходимым и достаточным набором независимых компонентов, с помощью которых можно моделировать всё многообразие природного процесса или переработки минерального сырья. Основой таких исследований является чёткое формулирование и грамотная постановка задачи моделирования, корректный выбор математической модели и т.д.

### **Ключевые слова**

Математическое моделирование, минимизации свободной энергии Гиббса, термобарометрия, минеральное сырьё, метод равновесные условия, система, давление, температура.

Интенсивное развитие математических дисциплин последних десятилетий способствовали существенному влиянию и воздействию на другие науки. Это, в свою очередь, позволило значительно расширить возможности и повысить эффективность проводимых научных исследований. Математи-

ческое моделирование стало составной частью исследований ряда сложных проблем. Построение математической модели во многом зависит от её целевого назначения, свойств объекта и т.д. Самой ответственной частью при использовании того или иного метода исследования является выбор структуры модели. При этом требуется не, сколько знание математики, а глубокое понимание сущности описываемого явления. В каждом конкретном случае математическую модель создают исходя из целевой направленности процесса и задач исследования, с учётом требуемой точности решения и достоверности используемых данных.

Метод математического моделирования основан на тождественности уравнений, описывающих процессы модели или исследуемого явления. Подобный подход даёт возможность, абстрагируясь от неизученной сущности процесса, устанавливать функциональную связь между входными и выходными параметрами систем и решать задачу оптимизации на основе математико-статистического описания.

Наиболее эффективное применение достижений физики и химии для анализа динамических систем связано с методами термодинамического анализа. Это определяется соответствующей строгостью термодинамических построений и даёт возможность делать широкие обобщения, позволяет исследовать явление независимо от его интерпретации в виде структурно-генетических схем. Например, их современное приложение в геологии – это сумма частных решений при общем контроле со стороны геологических данных. Математическое моделирование позволяет воспроизводить определённым образом подобранные условия физико-химической ситуации для изучения взаимоотношений между компонентами в сложных системах на основе термодинамических методов исследования. Ярким примером этому является математическое моделирование на ЭВМ природных процессов, базирующихся на основе экспериментальной, эмпирической и термодинамической информации.

Термодинамическим исследованиям отводится важная роль при анализе процессов, сопровождаемых химическими и фазовыми превращениями в широком интервале температур и давлений. Для равновесных или локально равновесных процессов расчёт параметров состояния позволяет с относительно высокой точностью моделировать реальные условия и представлять информацию, которую пока невозможно произвести экспериментальным путём в лабораторных условиях. Равновесные расчеты (численный эксперимент) отражают лишь качественные тенденции. Условие равновесия в системе, приводящее к задаче условной минимизации может быть представлено в эквивалентной форме, как условие определения степени протекания реакций в сложной системе. Для исследования промышленного процесса необходимо использовать термодинамику необратимых процессов через решение систем нелинейных уравнений с ограничениями в виде равенств и неравенств, которые часто не имеют точного аналитического решения.

Принято считать, что состав и термодинамические свойства равновесных продуктов однозначно зависят от элементарного состава, температуры и давления [2, 3]. Автором показано, что система уравнений констант равновесия и материального баланса имеет одно единственное решение, отвечающее физическому смыслу. Это позволяет широко использовать термодинамические методы исследования для решения многочисленных задач. Например, оценка температуры и давления протекающих процессов в природной среде, при которых происходило образование минералов, является важной задачей для прогнозирования протекающих в природных условиях постмагматических (метаморфических) процессов. Для данной цели исследуется химический состав совместно присутствующих в природном образце минералов, и осуществляют расчёт на основании констант равновесия химических реакций. Наличие равновесия в исследуемой природной системе, позволяет оценить исходные P-T параметры процессов образования минералов при магматических, метаморфических, метасоматических, гидротермальных и рудообразующих процессах.

Исследование природы метаморфических и метасоматических преобразований пород рудоносных интрузивов предполагается проводить при комплексном использовании современных методов парагенетического анализа минеральных ассоциаций, электронно-микроскопического изучения составов минеральных фаз, оценок термодинамических и физико-химических условий их формирования и реконструкции P-T- $\tau$  трендов метаморфической эволюции. Для данной цели используется термобарометрические методы вариантов программы TWQ [14], оснащенной внутренне совместимой базой данных термодинамических величин химических соединений и твердых растворов минералов, и последующая оценка состава летучих компонентов и флюидного режима в целом для установленных равновесных условий, используя метод минимизации свободной энергии Гиббса [4, 11]. Такой подход в планируемых исследованиях представляется перспективным для поиска равновесных составов в природной системе, а также позволяет более обосновано оценивать P-T условия, в которых формировался данный парагенезис.

Использование недостаточно полной информации при определении термодинамических условий образования природной системы может повлиять на достоверность результатов исследования. Правильность выбора количества компонентов в системе должна обеспечить возможность составления всех реакций, которые позволят получить объективную информацию. Однако при традиционном подходе в расчётах учитывается иногда только основные химические соединения, которые могут принимать участие в реакциях.

Компьютерный расчет химических взаимодействий действительно имеет ряд несомненных преимуществ перед трудоемким модельным экспериментом. Основой физико-химического моделирования является описание объекта и процессов, протекающих в нем с изменением его свойств, а также состава компонентов. При этом термодинамическое моделирование позво-

ляет проследить поэтапный (например, в зависимости от P-T параметров) механизм преобразования в гомогенных и гетерогенных системах компонентов твердой фазы и состава флюида. Именно поэтому математический аппарат химической термодинамики позволяет, на основе термодинамических величин, проследить химические взаимодействия в многокомпонентных и многофазных системах.

Известно, что превращение исходных веществ в продукты химических реакций большинства исследуемых процессов осуществляется через ряд элементарных реакций, о механизме которых можно делать лишь различные предположения. Поэтому для расчёта векторного состава независимых компонентов создаваемых мультисистем проводится путём грамотного перерасчёта результатов химического анализа исследуемого объекта. На данном этапе подготовки необходимо учитывать наличие возможных реакций окисления-восстановления, растворения, гидролиза, комплексообразования, ионного обмена и т.д. Накопленный нами за годы исследований фактический материал, позволяет по новому осветить ряд вопросов: по минералогии, термодинамическим условиям формирования минеральных парагенезисов в расслоенных горизонтах, физико-химического моделирования химико-технологических систем и переработки природного сырья.

I. Апатит. Были изучены и получены результаты численного моделирования на ЭВМ возможности получения плавленных кальциево-магниевого фосфатов [5,10]. Изучаемый процесс был описан системой из 11 независимых компонентов: Si-Al-Fe-Ca-Mg-K-P-F-C-H-O. В качестве объекта исследования был принят апатит Ковдорского месторождения. Данный природный объект представляет собой сложную смесь, содержащую фтор-, гидроксил-, карбонат- и оксиапатит, т.е. гидроксилоксифторапатит с незначительной долей его карбонатсоставляющей. Целью исследования явилось определение условий образования лимоннорастворимого  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Основой для проведения математического моделирования использовались искусственные составы шихты Ковдорского апатита в присутствии различных добавок: доломита, флогопита, диопсида и их смесей. Исследуемый температурный интервал нагревания составлял 800-1400 °C. В результате проведённых физико-химических расчётов при помощи ЭВМ было установлено, что лимоннорастворимые  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  действительно образуются за счёт разложения  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  (рис. 1). Однако, в этом же температурном интервале фторапатит, присутствующий в сложной шихте, не разлагается, что подтвердилось и результатами проведённых лабораторных экспериментов.

Таким образом, получаемый по данной методике «плавленный кальциево-магниевого фосфат» как удобрение будет засорять поля нерастворимым фторапатитом (его ПР равен 115.6 [12]). Поэтому данный метод получения плавленных кальциево-магниевого фосфатов не был рекомендован для производства промышленностью.

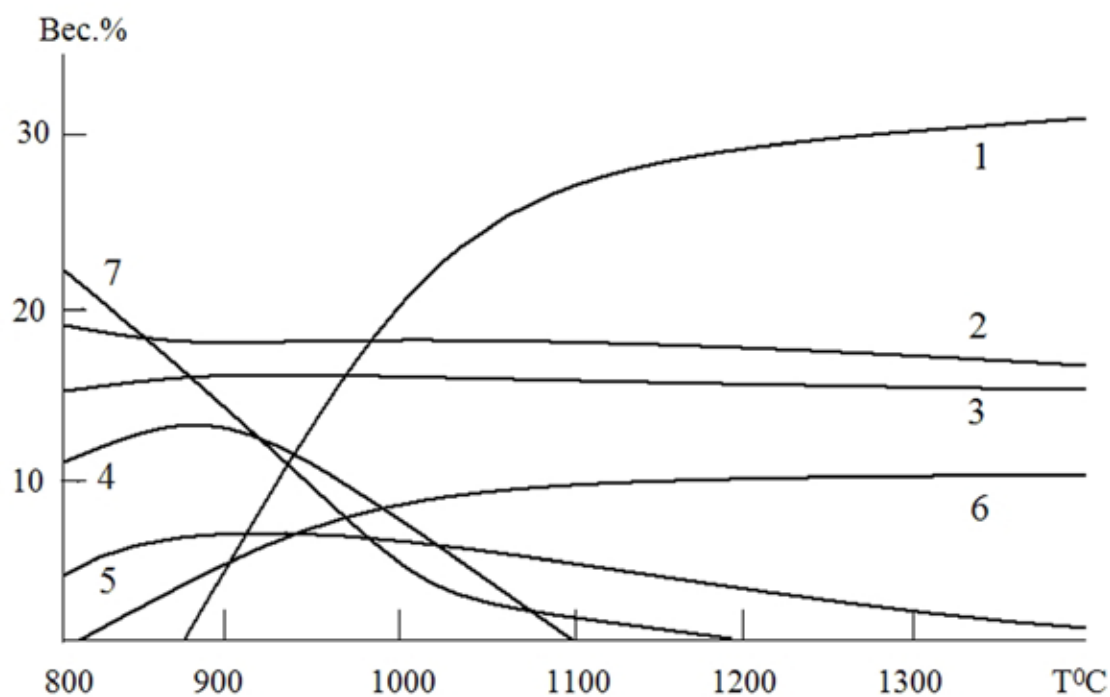


Рис. 1. Зависимость содержания компонентов от температуры нагрева смесей фосфорсодержащего соединения с диоксидом. Фазы: 1 – α- и β-  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 2 –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; 3 –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ ; 4 –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{CO}_3$ ; 5 –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ; 6 –  $\text{CaMgSiO}_4$ ; 7 –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ .

II. Платиноиды. Оценка состава флюида, равновесного с твёрдой платино-палладиевой фазой, осуществлялась путём реализации мультисистем для каждой метаморфической зоны. Для теоретических исследований были созданы физико-химические модельные мультисистемы. Например, исходная мультисистема для образцов Панского массива содержала 18 независимых компонентов (элементы): Si-Al-Fe-Ca-Mg-Na-K-Cu-Ni-Pd-Pt-S-Se-Te-Ti-C-H-O. Расчётная матрица мультисистемы была составлена из 34 зависимых компонентов силикатно-сульфидных фаз и флюидной фазы, включающей следующие компоненты:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Se}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{Te}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  [1, 6, 7].

В результате проведённого исследования было установлено, что для начального этапа раннего автометаморфического преобразования пород с пироксен-куммингтонитовыми парагенезисами (Орх-Сум №1) определены следующие термодинамические параметры:  $T = 623^\circ\text{C}$  и  $P = 6.15$  кбар. Протекающие в данной системе химические реакции являются равновесными, например, при  $623^\circ\text{C}$  и давлении 6.15 кбар (рис. 2):

Последующая оценка P - T параметров метаморфических преобразований пород определялась аналогично при помощи программы TWQ. Так ранняя плагиоклаз-актинолитовая ассоциация (Pl-Act № 2) осуществлялась при  $T = 382^\circ\text{C}$  и  $P = 1.65$  кбар. А парагенезис (Pl-Act-Ts № 3) при  $T = 398^\circ\text{C}$  и  $P = 2.6$  кбар.

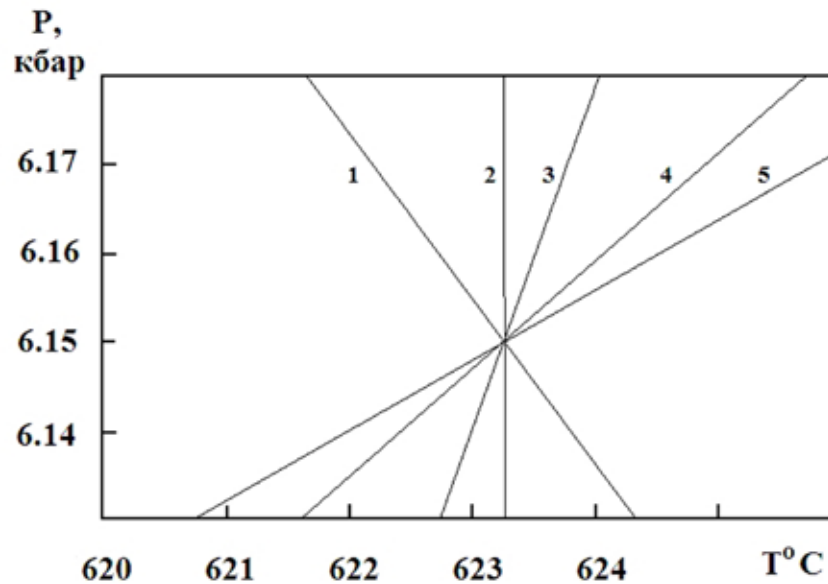


Рис. 2. Оценка  $P$ - $T$  параметров автометаморфических ассоциаций (Orx – Cum).

- 1)  $9 An + 3 Cum + 3 Di + 2 Mgt = 12 En + 3 Fs + 6 Czo + O_2$
- 2)  $6 Cum + 2 Mgt = 21 En + 3 Fs + 6 H_2O + O_2$
- 3)  $Cum + 2 Czo = 3 An + Di + 3 En + 2 H_2O$
- 4)  $21 An + 7 Di + 2 Mgt + 8 H_2O = Cum + 3 Fs + 14 Czo + O_2$
- 5)  $18 An + 6 Di + 2 Mgt + 6 H_2O = 3 En + 3 Fs + 12 Czo + O_2$

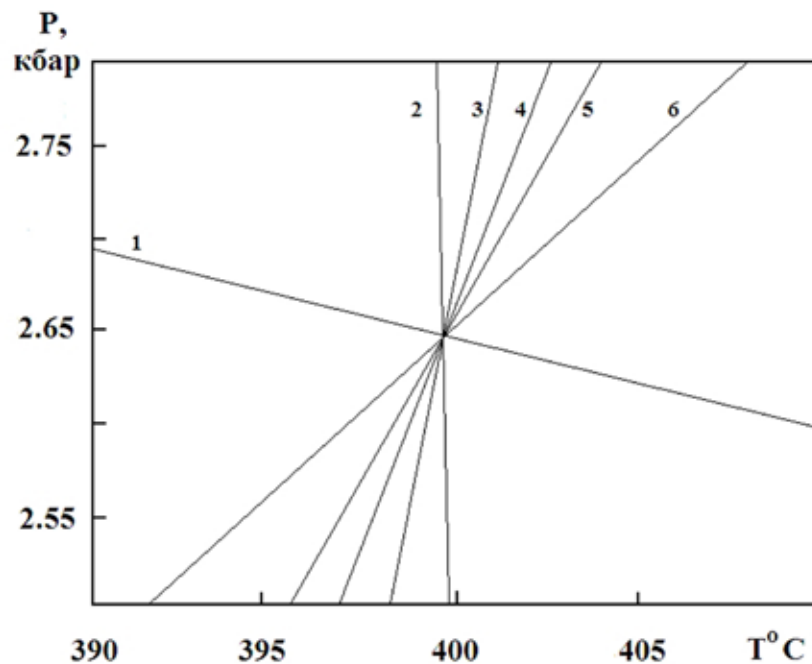


Рис. 3. Оценка  $P$ - $T$  параметров автометаморфических ассоциаций (Pl-Act-Ts).

- 1)  $5 Ann + 14 aQz + 5 Tsc + 12 cZo = 5 Phl + 28 An + 3 Act + 8 H_2O$
- 2)  $4 An + 2 Mt + 2 Phl + 4 aQz + 2 H_2O = 2 Tsc + 2 Ann + O_2$
- 3)  $12 cZo + 30 aQz + 3 Phl + 8 Mt = 3 Act + 3 Ann + 12 An + 3 Tsc + 4 O_2$
- 4)  $12 cZo + 42 aQz + 9 Phl + 14 Mt + 6 H_2O = 3 Act + 9 Ann + 9 Tsc + 7 O_2$
- 5)  $24 cZo + 48 aQz + 10 Mt = 6 Act + 36 An + 6 H_2O + 5 O_2$
- 6)  $6 Act + 84 An + 14 Mt + 24 Phl + 30 H_2O = 24 cZo + 24 Tsc + 24 Ann + 7 O_2$

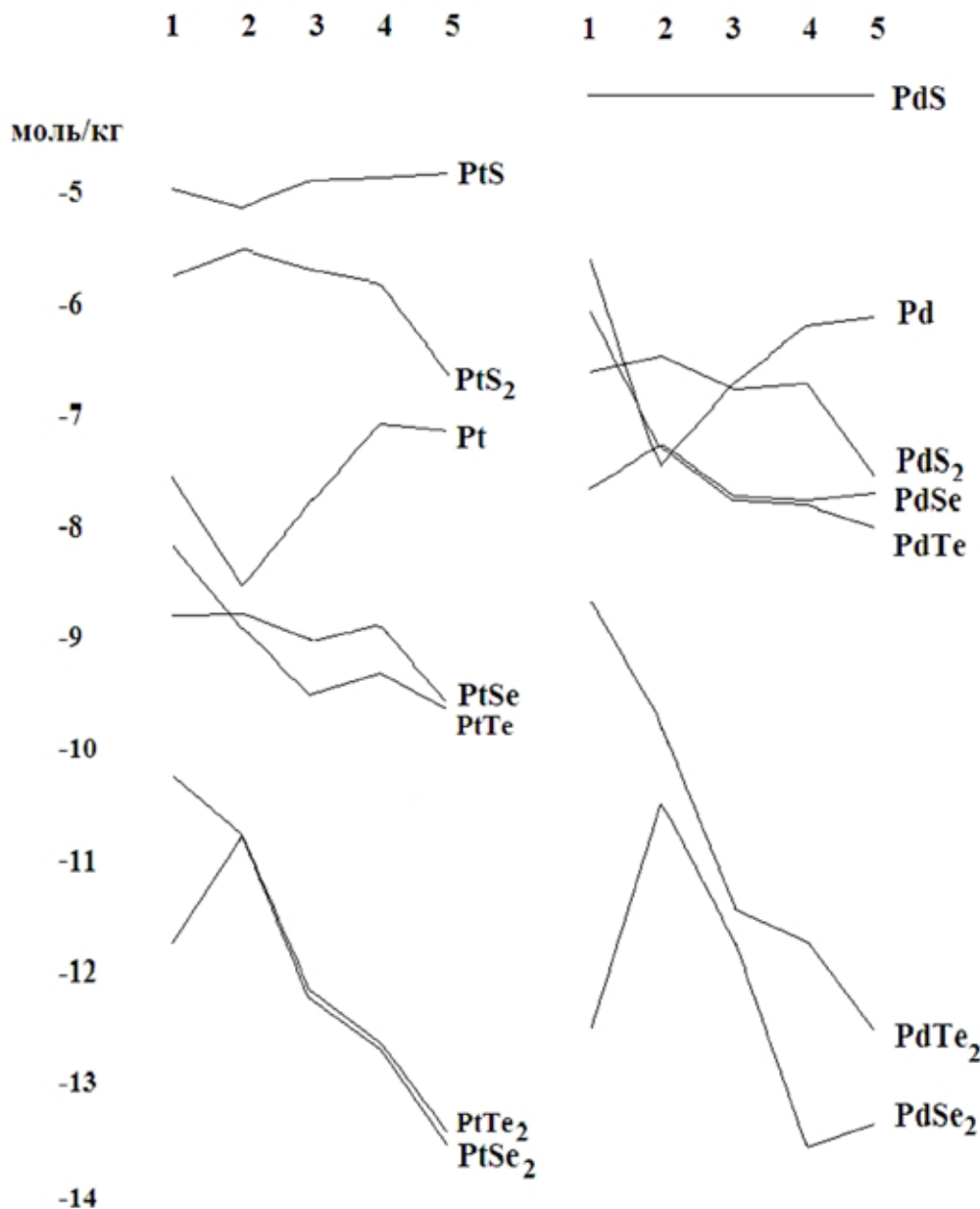


Рис. 4. Поведение селенидов и теллуридов платиноидов в процессе метаморфизма. 1-5 – минеральные парагенезисы: 1 – Pl-Cum; 2 – Pl-Act; 3 – Pl-Act-Ts; 4 – Pl-Hbl; 5 – Pl-Act-Chl.

Преобразование пород с более поздними плагиоклаз-роговообманковым парагенезисами (Pl-Hbl №4) протекало при температуре 473 °С и давлении 4.3 кбар, а последующее образование диавторированных пород (Pl-Act-Chl № 5) при температуре 370 °С и давлении 1.16 кбар.

Физико-химическими модельными исследованиями установлено, что при достижении определенной величины парциального давления кислорода компонентный состав мультисистемы претерпевает некоторые изменения. Полученная информация о компонентном составе твердой фазы и флюида для различных стадий метаморфизма подробно представлена на рисунках (рис. 4 и 5).

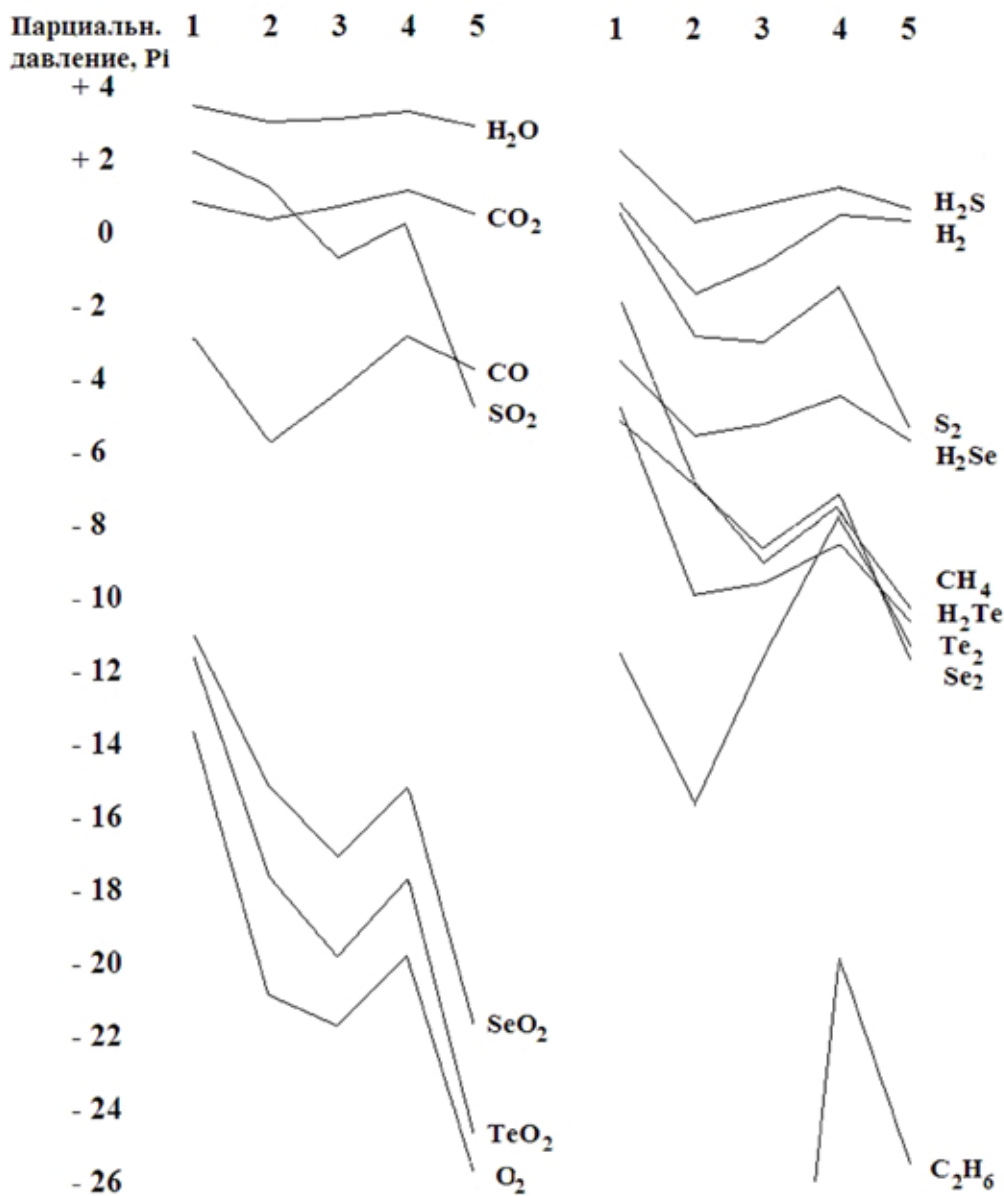


Рис. 5. Поведение компонентов флюида в процессе метаморфизма.  
1-5 – минеральные парагенезисы: 1 – Pl-Cum; 2 – Pl-Act; 3 – Pl-Act-Ts; 4 – Pl-Hbl; 5 – Pl-Act-Chl.

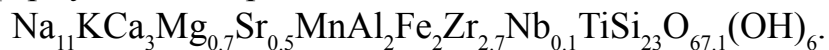
Действительно существование зоны резкой смены окислительных условий на восстановительные оказывает определенное влияние на состав флюида и твердой фазы элементов платины, палладия и их халькогениды. Кроме того, из установленного интересного явления на определенной стадии метаморфизма (зеленосланцевой) при условии постоянного содержания серы в природной системе в составе ЭПГ присутствуют только элементы палладия, платины и их сульфиды, а дисульфиды исчезают. Как показали результаты исследования, для образования дисульфидов элементов платиновой группы на этом этапе метаморфизма требуется более высокая концентрация серы в природной системе.

Этот факт, как представляется, может являться одним из поисковых признаков.



III. Эвдиалит  $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ . Присутствие в эвдиалите значительного количества циркония, редкоземельных и других элементов для исследователя представляет определённый интерес с целью его использования в качестве перспективного минерального сырья для производства различных химических соединений и, соответственно, последующего использования как сырья в промышленности.

По данным химического анализа концентрата эвдиалита был проведен расчёт его формульного выражения:



Для описания термодинамических равновесий в теоретической модели разложения кислотами эвдиалита использована 15-ти компонентная мульти-система, которая содержала в своем составе следующие независимые компоненты (элементы) Si-Al-Fe-Ca-Mg-Na-K-Mn-Sr-Zr-Nb-H-Cl-Ti-O [8, 10]. Расчетная матрица мультисистемы представлена 59 зависимыми компонентами (химические соединения) с жидкой фазой – водный раствор, свойства которого описаны растворенными частицами. В модели учтены наиболее важные растворенные формы элементов – катионы и анионы [10], в соответствии с используемой для разложения эвдиалита соляной кислотой (HCl 37 мас. %).

При этом одновременно учитываются возможные реакции окисления-восстановления, растворения, гидролиза, комплексообразования, ионного обмена и т.д. При наличии в водном растворе компонентов с различной степенью окисления в создаваемую систему дополнительно вводится независимый компонент – заряд, т.к. система должна быть электронейтральной.

Из полученного предварительного расчетного материала следует, что эвдиалит растворим в воде и довольно хорошо разлагается соляной кислотой. Последующими детальными исследованиями установили некоторую характерную особенность влияния HCl на этот процесс. Так, с увеличением величины ж/тв, т.е. количества соляной кислоты в растворе, система претерпевает смещение по координате рН в сторону снижения, в кислую область, а значения Eh соответствуют восстановительной среде. Окислительно-восстановительный потенциал является термодинамической характеристикой, которая зависит от химического состава и соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества.

В составе раствора из компонентов, содержащих цирконий, установлена значительная концентрация оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2$ ), хлорионов циркония ( $\text{ZrCl}_2^{+2}$ ,  $\text{ZrCl}^{+3}$ ) и  $\text{Zr}^{+4}$ . Содержание последних ионов имеют как прямую, так и обратную корреляцию с концентрацией соляной кислоты. В растворе отмечается значительная концентрация хлоридов натрия, калия, магния, кальция и железа, равновесных с их хлорионами. Из кремнийсодержащих компонентов в растворе прослеживается высокая концентрация только положительного иона ортокремнёвой кислоты. Соединение ниобия в виде компонента  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  установлено только в растворе. В продуктах исследуемого процесса твёрдая фаза представлена диоксидом кремния, цирко-

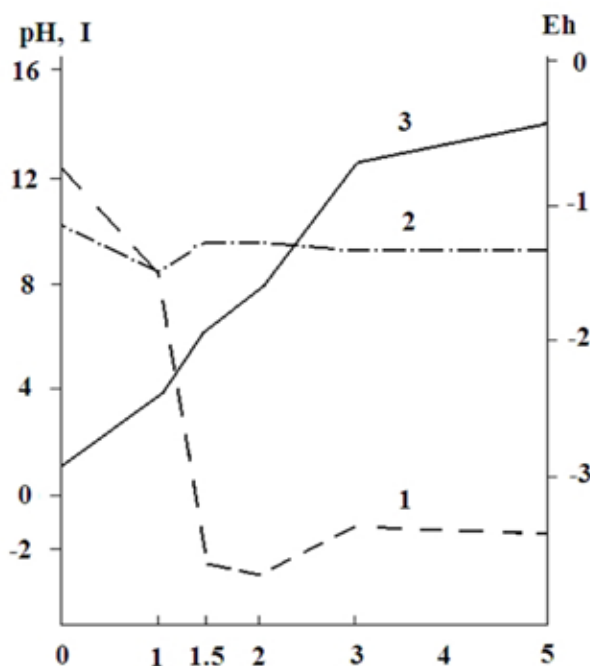


Рис. 6. Зависимость кислотно-основных свойств, рН (1), окислительно-восстановительного потенциала, Eh (2) и ионной силы раствора, I (3) при разложении эвдиалита соляной кислотой в зависимости от величины отношения ж/тв.

ном, диоксидом и хлоридом титана, а также гидроксидхлоридом марганца и хлоридом стронция равновесного с его ионом  $\text{Sr}^{+2}$  в жидкой фазе.

Следует отметить несколько неожиданное влияние 1.5-2 кг соляной кислоты на процесс разложения 1 кг эвдиалита. В растворе отмечается резкое возрастание содержания  $\text{HCl}$ , что сопровождается скачком величин рН и Eh (рис. 6). Этот факт нашел отражение в продуктах разложения эвдиалита - снижение в растворе содержания:  $\text{CaCl}^+$ ,  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{MgCl}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  и увеличение (почти на порядок) концентрации  $\text{ZrCl}_2^{+2}$ , а в составе твердой фазы возросло содержание диоксида кремния, и исчез циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Анализ результатов процесса разложения эвдиалита соляной кислотой показал, что увеличение отношения в системе ж/тв не способствовало заметному воз-

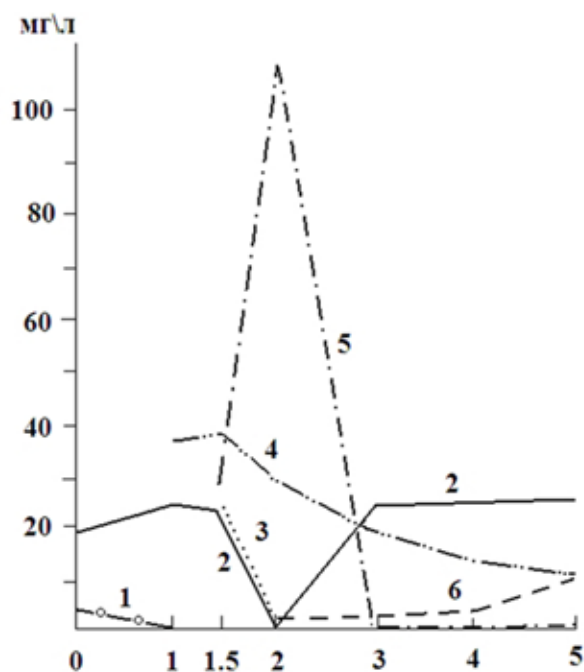


Рис. 7. Изменение содержания продуктов разложения эвдиалита соляной кислотой в зависимости от величины отношения ж/тв:

1 –  $\text{HZrO}_3$ ; 2 –  $\text{ZrSO}_4$  (вес. %),  
3 –  $\text{Zr}^{+4} (\times 10)$ , 4 –  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 10^{-3}$ ,  
5 –  $\text{ZrCl}_2^{+2} \cdot 10^{-3}$ , 6 –  $\text{ZrCl}^{+3}$ .

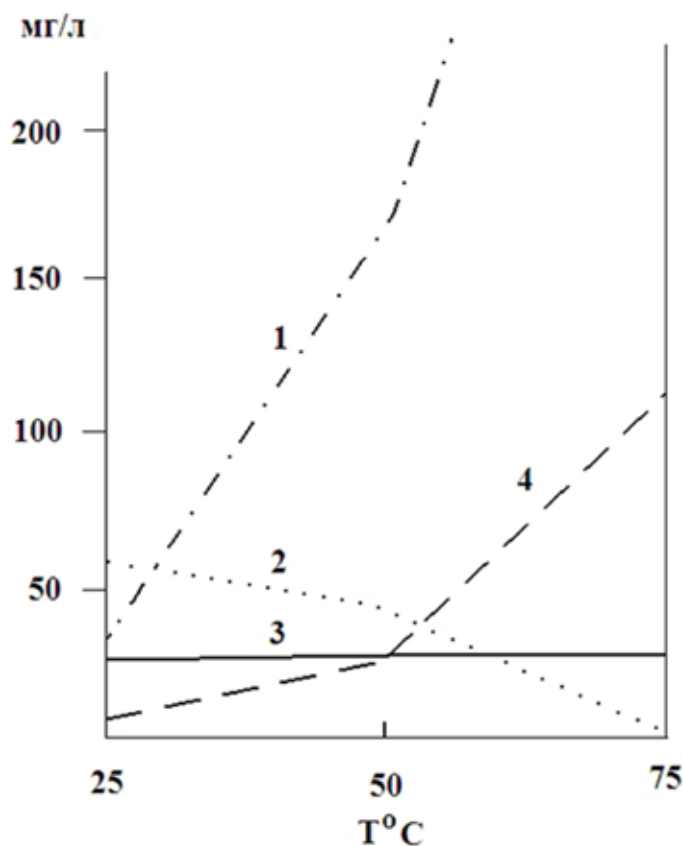


Рис. 8. Влияние температуры на концентрацию компонентов - продуктов разложения эвдиалита соляной кислотой ( $\text{ж/тв} = 3$ ):

1 –  $\text{ZrCl}_2^{+2}$ , 2 –  $\text{MgCl}^+$ , 3 –  $\text{ZrSiO}_4$  (мас. %), 4 –  $\text{ZrCl}^{+3}$ .

растанию концентраций твердых продуктов и многих компонентов жидкой фазы (рис. 7, 8).

1. В процессе разложения эвдиалита соляной кислотой образуется твердая фаза, в составе которой установлены:  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{MnOHCl}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

2. В жидкой фазе продуктов разложения эвдиалита присутствует значительная концентрация  $\text{ZrOCl}_2$ , хлорионов циркония  $\text{ZrCl}_2^{+2}$  и  $\text{ZrCl}^{+3}$ , а также следовое содержание ионов  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{ZrO}^{+2}$ . Содержание последних ионов непосредственно коррелирует с содержащейся в системе соляной кислоты. В жидкой фазе установлено присутствие значительной концентрации ионов орто-кремниевой кислоты.

3. Хлориды натрия, калия и хлорсодержащие ионы железа, кальция и магния в жидкой фазе находятся в равновесном состоянии с ионами натрия, калия и хлора.

4. Среди продуктов разложения эвдиалита ниобий, в виде компонента  $\text{Nb}(\text{OH})_5$ , и ионы алюминия присутствует только в жидкой фазе.

5. Высокое содержание иона стронция ( $\text{Sr}^{+2}$ ) в жидкой фазе равносильно с  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (твердая фаза) только при определенном отношении жидкости (соляная кислота) к твердому (эвдиалит).

6. Изменение стандартных условий процесса разложения эвдиалита за счет повышения температуры в реагирующей системе практически оказало незначительное влияние на состав и содержание образующихся твердых продуктов.

7. Полученный расчетный материал позволяет считать нецелесообразным использование для разложения эвдиалита больших величин отношения жидкости (соляная кислота) к твердому (эвдиалит).

IV. Кианит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Из литературных источников известно, что используя электротермический метод для переработки кианита, его можно считать прекрасным сырьем для производства алюминия и алюминиевых сплавов и широкого применения высокоглиноземистых кианитовых огнеупоров в металлургических процессах [13].

В данной работе исходный объект исследования рассматривается как однородно реагирующее вещество с восстановителем (углерод) в широком интервале температур в условиях равновесия в исследуемой системе. Цель таких исследований – используя методы численного моделирования оценить оптимальные условия получения определённых продуктов при переработке природного сырья. В процессе исследования предусмотрено определять предельные равновесные характеристики процесса через выход продукта для заданных условий. По результатам проведённого исследования можно оценить оптимальные варианты (условия) переработки исходного минерального сырья.

С целью использования математического моделирования для оценки условий переработки минерального сырья в присутствии углерода, кианит рассматривался в виде его теоретической формулы. Установлено, что разложение кианита при всех используемых в экспериментах концентрациях углерода осуществлялось в районе  $450^\circ\text{C}$  [8, 10]. По результатам теоретического физико-химического моделирования данного процесса были установ-

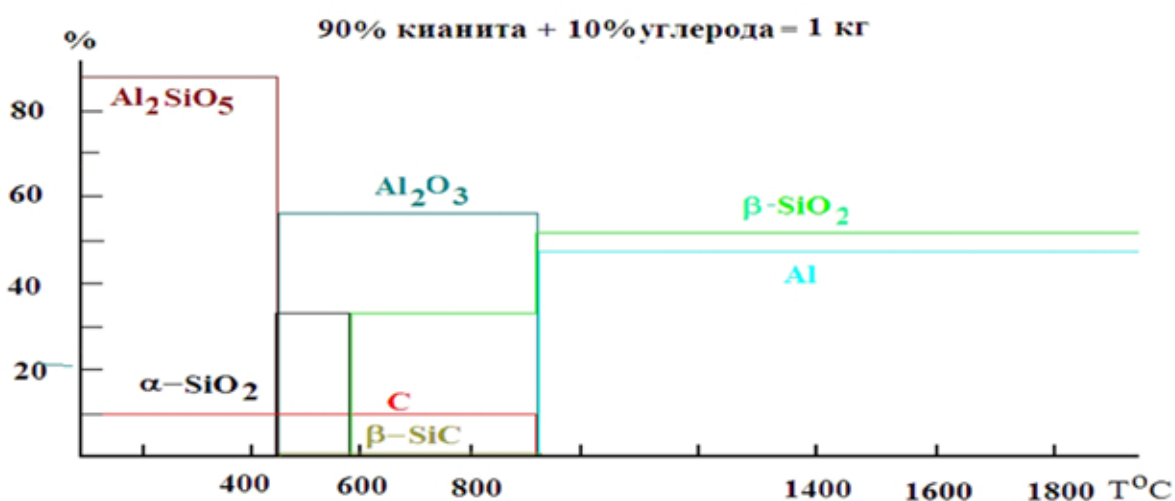


Рис. 9. Температура образования продуктов разложения ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) при  $\text{Al}_2\text{SiO}_5 / \text{C} = 10$ .

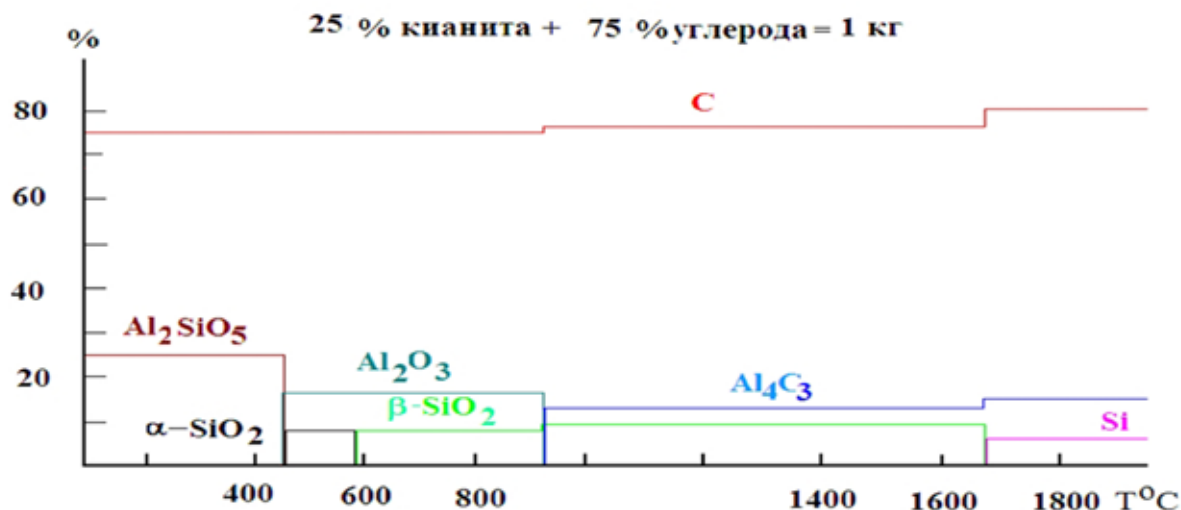


Рис. 10. Температура образования продуктов разложения ( $Al_2SiO_5$ ) при  $C/Al_2SiO_5 = 3$ .

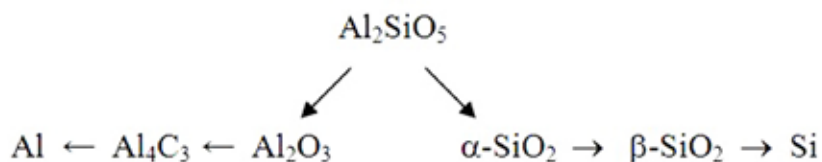
лены три температурных «барьера» последовательного преобразования одних продуктов разложения кианита углеродом в другие продукты:

1.  $575^{\circ}C$ . Температура превращения  $\alpha$ - $SiO_2$  в  $\beta$ - $SiO_2$ . В присутствии углерода  $\beta$ - $SiO_2$  с повышением температуры подвергается частичному разложению.

2.  $926^{\circ}C$ . При данной температуре и концентрации углерода 10-50 % в системе, корунд  $Al_2O_3$  разлагается до алюминия и карбида алюминия  $Al_4C_3$ . Вероятность образования и существования последнего имеет место и в области высоких температур.

3.  $1692^{\circ}C$ . В зависимости от концентрации углерода данная температура является температурой разложения  $\beta$ - $SiO_2$  и  $Al_4C_3$  до Si и Al.

Из результатов численного моделирования следует, что состав используемых смесей и температура являются определяющими на образование продуктов разложения кианита (рис. 9, 10). В результате проведенного исследования процесс разложения кианита в присутствии углерода можно представить в виде следующей схемы:



Из данных полученного расчетного материала следует, что конечными продуктами разложения кианита являются алюминий и кремний переменной концентрации (в зависимости от содержания углерода в смеси). Поэтому в продуктах термического разложения кианита не исключена возможность образования твердого раствора (силумин) разного состава.

## Заключение

Нам неизвестны более ранние исследования термодинамической истории образования платиноносных расслоенных интрузивов, и связанной с ней флюидной эволюцией в контексте формирования платинометальной минерализации. В данной работе нами показано, в краткой форме, возможности применения методов математического моделирования с целью получения результатов, достаточных для оценки протекания рудообразующих природных процессов.

На конкретных результатах численного моделирования показана целесообразность предварительной теоретической проработки любой планируемой экспериментальной работы. В качестве примера рассмотрены примеры химико-технологической переработки некоторых видов минерального сырья. Такой подход позволит, например, значительно снизить затраты на поиски оптимальных (экспериментальных) путей переработки минерального сырья. Вычислительный эксперимент обходится дешевле, чем проведение лабораторного реального процесса. Такой подход к решению проблемы легко управляем, и даёт возможность теоретически прогнозировать поведение объектов в неизвестных ситуациях.

Поэтому одной из внутренних задач данной работы является дальнейшее более интенсивное использование общей методологии экспериментального и математического моделирования подобных систем с использованием вычислительной техники.

## Список литературы

1. Волошина З.М., Каржавин В.К. Термодинамические условия и флюидный режим регионально-метаморфизованных осадочно-вулканогенных толщ Печенгской структурной зоны. Отечественная геология. 2006. № 3. С. 53-57.
2. Зельдович Я.Б. О единственности решения уравнений закона действующих масс. Журн. Физ. химии. 1938. Т. 11. Вып. 5. С. 685-687.
3. Зельдович Я.Б., Овчинников А.А. Асимптотика приближения к равновесию и флуктуация концентрации // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 588-591.
4. Казьмин Л.А., Халиуллина О.А., Карпов И.К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем методом минимизации свободной энергии // Информ. Бюл. Алгоритмы и программы. ВНИИЦ. 1975. № 3. С. 18-19.
5. Каржавин В.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса получения плавящихся магниево-фосфатов. Комплексное использование минерального сырья. 1992. № 9. С. 48-54.
6. Каржавин В.К., Волошина З.М. Моделирование гетерогенных равновесий при метаморфизме основных пород Печенгской структурной зоны. Зап. ВМО. 2002. Ч.СXXXI. № 3. С.45-50.
7. Каржавин В.К., Волошина З.М. Модельные исследования условий метаморфизма и флюидного режима рудоносного горизонта Панского массива в связи с ЭПГ оруденением. Геохимия. 2006. № 5. С. 522-531.

8. Каржавин В.К. Термодинамическое моделирование сернокислого разложения эвдиалита / XVI Международная конференция по химической термодинамике в России. Т. 1. Суздаль, 1-6 июля, РССТ 2007 (тезисы). Москва (МГУ). 2007. С.73.
9. Каржавин В.К. Физико-химическое исследование процесса высокотемпературного разложения кианита // Проблемы освоения кианитовых месторождений Кольского полуострова, Карелии и Урала. Материалы Всероссийского совещания, посвящённого 80-летию Кольского НЦ РАН. Апатиты: Изд-во К & М, 2010. С.78-86.
10. Каржавин В.К. Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2011. 160 с.
11. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 101.
13. Щипцов В.В. Кианит – эффективное сырьё для производства огнеупоров, сферы потребления, производители и мировая торговля // Новые огнеупоры. № 8. 2005. С. 78-82.
14. Berman R.G. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications // Canad. Miner. 1991. V. 29. N 4. P. 833-855.

## **НОВЫЙ МЕТОД РЕКОНСТРУКЦИИ ОБСТАНОВОК ФОРМИРОВАНИЯ ПРОТОЛИТОВ ДРЕВНЕЙШИХ КОМПЛЕКСОВ**

Марчук Т.С.<sup>1</sup>, Мартынов Е.В.<sup>2</sup>

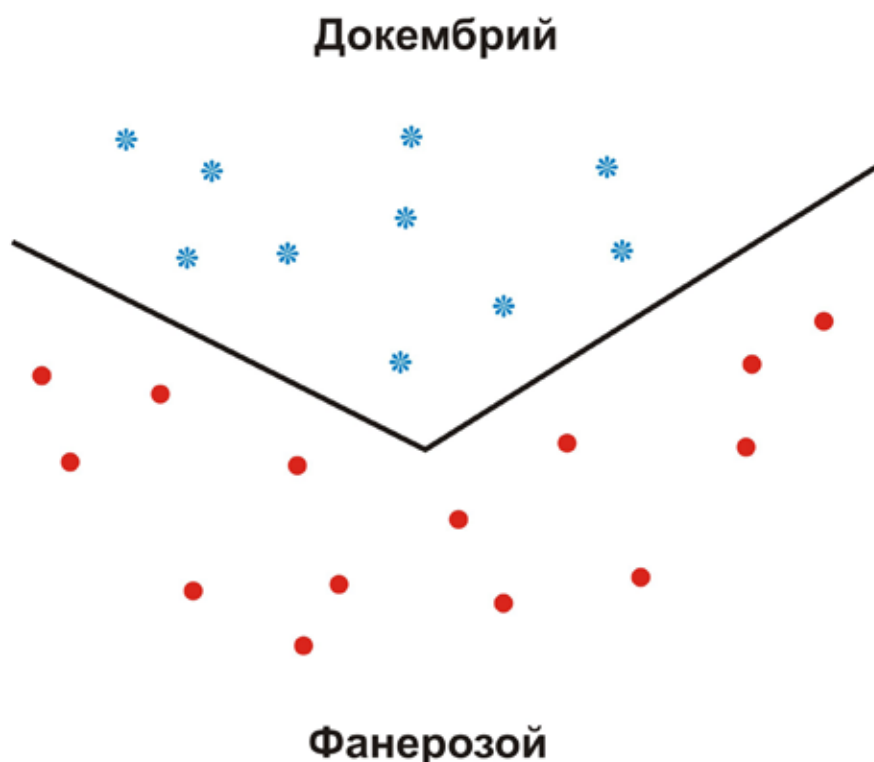
<sup>1</sup> Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, marchuk@geoksc.apatity.ru

<sup>2</sup> Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

---

В данной работе описывается подход к реконструкции геодинамических обстановок формирования комплексов докембрия и фанерозоя, основанный на геохимических данных и определяющий достаточно высокую надежность результатов реконструкции. Кольский регион является хорошим полигоном для получения разнообразных данных по реконструкции геодинамических обстановок. Информационной основой исследований является имеющаяся в распоряжении авторов совокупность баз данных по вещественному составу образований докембрия (банк данных «Тиетта») и фанерозоя (литературные данные). Всего было использовано более 20000 полных силикатных анализов. Методологической основой является работа с базой данных, систематизация и сопоставление материалов по геологии, ве-

щественному составу различных комплексов Кольского региона с использованием оригинальных, не имеющих аналогов как в России, так и за рубежом методов распознавания первичной природы, петрогеохимического моделирования параметров геодинамических обстановок и их изменчивости в ходе развития Земли.



*Рис.1. Закономерные и статистически значимые отличия петрохимических характеристик metabазальтов докембрия и базальтов фанерозоя.*

Результаты многолетних исследований проводимых в рамках нашей лаборатории показали, что процессы эволюции Земли развивались нелинейно. Более того, были установлены закономерные и статистически значимые отличия петрохимических характеристик metabазальтов докембрия и базальтов фанерозоя (рис.1), что должно учитываться при решении задач реконструкции докембрийских образований с использованием фанерозойских эталонов. Таким образом, принцип актуализма нельзя использовать без внесения определенных поправок при изучении геодинамических обстановок докембрия. При проведении параллелей между докембрийскими и фанерозойскими породными комплексами, генетически связанными с определенными режимами, целесообразно исходить из предположения о специфичности докембрийского периода развития планеты, с одной стороны, и некоторой общности в характере протекания геологических процессов. Данный подход был сформулирован достаточно давно как положение о гомологичных рядах геодинамических режимов (Козлов, 1995).



Особенностями наших подходов к решению задач реконструкции является то, что ищется не просто решение (их может быть много), а устойчивое решение. Устойчивость достигается в том случае, если выборка является «представительной». Проблема заключается в том, что не существует четкого определения «представительной выборки». Мы исходим из того, что наиболее целесообразно сформулировать ее следующим образом: выборка является представительной, если, начиная с некоторого объема, добавление новых данных не влияет на результат решения поставленной задачи. Такая формулировка является аналогом критерия состоятельности статистической оценки в математической статистике. Решение задачи распознавания первичной природы метамерфизованных пород и классификации их по видам нами осуществляется по методике разработанной А.А. Предовским (Предовский, 1980). Естественно могут использовать и другие методики, лишь бы они работали в единой шкале. Информация о химических составах эталонов представлена в виде совокупностей выборок. На данном этапе возможны два варианта: выборки, состоящие только из однозначно классифицированных образцов (выпуклые оболочки не перекрываются), и выборки с перекрытием фигуративных точек химических составов эталонов. Затем из системы выборок с перекрытием нужно получить совокупность «чистых» выборок (без перекрытий). Далее производится сопоставление выборок исследуемых объектов докембрия с эталонами фанерозоя в многомерном пространстве. Для этого может быть использованы различные меры близости: близость до выпуклых оболочек эталонов, центроидное расстояние, среднее расстояние и др. В случае варианта с перекрытиями решение считается достоверным, если результаты реконструкции для выборок с перекрытием и «чистых» выборок совпадают друг с другом.

При сравнении химического состава пород исследуемого объекта докембрия с составами эталонов фанерозоя мы используем только породы основного состава. Кроме того, чтобы избавиться, хотя бы частично, от влияния процессов метаморфизма на химический состав горных пород докембрийских объектов используется следующий приём. Вместо 10 петрогенных элементов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) используем 8 параметров химического состава, преобразуя параметры ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) в новый параметр  $\Sigma\text{FeO}$ . Это позволяет нам работать в 8-ом признаковом пространстве, где каждая отдельная порода представлена фигуративной точкой в этом пространстве.

До сих пор используемый нами разработанный метод распознавания геодинамической обстановки, в которой формировался изучаемый объект докембрия, заключался в следующем. Смещение химических составов объектов докембрия относительно составов эталонов фанерозоя можно описать с помощью двух ранее найденных одним из авторов обобщенных показателей. Поэтому имеется возможность реконструкции обстановок формирования объектов докембрия (рис. 2). Как можно увидеть использование двух обоб-

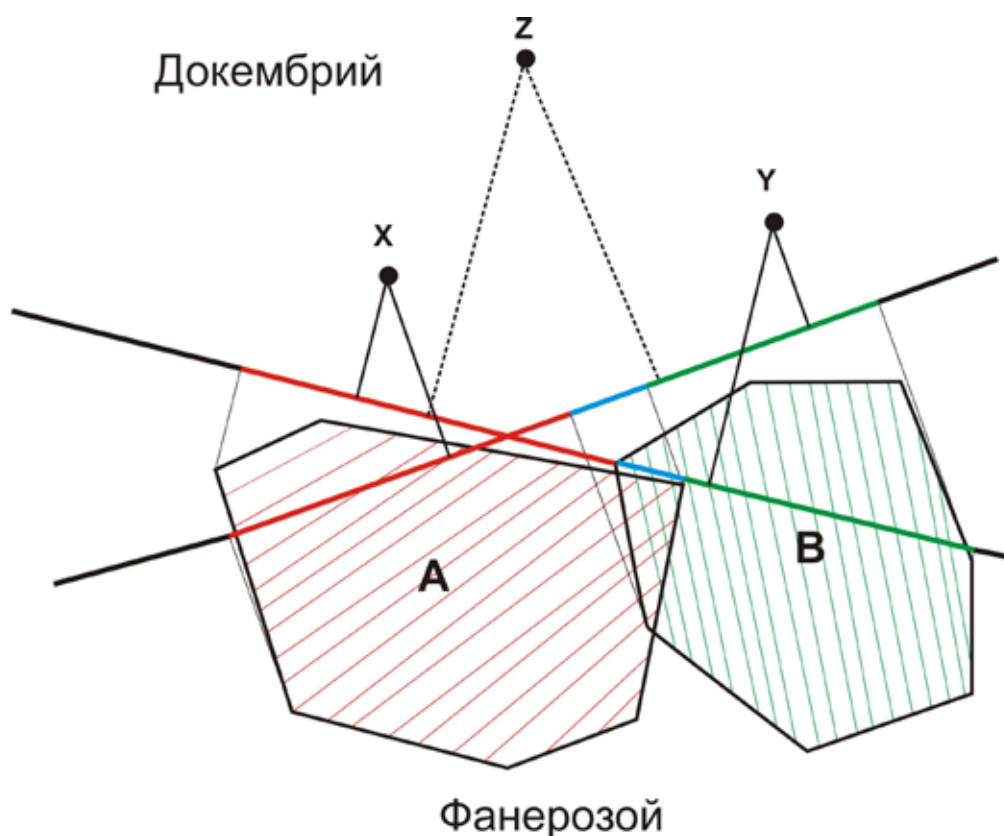


Рис. 2. Принцип реконструкции на основе двух обобщенных показателей, смещение фанерозой → докембрий. Объект  $x$  относится к обстановке А, объект  $y$  - к обстановке В, для объекта  $z$ - достоверного решения нет.

щенных показателей при реконструкции может дать неопределенный результат: на одной разделяющей гиперплоскости в качестве решения получаем один режим, а на другой – иной. Наши исследования показали, что эта неопределенность возрастает с возрастом исследуемых комплексов докембрия. Поэтому возникла необходимость изучить следующую проблему: можно ли найти метод для получения более определенного результата или это предел подхода для реконструкции распознавания геодинамических обстановок на основе сопоставления по химизму объектов докембрия и фанерозоя.

Для решения данной проблемы авторы предлагают новый метод распознавания геодинамических обстановок формирования докембрийских объектов. Его можно описать следующим образом. Смещение объектов докембрия относительно эталонов фанерозоя в 8-мерном признаковом пространстве (объекты докембрия и эталоны фанерозоя представлены множествами фигуративных точек) мы пытаемся описать при помощи поверхности 2-го порядка, разделяющей объекты докембрия и фанерозоя. При этом критерием того, что эта поверхность является разделяющей, служит статистическая значимость отличия между множествами фигуративных точек каждого объекта с множествами проекций этих точек на вышеуказанную поверхность, а множества фигуративных точек объектов докембрия и фанерозоя расположены по разные стороны этой поверхности (рис. 3). Мы используем оптимальную разделяющую поверхность, для которой минимальная бли-

зость всей совокупности объектов к поверхности – максимальна. В частности, можно выбрать поверхность из условия,

$$(z - Y)S_2^{-1}(z - Y)' - (z - X)S_1^{-1}(z - X)' = 2 * \ln \frac{|S_1|^{1/2}}{|S_2|^{1/2}},$$

где  $S = \frac{1}{n_1} S_1 + \frac{1}{n_2} S_2$  и  $S_1, S_2$  и  $S_1, S_2$  – оценки ковариационных матриц для химических составов пород объектов докембрия и фанерозоя, а  $X, Y$  – оценки их средних (Родионов и др., 1987).

При распознавании геодинамической обстановки в которой формировался изучаемый объект докембрия мы должны работать с совокупностями фигуративных точек для объектов докембрия и эталонов фанерозоя расположенных на построенной разделяющей поверхности. Последние позволяет использование различных мер близости для проекций фигуративных точек химических составов объектов докембрия и фанерозоя оценки достоверности полученных результатов с использованием статистических критериев. Ввиду того, что распределение фигуративных точек объектов не соответствует ни одному из известных классических, используется непараметрические критерии. Мы предпочитаем критерий Пури-Сена-Тамуры который устойчив относительно нарушение нормальности (и даже унимодальности) распределения изучаемых случайных величин, а также относительно наличия в сопоставляемых выборках аномальных наблюдений. Как было уже упомянуто, мер близости существует множество. Выбор одной из них

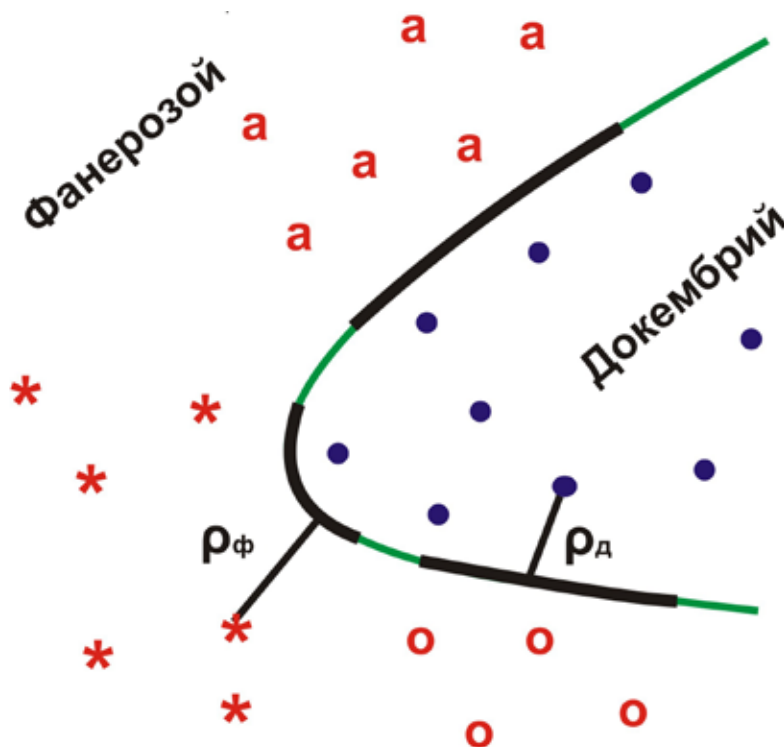


Рис.3. Реконструкция обстановок на основе использования поверхности 2-го порядка.

затруднителен ввиду отсутствия научно обоснованных аргументов в чью или иную пользу. Поэтому мы используем следующий прием. Проводим реконструкцию режима формирования исследуемого докембрийского объекта с использованием различных мер близости и сравниваем результаты. Совпадение решений для большинства использованных мер близости следует считать достоверным решением.

### **Список литературы**

1. Козлов Н.Е. Вещественный состав метаморфических комплексов высокотемпературных гранулитовых поясов и проблема формирования их протолитов (на примере Лапландских гранулитов). Автореферат докторск. дисс. С-Пб. ИГГД. 1995. 36 с.
2. Мартынов Е.В. Реконструкция обстановок формирования протолитов метаморфических комплексов докембрия на основе статистического моделирования их характеристик по петрогеохимическим данным. Автореф. дисс. к.г.-м.н. Спб. 1997. 23 с.
3. Предовский А.А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л.: Наука. 1980. 152 с.
4. Родионов Д.А., Коган Р.И. Голубева В.А. и др. Справочник по математическим методам в геологии. М.: Недра. 1987. 335 с.

2017

ФОТОРЕПОРТАЖ

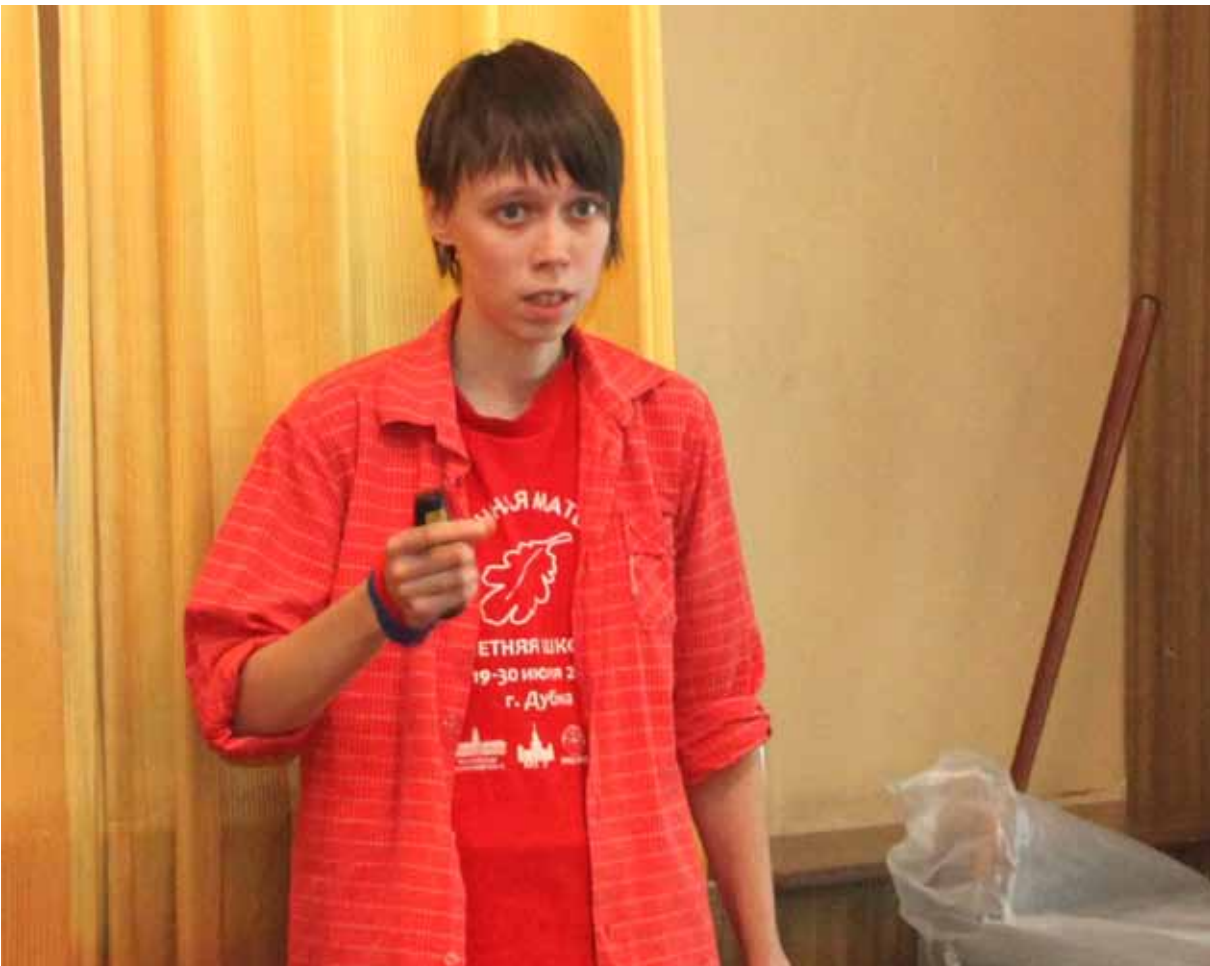






















## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора . . . . .	3
---------------------------------	---

**ВЫПУКЛЫЕ ПОЛИЭДРЫ**

<b>Yury L. Voytekhovsky.</b> Etudes on convex polyhedra. 1. How to name and order convex polyhedra . . . . .	5
<b>Yury L. Voytekhovsky.</b> Etudes on convex polyhedra. 2. Ordering of convex polyhedra and the Fedorov algorithm . . . . .	10
<b>Yury L. Voytekhovsky.</b> Etudes on convex polyhedra. 3. Convex polyhedra with minimum and maximum names. . . . .	15
<b>Yury L. Voytekhovsky.</b> Etudes on convex polyhedra. 4. Accelerated scattering of convex polyhedra . . . . .	19
<b>Yury L. Voytekhovsky.</b> Etudes on convex polyhedra. 5. Topological entropies of all 2907 convex 4- to 9-vertex polyhedra . . . . .	24
<b>Yury L. Voytekhovsky.</b> Etudes on convex polyhedra. 6. Convex 0-polyhedra . . . . .	33
<b>Yury L. Voytekhovsky, Dmitry G. Stepenshchikov.</b> Etudes on convex polyhedra. 7. The Rome de Lisle problem. . . . .	38
<b>Yury L. Voytekhovsky &amp; Dmitry G. Stepenshchikov.</b> Etudes on convex polyhedra. 8. Novel evidence of antisymmetry . . . . .	45
<b>Степенщиков Д.Г.</b> Развитие метода оценки видимой симметрии искажённого кристалла . . . . .	50

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

<b>Геворгян А.А., Малеев А.В., Потехин К.А.</b> Использование модели атом-атомных потенциалов при исследовании особенностей взаимодействия молекул в кристаллах . . . . .	55
<b>Шутов А.В., Коломейкина Е.В.</b> О числе P2-разбиений плоскости на полимино заданной площади . . . . .	63
<b>Серавкин К.Г., Малеев А.В., Шутов А.В.</b> Алгоритмы перебора вариантов решётчатых и периодических упаковок трехмерных поликубов . . . . .	68
<b>Страшненко Г.И.</b> Морфометрический анализ сложных комбинационных форм кристаллов тригональной сингонии . . . . .	79
<b>Страшненко Г.И.</b> Морфокинетический анализ кристаллов кварца . . . . .	97
<b>Шутов А.В., Малеев А.В., Кежугина О.В.</b> Координационные числа периодических и квазипериодических структур . . . . .	119

## ГЕОЛОГИЯ, ГЕОФИЗИКА, ГЕОХИМИЯ

<b>Вокуева С.И., Денисов Д.Б.</b> Использование математических методов в оценке состояния экосистемы озера Имандра по диатомовым комплексам донных отложений . . . . .	134
<b>Горбацевич Ф.Ф., Тришина О.М.</b> Оценка соотношений амплитуд и энергий при падении продольной волны на границу раздела некоторых архейских пород в разрезе Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) . . . . .	145
<b>Граунов О.В., Подковыров В.Н.</b> Нормативный анализ осадочных пород методом линейного программирования: достоинства и недостатки . . . . .	157
<b>Железинская Я.Н.</b> Определение концентрации сульфата в неархейском океане на основе вариации масс-независимого фракционирования изотопов серы ( $\Delta^{33}\text{S}$ ) в доломитах формации бататал, серия минас, бразилия . . . . .	165
<b>Иванов А.С.</b> Статистический анализ составов индикаторных минералов кимберлитов . . . . .	172
<b>Ильченко В.Л., Сенчина Н.П.</b> Волновая геодинамика и площадные геохимические вариации . . . . .	181
<b>Каржавин В.К.</b> Математическое моделирование природных и химико-технологических систем. . . . .	192
<b>Марчук Т.С., Мартынов Е.В.</b> Новый метод реконструкции обстановок формирования протолитов древнейших комплексов . . . .	206
<b>ФОТОРЕПОРТАЖ</b> . . . . .	212



*Труды XIV Всероссийской  
(с международным участием) научной школы  
“Математические исследования  
в естественных науках”*

*Апатиты, 23 октября 2017 г.*

*Отпечатано в ЗАО “К & М”*

*184209 г. Апатиты Мурманской обл.  
ул. Ферсмана, д. 17 а  
тел./факс: (81555) 77329*

*Тираж 100 экз.*

