Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XL, 1959 г.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О ЗАВИСИМОСТИ ВНЕШНЕЙ ФОРМЫ ОТ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

И. И. Шафрановский

Из установления связи внешней формы кристалла с его структурой зародилась, как известно, вся современная кристаллохимия: до развития рентгеноструктурного анализа сведения о строении кристаллов опирались исключительно на внешнюю форму и спайность [5].

Нельзя не отметить удивительной дальновидности ученых XVIII в. Так, например, М. В. Ломоносов приписал алмазу строение кубической центрогранной решетки, а поваренной соли — простой кубической решетки, т. е. те именно структуры, которые через полтора с лишним века приписал тем же веществам Е. С. Федоров [9]. Складывая октаэдрические и тетраэдрические спайные осколки флюорита, Гаюи по сути дела построил современную структурную модель этого минерала [30].

В дальнейшем выявление вопроса о связи внешней и внутренней геометрии кристаллов опиралось в основном на известный закон Браве возможность появления и развития каждой рациональной грани кристалла должна быть, по крайней мере, отчасти пропорциональна плотности ее сетки. Исходя из этого закона, Е. С. Федоров в своем Кристаллохимическом анализе сделал попытку статистически определять по формам кристаллов тип их пространственной решетки. Аналогичную проверку во Франции провел Г. Фридель. Оба ученых пришли к выводу, что за некоторыми исключениями статистическое изучение формы кристаллов позволяет получить понятие о типе их решетки.

Первые расшифровки реальных кристаллических структур с помощью рентгеноанализа, казалось бы, должны были внести окончательную ясность в этот вопрос. Однако полученные результаты явились для исследователей слишком большой неожиданностью. Е. С. Федоров по этому поводу писал: «Оказалось, что на кристаллы никоим образом нельзя смотреть, как на простые пространственные решетки частиц, так как каждый разряд атомов образует самостоятельные решетки и на опыте плотность расположения атомов оказалась более важным фактором, чем плотность расположения частиц» [13, стр. 359]. Под частицами Е. С. Федоров здесь подразумевал «кристаллические молекулы», отвечающие содержанию параллелоэдров.

В связи с развитием современной структурной кристаллографии возникла необходимость перехода от старых (чисто геометрических схем) к новым понятиям, связанным со всем многообразием реальных

кристаллических структур. П. Ниггли одним из первых в объяснении внешней формы кристалла пытался исходить из реального характера структуры данного кристаллического вещества. При этом он обращал внимание не только на размещение структурных единиц — атомов, ионов, молекул — в плоских сетках и рядах структуры, но также и на природу самих этих единиц [28].

Вместо прежних ретикулярных плотностей П. Ниггли выдвигал нагрузки сеток с учетом характерных коэффициентов (атомных весов или порядковых номеров) различных независимых элементов (атомов), слагающих сетку. Большое значение придавал он также расположению и числу сериальных плоских сеток, максимальным и минимальным расстояниям между ними, характеру их заполнения однородными и разнородными частицами и т. п. При этом он подчеркивал отсутствие единого общего «рецепта» для разрешения вопросов о связи внешней и внутренней геометрии кристаллов и необходимость индивидуализированного подхода в каждом конкретном случае. Полученные данные он сопоставлял со специально вычисленными порядками статистической важности граней на кристаллах. Анализ с этих позиций ряда веществ, несмотря на всю скрупулезность, все же не вывел проблемы о связи внешней и внутренней геометрии кристаллов из стадии первых приближений. Не удалось при таком подходе избежать и ряда аномальных отклонений.

Впоследствии П. Ниггли, воскрешая взгляды Е. С. Федорова, пришел к выводу о первенствующем значении в морфологическом развитии кристалла наиболее плотных рядов структуры. Он писал: «Кварц с чрезвычайной резкостью показывает, что его морфология определяется не отношением нагрузок сеток, а отношением нагрузок рядов решетки» [29, стр. 295].

Отсутствие единого подхода и четко намеченного пути для решения интересующей нас проблемы заставило некоторых авторов снова прибегнуть к упрощенным и схематизированным приемам. Новая попытка расширить классический закон Браве с чисто геометрической точки зрения — путем замены решетки совокупностью элементов симметрии пространственной группы, — встречается в работах И. Доннэя и Дж. Харкера [22].

Согласно принципу Доннэя — Харкера, морфологическая важность граней, в смысле величины их развития и частоты повторяемости, зависит от элементов симметрии, перпендикулярных их плоскостям. Грани, перпендикулярные простым осям и плоскостям симметрии, морфологически важнее, чем грани, перпендикулярные винтовым осям тех же порядков и плоскостям скользящего отражения. Так, например, наличием тройных винтовых осей объясняется отсутствие пинакоида на кристаллах природного кварца — факт, не объяснимый с точки зрения классического закона Браве, согласно которому именно этот пинакоид должен стоять на первом месте. Сами авторы «расширенного закона Браве» отмечали, что их схема — только первое приближение к выяснению проблемы «структура — морфология». Не скрывали они и того, что в ряде случаев полученные ими результаты дают резкое расхождение с фактами, наблюдающимися на реальных кристаллах. Так, например, по Доннэю — Харкеру, на кристаллах поваренной соли первое место должны занимать грани октаэдра, тогда как на реальных кристаллах обычно присутствуют грани куба.

Насколько упомянутые методы дают понятие о реальном развитии форм на кристаллах показано в табл. 1, где приведены результаты сопоставления статистических данных и теоретически вычисленных порядков граней для циркона ($ZrSiO_4$) [15].

Таблица 1

1	2	3	4	5	6
111—1	3	1	2	1	1
110—2	1	2	3	2	2
100—3	2	4	1	4	3
311—4	8	6	8	3	4
331—5	4	3	—	5	5
011—6	6	5	11	—	6
221—7	—	—	4	9	—
001—8	5	9	5	—	9
511—9	—	—	6	—	8
411—10	—	—	—	8	—
551—11	9	—	—	—	—
112—12	—	8	9	—	—

Примечание. Столбец 1 — символы и порядковые номера форм циркона в порядке их статистической последовательности (последовательность была получена в результате обработки суммированных литературных данных по кристаллографии циркона). В остальных столбцах формы циркона обозначаются соответствующими цифрами, взятыми из столбца 1.

Столбец 2 — теоретическая последовательность форм циркона по Браве, вычисленная по ретикулярным плотностям центрированной решетки, лежащей в основе реальной структуры циркона.

Столбец 3 — теоретическая последовательность форм циркона, вычисленная по Доннэю—Харкеру (с учетом симметрии пространственной группы).

Столбец 4 — последовательность форм по нагрузкам (или плотностям сеток) с учетом ионов только одного сорта (Zr или SiO_4).

Столбец 5 — результаты вычислений суммарных нагрузок сетки по П. Ниггли (с учетом ионов и Zr и SiO_4).

Столбец 6 — последовательность теоретически вычисленных произведений из средних нагрузок сетки на межплоскостные расстояния по П. Ниггли.

Согласованность столбцов 5 и 6 таблицы со столбцом 1 и резкие расхождения с ним столбцов 2 и 3 свидетельствуют о том, что вычисления, основанные на тонкой структуре, значительно превосходят данные, полученные из геометрических схем Браве и Доннэя. Удивительное совпадение столбцов 1 и 6 указывает на необходимость учета как нагрузок, так и межплоскостных расстояний. Вместе с тем не следует придавать слишком большого значения этому совпадению. Известно, что кристаллы циркона из различных месторождений обладают различными габитусами (дипирамидальными и призматическими) и что на статистически обобщенные суммарные результаты должен накладывать отпечаток тот тип кристаллов, который наиболее часто встречается в природе (рис. 1). Забегая вперед, отметим, что учет суммарных нагрузок ионов Zr и SiO_4 приводит к порядку граней дипирамидального циркона, а учет нагрузок атомов лишь одного сорта дает понятие о развитии форм на призматических кристаллах. Следовательно, и столбец 4, несмотря на несогласованность с первым столбцом, имеет значение: как указано ниже, он дает понятие о развитии граней в среде, где один из сортов ионов (или Zr или SiO_4) играет превалирующую роль.

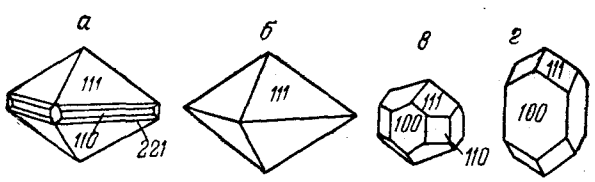


Рис. 1 Различные габитусы кристаллов циркона: *а* — из миаскита; *б* — из пегматита в миаските; *в* — из контакта миаскита с сиенитом; *г* — из сиенита

Ниже указаны работы новейших авторов, стремящихся использовать кристаллические ребра или оси зон для выявления связи между внешними формами и структурой минерала.

В отношении циркона такая попытка была предпринята еще в 1937 г. [14]. В результате разбивки граней циркона по отдельным ребрам (зонам) (111) : (110), (111) : (100) и другим выяснилось, что в пределах каждой отдельной зоны порядковые номера по статистическим данным строго следуют последовательности относительных плотностей по Браве (табл. 2). Такая согласованность не случайна. Как известно, различные морфологические типы кристаллов характеризуются, в первую очередь, преобладающим развитием граней вдоль какой-либо характерной зоны. Вспомним вытянутые вдоль L_4 призматические цирконы из гранита и сиенита и сплющенные вдоль той же оси дипирамидальные кристаллы того же минерала из миаскита.

Подразделив формы циркона по зонам, мы тем самым выделим из общей суммарной статистической последовательности статистические последовательности форм, свойственные различным морфологическим типам минерала, приуроченным к определенным типам месторождений.

Таблица 2

Символ	Квадраты относительных плотностей	Порядковый номер по статистическим данным	Символ	Квадраты относительных плотностей	Порядковый номер по статистическим данным
Ребро (111) : (110)			Ребро (111) : (100)		
111	2,21	1	311	0,80	4
110	1,23	2	511	0,34	9
331	0,47	5	211	0,33	—
221	0,24	7	711	0,19	—
551	0,19	10	533	0,18	—
553	0,14	11	611	0,13	11
771	0,10	—	733	0,12	—
			644	0,11	—
			911	0,11	—

В работе А. Ф. Уэлса «Габитус кристаллов и их внешняя структура» усиленно подчеркивается, что внешняя форма кристаллов является функцией не только внутренней структуры, но и взаимодействия между атомами (молекулами) в различных гранях кристалла с растворителем и другими молекулами в растворе [31]. А. Ф. Уэлс отмечает существенное влияние адсорбции сорастворенного постороннего вещества некоторыми гранями кристалла на общее развитие его габитуса. Напомним, что медленное отложение вещества на таких гранях, вследствие перекрытия последних чуждыми частицами будет (согласно известному правилу элементарной кристаллографии) способствовать их разрастанию вширь.

Учитывая новейшие данные о чрезвычайной сложности скульптуры реальных кристаллических поверхностей, благодаря которой последние лишь в грубом приближении могут сравниваться с геометрическими плоскостями, А. Ф. Уэлс приходит к выводу о существенных ограничениях закона Браве в современной интерпретации Доннэя — Харкера. Критикуя чисто геометрический подход к разрешению проблемы «структура-габитус», А. Ф. Уэлс выдвигает следующие положения. Критерием для устойчивости грани не обязательно является суммарная плотность атомов на каждую элементарную площадь. Если кристалл содержит атомы

более одного сорта, необходимо знать типы атомов или комбинации атомов, которые образуют наиболее устойчивую поверхность. Это зависит от природы кристаллов. Для ионного кристалла таким условием может быть электронейтральность. Кроме того, надо выяснить, не имеется ли предпочтительного взаимодействия между раствором и какими-нибудь составными ионными видами в кристалле. Если, с другой стороны, имеется сильное взаимодействие между определенными атомами или молекулами растворенного вещества с молекулами раствора, то более устойчивые грани будут приближаться к тем, которые содержат наибольшие концентрации этих активных атомов или групп. При этом они не обязательно являются наиболее плотными сетками [31].

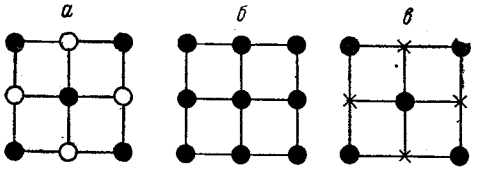


Рис. 2. Динамика сетки (100) для структуры NaCl в химически различных средах:

а — строение сетки; *б* — в нейтральной среде; *в* — в активной среде

В советской литературе идея о динамическом, а не статическом поведении одной и той же структуры в различных физико-химических средах была выдвинута В. И. Михеевым и автором этой статьи [6]. В активных (кислых или щелочных) средах энергетически первенствующую роль играют частицы одного сорта — катионы или анионы. В нейтральных средах и те и другие имеют как бы равноправное значение. Этим например, объясняется возникновение кубических или октаэдрических кристаллов поваренной соли. В водных растворах ионы и натрия и хлора (рис. 2, *а*) образуют в совокупности как бы одну простую кубическую решетку с плотнейшими сетками {100} (в модели NaCl, шарики, Na и Cl закрашены в один цвет, рис. 2, *б*). В активной среде ионы одного сорта той же структуры действуют подобно центрогранной решетке, выдвигая на первый план грани {111}, соответствующие плотнейшим сеткам данной решетки (в обычной модели следует при этом учитывать лишь шарики одного цвета, рис. 2, *в*). Помимо поваренной соли, с этих же позиций были рассмотрены различные габитусы сфалерита, флюорита, корунда. Как было указано выше, таким же образом можно истолковать и различие габитусов циркона.

Итак, вопрос о зависимости кристаллической формы от структуры и кристаллообразующей среды можно сейчас трактовать лишь с учетом и той и другой, в неотрывной совокупности друг с другом. Выясняя зависимость формы реального кристалла от структуры, мы одновременно определяем и зависимость формы от среды. Различных габитусов для кристаллов одного и того же вещества существует столько, сколько имеется различных способов их образования, различно действующих на атомы структуры. Идея А. Ф. Уэлса о роли адсорбции нашла свое обобщающие развитие в известной статье Н. В. Белова [2], где показана роль минерализаторов, ионы которых блокируют грани кристаллов, консервируя их и предохраняя от резорбции в моменты истощения питательной среды. Эти соображения Н. В. Белов применил и к расшифровке процессов магматического образования минералов в отношении последовательности их выделения. С точки зрения динамического поведения структур в различных средах особое значение приобретает вывод Н. В. Белова о ведущей роли катионов в структурах силикатов [3].

В известной книге «Введение в минералогию силикатов» В. С. Соболев высказал оригинальные мысли о влиянии равномерности притока и подвижности вещества на кристаллические габитусы [11].

Энергетический подход к истолкованию кристаллических форм до сих пор был применен лишь к простейшим кристаллическим структурам [12]. В случае более сложных образований этот метод до сих пор встречает слишком большие затруднения. В связи с этим представляют несомненный интерес выступления В. Клебера, П. Гартмана и В. Пердока, обративших внимание на силы связей в кристаллических структурах [26, 25]. В советской литературе подобные взгляды на примере алмаза развивал в последнее время О. М. Аншелес [1].

Согласно В. Клеберу, стабильность граней зависит не столько от ретикулярных плотностей, сколько от направлений наиболее интенсивных сил связей. В трактовке о соотношении морфологии со структурой В. Клебер различает два направления: первое исходит от кристаллической грани и сетки структуры, второе выбирает исходным элементом кристаллическое ребро или зональный вектор. Развитие первого направления связано с именами О. Браве, П. Ниггли, И. Доннэя — Д. Харкера и, конечно, Е. С. Федорова, труды которого имели огромное значение в развитии именно этого направления. Представителями второго направления являются П. Ниггли, сам В. Клебер и в последнее время — П. Гартман и В. Пердок.

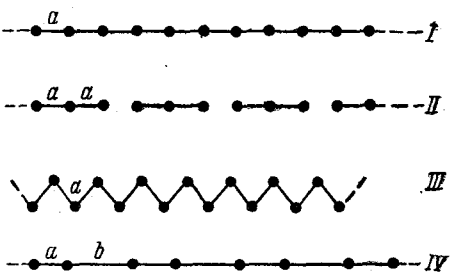


Рис. 3. Типы цепочек связей в структуре по Р. Керну

Отмечая недостаточность чисто геометрических принципов строения кристаллов для выяснения связи между морфологией и структурой, В. Клебер считает необходимым учитывать характер связи (распределение электронных плотностей), подчеркивает также значение фактора среды. Недавно он опубликовал интересную работу «О гипоморфии» [27]. Гипоморфией В. Клебер назвал своеобразное явление, заключающееся в пониженной, сравнительно со структурной симметрией, морфологической симметрии кристаллов. Примеры этого явления хорошо известны минералогам. Так, например, кристалломорфология вульфенита отмечает симметрии L_4, тогда как его структурная симметрия CL_4P. Развитие граней указывает на принадлежность нашатыря к пентагонтриоктаэдрическому виду симметрии $3L_44L_36L_2$, а, согласно структурным данным, его симметрия — $C3L_44L_36L_29P$. Явления гипоморфии В. Клебер объясняет специфической адсорбцией гранями кристалла чужеродных частиц с пониженной симметрией и последующим эпитаксическим их нарастанием. В этих случаях нельзя обойтись без учета особенностей кристаллообразующей среды, содержащей чужеродные частицы.

Наиболее последовательное развитие взглядов, согласно которым исходными элементами для решения проблемы «морфология — структура» должны служить не грани, а направления в кристаллах, дано в серии статей П. Гартмана и В. Пердока [23, 24]. Согласно этим исследованиям, важнейшие зоны кристаллов соответствуют направлениям цепочек наиболее интенсивных сил связей в структуре. К таким цепочкам, обозначаемым буквами *PBC* (periodic bond chain) предъявляется ряд требований: цепочки *PBC* должны, не прерываясь проходить через всю кристаллическую структуру (на рис. 3 цепочка *I* отвечает таким условиям, а *II* — не отвечает). Значение *PBC* тем больше возрастает, чем ближе цепочка подходит к прямой линии (цепочка *I* играет более значительную роль, чем цепочка *III*). Цепочка *PBC*, состоящая из чередующихся связей двух родов *a* и *b*, где *b* менее интенсивная, чем *a* играет

менее значительную роль в структуре по сравнению с цепочкой, состоящей сплошь из однородных связей (рис. 3, цепочка *IV* менее интенсивна, чем цепочка *I*).

Все кристаллические грани делятся на три типа в зависимости от их расположения относительно цепочек *PBC*. Важнейшими гранями кристалла являются плоскости, параллельные по меньшей мере двум векторам *PBC* (так называемые плоские грани *F*). На втором месте стоят ступенчатые грани *S*, параллельные только одному вектору *PBC*. Они имеют среднее значение. Наконец, грани *K* (неровные грани), расположенные косо ко всем векторам *PBC*, должны встречаться очень редко или вовсе не встречаются на кристаллах. В таком подходе к граням кристалла следует особенно подчеркнуть отказ от рассмотрения граней в виде геометрических плоскостей. На рис. 4 векторы *PBC* изображены стрелками *A*, *B*, *C* (*A* || [100], *B* || [010], *C* || [001]). Грани *F* отвечают символам (100), (010), (001); гранями *S* являются (110), (101), (011); грань *K* — (111). Проблему «морфология — структура» П. Гартман и В. Пердок рассматривают по сути дела с точки зрения энергетики, так как это дает возможность получить приближенное понятие об энергии связей между частицами. В то же время этот метод чрезвычайно прост и позволяет оперировать элементарными построениями.

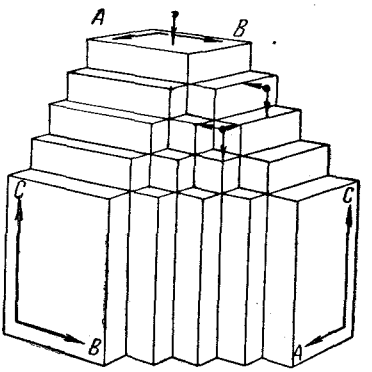


Рис. 4. Грани *F*, *S* и *K* на гипотетическом кристалле по П. Гартману и В. Г. Пердоку

В качестве иллюстрации П. Гартман и В. Пердок рассматривают кристаллы алмаза, уротропина, барита и других веществ и отмечают преимущество своего метода перед предыдущими геометрическими подходами. Вместе с тем они пытаются также учесть и влияние среды на кристаллизацию. Так, например, отклонение от теоретически предсказываемых форм кристаллов меди, образовавшейся из расплава, они объясняют тем, что сильные связи уже образовались в значительной степени в результате предварительной конденсации и тем самым процесс кристаллизации определяется в основном более слабыми связями. Именно этим объясняют они преобладание на кристаллах меди куба над октаэдром и высокую частоту встречаемости граней $\{hKO\}$, отмеченную советскими исследователями [18].

В статье «Закон Доннэя и Харкера» П. Гартман и В. Пердок рассматривают современную интерпретацию закона Браве со своих позиций [24]. Реальное значение этого закона объясняется тем, что, вычисляя ретикулярные плотности, мы одновременно получаем понятие и о межплоскостных расстояниях, а последние нередко совпадают с векторами *PBC*. П. Гартман и В. Пердок отмечают, что соотношения между морфологией и реальной структурой носят более глубокий характер, чем между морфологией и пространственной группой (тем более пространственной решеткой).

Экспериментально проверил теорию Гартмана — Пердока Р. Керн [25]. Из факторов внешней среды он принял во внимание степени пересыщения раствора (факт, выдвинутый А. В. Шубниковым еще в 1914 г. [20]). В результате своих экспериментов Р. Керн пришел к выводу, что грани типа *F* доминируют на кристаллах лишь при условии слабых пересыщений. При сильных пересыщениях появляются грани типа *K*, причем развитие их следует закону Браве.

В заключение остановимся на ряде работ, позволяющих намечать переходы от структурных мотивов к морфологическим деталям реальных кристаллов.

В целях сближения данных новейшей кристалломорфологии с понятиями структурной кристаллографии в советской кристаллографической литературе за последние двадцать лет появилась серия работ, развивавших и уточнявших учение о формах кристаллов. Толчок к появлению этих работ был дан А. В. Шубниковым, изобразившим возможные штриховки на гранях кубов с различной симметрией: «Кристаллография различает между собой пять кубов, в то время как геометрия имеет дело только с одним кубом» [21, стр. 167].

Следующим шагом явился вывод 146 кристаллографических разновидностей простых форм: «Две одинаковые формы являются физически различными в том случае, если они различаются элементами симметрии или расположением последних относительно граней» [4, стр. 13]. Реальное проявление таких разновидностей наглядно демонстрируется на характере скульптуры граней.

Затем появился вывод 1403 структурно-кристаллографических разновидностей простых форм кристаллов: «Две кристаллографические разновидности одной простой формы являются структурно различными, если они отличаются элементами симметрии своей пространственной группы или их расположением относительно граней» [6, стр. 31].

Реальное проявление структурных разновидностей находит отражение в развитии граней кристаллов. При этом особенно важную роль играют элементы симметрии соответственной пространственной группы, перпендикулярные плоскости грани и являющиеся общими для всех взаимно-параллельных плоских сеток, отвечающих данной грани. Согласно принципу Доннэя — Харкера, наличие среди таких элементов симметрии винтовых осей и плоскостей скользящего отражения должно понижать морфологическое значение граней.

Учитывая роль рядов в структуре кристаллов (в целях перехода от структурных мотивов к морфологическим особенностям кристалла), надо полагать, что большую роль должно играть понятие о простых реберных формах, выведенных В. И. Михеевым и И. И. Шафрановским. По аналогии с простой гранной формой назовем простой реберной формой совокупность равных ребер, выводящихся с помощью элементов симметрии [8, 9].

Реальное значение реберных форм наглядно сказывается на поведении различных ребер кристалла при растворении и росте (так, например, хорошо известна различная растворимость двух чередующихся троек ребер на гексагональной призме кварца). Реберные формы с успехом также могут быть использованы при классификации кристаллических скелетов [19]. Мало того, вывод реберных форм представляет в то же время и вывод возможных типов штриховок на кристаллах. Последние же интересны тем, что, с одной стороны, они дают понятие о важнейших направлениях кристаллической структуры, а с другой, будучи чрезвычайно чувствительными к внешним условиям, служат своеобразными индикаторами физико-химических условий образования кристаллов [10].

Следует также упомянуть о попытке нахождения важнейших граней с помощью наиболее интенсивных линий дебаеграмм [7].

Заключение. Наиболее существенным фактом в изучении зависимости внешней формы от внутреннего строения кристаллов является несомненное открытие динамического поведения одной и той же структуры в различных физико-химических средах. Рассматривать поведение

структуры оторванно от среды сейчас уже невозможно: и то и другое составляет одно неразрывное целое. Вот почему сейчас нас не могут уже смущать вопросы, почему одна и та же структура в различных условиях образует различные формы. Смело можно утверждать, что одна и та же грань в различных условиях может обладать различными плотностями и различными силами связей.

Безусловный интерес представляют попытки заменить геометрические плотности сеток энергетическими понятиями — силами связей. Сейчас в этом направлении сделаны лишь самые первые шаги, причем из опытов Р. Керна следует, что наряду с векторами связей следует учитывать и ретикулярные плотности.

В качестве переходных понятий от структурных образов к морфологическим образованиям полезную роль должно сыграть развивающееся в последнее время в советской литературе по кристаллографии учение о кристаллографических и структурных разновидностях простых форм — гранных, реберных и вершинных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аншелес О. М. Вывод формы кристаллов алмаза на основе их атомного строения. Докл. АН СССР, 1955, т. 101, № 6, стр. 1109—1112.
2. Белов Н. В. Кристаллохимия минерализаторов. Докл. АН СССР, 1950, т. 71, № 1, стр. 61—64.
3. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1955, № 9, стр. 7—14.
4. Бокий Г. Б. Число физически различных простых форм кристаллов. Тр. Лабор. кристалл. АН СССР, 1940, вып. 2, стр. 13—37.
5. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд-во Московск. ун-та, 1954, стр. 5.
6. Михеев В. И. и Шафрановский И. И. О совпадении теоретических и генетических типов кристаллов цинковой обманки. «Зап. Мин. об-ва», 1948, ч. 77, № 4, стр. 267—271.
7. Михеев В. И. и Шафрановский И. И. Рентгенометрический способ определения морфологически важных граней кристаллов. «Зап. Мин. об-ва», 1949, ч. 78, № 3, стр. 166—171.
8. Михеев В. И. и Шафрановский И. И. Реберные формы кристаллов. Сообщение первое. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1955, № 9, стр. 15—24.
9. Михеев В. И. и Шафрановский И. И. Реберные формы кристаллов. Сообщение второе. Сб. «Кристаллография», Металлургиздат, 1956, вып. 5, стр. 37—50.
10. Михеев В. И. и Шафрановский И. И. Реберные формы и штриховка на кристаллах. Кристаллография, 1957, т. II, вып. 1.
11. Соболев В. А. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949, стр. 114—122.
12. Странский И. Равновесные формы кристаллов. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. 1, Изд-во иностр. лит-ры, 1950, стр. 18—24.
13. Федоров Е. С. Результаты первой стадии экспериментального исследования структуры кристаллов. Изв. Акад. Наук, 1916, стр. 359—389.
14. Шафрановский И. И. К вопросу о развитии граней циркона в связи с его строением. «Зап. Мин. об-ва», 1937, ч. 66, № 1, стр. 37—44.
15. Шафрановский И. И. Демонстрация закона Браве на кристаллах циркона. «Зап. Мин. об-ва», 1945, ч. 74, № 3, стр. 169—178.
16. Шафрановский И. И. Формы кристаллов. Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1948, вып. 4, стр. 13—166.
17. Шафрановский И. И. Несколько слов о кристаллографии в трудах М. В. Ломоносова. «Зап. Мин. об-ва», 1956, ч. 85, № 1, стр. 106—108.
18. Шафрановский И. И. и Малкова К. М. О кристаллографии минералов группы меди. «Зап. Мин. об-ва», 1950, ч. 79, № 4, стр. 294—297.
19. Шафрановский И. И. и Мокиевский В. А. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов. «Зап. Мин. об-ва», 1956, ч. 85, № 2, стр. 171—186.

20. Шубников А. В. Влияние степени пересыщения раствора на внешний вид выпадающих из него кристаллов квасцов. Изв. Акад. Наук, 1913, серия 6, т. 7, № 14, стр. 817—828.
21. Шубников А. В. Как растут кристаллы. Изд-во АН СССР, 1935, стр. 166—167.
22. Donnay J. D. H. a. Harker D. Amer. Mineralogist, 1937, v. 22, p. 446—467.
23. Hartman P. a. Perdok W. G. Acta crystallogr., 1955, v. 8, p. 49—52; 521—526; 525—529.
24. Hartman P. a. Perdok W. G. Amer. Mineralogist, 1956, p, 449—459.
25. Kern R. Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, v. 78, N 7—9, p. 461—474.
26. Kleber W. Acta cristallogr., 1954, v. 7, N 10, p. 616.
27. Kleber W. Über Hypomorphie. Wissenschaftl. Zeitschr. d. Humboldt-Universität zu Berlin, 1956—57.
28. Niggli P. Geometrische Kristallographie d. Diskontinuums. Leipzig, 1918.
29. Niggli P. Z. Kristallogr., 1926, B. 63, S. 295.
30. Weber L. Z. Kristallogr., 1922, B. 55, S. 129—144.
31. Wells A. F. Philos. Mag., 1946, v. 37, N 266, p. 184—199; N 267, p. 217—236.