

СТО ЛЕТ РЕНТГЕНОВСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ: ОСНОВНЫЕ
МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ В ОПИСАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
МИНЕРАЛОВ

Кривовичев С.В. (s.krivovichev@spbu.ru)

Санкт-Петербургское отделение, Санкт-Петербургский государственный университет

HUNDRED YEARS OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY: BASIC METHODS
AND PRINCIPLES FOR THE DESCRIPTION OF CRYSTAL STRUCTURES
OF MINERALS

Krivovichev S.V. (s.krivovichev@spbu.ru)

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Столетняя история изучения кристаллических структур минералов с помощью рентгеновской дифракции привела к накоплению значительного массива экспериментальных данных по разнообразным классам минералов различного состава и генезиса. Благодаря наличию кристаллов хорошего качества и больших размеров, большинство кристаллических структур, расшифрованных на заре рентгеноструктурного анализа, были сделаны именно на природных образцах. С накоплением экспериментальных данных и параллельно развитию методов сбора и обработки данных происходила разработка принципов описания и интерпретации структур минералов. Среди основных подходов, предложенных для понимания атомного строения минералов, можно выделить следующие:

а) плотнейшие упаковки как расположения, соответствующие максимально экономному использованию пространства (наибольшее развитие получили анионные упаковки (Белов, 1947; Lima-de-Faria, 1994), хотя значительные работы были посвящены и катионным упаковкам и расположениям (O'Keeffe, Hyde, 1985));

б) координационные полиэдры как первичные строительные блоки кристаллических структур, во многом определяющие физические и термодинамические свойства вещества (Hazen, 1988);

в) полиэдрические структуры как объединения координационных полиэдров (здесь, как правило, рассматриваются как фундаментальные строительные блоки (fundamental building blocks: Hawthorne, 1985), так и протяженные структуры, состоящие из тетраэдров (Liebau, 1985), так и смешанные анионные радикалы (Сандомирский, Белов, 1984); при этом внимание уделялось как катионо-, так и анионоцентрированным полиэдрам (Krivovichev et al., 2013);

г) графы и сетки, оказавшиеся полезными для изучения топологии как гомо-, так и гетерополиэдрических структур (Hawthorne, 1983; Krivovichev, 2009);

д) разбиения как расположения фигур в пространстве, не имеющие наложений и промежутков (рассматривались как разбиения 3-х мерного пространства (например, для цеолитов (Smith, 2000), так и разбиения плоскости на выпуклые многоугольники (Burns et al., 2006));

е) диаграммы Шлегеля, введенные в кристаллохимию П.Б. Муром (Moore, 1970).

Основными характеристиками, описывающими строение минералов как сложных систем, и используемыми в современной структурной минералогии являются:

а) иерархичность (как композиционная иерархия, описывающая многоуровневость структурной организации (Ferraris et al. 2004), так и спецификационная иерархия, описывающая соотношения родства и генеалогию отдельных структур (Moore, 1974);

б) модулярность, описывающая построение минералов из отдельных модулей, вырезанных из простейших архетипных структур (ключевыми понятиями здесь являются понятия гомологических серий и структурообразующих операторов (Makovicky, 1997; Ferraris et al., 2004));

в) сложность (различают статическую (символическую и комбинаторную) (Krivovichev, 2013) и алгоритмическую сложность (Krivovichev, 2014)).

Одной из основных задач современной структурной минералогии является обобщение имеющихся кристаллохимических данных и их соотнесение с условиями минералообразования и трансформаций минералов в геологических процессах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-05-00910 и 13-05-00928 и гранта Президента РФ на развитие научных школ (НШ-1583.2014.5).

Белов Н.В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947.

Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука. 1984.

Burns, P.C., Miller, M.L. & Ewing, R.C. U⁶⁺ minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of structures // *Can. Mineral.* 1996. Vol. 34. P. 845-880.

Ferraris, G., Makovicky, E., Merlino, S. Crystallography of Modular Materials. Oxford University Press, Oxford, 2004.

Hawthorne, F.C. Graphical enumeration of polyhedral clusters // *Acta Crystallogr.* 1983. Vol. A39. P. 724-736.

Hawthorne, F.C. Towards a structural classification of minerals: the ^{VI}M^{IV}T₂O_n minerals // *Amer. Mineral.* 1985. Vol. 70. P. 455-473.

Hazen, R.M. A useful fiction: polyhedral modeling of mineral properties // *Amer. J. Sci.* 1988. Vol. 288A. P. 248-269.

Krivovichev, S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Mineral. Mag.* 2013. Vol. 77. P. 275-326.

Krivovichev, S.V. On the algorithmic complexity of crystals // *Mineral. Mag.* 2014. Vol. 78. P. 415-435.

Krivovichev, S.V., Mentré, O., Siidra, O.I., Colmont, M. & Filatov, S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 6459-6535.

Liebau, F. Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding and Classification. Springer-Verlag, Berlin, 1985.

Lima-de-Faria, J. Structural Mineralogy. An Introduction. Kluwer Academic Publishers, 1994.

Makovicky, E. Modularity – different types and approaches. В сб.: Merlino, S., Modular Aspects of Minerals. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy. Vol. 1. Eötvös University Press, Budapest, 1997, pp. 315-343.

Moore, P.B. Crystal chemistry of the basic iron phosphates // Amer. Mineral. 1970. Vol. 55. P. 135-169.

Moore, P.B. Structural hierarchies among minerals containing octahedrally coordinating oxygen. II. Systematic retrieval and classification of edge-sharing clusters: an epistemological approach // N. Jb. Mineral. Abh. 1974. Bd. 120. S. 205-227.

O'Keeffe, M., Hyde, B.G. An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangement of cations // Struct. Bond. 1985. Vol. 61. P. 77-144.

Smith, J.V. Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Subvol. A. Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates and Related Materials. Landolt-Börnstein. Group IV. Vol. 14. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.