

Посвящается 270-летию Московского государственного университета

УДК 548.736.6

Д.Ю. Пущаровский¹

СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ: ПОЛЕЗНА ЛИ ОНА НАУКАМ О ЗЕМЛЕ?

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Кристаллография, рожденная в XVII веке на стыке минералогии и математики, впоследствии стала рассматриваться как наука, более близкая к физике, химии, биологии и даже медицине. Это сказалось на ее сдержанном восприятии научным сообществом, связанном с науками о Земле. На конкретных примерах показана важная роль самых современных кристаллографических методов, результатов исследований и идей в развитии представлений о составе и строении Земли и планет.

Ключевые слова: апериодическая кристаллография, квазикристаллы, глубинные геосфера, нелинейно-оптические кристаллы, марсианские породы.

Formed in XVII century at the junction between mineralogy and mathematics subsequently crystallography is considered as the science which is closer to physics, chemistry, biology and even to medicine. Due to this fact, the community, associated with the Earth's sciences, accepts it with some restraint. The importance of the most advanced crystallographic approaches, the results obtained and the new insights which contribute the further development of the new scientific ideas about the composition and the structure of the Earth and some terrestrial planets are considered.

Keywords: aperiodic crystallography, quasicrystals, deep-seated geospheres, nonlinear optical crystals, Martian rocks.

Введение. Полувековой опыт преподавания рентгеноструктурного анализа и минералогической кристаллографии студентам-геохимикам убеждает автора в том, что у студентов других специальностей остаются представления об этой науке, ограниченные знакомством с элементами симметрии и точечными группами симметрии. Геофизики, гидро-геологи, геологи-нефтяники и представители других специальностей не находят место кристаллографии среди других наук о Земле, а увидев полиздрический рисунок какой-либо структуры, не скрывают свое непонимание. Этим узким взглядом на кристаллографию как на науку, весьма условно связанную с геологией, определяется вопрос, вынесенный в название статьи.

В статье отражены многие проблемы современной кристаллографии, которые непосредственно имеют отношение к наукам о Земле. Среди них:

- апериодическая кристаллография, возникновение которой частично связано с большими трудностями в интерпретации морфологии калаверита ($\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2$, где $0 \leq x \leq 0,33$);

- открытие природных квазикристаллов и новых минералов, структуры которых в наши дни изучают с применением синхротронного излучения;

- результаты экспериментов при высоких давлениях и температуре, позволяющие смоделировать состав глубинных оболочек Земли;

– использование нелинейно-оптических кристаллов в установках на борту космических аппаратов для анализа состава марсианских пород.

На протяжении последних десятилетий появляются все новые аргументы, подтверждающие важную роль кристаллографии в науках о Земле и расширяющие представления о ее составе, строении и эволюции. Многие из них автор постарался изложить в двух своих учебниках (рис. 1), которые, судя по отзывам коллег, полезны при подготовке геологов в ряде ведущих российских университетов. Мысли о тесной связи кристаллографии с науками о Земле, проявленной на всех этапах ее развития, составили основное содержание этой работы.

Представления о внешней и внутренней структуре кристаллов в раннюю эпоху развития кристаллографии. Первые работы в XVI и XVII вв., связанные с изучением огранки кристаллов, базировались на идеи о плотнейшей упаковке частиц и на заключении датского анатома и геолога Николаса Стенона (1638–1686) о постоянстве углов между гранями кристалла одного и того же минерала. Основой для них послужили проведенные им исследования кристаллов горного хрусталия и гематита.

С этим законом, по мнению многих современников, связано зарождение кристаллографии на стыке минералогии и математики. Как католический епископ, Н. Стенон в 1988 г. был причислен церковью

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, декан, профессор, академик РАН; e-mail: dean@geol.msu.ru



Рис. 1. Учебники автора по кристаллографическим курсам для студентов геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

к лицу блаженных. Основные идеи Н. Стенонона в дальнейшем получили развитие в работах Рене-Жюста Гаю (1743–1822).

Именно им была вначале предложена модель кубического кристалла (рис. 2, *a*), состоящая из микроблоков (интегральных молекул). В дальнейшем, в 1784 г., в качестве иллюстрации связи микроблоков с габитусом Р.-Ж. Гаю описан укладку ромбоэдрических ячеек у кальцита.

В 1802 г. по указу Наполеона Р.-Ж. Гаю возглавил кафедру минералогии в Музее естественной истории в Париже. Именно Гаю впервые предложил характеризовать грани кристалла отрезками, отсекаемыми ими на координатных осях (рис. 2, *b*), и показал, что отношения этих отрезков равны отношению целых небольших чисел (закон целочисленных индексов граней).

По мнению современных ученых, эти заключения имели большое значение для развития естествознания. Однако сформулированный Р.-Ж. Гаю закон получил признание лишь после его доработки заведующим кафедрой минералогии Кембриджского университета Уильямом Миллером в «Трактате о кристаллографии», опубликованном в Париже в 1842 г. [Ferraris et al., 2020] (рис. 3, *a*). Обращает на себя внимание, как тщательно изучалась эта монография исследователями того времени. На правой части рис. 3, *a* видны пометки известного минералога Анри де Сенармона (рис. 3, *b*). Его именем назван добываемый в Алжире минерал сенармонтит, Sb_2O_3 (рис. 3, *b*), открытый в 1851 г. Дж.Д. Дэна — автором впервые опубликованной в 1837 г. минералогической классификации. Недавно уточненная структура сенармонтита, содержащая изолированные комплексы

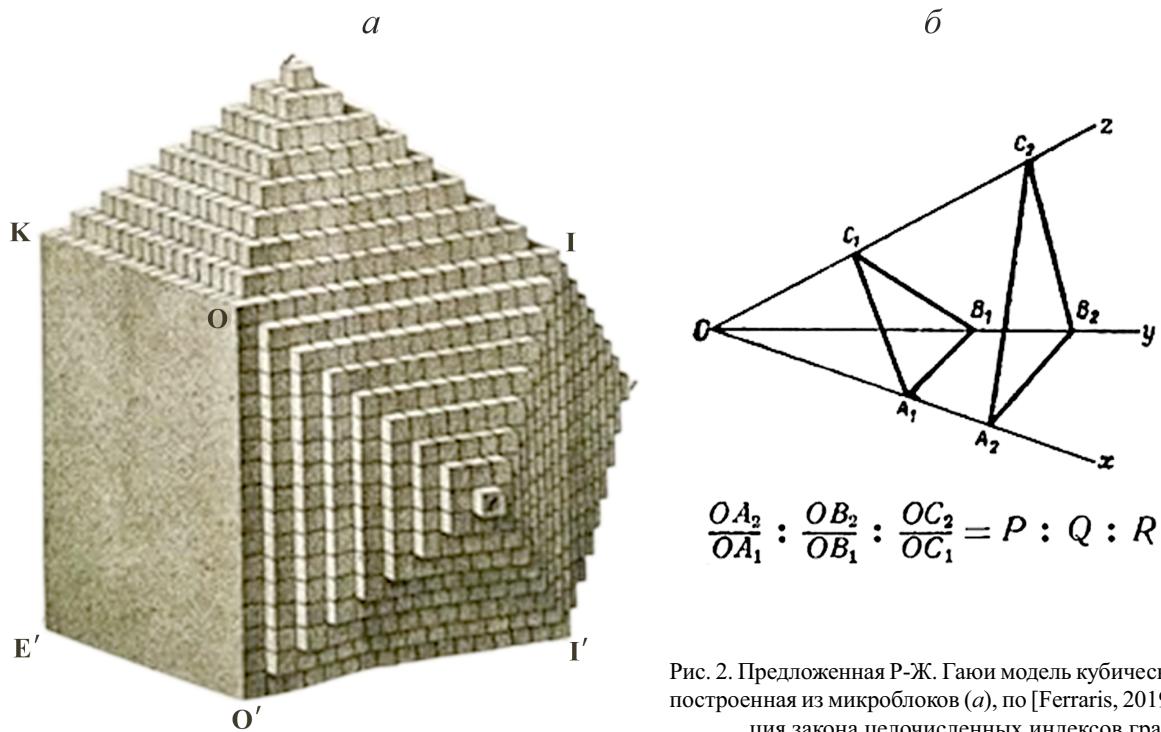


Рис. 2. Предложенная Р.-Ж. Гаю модель кубического кристалла, построенная из микроблоков (*a*), по [Ferraris, 2019]; и иллюстрация закона целочисленных индексов граней (*b*)

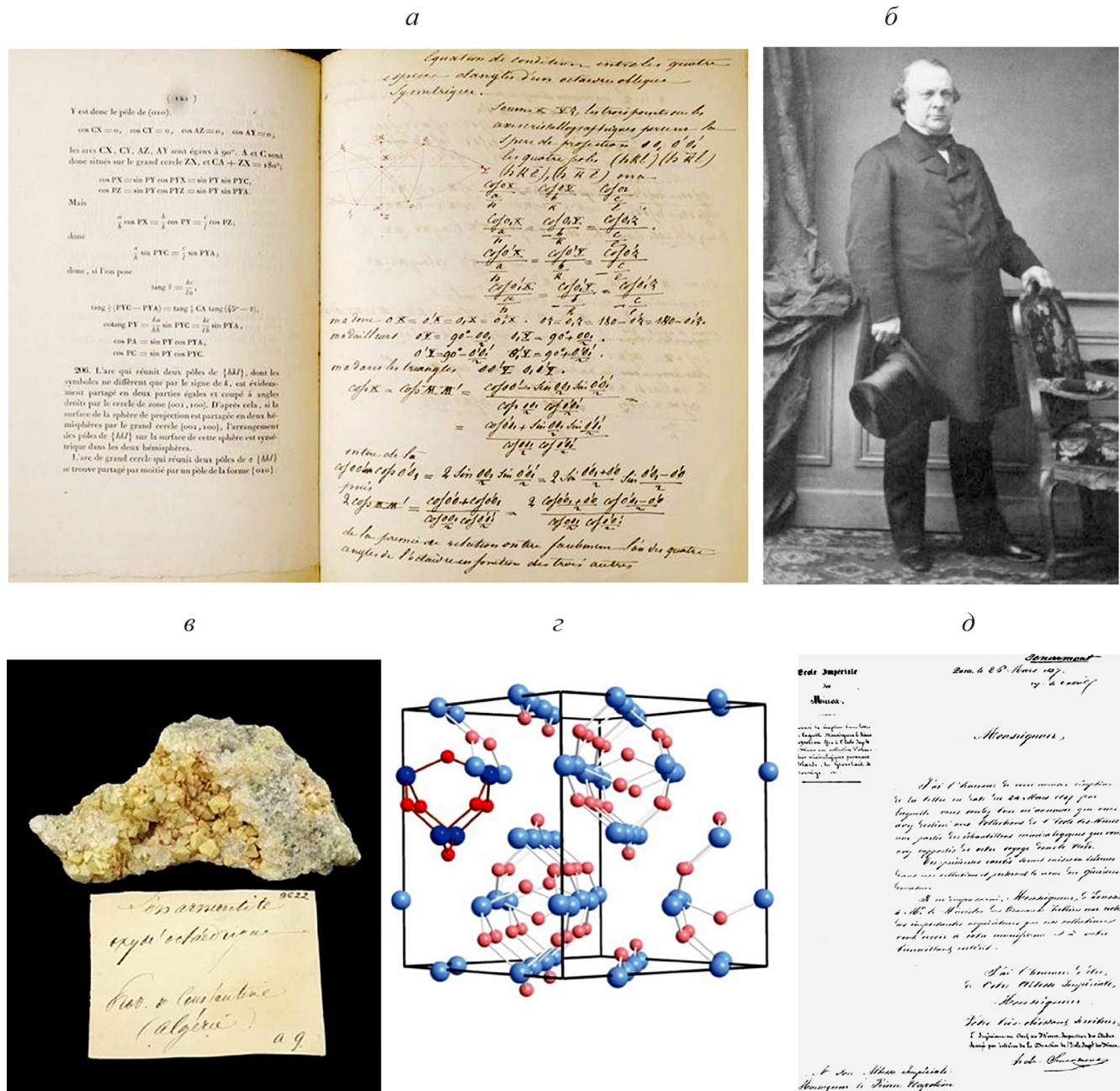


Рис. 3. «Трактат о кристаллографии» В.Г. Миллера (Париж, 1842) (а): справа — пометки в тексте Анри де Сенармона; б — Анри де Сенармон; в — и минерал, названный в его честь; г — структура сенармонтита: атомы Sb показаны более крупными синими шарами, атомы O — более мелкими красными, комплексы Sb_4O_6 выделены слева более темным цветом; д — письмо А. де Сенармона Наполеону III, по [Ferraris et al., 2020]

Sb_4O_6 [Pereira et al., 2012], представлена на рис. 3, г. О важной роли минералогии в культурной жизни Франции того времени свидетельствует благодарственное письмо А. де Сенармона, датированное 28.03.1857, первому президенту Франции Наполеону III (рис. 3, д), передавшему коллекцию минералов в Парижскую горную школу (Ecole des Mines de Paris), где А. де Сенармон заведовал кафедрой.

Выше были затронуты лишь некоторые кристаллографические работы XVII–XIX вв., несомненно, связанные с науками о Земле. Их более полный анализ и иллюстрации из оригинальных публикаций этого периода приведены в [Ferraris, 2019; Ferraris et al., 2020].

Апериодическая кристаллография, морфология и реальные структуры минералов. В самом начале предыдущего раздела отмечено, что многие идеи и теории относительно строения твердых тел возникли на основе анализа огранки кристаллов. Это утверждение нашло подтверждение и в наши дни, поскольку именно изучение морфологии кристаллов оказалось связано с развитием представлений об апериодической кристаллографии [Wagner, Schönleber, 2009; Bindi et al., 2020].

Начиная с 70-х гг. XX в. стало понятно, что структуры кристаллов не обязательно должны подчиняться классическим взглядам на их трехмерную периодичность. Постепенно были выявлены три

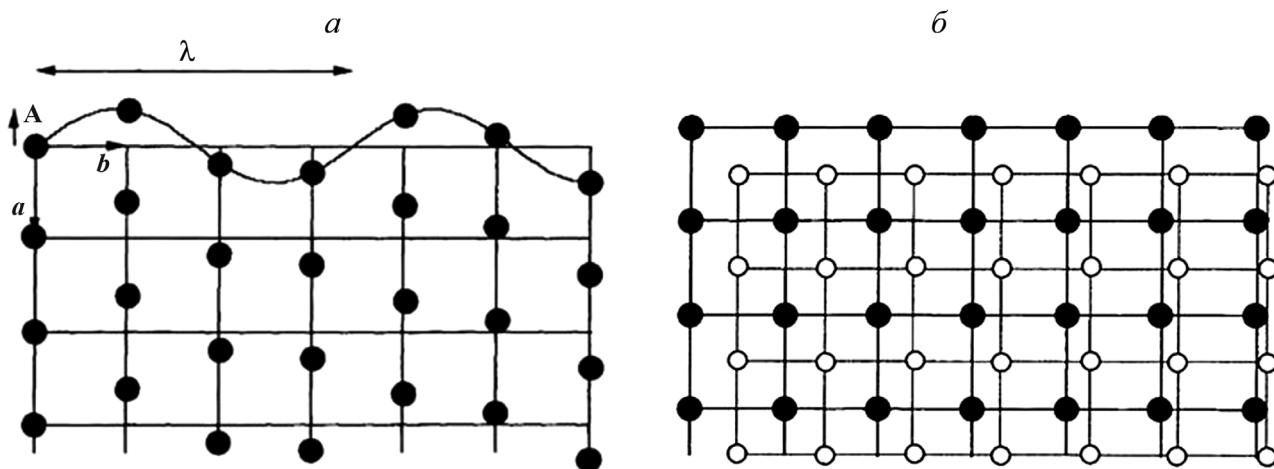


Рис. 4. Структуры апериодических кристаллов: *а* — с несоразмерной модуляцией (λ — длина волны модуляции, A — ее амплитуда); *б* — композитная структура с двумя субъячейками, по [Schwarzenbach, 1996]

группы такого рода соединений (рис. 4): *а*) с несоразмерной периодичностью, *б*) с композитными структурами, *в*) квазикристаллы. Все они объединяются под названием апериодические структуры [Болотина, 2006], а их дифракционные картины, содержащие помимо основных рефлексов значительное число сателлитных отражений, не могут быть описаны на основе трех индексов hkl (рис. 5).

Индцирование сателлитных отражений предполагает включение в описание дополнительного вектора q , связывающего основное отражение с ближайшим сателлитным. Таким образом, все рефлексы рентгенограммы натрия (рис. 5) описываются четырьмя индексами $hklm$ и четырьмя реперными векторами обратной решетки $a^*b^*c^*q$: $ha^*+kb^*+lc^*+mq$ (по [Arakcheeva et al., 2010]). Следует отметить, что именно рентгенограмма натрия, содержащая сателлитные отражения, позволила П.М. де Вольфу впервые высказать идею об использовании представлений о четырехмерном (3+1) обратном пространстве (superspace) для описания несоразмерно модулированных структур [De Wolff, 1974].

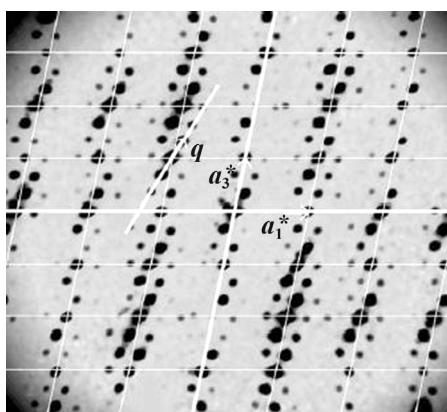


Рис. 5. Рентгенограмма $h2l$ кристалла натрия $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ с несоразмерно модулированной структурой. Главные (основные) рефлексы могут быть проиндцированы на основе векторов обратной решетки a_1^* и a_3^* . Вектор q связывает сателлитный рефлекс с ближайшим основным, по [Arakcheeva et al., 2010]

Одним из первых примеров применения представлений о несоразмерно-модулированных структурах в минералогии стал калаверит $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2$, где $0 < x < 0,33$. Еще в начале XX в. попытки индицировать грани этого минерала на основе закона Гаю о целочисленных индексах потерпели неудачу [Janner, Janssen, 2015]. В 1931 г. В. Гольдшмидт, исследуя 105 кристаллов калаверита из расположенных в разных частях света месторождений, выделил в его огранке 92 простые формы [Janner, Janssen, 2015; Dam et al., 1985] и сделал вывод, что закон Гаю не универсален для всех минералов (рис. 6, *а*).

Лишь после определения несоразмерно модулированной структуры калаверита [Dam et al., 1985; Bindi et al., 2009] удалось точно описать его морфологические формы. Оказалось, что не индицируемые грани калаверита имеют те же индексы, что и сателлиты на его дифракционной картине. В процессе этого исследования сначала получили модель усредненной структуры [Bindi et al., 2020] (рис. 6, *б*).

На рис. 6, *б* изображена усредненная структура калаверита, рассчитанная без учета сателлитных отражений и состоящая из параллельных октаэдрических слоев, в которых в центре каждого полизэдра находятся (Au, Ag) -атомы, а в вершинах — атомы Te , между слоями возникают связи $\text{Te}-\text{Te}$.

Появление сателлитных рефлексов зафиксировано лишь для составов с относительно невысоким содержанием серебра — $\text{Ag}_{0,09}$; $\text{Ag}_{0,05}$; $\text{Ag}_{0,02}$ и $\text{Ag}_{0,00}$ [Bindi et al., 2009]. Первоначально экспозиция каждой «рамки» в процессе рентгеновской съемки калаверита составляла 30 с. Затем для повышения качества измерений она была увеличена до 400 с. Сбор данных провели при 300 и 110 К, но заметные отличия в обоих наборах не выявлены [Bindi et al., 2020]. Как уже отмечено при анализе рентгенограммы натрия, для описания дифракционной картины калаверита, помимо трех векторов обратной решетки, вводится четвертый, позволяющий указать по-

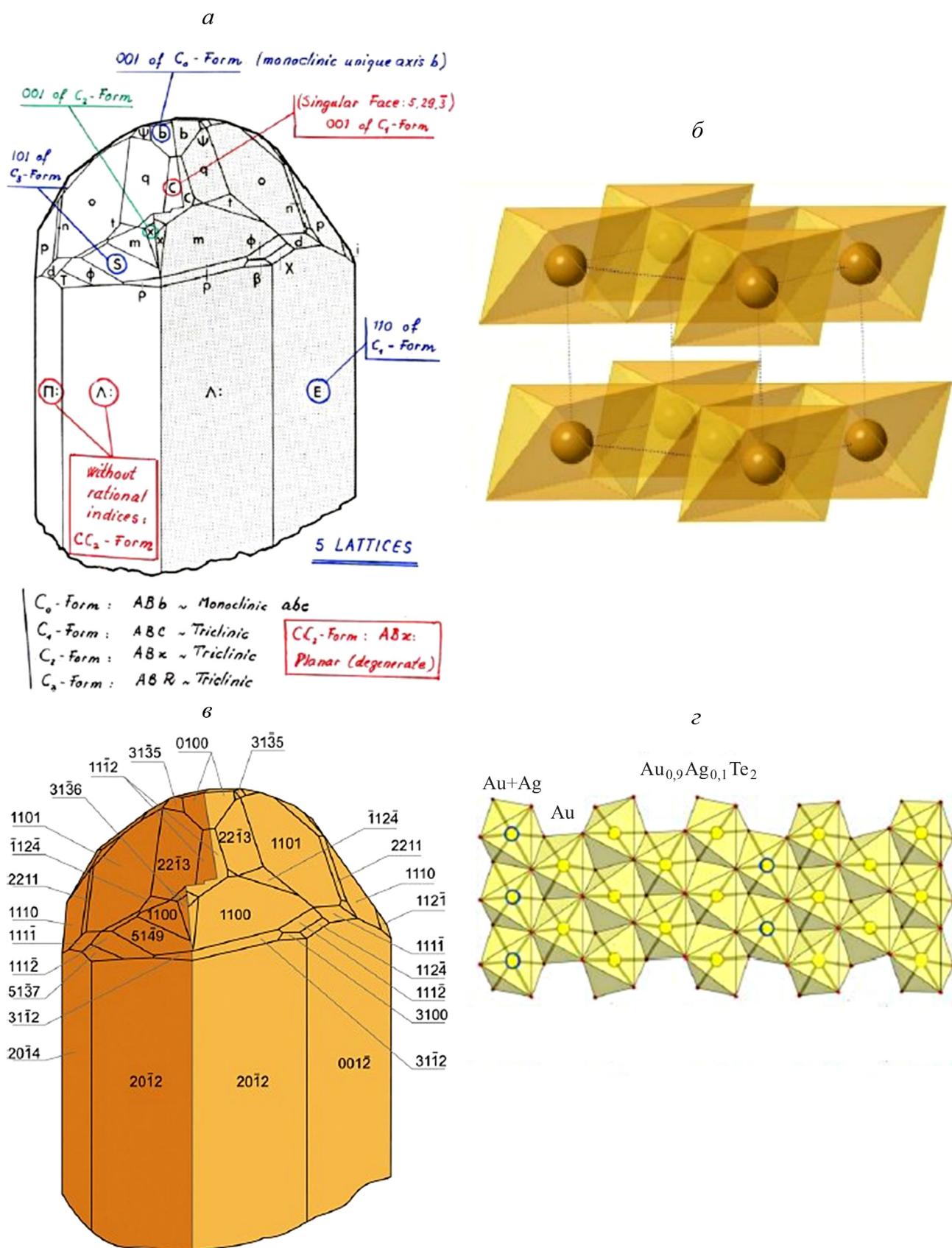


Рис. 6. Морфологическая загадка калаверита и ее решение на основе структурных данных. Индицирование граней калаверита на основе 5 разных установок (lattices) [Janner, Janssen, 2015; Goldschmidt et al., 1931]. Разными оттенками выделены два индивида (a); усредненная структура калаверита (b); кристалл калаверита с гранями, имеющими те же индексы, что и все рефлексы на его дифракционной картине (c); несоразмерно модулированная структура калаверита (d), по [Bindi et al., 2020]. Обведенные темным контуром кружки соответствуют позициям с одновременным присутствием атомов Au и Ag

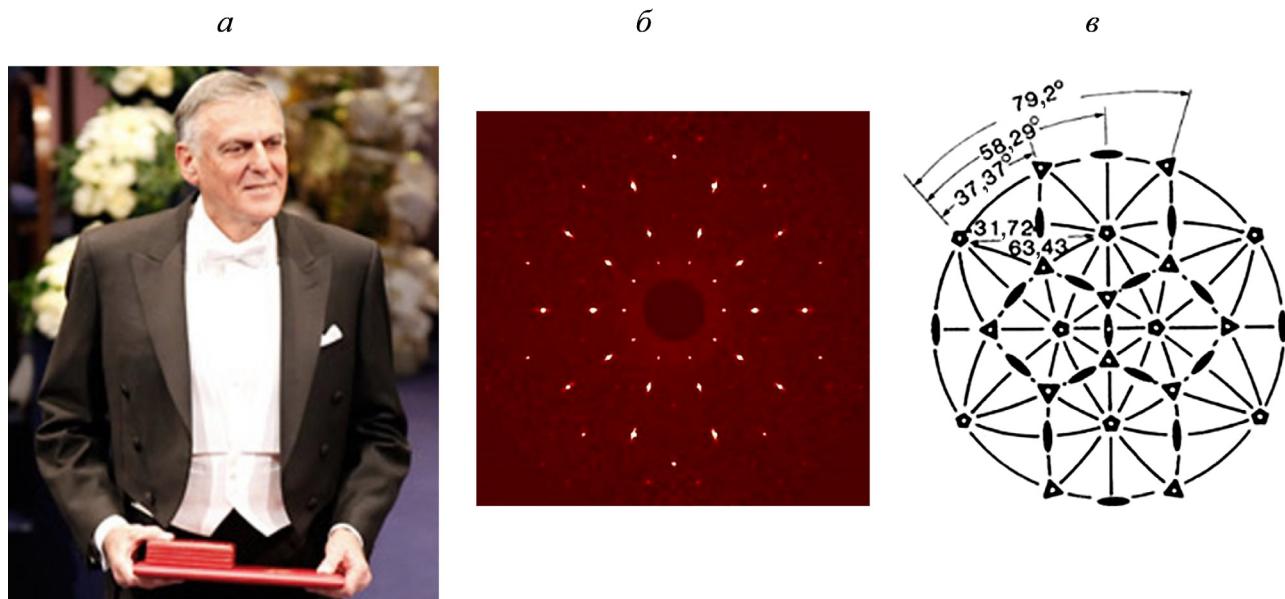


Рис. 7. Дан Шехтман после получения Нобелевской премии 10.12.2011 (а) и дифракционная картина кристалла с икосаэдрической симметрией (б). Стереографическая проекция элементов симметрии кристалла с икосаэдрической точечной группой $m\bar{3}\bar{5}$ (в), по [Schechtman et al., 1984]

ложение сателлитных рефлексов. В данном случае это волновой вектор $q = -0,4095a^* + 0,4492c^*$.

Хорошо известно, что, рассматривая дифракцию как отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей, У.Г. и У.Л. Брэгги определили каждый главный рефлекс через индексы узлов обратной решетки и ее реперные (единичные) векторы $ha^*+kb^*+lc^*$. Им на рис. 6, в соответствуют грани калаверита с индексами $(hkl0)$. Сателлитные рефлексы $hklm$ ($m \neq 0$) в этом смысле не являются «брэгговскими», но их индексы были использованы для индицирования оставшихся граней. Для каждой из них оказалось возможно подобрать сателлитный рефлекс, радиус-вектор которого — $ha^*+kb^*+lc^*+mq$ — ориентирован вдоль перпендикуляра к соответствующей грани. Найденные на основе рентгеновских данных четверки целых чисел $(hklm)$ приписаны граням в качестве их индексов, тем самым подтверждена корректность закона Гаю.

Определение структуры калаверита на основе всего набора отражений позволило установить, что упорядоченное распределение атомов серебра в позициях Au сопровождается образованием несопротивленно-модулированной структуры и приводит к вариациям степени окисления Au: +1 и +3 (рис. 6, г). В данном случае модуляция означает избирательное замещение атомов Au на атомы Ag, в отличие от их разупорядоченного изоморфизма в усредненной структуре. Большой радиус Ag вызывает одновременное смещение атомов металла из их позиций в усредненной структуре, что подтверждается изменением межатомных расстояний (Au,Ag)–Te.

Таким образом, использование четырех индексов $(hklm)$ позволило описать не только дифракционную картину, но и сложную морфологию кристаллов калаверита.

Открытие природных квазикристаллов.

Начало 80-х гг. ХХ в. ознаменовалось открытием квазикристаллов — синтетических и природных интерметаллидов с дифракционной картиной, которая характеризуется наличием поворотных осей, нарушающих представления о классических элементах симметрии. История этого открытия связана с именем Дана Шехтмана, нобелевского лауреата (рис. 7, а), работавшего в то время в Национальном бюро стандартов США. Утром 8 апреля 1982 г. (точная дата открытия, что, кстати, большая редкость, сохранилась благодаря лабораторному журналу Д. Шехтмана) он изучал дифракционную картину, которая получалась после рассеивания пучка электронов на образце интерметаллида — быстро застывшего сплава алюминия и марганца $Al_{0.86}Mn_{0.14}$. Увидев расположение рефлексов на этом отпечатке, Д. Шехтман был крайне удивлен. По его словам, он даже произнес вслух фразу (в лаборатории он был в тот момент один), которую можно перевести как «Нет такого зверя», и сделал в журнале запись: «10-го порядка??», имея в виду присутствие на снимке, отражающем симметрию кристалла, оси 10-го порядка [Schechtman et al., 1984] (рис. 7, б). Расположение на стереографической проекции осей 5-го порядка, нарушающих представление о классической симметрии, приведено на рис. 7, в. Следует отметить, что дифракционные картины кристаллов с осями 5- и 10-го порядков неразличимы. Их различия проявляются при съемке вдоль перпендикулярных направлений: в случае кристалла с 5-й осью перпендикулярно к ней расположены оси 2- и 3-го порядков, а при наличии оси 10-го порядка эти элементы симметрии отсутствуют. Представление о столь необычной икосаэдрической симметрии $m\bar{3}\bar{5}$

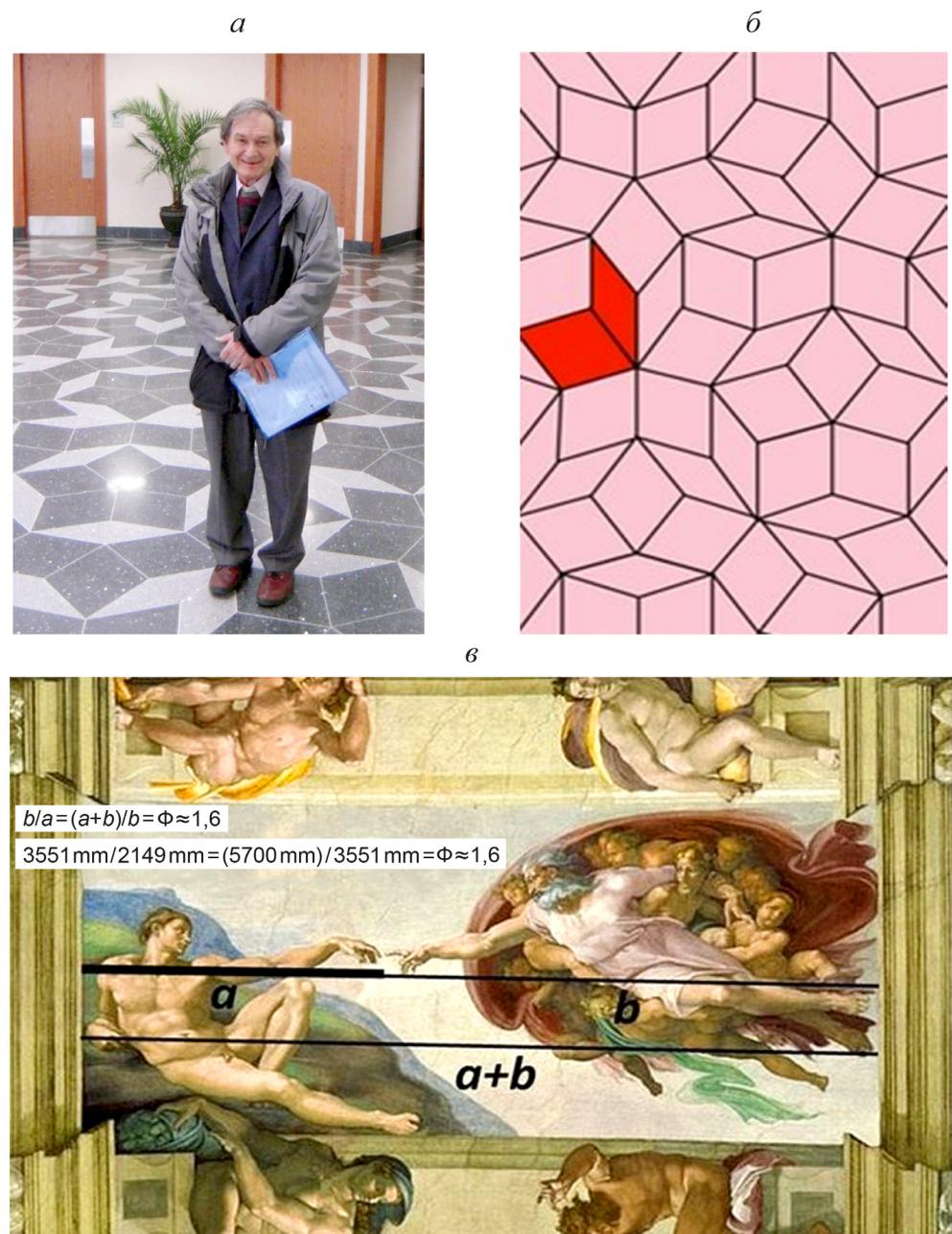


Рис. 8. Роджер Пенроуз (а) и его квазипериодический паркет (б); фреска Микеланджело Буонарроти «Сотворение Адама» (в)

дает мозаика известного британского математика и физика Роджера Пенроуза (рис. 8, а, б).

Первый вариант такого двумерного разбиения содержал два типа ромбов — «толстых» и «тонких» с отношением первых ко вторым, равным золотому сечению 1,61803..., величина которого связана с именем итальянского ученого Фибоначчи — Леонардо Пизанского (1170–1250). Упоминание о золотом сечении Фибоначчи стоит завершить фото известной фрески Микеланджело Буонарроти «Сотворение Адама» (1511) на стене Сикстинской капеллы в Ватикане (рис. 8, в). Отношение обозначенных на этой репродукции отрезков $b/a = (a+b)/b = \sim 1,618$, т. е. соответствует золотому сечению Фибоначчи. По мнению искусствоведов, эти пропорции должны притягивать взгляд смотрящего и создавать акцент на стремлении Бога к человеку, а человека — к Богу.

В год открытия Д. Шехтманом квазикристаллов (1982) Алан Маккей (рис. 9, а) рассмотрел одну из мозаик Н. Пенроуза [Hargittai, Hargittai, 2020] и попробовал умозрительно расставить в ее вершинах атомы. После этого он рассчитал, какую дифракционную картину давал бы подобный гипотетический плоский материал, и обнаружил, что она должна обладать осью симметрии 5-го порядка. Позже вместе с Робертом Амманом он смоделировал так называемую решетку Аммана–Маккяя — непериодическое разбиение пространства на многогранники с аналогичным свойством — если в вершинах многогранника расставить атомы (рис. 9, б), то соответствующая дифракционная картина должна обладать неклассической симметрией.

Сравнительно редкое появление квазикристаллов среди синтетических интерметаллических

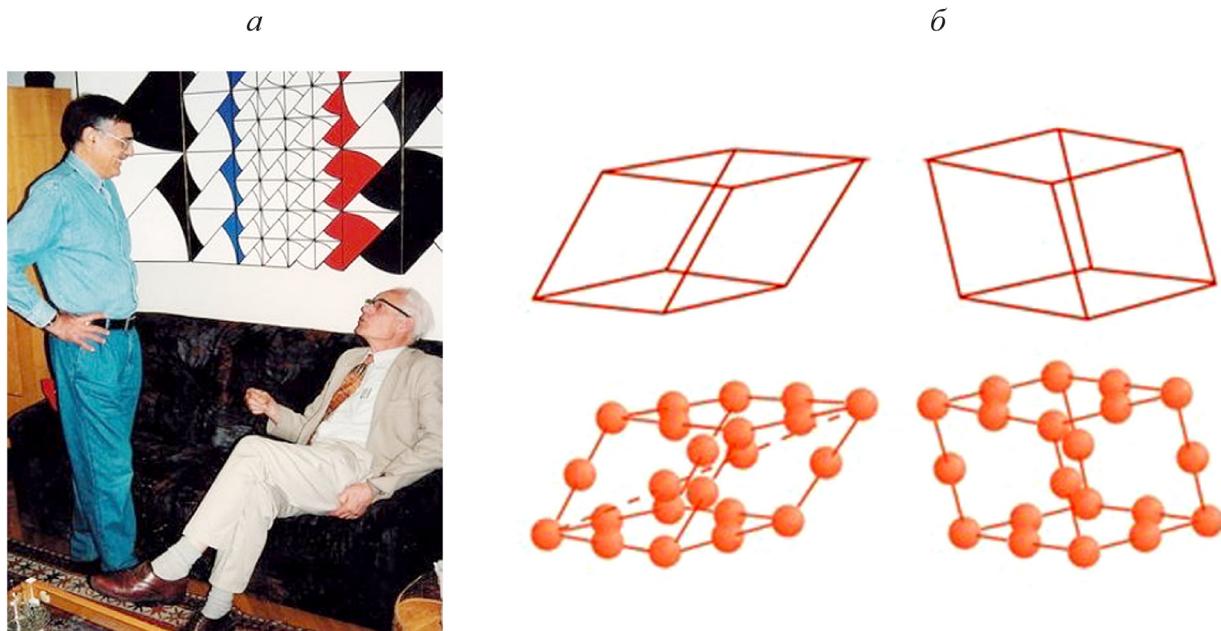


Рис. 9. Дан Шехтман (слева) и Аллан Маккей (справа); фото 1995 г. Иштвана Харгиттаи [Hargittai, 2016] (а); элементы решетки Аммана–Маккея, моделирующей симметрию квазикристаллов (б), внизу — «острый» и «тупой» ромбоэдры

соединений позволяло сделать вывод, что они представляют собой метастабильные фазы. Теперь уже известны три природных квазикристалла [Bindi et al., 2009, 2020], присутствие которых установлено в чукотском метеорите Хатырка (рис. 10, а). Это первый квазикристаллический минерал икосаэдрит $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$, открытый в 2009 г., к которому затем добавились декагонит $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ с осью 10-го порядка и $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{31}\text{Fe}_7$ — минерал, который, как и икосаэдрит, обладает икосаэдрической симметрией с осью 5-го порядка (рис. 10, б) [Bindi et al., 2020]. Эти фазы, а также ранее исследованные синтетические соединения, относящиеся к классу интерметаллидов и обладающие неклассической симметрией, не оставили сомнений в устойчивости этой формы существования материи и ее значимости в науках о Земле.

Сразу возник вопрос: в каких условиях могли образоваться природные квазикристаллы? Нахodka икосаэдрита выглядела загадочной, поскольку в том

же образце присутствовал алюминий, образующийся в восстановительных условиях и обычно не встречающийся в природе. Ассоциация Al — жаропрочного лиофильного элемента — с низкотемпературной халькофильной медью в составе этого минерала давала основание считать его техногенным продуктом.

В то же время зерна квазикристалла содержались в кристаллах стишовита, который кристаллизуется при давлении $P > 5$ ГПа и температуре $T > 1700$ К и до сих пор не был установлен в промышленных техногенных продуктах. Недавно в Нубийской пустыне Судана найден хондритовый метеорит с тем же набором элементов, что подтверждает возможность внеземного образования квазикристаллов.

По последним данным предполагается, что метеорит Хатырка оторвался от астероида. Столкновения в космосе миллиарды лет назад привели к образованию в нем квазикристаллов [Bindi et al., 2016].

Завершая эту часть, следует отметить, что первое в мире испытание ядерного оружия, про-

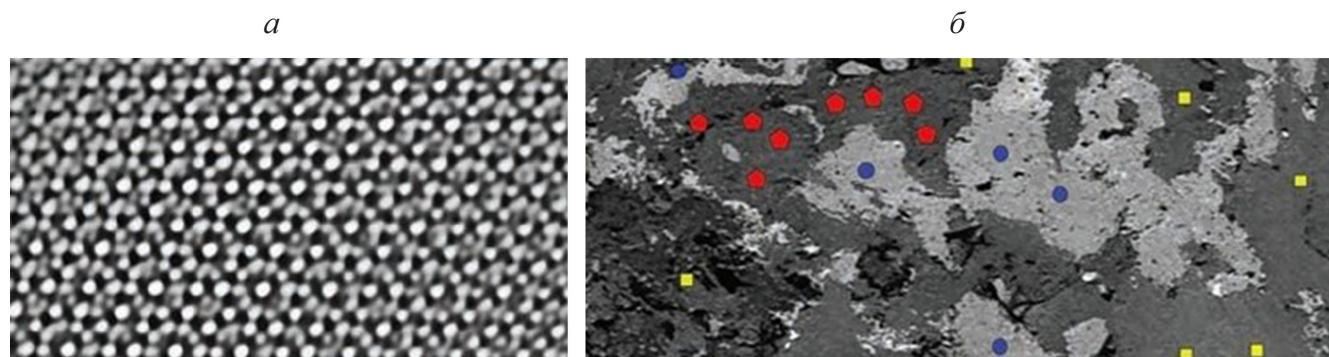


Рис. 10. Фото (в обратных электронах, BSE) образца метеорита, содержащего хатыркит CuAl_2 (белые квадратики), купалит CuAl (темные кружки) и икосаэдрит (красные пентагоны) (а), по [Bindi et al., 2009]; снимок 15-нанометровый области икосаэдрита (HRTEM) (б), по [Bindi et al., 2009]

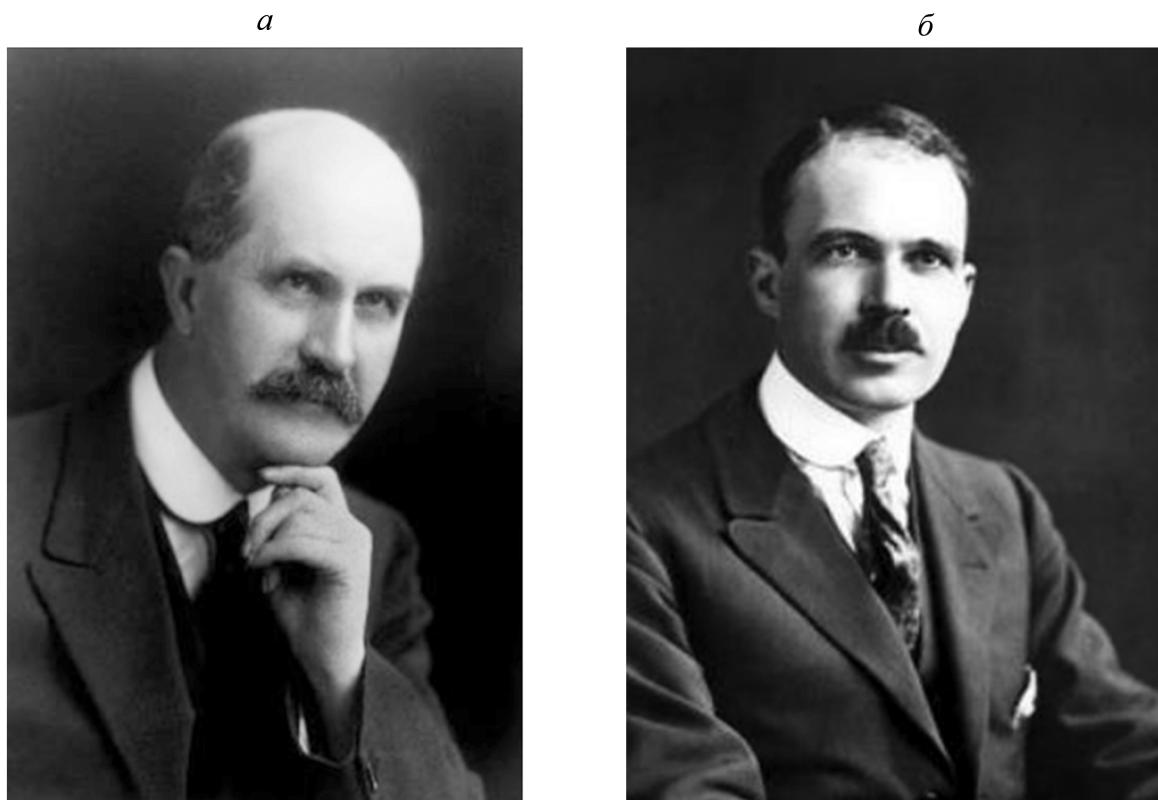


Рис. 11. У истоков рентгеновской кристаллографии. Уильям Генри Брэгг (слева) и Уильям Лоренс Брэгг (справа) — самый молодой Нобелевский лауреат по физике (в 1915 г. ему было 25 лет)

изошедшее 16 июля 1945 г. в штате Нью-Мексико, США, получило название «Тринити». На месте взрыва в результате сплавления окрестного песка, испытательной вышки и подводящих медных проводов образовался стекловидный материал, названный тринититом. Совсем недавно был исследован образец красного тринитита с составом $Si_{61}Cu_{30}Ca_7Fe_2$, оказавшийся техногенным квазикристаллом с икосаэдрической симметрией $m\bar{3}5$ [Bindi et al., 2021]. Оценка термодинамических параметров его ударной кристаллизации (температура ~ 1500 °C и интервал давления 5–8 ГПа) позволяет отметить, что они схожи с условиями образования квазикристаллов, связанных с уже известными метеоритами.

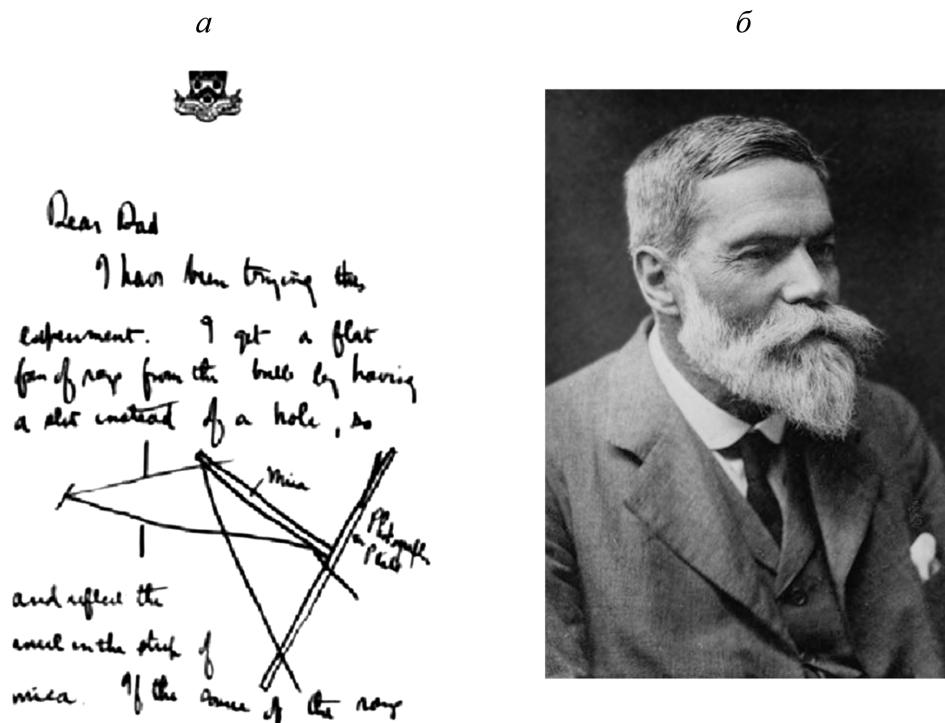
Рентгеновский период в минералогической кристаллографии. Начало минералого-кристаллографических работ этого периода связано с именами У.Г. и У.Л. Брэггов (рис. 11, а, б). На основе разработанной в 1912 г. модели дифракции рентгеновских лучей (рис. 12, а) они годом позже сумели определить первую структуру $NaCl$ и, что не менее важно, определить длины волн рентгеновских лучей, создающих дифракционную картину. Огромная роль в результатах этого исследования принадлежит Уильяму Барлоу (1845–1934) (рис. 12, б). В опубликованной в 1883 г. в журнале «Nature» статье «Probable Nature of the Internal Symmetry of Crystals» (рис. 12, в) он рассмотрел возможные типы укладки шаровых частиц (атомов) [Barlow, 1883], одну из которых У.Г. и У.Л. Брэгги связали с полученной ими дифракционной картиной.

По сути, с тех пор рентгенография стала одним из основных методов изучения состава и структуры минералов и синтетических соединений. В короткий срок после открытия рентгеновской дифракции она доказала свое неоспоримое преимущество в идентификации вещества перед такими давно известными методами изучения твердых фаз, как химический анализ, оптическая микроскопия и др.

В нашей стране развитие рентгеноструктурного анализа и его использование в исследовании минералов связано с именем академика Н.В. Белова (рис. 13). Автору посчастливилось учиться на кафедре кристаллографии МГУ, когда ее возглавлял этот выдающийся ученый.

Нас, молодых аспирантов той поры, он напутствовал такими словами: «Ученый должен жить под сенью парадоксов. Это означает не очень верить самому себе, не очень доверять результатам коллег, иными словами, — быть учеником дьявола». Полагаю, что это утверждение чрезвычайно полезно настоящему исследователю, в какой бы области науки он не работал.

Исключительно интересная область в современных науках о Земле, где кристаллография неразрывно переплетается с минералогией, связана с открытием новых минералов (рис. 14, а). Именно эти исследования в последние годы способствовали расширению научных представлений о составе, строении и эволюции земных оболочек, о формах концентрации химических элементов в земной коре и других актуальных для современной геологии проблемах.



6

186

NATURE

[Dec. 20, 1883]

PROBABLE NATURE OF THE INTERNAL SYMMETRY OF CRYSTALS

SOME studies pursued by the writer as to the nature of molecules have led him to believe that in the atom-groupings which modern chemistry reveals to us the several atoms occupy distinct portions of space and do not lose their individuality. The object of the present paper is to show how far this conclusion is in harmony with, and indeed to some extent explains, the symmetrical forms of crystals, and the argument may therefore in some sort be considered an extension of the argument for a condition of internal symmetry derived from the phenomena of cleavage.

If we are to suppose that crystals are built up of minute masses of different elements symmetrically disposed, it is natural to inquire in the first place what very symmetrical arrangements of points or particles in space are possible.

It would appear that there are but five, which will now be described.

If a number of equal cubes are built into a continuous mass (Fig. 1), a system of points occupying the centres and angles of these cubes will furnish an example of one of these symmetrical arrangements. In this system each point is equidistant from the eight nearest points, and if a number of equal-sized spheres be stacked on a base layer arranged so that the sphere centres when joined form a system of small squares a side of which

of the fourth and second; and then the seventh, so that the fifth, sixth, and seventh layers are also in the second kind of symmetry; and so on. The symmetry produced is, like the last, hexagonal in structure and uniaxal.

The writer believes that every one of the various symmetrical forms presented by crystals can be shown to be consistent with the subsistence of an arrangement of the atoms of the crystallising compound in one or other of these five kinds of symmetry at the

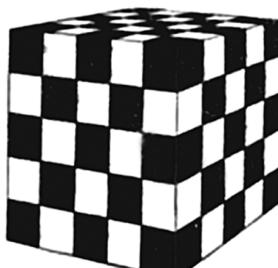


FIG. 1.

Рис. 12. Письмо из Кембриджка У.Л. Брэгга к отцу У.Г. Брэггу со схемой эксперимента на кристалле слюды (а); У. Барлоу (б) и его публикация в журнале «Nature», 1883 г. (6)



Рис. 13. Академик Н.В. Белов читает лекцию студентам-геологам (1967)

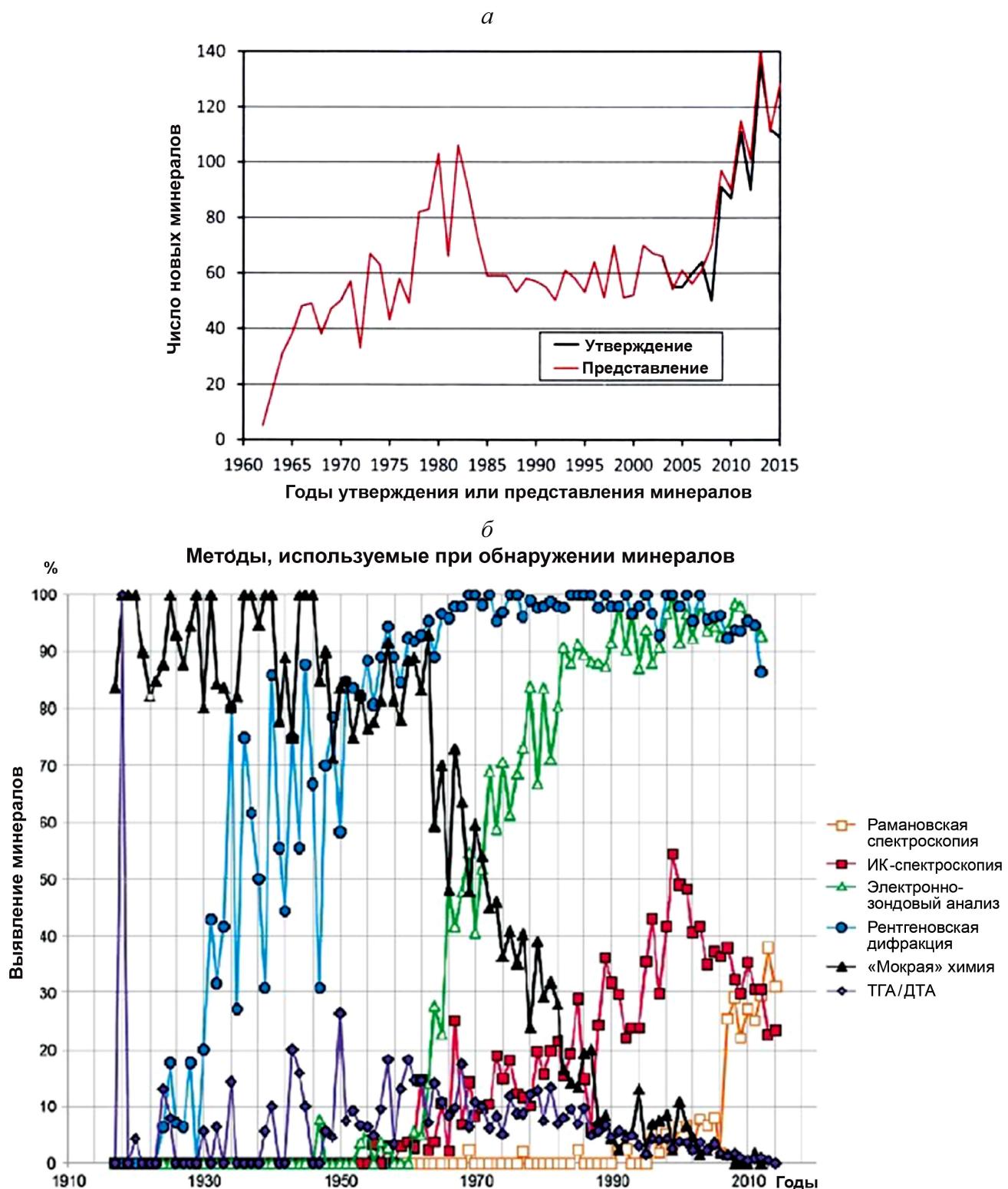


Рис. 14. Рост числа новых минералов в 1960–2015 гг., представленных комиссией IMA, по [Grew et al., 2017] (а); характеристика методов, применяемых при описании новых минералов (б) [Barton, 2019]

Открытие новых минералов тесно связано с совершенствованием методов их изучения, среди которых в последние годы на первый план вышли рентгеновская дифракция и электронно-зондовый анализ (рис. 14, б). В настоящее время в природе установлено более 5700 минералов, и это число ежегодно увеличивается на 80–90 минеральных видов.

Однако около 20% минералов остаются структурно неисследованными из-за малых размеров или несовершенства образуемых ими кристаллов. И здесь в последние десятилетия отмечен значительный прогресс благодаря использованию синхротронного излучения.

Как известно, 110 лет назад, во время «брэгговской» эры, для первых структурных определений

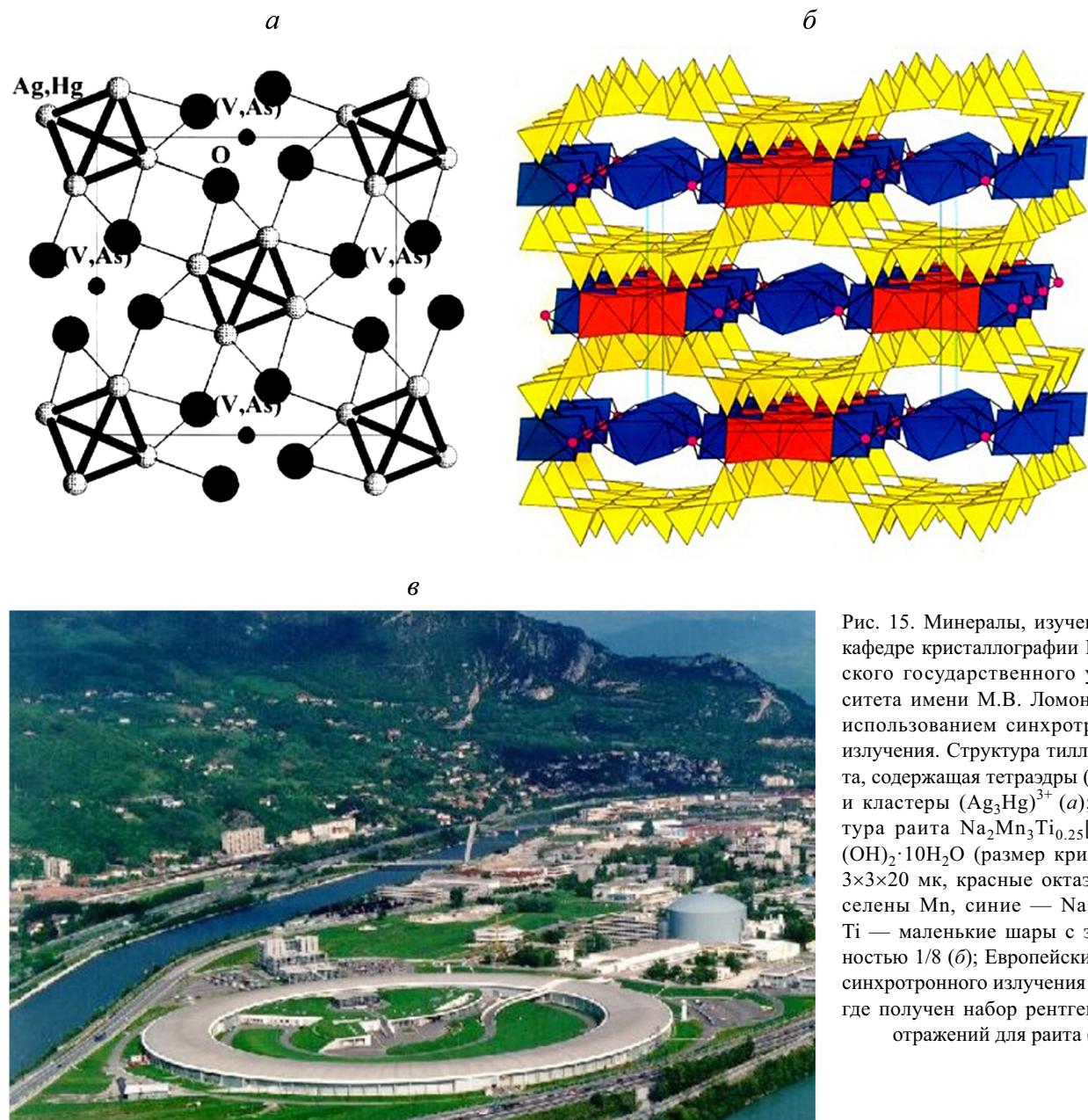


Рис. 15. Минералы, изученные на кафедре кристаллографии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова с использованием синхротронного излучения. Структура тиллманнита, содержащая тетраэдры $(\text{V}, \text{As})\text{O}_4$ и кластеры $(\text{Ag}_3\text{Hg})^{3+}$ (а); структура рaitа $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Ti}_{0.25}[\text{Si}_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (размер кристаллов $3 \times 3 \times 20$ мк, красные октаэдры заселены Mn, синие — Na; атомы Ti — маленькие шары с заселенностью $1/8$) (б); Европейский центр синхротронного излучения (ESRF), где получен набор рентгеновских отражений для рaitа (в)

галита и алмаза использовались кристаллы с размерами от 1 см до нескольких миллиметров. В период 1920–1930 гг. (эра У. Тэйлора и Л. Полинга) исследователи перешли к изучению кристаллов с размерами менее 1 мм, что оказалось возможно благодаря изобретению трубок с так называемым 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, что связано с использованием мощного синхротронного излучения, позволяющего уже сейчас исследовать кристаллы, размеры которых измеряются микронами, а объем не превышает $0,5$ мк³. Однако современные методы, включающие

просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения и электронную дифракционную томографию, еще больше расширили возможности исследования нанокристаллов с размером до 5 нм. Очевидно, что это открывает новую эру в физике и химии минералов [Пущаровский, 2000]. Подтверждением указанного заключения может служить уникальная и очень сложная структура красивейшего сибирского минерала чароита [Rozhdestvenskaya et al., 2010], определенная с применением электронной дифракции.

Ниже рассмотрены структуры двух минералов, которые были исследованы с использованием синхротронного излучения. Один из них, тиллманнит $(\text{Ag}_3\text{Hg})(\text{V}, \text{As})\text{O}_4$, открыт во французских Альпах, на шахтах Роя. Его структура (синхротронный центр Дарсберри, кристалл размером $4 \times 2 \times 1$ мк), представленная на рис. 15, а, расширила представления о

межатомных взаимодействиях. Она достаточно проста, поскольку содержит лишь два типа тетраэдров $(V, As)O_4$ и кластер $(Ag_3Hg)^{3+}$, впервые найденный в минералах [Sarp et al., 2003]. Необычные кластеры $(Ag_3Hg)^{3+}$ и $(Ag_2Hg_2)^{4+}$ с металлическими связями длиной $\sim 2,72$ Å между атомами Ag и Hg были позднее установлены в синтетических минералах $(Ag_3Hg)VO_4$, $Ag_2(Hg_2)_3(VO_4)_4$ и $(Ag_2Hg_2)_2(HgO_2) \times (AsO_4)_2$ [Weil et al., 2005].

Переходя к следующему примеру использования синхротронного излучения для изучения структуры новых минералов, следует отметить, что на территории России в двух щелочных массивах Кольского полуострова — Хибинском и Ловозерском — описано более 500 минералов. Среди них раит — гидратированный Na, Mn -силикат со сложным составом $Na_3Mn_3Ti_{0,25}[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 10H_2O$. Он был открыт в 1973 г. в пегматитовой жиле Юбилейная, в пределах Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове. Название этому минералу дано в честь международной экспедиции, возглавляемой норвежским путешественником Т. Хейердалом на папирусной лодке «Ра».

Структурное исследование выполнено на игольчатом кристалле раита диаметром $\sim 0,003$ мм (диаметр человеческого волоса $\sim 0,06$ мм, приблизительно в 20 раз толще) с использованием синхротронного излучения [Pluth et al., 1997]. Оказалось, что структура раита содержит кремнекислородные сетки с лентами из двух пироксеновых цепочек, «смотрящих» в противоположные стороны по отношению к ее плоскости (рис. 15, б).

Такие же тетраэдрические слои ранее были установлены в структуре палыгорскита $Mg_5[Si_8O_{20}] \times (OH)_2 \cdot 8H_2O$, тогда как в слоях другого водного Mg -силиката сепиолита $Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 12H_2O$ смена ориентировки в тетраэдрических слоях осуществляется через три цепочки. Структура раита может служить иллюстрацией модулярного подхода к выделению близких по строению минералогических групп.

Практически одновременно с опубликованием структуры раита группа исследователей во главе с проф. Дж. Феррарисом (Университет Турина) предложила структурную модель нового щелочного силиката калиферсита $K_5Fe^{3+} \cdot 7[Si_{20}O_{50}](OH)_6 \cdot 12H_2O$, открытого также на Кольском полуострове (рис. 16, а). Чрезвычайно интересным представляется чередование в этой структуре блоков (модулей) раита-палыгорскита и сепиолита. Таким образом, определение структуры раита способствовало дальнейшему развитию модулярной кристаллографии, расширяющей теоретические основы для структурной систематики минералов и предсказания еще неисследованных структурных типов.

Модулярная кристаллография. Анализ кристаллических структур внес значительный вклад в развитие многих кристаллохимических концепций.

Один из примеров — модулярная теория, устанавливающая связь между, на первый взгляд, трудно сопоставимыми минералами. Минералы, построенные из 2-х или более общих модулей, образуют полисоматическую серию. Первым примером такого рода, хотя и не совсем верным, стали гумитоподобные минералы, в структурах которых была предпринята попытка выделить оливиновые и бруцитовые элементы.

Более корректно этот подход был использован при рассмотрении минералов семейства биопиритолов, содержащих одинарные, двойные и тройные силикатные тетраэдрические цепочки [Pushcharovsky et al., 2016], причем некоторые их представители содержат комбинации этих структурных элементов (рис. 16, б). Первоначально примером такой структуры был честерит, в структуре которого найдены ленты из двух (амфиболовые) и трех пироксеновых цепочек. Позднее была определена структура пиритола с чередованием пироксеновых и амфиболовых блоков [Yang et al., 2001] (рис. 16, в).

Число известных подобных серий с каждым годом возрастает. Один из последних примеров — серия карбонатов (рис. 16, г), включающая бастнезит $CeCO_3F$, паризит $Ce_2CaF_2(CO_3)_3$, синхизит $CaREE(CO_3)_2F$ и фатерит $CaCO_3$ [Capitani, 2020].

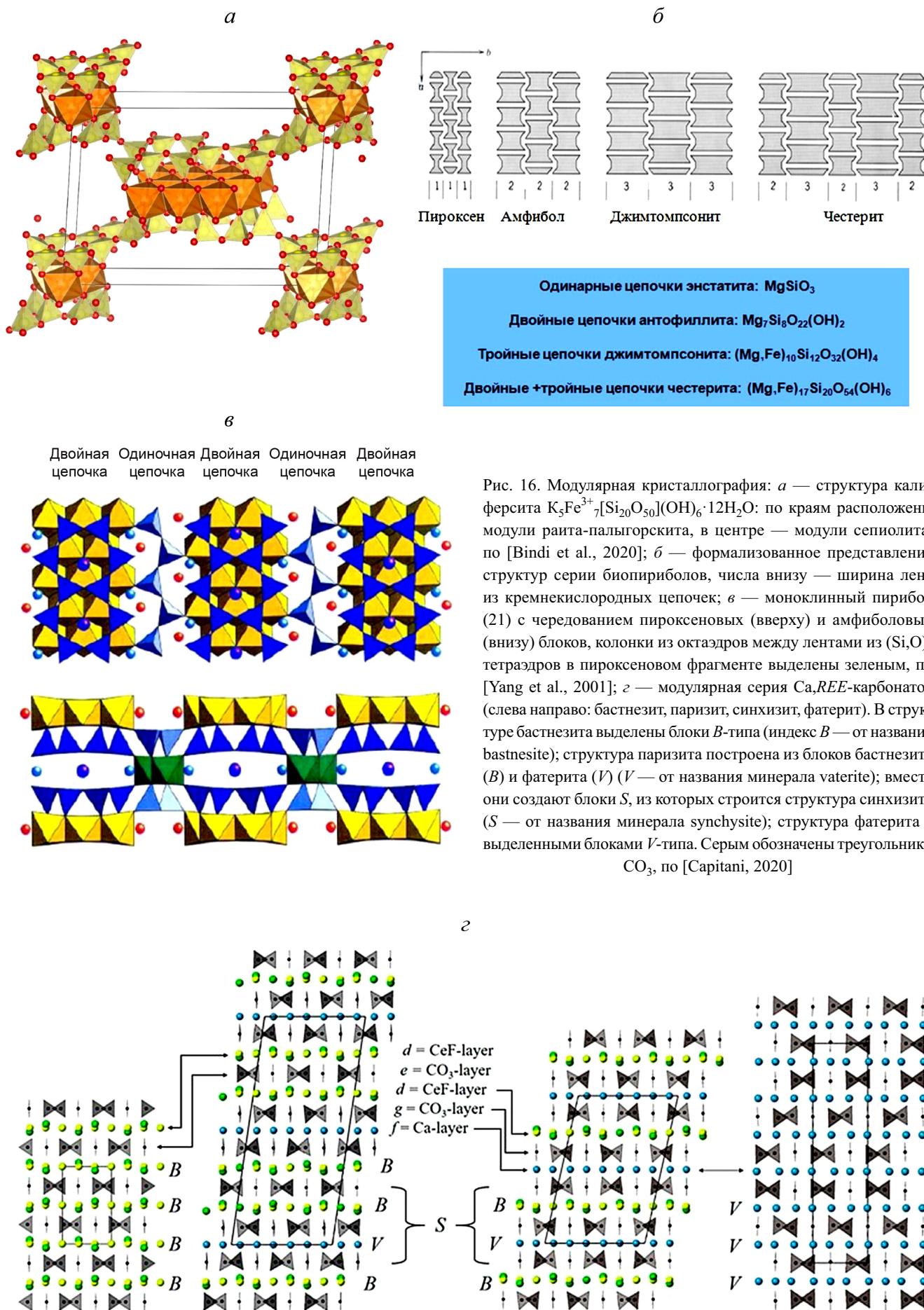
Состав и строение глубинных геосфер. Хорошо известно, что без прошлого нет будущего. Если оглянуться на 30–50 лет назад, то следует признать, что одна из наиболее интересных проблем геологии в последние десятилетия связана с изучением состава и строения земных оболочек.

Это направление в науках о Земле относится к числу приоритетных, поскольку более 90% вещества Земли находится под давлением выше 1 ГПа.

На рис. 17, а изображены объемы земных оболочек. Как видно на этом рисунке, доступные геологам образцы пород в основном относятся к земной коре, объем которой составляет всего лишь 1% от объема нашей планеты. О том, что представляет собой вещество мантии и ядра, судят по результатам экспериментов, теоретических моделей и по включениям преимущественно в алмазах, выброшенных с глубины в несколько сотен километров.

На рис. 17, б изображена модель строения Земли, представления о которой сложились к середине XX в. в основном на основе сейсмометрических данных. Таким образом, выделены земная кора; граница Мохоровичча, отделяющая ее от верхней мантии; переходная зона между верхней и нижней мантией; зона раздела мантии и ядра (D), а также внешнее и внутреннее ядро. Однако в последние 50 лет эти представления дополняются новыми данными сейсмометрии о глубинных оболочках Земли и о структурных превращениях минералов [Пущаровский, 1996; Пущаровский, Пущаровский, 2016].

В 2001 г. писатель В.С. Губарев, беря у академика Ю.М. Пущаровского интервью для «Литературной газеты», задал вопрос: «С чего следует начинать путешествие в тектонику?» — «С сейсмологии», —



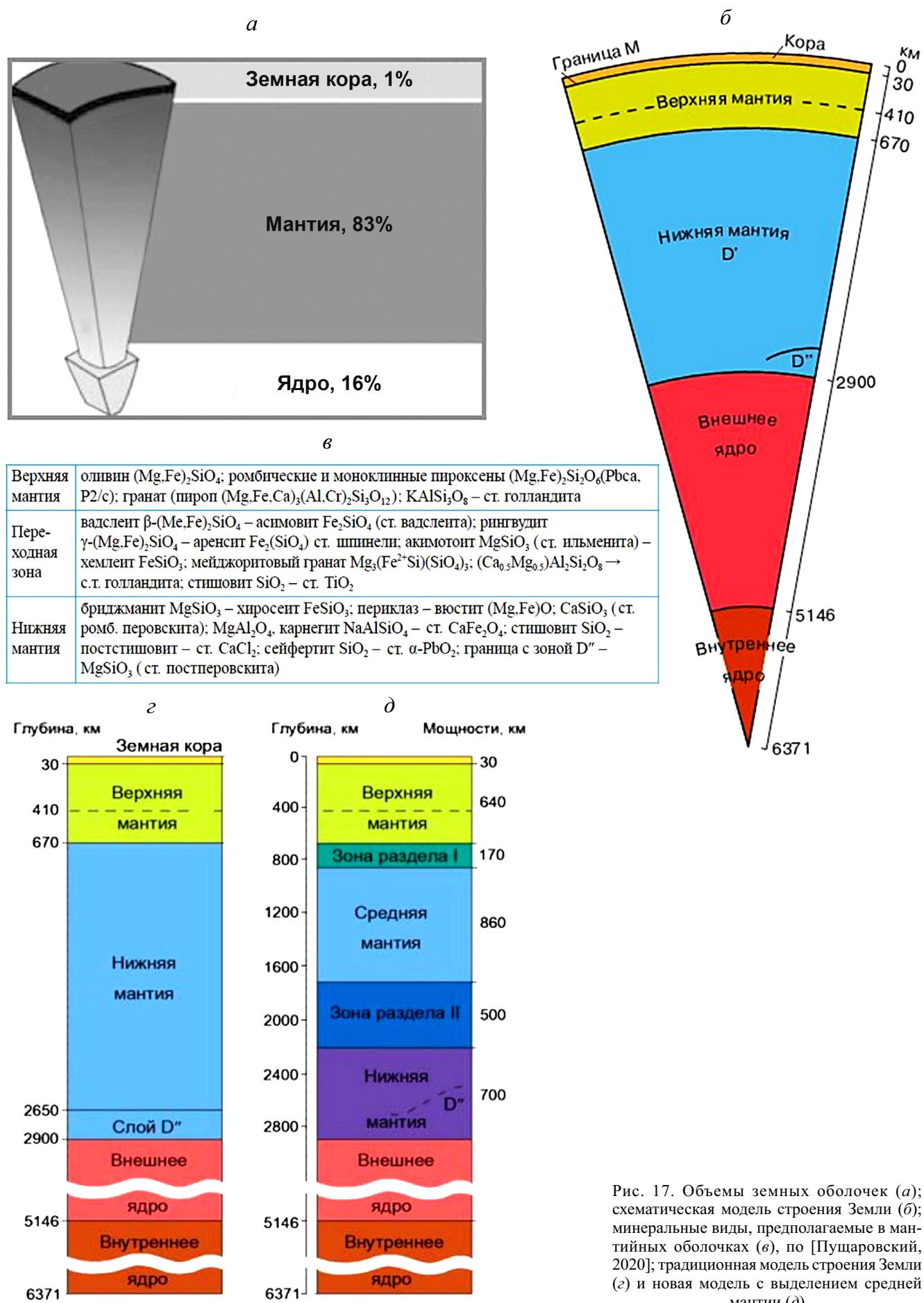


Рис. 17. Объемы земных оболочек (а); схематическая модель строения Земли (б); минеральные виды, предполагаемые в мантийных оболочках (в), по [Пущаровский, 2020]; традиционная модель строения Земли (е) и новая модель с выделением средней мантии (д)

последовал ответ. Глубинную неоднородность строения нашей планеты в целом и нижней мантии в частности основательно раскрыли данные сейсмомагнитографии, в особенности сейсмомагнитографические карты, составленные для разных глубинных уровней внутри Земли. Такие карты опубликованы японскими исследователями для 14, а американскими — для 12 уровней.

Данные сейсмомагнитографии позволили оценить положительные и отрицательные изменения скорости сейсмических волн (%) по отношению к их средним значениям на одинаковой глубине, т. е. неоднородности мантии по латерали. При этом оказалось, что разница температуры на одной глубине варьирует от 500 °C в верхней мантии до 2000 °C в нижней мантии. Сопоставление этих карт наглядно выявляет естественные группировки сейсмомагнитографий неоднородностей в объеме Земли.

Приняв это за основу, в 1995 г. Ю.М. Пущаровский предложил первую более дробную схему строения мантии, чем схему с двучленным делением [Пущаровский, 1995; Пущаровский, 1996]. Параллельно с новыми геофизическими данными шли эксперименты, связанные с исследованиями трансформаций минералов при высоких значениях давления. Их результаты уже сейчас позволяют заключить, что минеральное разнообразие в условиях мантии Земли совсем не такое ограниченное, как это предполагалось еще совсем недавно (рис. 17, в) [Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Пущаровский, 2020].

В процессе этих исследований была найдена связь между результатами сейсмомагнитографии и новыми данными о возможных глубинных минеральных преобразованиях под влиянием высокого давления и температуры. Таким образом, в последующие годы первоначальная схема строения Земли была усовершенствована. Ее ключевым моментом стало выделение внутри ранее однородной нижней мантии особой оболочки, названной средней мантией в интервале глубины 850–1700 км, отделенной снизу и сверху двумя зонами раздела.

Точность в оценке приведенных значений глубины составляет ~10% от их величин, которые коррелируют не только с новыми сейсмическими границами и данными сейсмомагнитографии, но и с установленными параметрами структурных трансформаций вероятных мантийных компонентов (рис. 17, в).

При значениях давления и температуры, соответствующих глубине 850 км, установлена трансформация важного мантийного компонента $MgAl_2O_4$ со структурой шпинели в структурный тип феррита кальция $CaFe_2O_4$ [Irfune et al., 1991]. При значениях P и T , моделирующих условия вблизи нижней границы средней мантии, стилюлит (модификация SiO_2 с тетрагональной структурой рутила) перестраивается в постстилюлит с ромбической структурой, аналогичной $CaCl_2$ [Oganov et al., 2005].

Традиционная и новая разработанная модель строения Земли представлены на рис. 17, г, д. В течение последующих лет разработанная модель глубинных оболочек с выделением средней мантии постепенно завоевывает признание [Пущаровский, Пущаровский, 2010], а первый цикл статей с изложением этой идеи был удостоен главной премии издательства «Pleiades Publishing».

Прогресс в техническом обеспечении экспериментов позволяет высказывать новые идеи об особенностях состава не только мантии, но и ядра, где давление достигает 360 ГПа, а температура превышает 5000 °C. Согласно принятым представлениям, железо — наиболее распространенный химический элемент в ядре Земли, в котором он составляет около 85 вес.%. Оставшиеся 5 вес.% ядра приходятся на Ni и некоторые более легкие элементы (Si, C, S, O, H). Недавно выполнен детальный анализ новых публикаций о трансформациях железа и его соединений при значениях температуры и давления, моделирующих условия в ядре Земли [Пущаровский, 2019]. Приведенные в этой публикации данные позволяют заключить, что современные взгляды на особенности состава и свойств самых глубоких геосфер основываются не только на результатах геологических и геофизических методов, но проясняются с использованием микроминералогических и кристаллографических подходов.

Вклад кристаллографии в развитие космических исследований. Познание состава и строения оболочек Земли и других планет Солнечной системы — одна из важнейших задач наук о Земле на современном этапе. Ключевые разделы этой проблемы занимают важное место в программах космических исследований. Прогресс в техническом обеспечении экспериментов, направленных на изучение состояния планетного вещества, оказался тесно связан с выращиванием технологически важных кристаллов.

В последние годы в рамках миссий НАСА «Марсианская научная лаборатория» и «Марс-2020» на Марс было запущено два марсохода — Кьюриосити и Персеверанс (рис. 18, а, б). Опустившись на поверхность Марса 06.08.2012, марсоход Кьюриосити с установленным на борту рентгеновским аппаратом (CheMin, размером с коробку из-под обуви) приступил к анализу минерального состава горных пород. Обработанные первые результаты этих исследований приведены на рис. 18, в [Bish et al., 2013].

Помимо метода рентгеновской дифракции для химического и минерального анализа марсианских пород и почв на марсоходах Кьюриосити и Персеверанс использованы лазерные установки ChemCam (Марс 2012) (рис. 19, а) и SuperCam (Марс 2020) [Faurel et al., 2012; Maurice et al., 2021]. Представление о лазерном дистанционном зондировании дает рис. 19, б.

Первичный лазерный луч с длиной излучаемой волны 1,064 мкм (= 1064 нм) (ИК-область, Nd:ИАГ-стержень) в указанных установках (рис. 19, в) про-

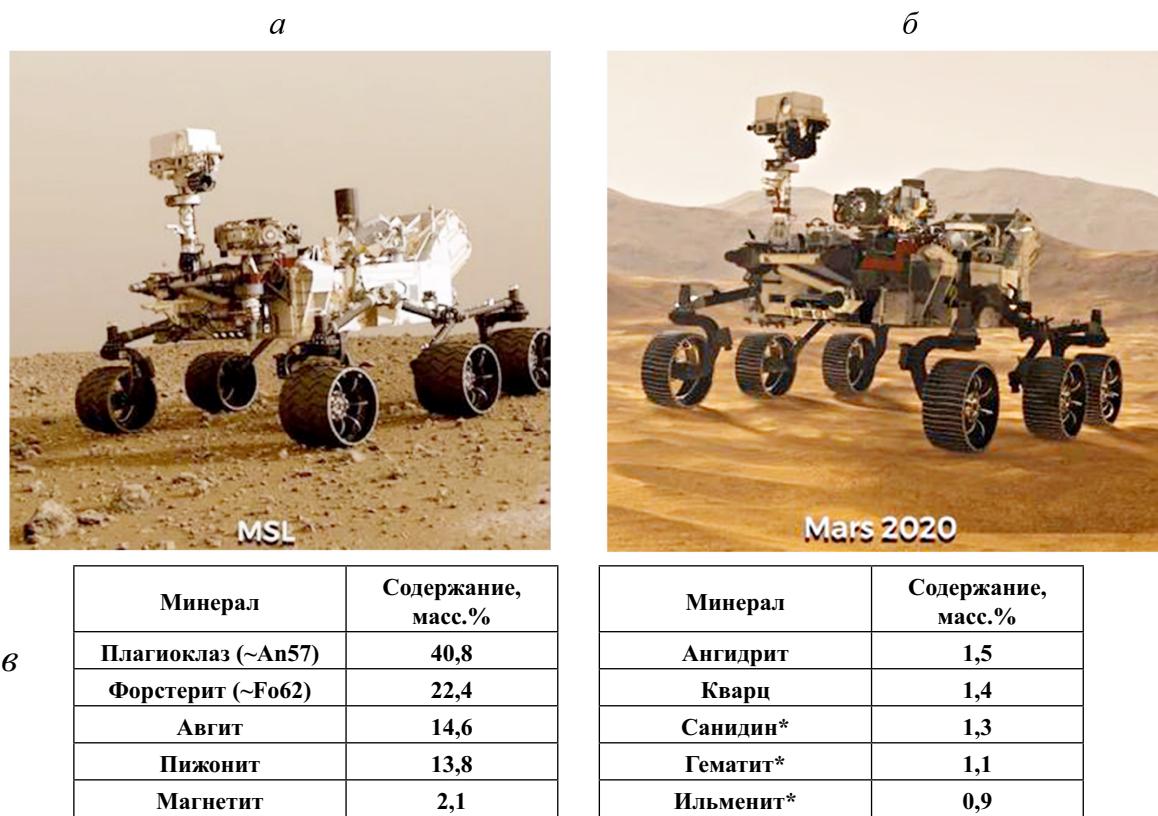


Рис. 18. Марсоходы Кьюрости (2012) (а) и Персеверанс (2021) (б). На вращающихся мачтах установлены лазерные анализаторы ChemCam (Марс-2012) и SuperCam (Марс-2020) с телескопом (NASA/JPL-Caltech (URL: <https://www.space.com/nasa-mars-2020-rover-no-curiosity-twin.html>)); в — минеральный состав марсианских пород на пути движения марсохода Кьюрости, по [Bish et al., 2013]); значения, сопоставимые с точностью определения отмечены звездочкой

пускается через электро-оптический модулятор на основе кристаллов RTP ($\text{RbTiO}(\text{PO}_4)$), который обеспечивает требуемую продолжительность и повторяемость лазерных импульсов и может работать в интервале температуры от -50 до $+80$ $^{\circ}\text{C}$. Характерная особенность структуры RTP, как и всех представителей структурного типа $\text{K}(\text{Rb})\text{TiOP}(\text{As})\text{O}_4$, — смешанный каркас, образованный $[\text{TiO}_6]$ -октаэдрами и $[\text{P}(\text{As})\text{O}_4]$ -тетраэдрами, в полостях которого размещаются катионы щелочных металлов (рис. 20, а). Положение щелочного катиона слегка смещено вдоль оси $[001]$, а его химическая связь с соседними атомами относительно слабая. Это позволяет при приложении электрического поля вдоль оси $[001]$ смещать атом щелочного металла, изменяя многие свойства кристалла, в том числе двулучепреломление, ответственное за прохождение поляризованного света. В качестве электрооптического «затвора» часто используется RTP, поскольку его структура по сравнению с другими изоморфными ему соединениями менее подвержена полидоменизации под воздействием электрического поля.

Кроме того, все соединения из группы титанил-фосфатов обладают нелинейно-оптическими свойствами. Согласно [Novikova et al., 2018], своеобразие нелинейно-оптических свойств в этом структурном типе определяется тремя структурными компонентами — TiO_6 -октаэдрами, $\text{P}(\text{As})\text{O}_4$ -тетраэдрами и полиэдрами щелочных катионов. Вместе с тем

основной вклад структурных особенностей в изменение характеристик лазерного луча связан с разницей между максимальными и укороченными расстояниями $\text{Ti}-\text{O}$ ($1,716$ – $2,099$ \AA) в TiO_6 -октаэдрах.

После того как на выходе из первой ячейки Поккельса (рис. 19, в) достигнут требуемая продолжительность и повторяемость ИК-импульсов, последующая генерация второй гармоники с удвоенной частотой происходит в два этапа. Промодулированный в первой ячейке Поккельса (*Q-switch*) луч сначала проходит через вторую ячейку Поккельса. Ее задача — обеспечить нужную ориентировку плоскости поляризации лазерного луча для последующей генерации второй гармоники при прохождении через кристалл КТР (KTiOPO_4) в космических системах или Li-трибората — LBO (LiB_3O_5) в наземных приборах. При тестировании обоих соединений, КТР и LBO, выяснилось, что в условиях больших перепадов марсианской температуры лучше работают установки с кристаллами КТР. Полярная структура LiB_3O_5 (пр. гр. $Pna2_1$) [Li et al., 2016] представлена на рис. 20, б. Оба материала обладают высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов и используются для генерации гармоник — преобразования ИК-излучения лазера с длиной волны (λ) 1064 нм в волны второй гармоники с $\lambda=532$ нм. Именно волна с этой длиной применяется для анализа состава марсианских пород в приборах ChemCam. Ее лучшая стабильность при температурных

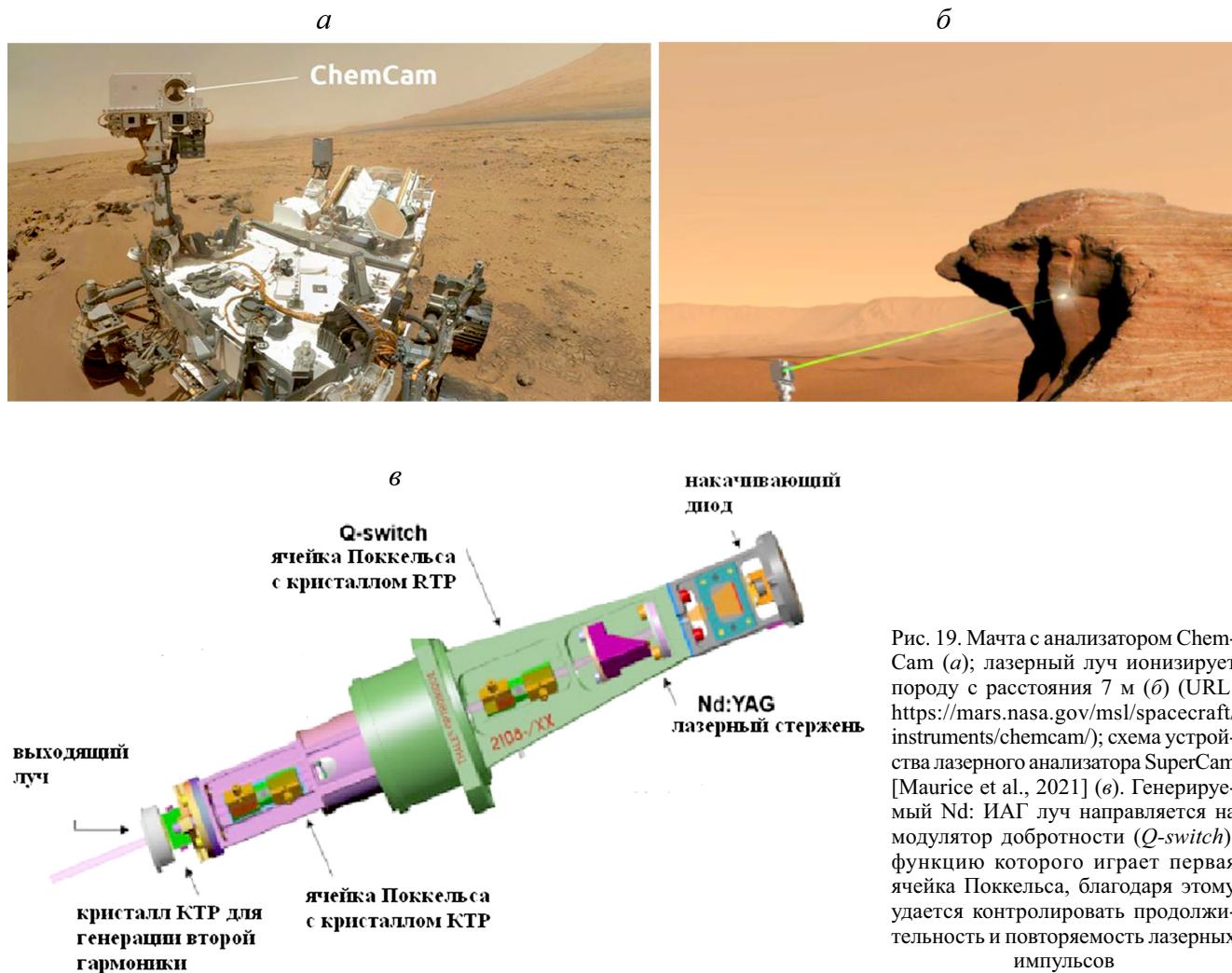


Рис. 19. Мачта с анализатором ChemCam (a); лазерный луч ионизирует породу с расстояния 7 м (b) (URL: <https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/>); схема устройства лазерного анализатора SuperCam [Maurice et al., 2021] (c). Генерируемый Nd: ЯАГ луч направляется на модулятор добротности (*Q-switch*), функцию которого играет первая ячейка Поккельса, благодаря этому удается контролировать продолжительность и повторяемость лазерных импульсов

колебаниях достигнута на кристаллах КТР с высокой степенью стехиометрии.

Хорошо известно, что не весь первичный ИК-луч преобразуется во вторую гармонику. В результате на выходе получаются два луча: один с длиной волны ИК-диапазона 1064 нм и второй — с длиной волны 532 нм. Первый служит для ионизации материала горных пород с последующим анализом их элементного состава в спектрометре (LIBS), а второй — для изучения молекулярного состава методом Рамановской флуоресцентной спектроскопии [Maurice et al., 2021].

Инфракрасный луч имеет достаточно высокую энергию (энергия лазера 24 МДж), что позволяет с расстояния в 7 м почти мгновенно в течение нескольких наносекунд нагреть горную породу до очень высокой температуры (~10 000 °C) с образованием плазмы. С помощью трех спектрографов (приемники Si, GaAs) анализируется состав испускаемых плазмой фотонов. Этим методом, называемым лазерно-искровой эмиссионной спектроскопией (*laser induced breakdown spectroscopy*), удается определить состав горных пород с точностью, позволяющей уловить мельчайшие примеси на уровне десятков или сотен ppm (мд).

Поставщиком кристаллов RTP, KTP и LBO для использования в анализаторах этого типа является компания «CRISTAL LASER S.A.» (Франция) (рис. 21, a). Масса выращиваемых кристаллов RTP варьирует от 300 до 1500 г, KTP — до 1 кг, а LBO — до 7 кг (рис. 21, б, в, г).

Применяемые в анализаторах ChemCam кристаллы RTP, KTP и LBO выращиваются раствор-расплавным методом [Balitsky et al., 2015, 2019]. Продолжительность синтеза RTP и KTP составляет от 1 до 3 месяцев в интервале температуры 950–800 °C, а в случае LBO — 1–5 месяцев при температуре 800–700 °C.

С использованием описанной выше лазерной техники уже получены некоторые новые данные о составе марсианских горных пород и возможных геологических процессах на этой планете. На новостном сайте лаборатории ракетных двигателей (JPL), управляемой Калифорнийским технологическим институтом и являющейся исследовательским центром НАСА, 13.12.2016 сообщалось, что марсоход Кьюриосити в верхней части марсианского холма установил присутствие гематита, глинистых минералов и бора, связанного с Ca-сульфатной жилой. По мнению исследователей, эти находки указывают

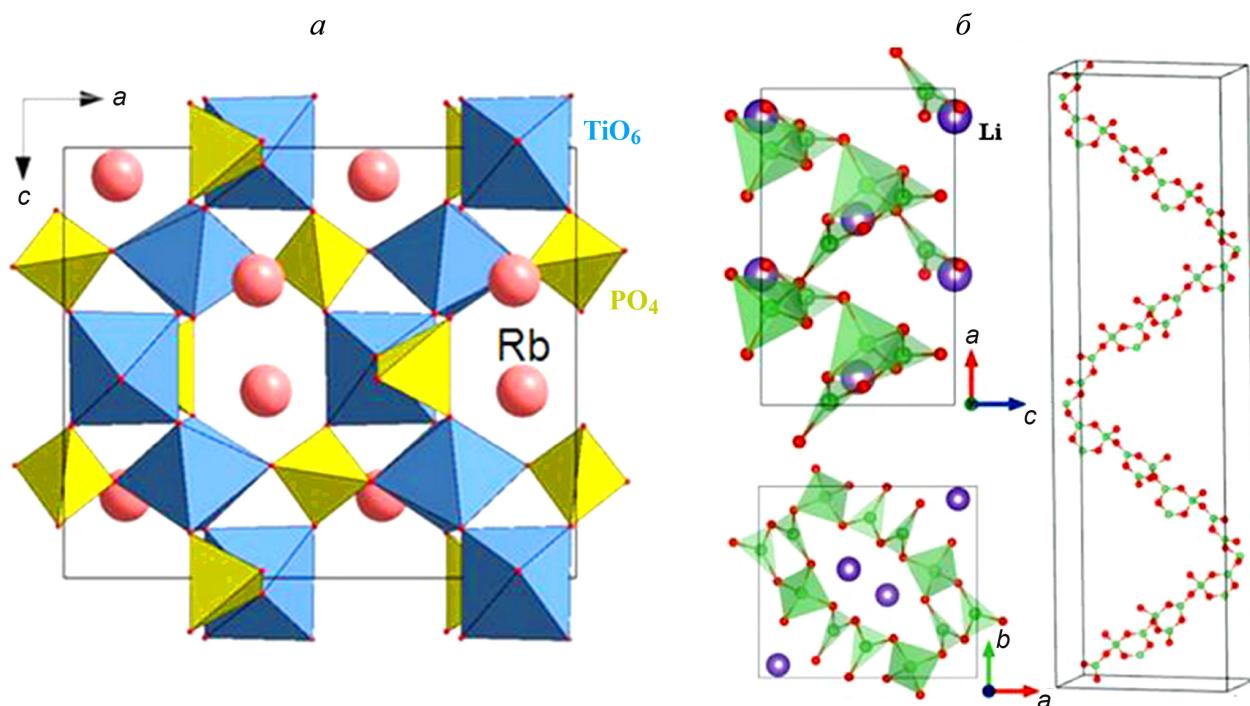


Рис. 20. Электрооптические кристаллы, управляющие лазерным лучом: *а* — структурный тип $A(\text{TiO})[\text{PO}_4]$, где $A = \text{K, Rb}$, по [Novikova et al., 2018]; *б* — структура LiB_3O_5 , слева вверху — (B, O) -каркас, в полостях внутри каркаса расположены атомы Li , основной элемент каркаса — тройные кольца B_3O_5 из двух (B, O) -треугольников и одного тетраэдра (слева внизу), которые объединяются в связанные между собой спиральные цепочки B_3O_7 (справа), по [Li et al., 2016]

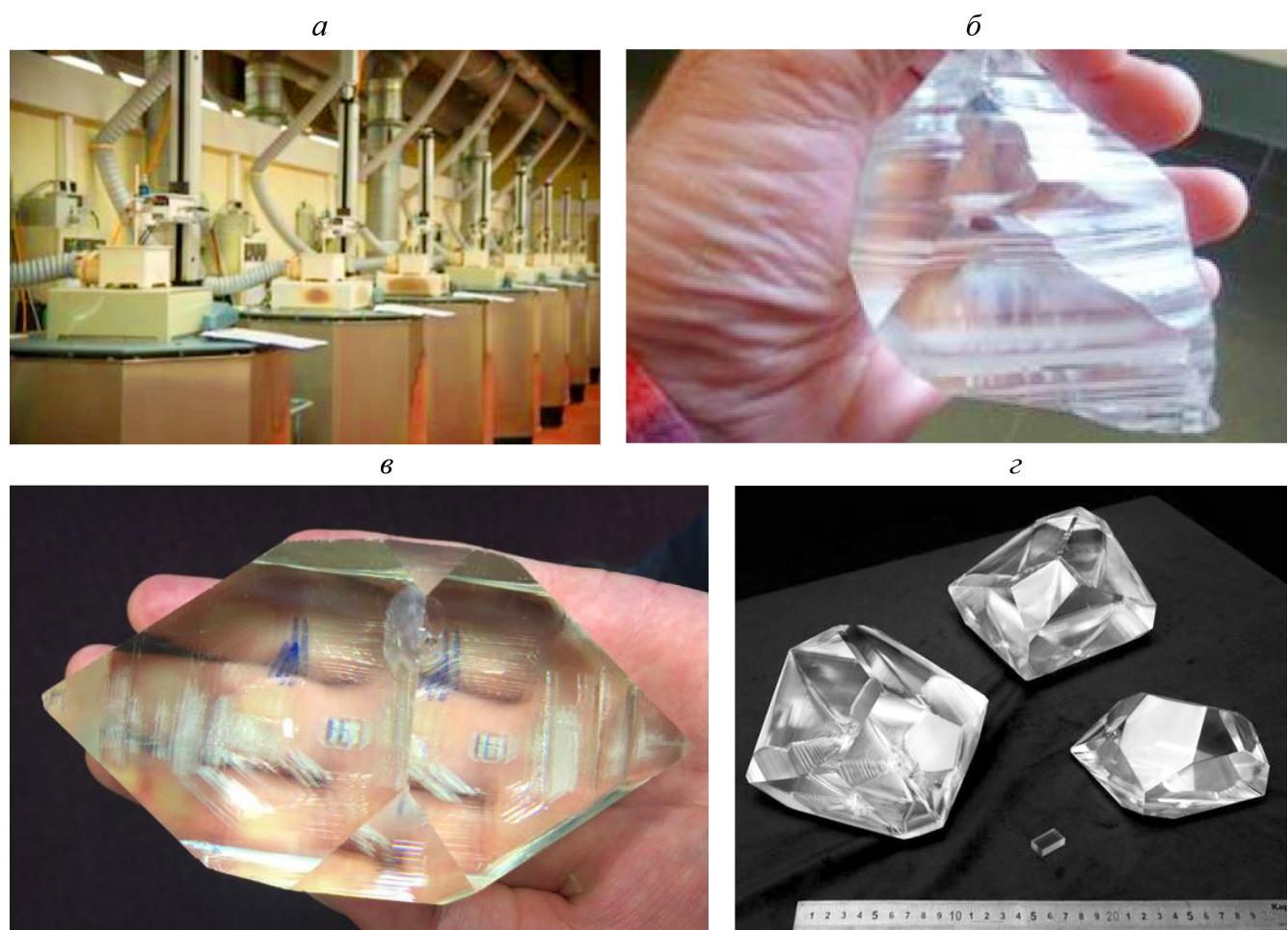


Рис. 21. Производственный цех с 86-ю установками для синтеза кристаллов RTP, KTP и LBO компании «CRISTAL LASER S.A.» (Франция) (*а*); выращенные кристаллы RTP (*б*), KTP (*в*) и LBO (*г*). Фото предоставлены выпускником геологического факультета МГУ Д.В. Балицким

на химическую активность древних марсианских осадочных бассейнов и водосодержащих подземных сред миллиарды лет назад.

Первые анализы состава марсианских пород вблизи места посадки на Марсе космического аппарата Персеверанс в марте 2021 г. указали на их подобие земным базальтам и позволили высказать предположение о присутствии воды в некоторых минералах [Witze, 2021].

Подводя итог этому разделу, следует отметить, что на основе нелинейно-оптических кристаллов RTP, KTP и LBO получено излучение с высокой энергией, которое не удается создать непосредственно с использованием уже известных лазеров [Li et al., 2016], но которое позволяет проводить дистанционный анализ горных пород в рамках различных планетных программ.

Заключение. На протяжении четырех столетий кристаллография неразрывно связана с минералогией. Начиная со второй половины XX в. эта связь расширилась и теперь включает физику Земли, петрологию, седиментологию, а также геологию пла-

нет. Приведенные в статье результаты лишь частично дают представление о широте проблем, которыми в настоящее время занимаются кристаллографы. Несомненно, что в наши дни постепенно наблюдается переход от изучения кристаллов, способных создавать четкие брэгговские рефлексы, к пониманию реальных структур на основе регистрации всех рассеянных лучей. Совершенно очевидно, что это будет способствовать расширению научных представлений о составе, строении и эволюции земных оболочек и полностью снимет вопрос, поставленный в названии этой статьи.

Благодарности. Автор благодарен директору департамента R.D. компании «Cristal Laser» Д.В. Балицкому за предоставленные материалы и обсуждение практического применения нелинейно-оптических кристаллов в лазерных анализаторах, а также чл.-корр. РАН Е.В. Антипову, Н.Б. Болотиной и Д.Г. Кощугу за обсуждение рукописи статьи.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Болотина Н.Б. Рентгеноструктурный анализ модулированных кристаллов. Обзор // Кристаллография. 2007. Вып. 52, № 4. С. 673–685.

Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 292 с.

Пущаровский Д.Ю. Железо и его соединения в ядре Земли: новые данные и идеи // Геохимия. 2019. № 9. С. 936–947.

Пущаровский Д.Ю. Минералогическая кристаллография. М.: Геокарт-ГЕОС, 2020. 341 с.

Пущаровский Д.Ю., Пущаровский Ю.М. Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планет земной группы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2016. № 1. С. 3–9.

Пущаровский Ю.М. О трех парадигмах в геологии // Геотектоника. 1995. № 1. С. 4–11.

Пущаровский Ю.М. Сейсмомография и структура мантии: тектонический ракурс // Докл. РАН. 1996. Т. 351, № 6. С. 806–809.

Пущаровский Ю.М., Пущаровский Д.Ю. Геология мантии Земли. М.: ГЕОС, 2010. 140 с.

Arakcheeva A., Bindi L., Pattison P. et al. The incommensurately modulated structures of natural natrite at 120 and 293 K from synchrotron X-ray data // Amer. Mineral. 2010. Vol. 95, N 4. P. 574–581. DOI: 10.2138/am.2010.3384.

Balitsky D., Villeval P., Lupinski D. Growth of large scale nonlinear LBO and electro-optic RTP crystals: State of the art and applications // Advanced Solid State Lasers. 2015. DOI: 10.1364/assl.2015.am1a.2.

Balitsky D., Villeval P., Lupinski D. Elaboration of large LBO and RTP crystals for nonlinear and electro optic applications // ICCGE-19/OMVPE-19 Program and Abstr. Book. 2019. Friday, August 2. Symposium Fundamentals of Crystal Growth: Colloids and Crystal Growth in Solution. P. 8.30–8.45.

Barlow W. Probable Nature of the Internal Symmetry of Crystals // Nature. 1883. Vol. 29, P.186–188. URL: <https://doi.org/10.1038/029186a0>.

Barton I.F. Trends in the discovery of new minerals over the last century // Amer. Mineral. 2019. Vol. 104, N 5. P. 641–651.

Bindi L., Arakcheeva A., Chapuis G. The role of silver on the stabilization of the incommensurately modulated structure in calaverite, AuTe_2 // Amer. Mineral. 2009. Vol. 94. P. 728–736.

Bindi L., Kolb W., Eby G.N. et al. Accidental synthesis of a previously unknown quasicrystal in the first atomic bomb test // Proceed. of the National Academy of Sciences. 2021. Vol. 118. N 22. e2101350118. DOI: 10.1073/pnas.2101350118.

Bindi L., Lin C., Ma C., Steinhardt P.J. Collisions in outer space produced an icosahedral phase in the Khatyrka meteorite never observed previously in the laboratory // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, 38117. URL: <https://doi.org/10.1038/srep38117>.

Bindi L., Nespoli M., Krivovichev S.V. et al. Producing highly complicated materials. Nature does it better // Rep. Prog. Phys. 2020. Vol. 83, 106501. DOI: 10.1088/1361-6633/abaa3a.

Bindi L., Steinhardt P.J., Yao N., Lu P.J. Natural quasicrystals // Science. 2009. Vol. 324. P. 1306–1309.

Bish D.L., Blake D.F., Vaniman D.T. et al. X-ray diffraction results from Mars science laboratory: Mineralogy of rocknest at Gale crater // Science. 2013. Vol. 341, N 6153. P. 1238932. DOI: 10.1126/science.1238932.

Capitani G. Synchysite-(Ce) from Cinquevalli (Trento, Italy): Stacking disorder and the polytypism of (Ca,REE)-Fluorcarbonates // Minerals. 2020. Vol. 10(1), N 77. DOI: 10.3390/min10010077.2005

Dam B., Janner A., Donnay J.D.H. Incommensurate morphology of calaverite (AuTe_2) crystals // Physical Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 2301–2304.

De Wolff P.M. The Pseudo-symmetry of Modulated Crystal Structures // Acta Crystallographica Sect. A. 1974. Vol. 30, N 6. P. 777–785. DOI: 10.1107/s0567739474010710.

Faurel B., Durand E., Maurice S. et al. New developments on chemcam laser transmitter and potential applications

- for other planetology programs // Proceed. Vol. 10564. Intern. conference on Space Optics — ICSO 2012. 1056421 (2017), 1056421-2-9. URL: <https://doi.org/10.1117/12.2309236>.
- Ferraris G.* Early contributions of crystallography to the atomic theory of matter// *Substantia*. 2019. Vol. 3, N 1. P. 131–138. DOI: 10.13128/Substantia-81.
- Ferraris C., Weinert O., Ferraris G.* La correspondance entre Henri Hureau de Sénarmont et Quintino Sella // *Saggi e Studi, Rivista di Storia dell'Università di Torino*. 2020. Vol. IX, N 2. P. 51–127.
- Grew E.S., Hystad G., Hazen R. M.* et al. How many boron minerals occur in Earth's upper crust? // *Amer. Mineral.* 2017. Vol. 102, N 8. P. 1573–1587. DOI: 10.2138/am-2017-5897.
- Goldschmidt V., Palache C., Peacock M.* Über Calaverit // *N. Jahrb. Miner.* 1931. Bd. 63. S. 1–58. BB (A).
- Hargittai I.* Generalizing crystallography: a tribute to Alan L. Mackay at 90 // *Struct. Chem.* 2016. Vol. 28, N 1. P. 1–16. DOI: 10.1007/s11224-016-0766-1.
- Hargittai I., Hargittai B.* Physics Nobel laureate Roger Penrose and the Penrose pattern as a forerunner of generalized crystallography // *Struct. Chem.* 2020. Vol. 32. P. 1–7. DOI: 10.1007/s11224-020-01669-8.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E.* A new high pressure form of $MgAl_2O_4$ // *Nature*. 1991. Vol. 349. P. 409–411.
- Janner A., Janssen T.* From crystal morphology to molecular and scale crystallography // *Physica Scripta*. 2015. Vol. 90, N 8. 088007. DOI: 10.1088/0031-8949/90/8/088007.
- Li J., Ma Z., He C.* et al. An effective strategy to achieve deeper coherent light for LiB_3O_5 // *J. Materials Chemistry C*. 2016. Vol. 4, N 10. P. 1926–1934. DOI: 10.1039/c5tc03814f.
- Maurice S., Wiens R.C., Bernardi P.* et al. The SuperCam instrument suite on the Mars 2020 Rover: Science objectives and mast-unit description // *Space Sci. Rev.* 2020. Vol. 217, N 47. 108 p. URL: <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00807-w>.
- Novikova N., Sorokina N., Verin I.* et al. Structural reasons for the nonlinear optical properties of KTP family single crystals // *Crystals*. 2018. Vol. 8, N 7. P. 283. DOI: 10.3390/cryst8070283. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/8/7/283/htm>.
- Oganov A.R., Gillan M.J., Price G.D.* Structural stability of silica at high pressures and temperatures // *Phys. Rev.* 2005. Vol. 71 (6). P. 064104 (8). DOI: 10.1103/physrevb.71.064104.
- Pereira A.L.J., Gracia L., Santamaría-Pérez D.* et al. Structural and vibrational study of cubic Sb_2O_3 under high pressure // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85, N 17. DOI: 10.1103/physrevb.85.174108.
- Pluth J.J., Smith J.V., Pushcharovsky D.Y.* et al. Third-generation synchrotron x-ray diffraction of 6-mm crystal of raite, $Na_3Mn_3Ti_{0.25}Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 10H_2O$, opens up new chemistry and physics of low-temperature minerals // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1997. Vol. 94. P. 12263–12267. DOI: 10.1073/pnas.94.23.12263.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M.* The mineralogy and the origin of deep geospheres: a review // *Earth Sci. Rev.* 2012. Vol. 113. P. 104–109.
- Pushcharovsky D.Yu., Zubkova N.V., Pekov I.V.* Structural chemistry of silicates: new discoveries and ideas // *Struct. Chem.* 2016. Vol. 27, N 6. P. 1593–1603. DOI: 10.1007/s11224-016-0750-9.
- Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M.* et al. The structure of charoite, $(K, Sr, Ba, Mn)_{15–16}(Ca, Na)_{32} \times [(Si_{70}(O, OH)_{180})(OH, F)_{4,0}nH_2O$, solved by conventional and automated electron diffraction // *Mineralogical Magazine*. 2010. Vol. 74, N 1. P. 159–177. DOI: 10.1180/minmag.2010.074.1.159.
- Sarp H., Pushcharovsky D.Yu., MacLean E.J.* et al. Tillmannsite, $(Ag_3Hg)(V, As)O_4$, a new mineral: its description and crystal structure // *Europ. J. of Mineralogy*. 2003. Vol. 15, N 1. P. 177–180. DOI: 10.1127/0935-1221/2003/0015-0177.
- Schechtman D., Blech I., Gratias D.* et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951–1953.
- Schwarzenbach D.* Crystallography. Chichester; N.Y.: John Wiley & Sons, 1996. 241 p.
- Wagner T., Schönleber A.* A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures // *Acta Crystallographica. Sect. B. Structural Science*. 2009. Vol. 65, N 3. P. 249–268. DOI: 10.1107/s0108768109015614.
- Weil M., Tillmanns E., Pushcharovsky D.Yu.* Hydrothermal single-crystal growth in the systems $Ag/Hg/X/O$ ($X = V^V$, As^V): Crystal structures of $(Ag_3Hg)VO_4$, $(Ag_2Hg_2)_3(VO_4)_4$, and $(Ag_2Hg_2)_2(HgO_2)(AsO_4)_2$ with the unusual tetrahedral cluster cations $(Ag_3Hg)^{3+}$ and $(Ag_2Hg)^{4+}$ and crystal structure of $AgHgVO_4$ // *Inorg. Chem.* Vol. 44. P. 1443–1451..
- Witze A.* A Month on Mars: What NASA's Perseverance Rover Has Found So Far // *Nature*. 2021. Vol. 591. P. 509–510. DOI: <https://doi.org/10.1038/d41586-021-00698-5>.
- Yang H., Konzett J., Prewitt Ch.T.* Crystal structure of a new (21)-clinopyrobole synthesized at high temperature and pressure // *Amer. Mineral.* 2001. Vol. 86. P. 1261–1266.

Поступила в редакцию 10.06.2021

Поступила с доработки 30.06.2021

Принята к публикации 27.12.2021