

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – ВЗГЛЯД В ПРОШЛОЕ, НОВЫЕ ОРИЕНТИРЫ И ТРАЕКТОРИИ РАЗВИТИЯ

© 2021 г. Д. Ю. Пушаровский^{1,*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: dmitr01@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 18.05.2020 г.

Рассмотрены многие актуальные проблемы современной минералогической кристаллографии, которым посвящены работы данного тематического выпуска журнала “Кристаллография”. Показано, как использование передовых физико-химических методов способствует расширению научных представлений о реальных структурах минералов и природоподобных соединений, о структурной обусловленности их физических свойств, о формах концентрации химических элементов в земных оболочках, об условиях кристаллогенезиса, о структурных трансформациях в глубинных геосферах, а также о связях между структурными типами и их интерпретации на основе современных концепций.

DOI: 10.31857/S002347612101015X

Хорошо известно, что минералы важны и для экономики, и для научных исследований, результаты которых позволяют понять историю формирования планет, солнечной системы, да и всей Вселенной. Развитие знаний о минералах на современном этапе невозможно без получения детальной кристаллохимической информации. Ее дают структурные исследования, которые проводятся на все более сложных по составу и конституции кристаллах. В цели этих работ помимо получения собственно кристаллохимических данных входит предсказание поведения кристаллических фаз в различных физико-химических условиях.

Результаты фундаментальных исследований, связанных с минералогической кристаллографией, являются ключевыми не только для расширения представлений о природном кристаллическом веществе. Они необходимы для понимания процессов образования и эволюции геологических объектов всех уровней – минералов, горных пород и руд. Без детального знания структурных принципов разнообразных по составу и строению минералов невозможна разработка новых функциональных материалов с заданными оптическими, магнитными, электрическими, механическими, каталитическими, сорбционными, электрохимическими и другими свойствами. Кроме того, структурные данные о минералах расширяют представления о явлениях, происходящих в техносфере и экосфере с кристаллическими веществами, присутствующими в составе большинства строительных и конструкционных материа-

лов, а также содержащимися в отходах промышленных производств. Ряду полученных в последний период результатов, связанных с решением обозначенных проблем, посвящены материалы сборника статей *Highlights in mineralogical crystallography* [1] и рецензия на него профессора Туринского университета Дж. Феррариса [2].

Практически сразу после открытия М. Лауэ в 1912 г. рентгеновской дифракции стало очевидно, что получаемые результаты связаны не только с геологией, но и с материаловедением, а со второй половины XX века и с биологией. Неслучайно, что кристаллография устойчиво присутствует в учебных планах большинства российских университетов как существенный раздел физики, наук о материалах, химии, биологии, не говоря о ее традиционной связи с минералогией. Достаточно напомнить, что даже в дорентгеновскую эпоху развития науки первый из четырех томов фундаментального трактата Амедео Карло Авогадро “Физика твердого тела” целиком посвящен кристаллографии (*Fisica de’ corpi ponderabili*, 4 volumi, Torino 1837–1841 → англ. – *Physics of ponderable bodies (matter)*, 4 volumes) (рис. 1).

Глубокому анализу современных подходов к пониманию реальных структур минералов и природы усложняющих их явлений посвящен 19-й выпуск Минералогического сборника [3], регулярно издаваемого Европейским минералогическим обществом, начиная с 1994 г. В представленных в нем статьях отражены результаты использования самых передовых физико-хими-



Рис. 1. Портрет А. Авогадро, литография 1856 г. (а). Памятник А. Авогадро на его родине в Верчели (Пьемонт, Италия) (б). Обложка трактата А. Авогадро “Физика твердого тела”, 1837 г. (в).

ческих методов, расширяющих возможности изучения кристаллов с мельчайшими размерами, вплоть до наночастиц, слабо раскристаллизованных образцов, разупорядоченных и аperiodических структур и решения ряда других научных проблем. Несомненно, многие из них получат развитие в будущих исследованиях, связанных с кристаллографией.

Традиционно важное место в минералогической кристаллографии отводится структурным определениям. Благодаря новым инструментальным возможностям и прогрессу в программном обеспечении значительно расширились научные представления о структурной химии минералов и главных разделах их систематики, способствуя дальнейшему развитию минералогии и неорганической химии. Как известно, 85 лет назад во время “брэгговской” эры для первых структурных определений галита и алмаза использовали кристаллы размером от 1 см до нескольких миллиметров. В период 1920–1930-х годов (эра У. Тэйлора и Л. Полинга) исследователи перешли к изучению кристаллов размером менее 1 мм, что оказалось возможно благодаря изобретению трубок с “горячим” катодом. В дальнейшем, начиная с 1960 г., прогресс в развитии программного обеспечения в сочетании с использованием более мощных рентгеновских аппаратов позволил сократить размер исследуемых кристаллов до сотых долей миллиметра. Наконец, с 1970 г. мы являемся свидетелями исключительного расширения возможностей рентгеновского эксперимента, связанного с использованием мощного синхротронного излучения, благодаря которому исследуются микронные редкие минералы, позволяю-

щие лучше понять историю развития и условия кристаллизации вмещающих их горных пород.

В связи с этим следует особо отметить, что в течение последних десятилетий определенный ренессанс переживает порошковая рентгенография, которая уже не является лишь “биометрическим фото” конкретного минерала, а способствует определению структур, качественному анализу смесей и получению структурной информации для образцов в экстремальных условиях [3].

При этом выявляются новые корреляции между структурой и физическими свойствами кристаллов. Значительно возросла и сложность исследуемых объектов. Стоит напомнить, что при исследовании первых структур, в частности квасцов, $K^+Al^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, граница между наукой и искусством лежала на уровне определения 11 независимых параметров. Сейчас это число в модулированных структурах достигает нескольких сотен, а в структурах биологических кристаллов оно оказывается на 3 порядка больше по сравнению с минералами. Оценка сложности кристаллических структур в последнее время проводится не только по числу уточняемых параметров, вовлеченных в процедуру уточнения, но и с привлечением аппарата теории информации [4]. В первом приближении это число растет с увеличением количества атомов в элементарной ячейке и с понижением ее симметрии. Например, катионное упорядочение в элементарной ячейке сопровождается переходом к сверхструктуре с более высокой информационной плотностью по сравнению с исходной ячейкой.

Наряду с расширением возможностей для изучения кристаллических структур минералов последние десятилетия ознаменовались новыми подходами в понимании их конституции, природы их технологически важных свойств и кристаллохимических особенностей кристаллогенезиса. В связи с этим особо отметим концепцию анионо-центрированных комплексов, многие положения которой разработаны исследователями всемирно известной кристаллографической школы Санкт-Петербургского университета [5]. Первоначально в основу этих заключений был положен детальный анализ кристаллохимии большой группы минералов, связанных с фумарольными эксталяциями Большого трещинного Толбачинского извержения, произошедшего на Камчатке в 1974–1975 гг. В результате была выделена достаточно емкая серия Си-содержащих минералов, содержащих “дополнительные” анионы О, не участвующие в традиционно выделяемых тетраэдрических комплексах. Их тетраэдрическое окружение образовано четырьмя атомами Си, причем на более коротких расстояниях Си–О по сравнению с обычными в других структурах. Далее оказалось, что тетраэдры $[OSi_4]$ могут объединяться с образованием топологически различных комплексов. Эти наблюдения позволили С.К. Филатову и соавторам обосновать вывод о роли тетраэдров $[OSi_4]$ в качестве основных транспортеров Си из глубинного магматического очага к земной поверхности. Анионо-центрированные комплексы теперь установлены в различных по составу минералах и неорганических соединениях. На основе их анализа проявляется структурная обусловленность физических свойств у многих кристаллов.

Период с начала XX века ознаменован огромным прогрессом в развитии научных представлений о минералах. Неслучайно академик Н.П. Юшкин (1936–2012) писал: “Наиболее информативным показателем развития минералогии является число известных ей на определенный исторический момент минеральных видов”. До 1800 г. было известно менее 100 самостоятельных минеральных видов. Начиная с этого рубежа, темп открытия новых минералов непрерывно растет. Так, за период с 1800 по 1819 г. было открыто 87 минералов. Затем, начиная с 1820 и по 1919 г., за каждые 20 лет регистрировалось в среднем по 185 минералов. В период с 1920 по 1939 г. описано 256 новых минералов, а с 1940 по 1959 г. – 342. С 1960 г. ежегодно открывалось 40–50, а в последнее десятилетие – по 100–150 новых минералов. Таким образом, сейчас общее число установленных на Земле минералов превысило 5600 (рис. 2). Абсолютно очевидно, что это – результат плодотворного сотрудничества минералогов и кристаллографов.

Number of new minerals annually

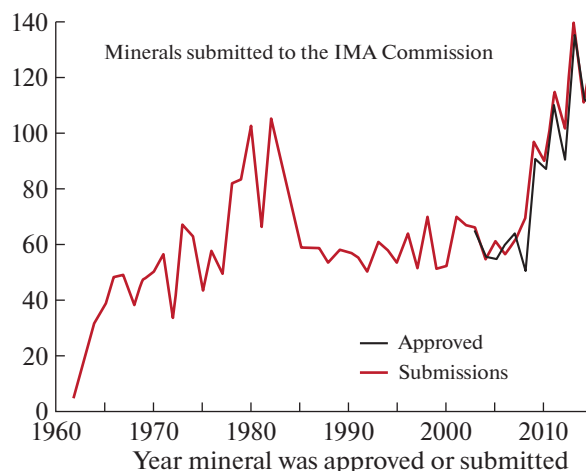


Рис. 2. Рост числа новых минералов в период 1960–2015 гг. [6].

В минералогическом сообществе открытие нового минерала по-прежнему воспринимается как значительное событие. На Земле сравнительно немного мест, где более высока вероятность их находок. Это прежде всего Хибинский и Ловозерский щелочные комплексы на Кольском полуострове, где открыто 219 минералов [7]. В фумарольных системах вулкана Толбачик (Камчатка) установлено 129 новых минералов. Вслед за ними идет месторождение железо-марганцевых руд Лонгбан, горнодобывающая область Вермланд в Швеции, где открыто 75 минералов, а далее высококалийные лавы, скарновые породы и фумаролы Везувия (Кампания, Италия) – 66 новых минералов, затем полиметаллическое месторождение Цумб в Намибии с 73 открытыми минералами и т.д.

Новые минералы и их характеристика – важная часть современной минералогической кристаллографии. Порой даже редкие минералы указывают на необычные условия, сопутствовавшие их кристаллизации. Один из недавних примеров этих заключений – анализ структурных принципов 96 медьсодержащих минералов (оксосолей, хлоридов и оксидов), связанных с вулканическими фумаролами. В результате выявлены кристаллохимические особенности минералов, сформировавшихся в горячих зонах фумарол ($T > 473$ K) и в условиях более умеренных температур ($T = 323–423$ K). Все высокотемпературные минералы не содержат атомов водорода, а катионы Cu^{2+} находятся в четверной или пятерной координации. В отличие от них в составе минералов второй группы обычно присутствуют анионы OH^- и/или молекулы воды, а катионы Cu^{2+} проявляют склонность к октаэдрической координации [8].

Еще одним примером такого рода может служить находка редкого полиморфа кремнезема ко-

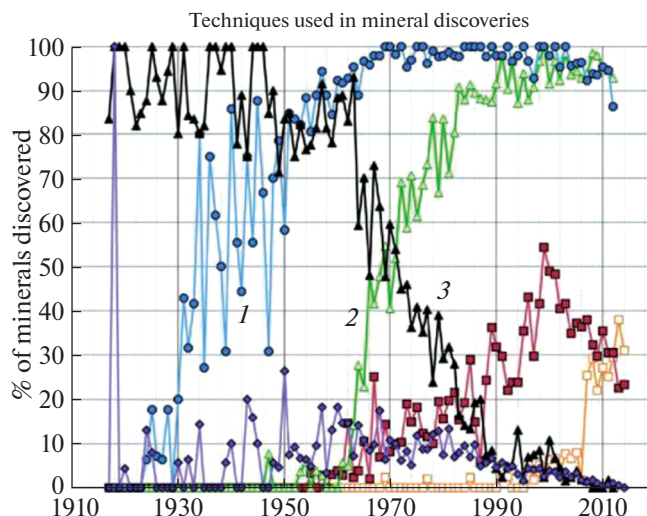


Рис. 3. Характеристика методов, применяемых при описании новых минералов: 1 – рентгеновская дифракция, 2 – электронно-зондовый анализ, 3 – “мокрая” химия, остальные кривые – ТГ/ДТА, ИК- и Рамановская спектроскопия [11].

эсита, способствовавшая интерпретации высокобарического метаморфизма и особенностей петрологии вмещающих пород [9].

И.В. Пеков, открывший более 200 новых минералов, выделяет ряд условий, благоприятствующих находкам ранее неизвестных минералов. Во-первых, это геохимическое своеобразие минералообразующей среды, предполагающее ее обогащение какими-либо редкими элементами. Например, бор способен при незначительных колебаниях физико-химических условий образовывать соединения с близким составом, но с сильно различающимися структурами.

Парадоксально выглядит утверждение, что, наоборот, дефицит тех или иных достаточно обычных химических элементов также приводит к образованию необычных природных соединений. Это условие способствует концентрации более редких элементов и кристаллизации минералов, содержащих их в своем составе. Дефицит кремнезема способствует образованию оксидов Al, Mg, Be и других элементов, обычно присутствующих в составе силикатов.

Предпосылками для образования необычных по составу или структуре минералов могут быть ультравысокие давления в глубинных геосферах или комбинация высокой температуры и атмосферного давления, характерная для процессов кристаллизации из газовых возгонов фумарол на контакте горячих лав с карбонатными породами у поверхности Земли.

В процессах минералообразования активную роль могут играть живые организмы и в первую очередь бактерии, деятельность которых приво-

дит к избирательному разделению некоторых химических элементов. Это особенно выразительно проявляется в зонах поверхностного окисления сульфидных и арсенидных рудных месторождений, где, в частности, формируются малахит, азурит и многие разнообразные по строению медные арсенаты.

В образовании минералов принимают участие 72 из 118 химических элементов. По данным В.Г. Кривовичева и М.В. Чарыковой [10] по числу минеральных видов (указаны в скобках) лидируют следующие элементы: кислород (4041), водород (2755), кремний (1448), кальций (1139), сера (1025), алюминий (960), железо (917), натрий (914), медь (616), фосфор (580), мышьяк (575) и магний (550).

Впечатляющий темп открытий минералов, несомненно, связан с совершенствованием используемых физико-химических методов (рис. 3). Приведенные данные указывают на возрастающую роль рентгенодифракционных, электронно-зондовых и спектроскопических исследований при заметном снижении значимости “мокрой” химии в характеристике новых минералов. При этом за 100 лет в период с 1917 по 2016 г. было открыто 4046 видов или три четверти от общего числа минералов.

Анализ этих работ позволяет заключить, что их финансовая поддержка идет в основном по линии государственных фондов. Страны, в которых открываются минералы, менялись в течение 100 лет, но во все годы количество исследовательских групп, нацеленных на эти работы, не превышало 20. Большинство новых минералов открывается в университетах, академических институтах (суммарно 75%) и музеях (25%). Две трети новых минералов открываются в образцах из шахт, карьеров или при разработке месторождений полезных ископаемых [11]. Лунные образцы и метеориты содержат немного новых минералов. Значительно больше новых минералов содержат ультращелочные породы и связанные с вулканами фумаролы. Количество авторов открытий новых минералов постоянно растет и за 70 лет выросло в 4 раза, достигнув 6 исследователей в настоящее время.

В XIX веке идентификация минералов проводилась на основе химического анализа и изучения морфологии кристаллов. Все сведения обобщались в виде таких справочных изданий, как “Минералогия по системе Дэна”, “Атлас кристаллических форм” Гольдшмидта и др. В далеком прошлом осталось время, когда опытный минералог мог визуально определить несколько десятков минеральных видов, и связано это с открытием рентгеновской дифракции, которое изменило подход к характеристике минералов.

Успешная диагностика неизвестного минерала прежде всего связана с наличием достаточного

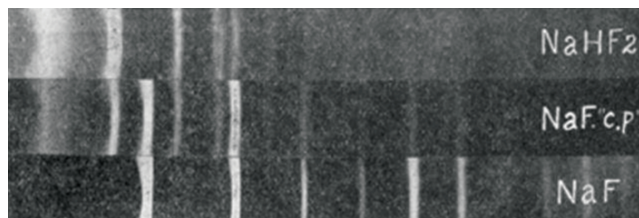


Рис. 4. Три рентгенограммы, позволившие установить в химически чистом реактиве NaF примесь NaHF_2 [12].

количества стандартных справочных данных, содержащих величины интенсивностей дифракционных рефлексов I и межплоскостных расстояний d . Необходимость создания для этой цели библиотек справочных данных была понята сразу же после получения первых рентгенограмм. Так, в 1919 г. американский исследователь А.В. Халл на основе анализа рентгеновского снимка выявил, что считавшийся до этого химически чистым NaF на самом деле содержал примесь NaHF_2 [12].

По описанию А.В. Халла со склада был получен и рентгенографически исследован реактив NaF с индексом *c.p.* (*chemically pure* – химически чистый). Затем исследователи синтезировали очень чистое соединение NaF и также получили его рентгенограмму. При сравнении обоих снимков (рис. 4) стало ясно, что в первом образце ~30–40% составляют примеси. Чтобы определить их состав, получили рентгенограммы Na_2CO_3 , NaCl, NaHF_2 и других химически близких соединений. Так впервые установили, что коммерческий образец содержал именно NaHF_2 .

Вслед за этим первые рентгенографические библиотеки появились лишь в 1938 г., когда американский исследователь Дж. Ханавальт и соавторы опубликовали работу [13], посвященную идентификации веществ на основе рентгенофазового анализа и содержащую рассчитанные порошковые рентгенограммы для 100 соединений. Каждая порошковая рентгенограмма стала рассматриваться как “отпечаток пальцев” химического соединения. После этого Американское общество по исследованию материалов (ASTM) провело работу по систематизации структурных данных и в 1941 г. при участии ASTM известные к тому времени рентгенодифракционные спектры были изданы в форме картотеки с ключом для поиска, схема которого была предложена Дж. Ханавальтом. Ключ включал в себя данные по трем самым интенсивным отражениям, химическую формулу и номер карточки с полной информацией по данному соединению. В последующие годы картотека расширилась до 2500 соединений. Впоследствии для ее пополнения под эгидой ASTM

PDF-4 + Entries with structures

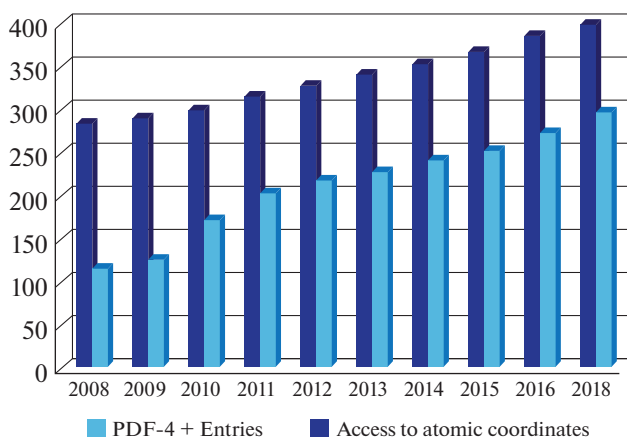


Рис. 5. Увеличение числа соединений, рентгенографические характеристики которых включены в базу данных ICSD.

был организован комитет, которому стали оказывать содействие научные организации Великобритании, Франции и Канады. Вскоре комитет приобрел функции международной организации, а в 1969 г. стал полностью самостоятельным. Созданная им картотека стала называться “Порошковая дифракционная картотека объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов” (PDF JCPDS). В 1978 г. 14 международных и национальных научных сообществ, в первую очередь США, Германии, Канады, Австралии, Франции, Великобритании и Японии, под эгидой Международного союза кристаллографов учредили ICDD – Международный центр дифракционных данных. Началом создания базы данных ICDD – PDF-2 считается 1940 г. Она состоит из двух независимых частей, включающих в себя сведения о неорганических и органических соединениях соответственно. С 1985 г. рентгеновские данные по всем охарактеризованным этим методом соединениям стали доступны в компьютерной форме. Динамика пополнения рентгенографических данных в базе ICSD представлена на рис. 5.

В базе данных по кристаллическим структурам неорганических соединений (ICSD – Inorganic Crystal Structure Database) Университета Бонна на август 2019 г. содержалось 426000 рентгенограмм неорганических кристаллов, 75% из которых включали в себя структурные данные, а для 325900 – приведены корундовые числа (I/I_0), необходимые для решения задач количественного соотношения минералов в смесях. Выборка по минералам и их аналогам содержит 47000 рентгенограмм, для 36000 из них также приведены корундовые числа (I/I_0). В общее число входят и

Минералы глубинных геосфер

Основные химические элементы в составе глубинных геосфер Si, Mg, Fe, Al, Ca и O

Верхняя мантия	оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$; ромбические и моноклинные пироксены $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ (Pbca, P2/c); гранат (пироп $(Mg, Fe, Ca)_3(Al, Cr)_2Si_3O_{12}$ стишовит SiO_2 – с.т. TiO_2 ; $KAlSi_3O_8$ – с.т. голландита
Переходная зона	вадслеит β - $(Mg, Fe)_2SiO_4$ – асимовит Fe_2SiO_4 (с.т. вадслеита); рингвудит γ - $(Mg, Fe)_2SiO_4$ – аренсит $Fe_2(SiO_4)$ с.т. шпинели; акимотоит $MgSiO_3$ (с.т. ильменита) – хемлеит $FeSiO_3$; мейджоритовый гранат $Mg_3(Fe^{2+}Si)(SiO_4)_3$; $(Ca_{0.5}Mg_{0.5})Al_2Si_2O_8 \rightarrow$ с.т. голландита
Нижняя мантия	бриджманит $MgSiO_3$ – хиросеит $FeSiO_3$; периклаз – вюстит $(Mg, Fe)O$; $CaSiO_3$ (с.т. ромб. перовскита); $MgAl_2O_4$, карнегит $NaAlSi_3O_8$ – с.т. $CaFe_2O_4$; стишовит SiO_2 - пост-стишовит – с.т. $CaCl_2$; сейфертит SiO_2 – с.т. α - PbO_2 ; граница с зоной D" - $MgSiO_3$ (с.т. пост-перовскита)

Рис. 6. Современные представления о минеральном составе земной мантии.

143636 рентгенограмм, относящихся к металлам и сплавам.

Следует признать, что сейчас попытка определить минерал только на основе базы порошковых рентгенографических данных, содержащей сведения о более 5600 минеральных видах, может закончиться неудачей в отсутствие какой-либо химической информации. Спектральные данные также значительно расширяют возможности решения этой задачи, особенно в геммологии, где на первое место выходят неразрушающие образец экспериментальные методы. Именно поэтому в практике минералогических исследований помимо базы порошковых рентгенодифракционных данных, ежегодно обновляемых ICDD, все шире применяется высококачественная база инфракрасных и рамановских спектров RRUFF. Эта база содержит рентгенографические и спектральные сведения, относящиеся к 7000 минералам (включая их разновидности) и 3500 минеральным видам. Под этим понятием объединяются минералы, характеризующиеся однотипными структурами и химически близкими составами. Спонсором при создании RRUFF был Майкл Скотт – первый генеральный директор компании “Apple Computer” в период с февраля 1977 по март 1981 г., который одновременно известен как эксперт по драгоценным камням. Любопытно, что благодаря придуманному им названию RRUFF было увековечено мурлыканье его кота.

В современных науках о Земле особое значение имеет рентгенография при высоких давлениях, поскольку породы, доступные на земной поверхности и изверженные с глубин, меньших 100 км, позволяют оценить состав лишь 0.02% объема

Земли. За последние 50 лет постепенно расширились научные представления о минералогии глубинных геосфер [14]. В обобщенном виде результаты исследований этого междисциплинарного направления отражены на рис. 6.

В связи с мантийной минералогией особый интерес вызывают включения в алмазе, поскольку именно они характеризуют глубинную среду, в которой происходил рост этих высокобарных кристаллов. Недавно найденное включение в алмазе OH-содержащего рингвудита Mg_2SiO_4 (рис. 7), одного из вероятных компонентов мантии в интервале глубин 520–670 км [16], указывает на возможность образования алмаза не только в мантии, но и в переходной зоне с участием содержащих водород расплавов или флюидов. При этом допускается, что в OH-содержащем рингвудите имеются вакансии катионов Mg^{2+} , занимающих единственную позицию внутри кислородных октаэдров в этой высокосимметричной структуре, места которых могут быть заняты протонами, участвующими в образовании OH-групп. Подобный изоморфизм вполне возможен в структуре вадслеита, однако в его более низкосимметричной структуре выделяется лишь один из четырех кристаллографически неэквивалентных Mg-октаэдров, в который возможно внедрение протонов, и поэтому его способность аккумулировать воду в нижней половине мантийной переходной зоны должна быть ниже по сравнению с рингвудитом. Тем не менее оба минерала – рингвудит и вадслеит – могут рассматриваться как одни из важных аккумуляторов воды в глубинных геосферах [17].

Другое открытие связано с идентифицированными включениями в алмазе металлического железа и когенита Fe_3C [18]. Это позволило заключить, что содержащие их кристаллы алмаза могли сформироваться на значительно больших глубинах (~700 км) по сравнению с ранее исследованными образцами этого минерала. Вместе с тем современные возможности рентгенографических экспериментов в камерах с алмазными наковальнями позволяют предсказать минералогически возможные фазы не только в мантии, но и в ядре нашей планеты.

Новые данные указывают на структурные различия поверхностных слоев различных граней. Необходимость достижения электростатического баланса разорванных связей приводит к тому, что в кристалле структура поверхности и глубоких частей объема различается не только геометрически, но и симметрией и свойствами. Вот несколько удивительных примеров, подтверждающих это заключение. Хорошо известно, что благодаря двухэлектронным ковалентным связям между атомами углерода, определяющим высокое значение ширины запрещенной зоны $\Delta E = 5.5$ эВ, алмаз является типичным диэлектриком, тогда как его поверхность с ненасыщенными связями у атомов углерода, допированная атомами водорода, проявляет ярко выраженные полупроводниковые свойства [19]. Изменение электронной структуры пирита, обусловленное укороченными связями Fe—S на его поверхности, сопровождается проявлением неметаллических металлоидных свойств (с ковалентным типом межатомных взаимодействий) у поверхности кристалла в отличие от полупроводниковой проводимости у кристалла в целом. В сравнении с этим может показаться удивительным, что магнетит, который является полуметаллом с ковалентными связями, обладает ферромагнитными свойствами, но их природа обусловлена обменным взаимодействием между атомами железа.

В рамках сравнительно молодого научного направления, связанного с исследованием квазикристаллов, в последнее время, по мнению ряда исследователей, было сделано несколько революционных открытий. Получению и характеристике первых квазикристаллов в 1984 г. предшествовало описание несоизмерной периодичности. Тем самым было установлено, что периодичность трехмерного распределения атомов в реальном пространстве не является обязательным свойством кристаллов в отличие от сохранения периодичности в обратном (дифракционном) пространстве. Сравнительно редкое проявление квазикристаллическости среди синтетических интерметаллических соединений, обладающих неклассической симметрией, позволяло сделать вывод, что многие квазикристаллы представляют собой метастабильные фазы. Однако недавние

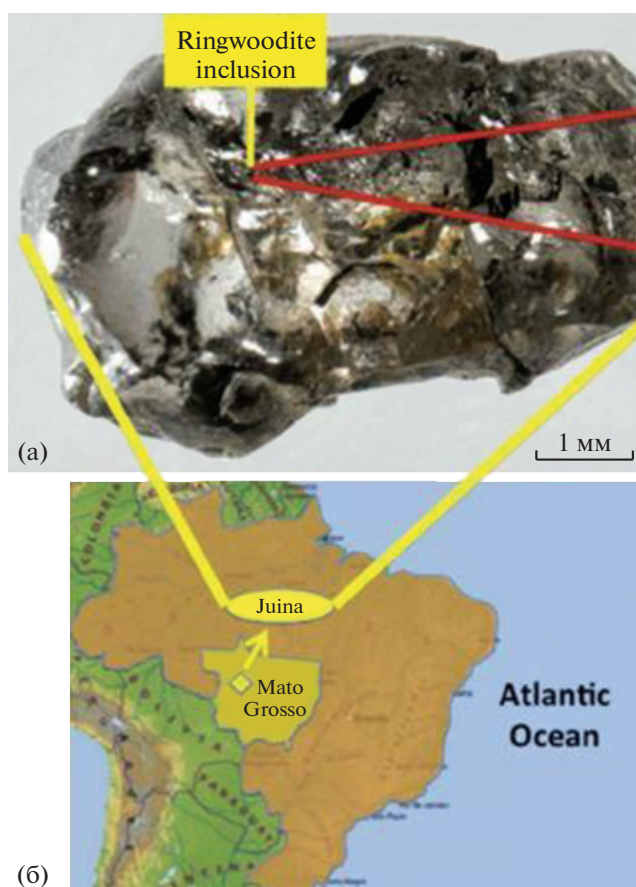


Рис. 7. Включение рингвудита в кристалле алмаза (а); положение на карте Бразилии кимберлитовой трубки Жуина, где был найден алмаз с включением рингвудита (б) [15].

находки в чукотских метеоритах теперь уже трех природных квазикристаллов (первый квазикристаллический минерал икосаэдрит, $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$, был открыт в 2009 г.), также как и ранее исследованные синтетические соединения, относящиеся к классу интерметаллидов, не оставили сомнений в устойчивости этой формы существования материи и ее значимости в науках о Земле [20]. Кроме минералогии эти данные, несомненно, открывают перспективы во многих естественных науках, особенно в астрофизике, расширяя представления о возможных процессах на ранних стадиях развития солнечной системы, в физике твердого тела и в материаловедении. Остается добавить, что с позиций информационной емкости квазикристаллы рассматриваются как мост между минералами и неорганическими материалами, с одной стороны, и биокристаллами, с другой.

Выше была отмечена связь кристаллографии с современной биологией и медициной. Сейчас ни одно лекарство нельзя рекомендовать без результатов изучения его структуры кристаллографическими методами. Теперь есть основание считать,

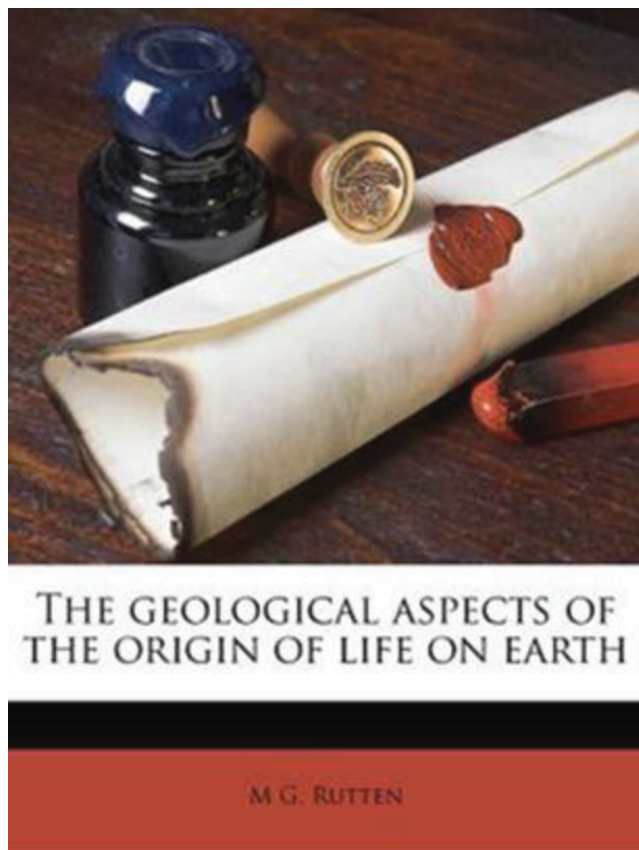


Рис. 8. Монографии М.Г. Руттена (1910–1970, Голландия) о возможности возникновения жизни на Земле и в других областях Вселенной путем постепенных превращений неживой природы.

что, возможно, глинистые минералы и цеолиты играли определенную роль в зарождении жизни на Земле [21]. Ряд аспектов этой исключительно сложной и интригующей проблемы отражен в публикации академика Н.П. Юшкина “Рожденные из кристаллов?” [22]. Им отмечено, что по своей структуре простейшие биосистемы и углеводородные кристаллы необыкновенно похожи. Если такой минерал дополнить компонентами белка, то можно получить реальный протоорганизм. Многие геологические аспекты абиотического синтеза органических веществ и многомолекулярных систем путем постепенных превращений неживой природы рассмотрены М. Руттеном [23] (рис. 8).

В практику минералогических исследований помимо просвечивающей электронной микроскопии постепенно внедряется относительно новый метод автоматической рентгеновской дифракционной томографии. Он особенно эффективен для изучения наноразмерных кристаллов, включая биоминералы в организмах живых существ, в том числе человека. Таким образом были получены новые данные о фатерите, полиморф-

ной форме кальцита, содержащейся в раковинах гастропод, о гидроксилпатите в зубной эмали человека, о кремнийсодержащих наностержнях простейших губок, а теперь в процессе изучения оказываются различные виды белков.

В упомянутой структуре фатерита плоскости треугольников CO_3 практически параллельны главной оси структуры. Похожую вертикальную ориентацию имеют треугольные анионы CO_3 в структуре бастнезита-Се CeCO_3F , паризита-Се $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$ и синхизита-Се $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ (REE – редкоземельные элементы). Вместе с фатеритом эти структуры образуют единую полисоматическую серию [24], представители которой иллюстрируют применимость модулярной концепции для их интерпретации, позволяющей глубже понять взаимосвязь отдельных структурных типов.

Приведенные результаты лишь частично дают представление о широте проблем, которыми в настоящее время занимаются кристаллографы и минералоги. В связи с этим еще раз напомним, что кристаллография, возникнув в XVIII веке на стыке минералогии и математики, по-прежнему развивается в значительной степени именно благодаря исследованию минералов. В свете этого неслучайно, что в структуре Европейской кристаллографической ассоциации по инициативе профессора Дж. Феррариса (Италия) и автора настоящей работы в 2002 г. на конгрессе IUCr в Женеве было создано подразделение “Минералогическая кристаллография”, сфокусированное на современных, высокотехнологичных структурных исследованиях минералов и природоподобных соединений. Это еще раз подтверждает постулат, что минералогическая кристаллография отнюдь не статичная, а очень живая наука, результаты которой расширяют представления в различных областях естествознания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-05-00332).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Highlights in mineralogical crystallography / Eds. Armbruster Th., Danisi R.M. Berlin: De Gruyter, 2015. 201 p.
2. Ferraris G. // Crystallography Reviews. 2016. V. 22 (4). P. 280.
<https://doi.org/10.1080/0889311x.2016.1157788>
3. Mineralogical Crystallography / Eds. Plášil J., Majzlan J., Krivovichev S. EMU Notes in Mineralogy. V. 19. European Mineralogical Union and Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London: 2017, 258 p.
4. Krivovichev S. // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393.
5. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113 (8). P. 6459.
<https://doi.org/10.1021/cr3004696>

6. *Grew E.S., Hystad G., Hazen R.M. et al.* // Am. Mineral. 2017. V. 102 (8). P. 1573.
<https://doi.org/10.2138/am-2017-5897>
7. *Пеков И.В.* // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 5. С. 65.
8. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74. P. 502.
<https://doi.org/10.1107/S2052520618014403>
9. *Chopin C.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 107.
10. *Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* // Зап. Рос. мнерал. о-ва. 2015. № 4. С. 1.
11. *Barton I.F.* // Am. Mineral. 2019. V. 104. № 5. P. 641.
12. *Hull A.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1919. V. 41 (8). P. 1168.
<https://doi.org/10.1021/ja02229a003>
13. *Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frevel L.K.* // Industr. Engin. Chem. Anal. Ed. 1938. V. 10 (9). P. 457.
14. *Pushcharovsky D., Pushcharovsky Yu.* // Earth-Sci. Rev. 2012. V. 113. № 2. P. 94.
15. *Nestola F., Smyth J.R.* // International Geology Review. 2015. V. 58 (3). P. 263.
<https://doi.org/10.1080/00206814.2015.1056758>
16. *Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F. et al.* // Nature. 2014. V. 507. P. 221.
<https://doi.org/10.1038/nature13080>
17. *Purevjav N., Okuchi T., Wang X. et al.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74 (1). P. 115.
<https://doi.org/10.1107/s2052520618000616>
18. *Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al.* // Science. 2016. V. 354 (6318). P. 1403.
<https://doi.org/10.1126/science.aal1303>
19. *Ristein J.* // Appl. Phys. A. 2005. V. 82 (3). P. 377.
<https://doi.org/10.1007/s00339-005-3363-5>
20. *Bindi L., Steinhardt P.J., Yao N., Lu P.J.* // Science. 2009. V. 324 (5932). P. 1306.
<https://doi.org/10.1126/science.1170827>
21. *Bernal J.D.* The origin of life. London: Weidenfeld and Nicolson, 1967.
22. *Юшкин Н.П.* // Наука из первых рук. 2004. № 1. С. 42.
23. *Руттен М.* Происхождение жизни (естественным путем). М.: Мир, 1973. 395 с.
24. *Capitani G.* // Minerals. 2020. V. 10 (1). P. 77.
<https://doi.org/10.3390/min10010077>