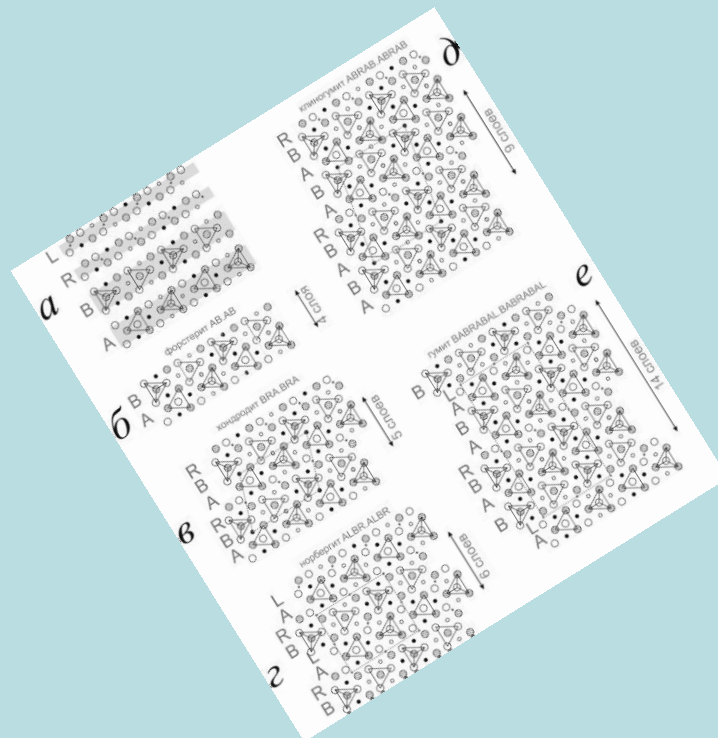


ЛЕКЦИЯ 5

«Структурная гомология-3»



Блочные и модулярные структуры

История вопроса. Еще Брэгг обратил также внимание на определенное сходство между структурой слюды и структурами пироксенов и амфиболов.

Он рассматривал слюды как следующий этап после превращения пироксена в амфибол в результате соединения пироксеновых кремнекислородных цепочек сначала в ленты (амфибол), а затем в слои (слюды). Подобная аналогия между этими структурами отражается в размерах элементарных ячеек типичных представителей каждой группы:

Диопсид		тремолит		мусковит	
$a(\text{\AA})$	9,71	a	9,78	c	10,06
$b(\text{\AA})$	8,89	$b/2$	8,90	b	9,02
$c(\text{\AA})$	5,24	c	5,26	a	5,19

Именно это структурное родство и объясняет существование гибридных построек - **биопириболов** (от «**биотит** + **пироксен** + **амфибол**»), обнаруженных более 50 лет назад электронной микроскопией высокого разрешения

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Термин «*гибридные структуры*» был введен Эвансом в 1968 году [Evans et al, 1968] в работе по расшифровке структуры валлериита. Первоначально ими называли только смешаннослойные структуры, построенные из двух строительных слоев, одним из которых является слой октаэдров $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_6$ (так называемый «бруситовый слой» состава $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$). Впоследствии этот термин стали использовать и при описании других гомологических серий кристаллических структур, состоящих из нескольких структурных блоков (structural blocks), построенных по общему структурному принципу.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Такие серии структур содержат одни и те же химические элементы в своем составе (но в разных количественных соотношениях) и различаются по размерным характеристикам блоков. Таким образом, гомологическая серия кристаллических структур - это серия, которая может быть выведена из одного базисного структурного блока (basic structural block) на основе определенного принципа его повторяемости. Гомологические серии согласно [Органова, 1989] могут быть разделены на две категории — accretional, или *полисоматические* (серии структур с наращиванием) и серии *изменчиво-соразмерных структур* (variable-fit).

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Также встречаются комбинации этих двух категорий. В полисоматических сериях тип строительного блока различной размерности (нанокластер (0-мерный), стержень, балка (1-мерные), слой (2-мерный) и т. д.) и принципы, которые определяют их взаимные соотношения, сохраняются неизменными, но размеры этих блоков меняются с их наращиванием от одного члена серии к другому. Члены такой гомологической серии при определенных условиях [Маковиску, 1989] могут рассматриваться в качестве отдельных минеральных видов.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Гомологическая серия изменчиво-соразмерных структур может также рассматриваться как серия вставленных друг в друга подструктур, образующих общую составную структуру. В такой серии структура состоит из двух типов повторяющихся несоразмерных строительных блоков, имеющих свой внутренний период повторяемости. Подробнее явление несоразмерности и связанные с ним либо сходные по своей сути явления (например, спинодальный распад, эпитаксиальные страдания и т.д.) будут рассмотрены позднее.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР



Общая схема взаимоотношений этих явлений

Блоки различной размерности

Среди оксидных гомологических серий кристаллических структур рассмотрим гомологический ряд пирохлор-муратаит, как пример 0-мерных блочных структур.

Синтетические структуры этого гомологического ряда вызвали особый интерес в связи с возможным их использованием в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Одним из крайних членов этой серии является сложный природный оксид титана, железа, кальция и редкоземельных элементов — муратаит *Mu-3* с обобщенной формулой $A_6B_{12}C_4O_{44-x}$, который имеет кубическую структуру с утроенными по отношению к флюориту параметрами ячейки.

В последние годы были синтезированы другие производные этой структуры с кратным увеличением параметров ячейки *Mu-5*, *Mu-7*, *Mu-8* и соответствующим усложнением состава. Задача определения структуры этих производных оказалась нетривиальной и потребовала применения комплекса методов — высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции, мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Такой комплексный анализ показал, что все эти структуры представляют собой члены единого гомологического ряда, построенного из наноразмерных модулей *Mu-3* и пирохлора *Pyr*

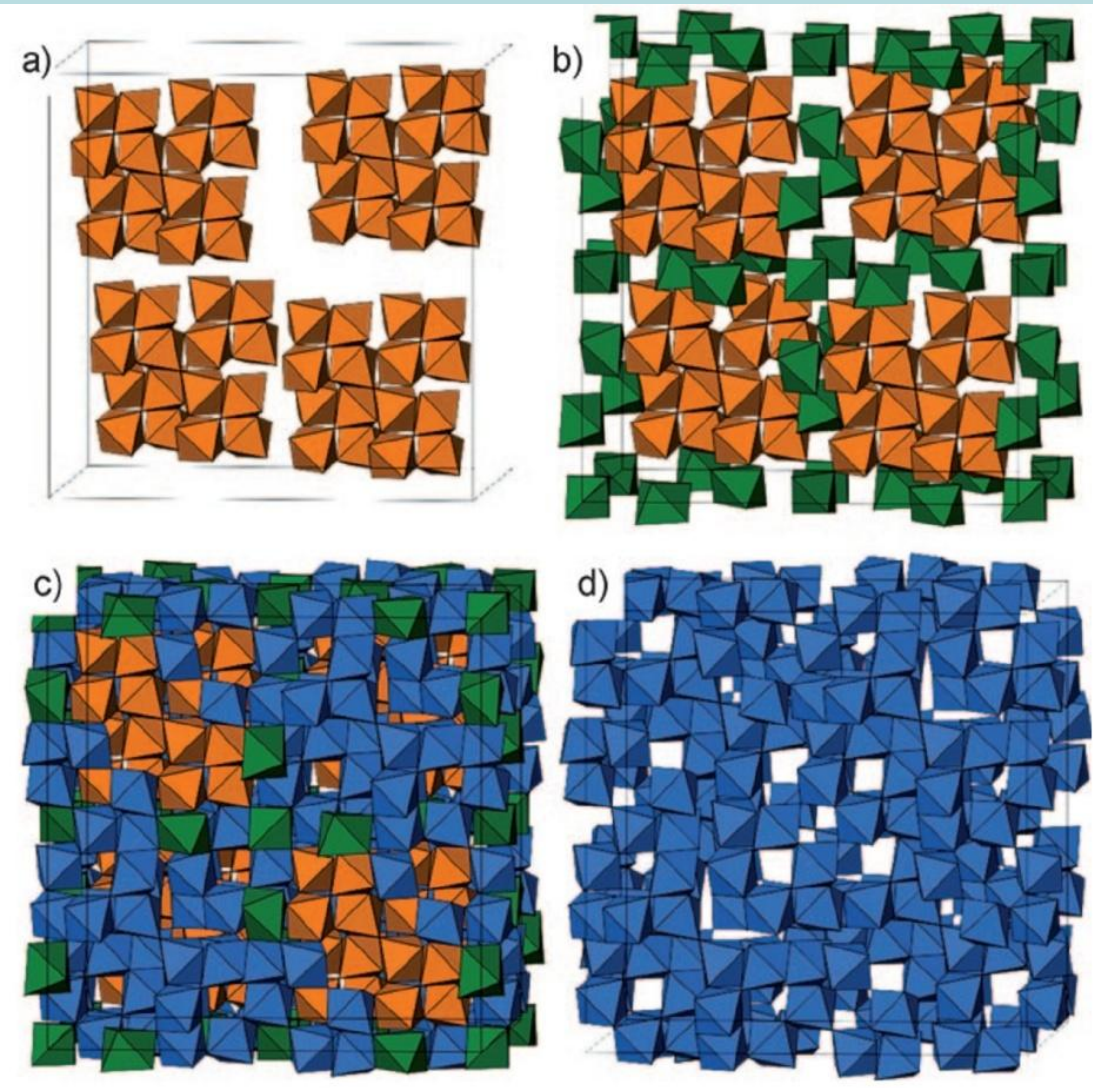
Пирохлор состоит только из пирохлоровых модулей.
Собственно муратаит 3С (Му-3) состоит только лишь
из муратаитовых модулей.

В структуре муратаита 5С ($\text{Pyr} + \text{Mu-3}$) пирохлоровые модули равномерно распределены в рекомбинированной муратаитовой матрице.

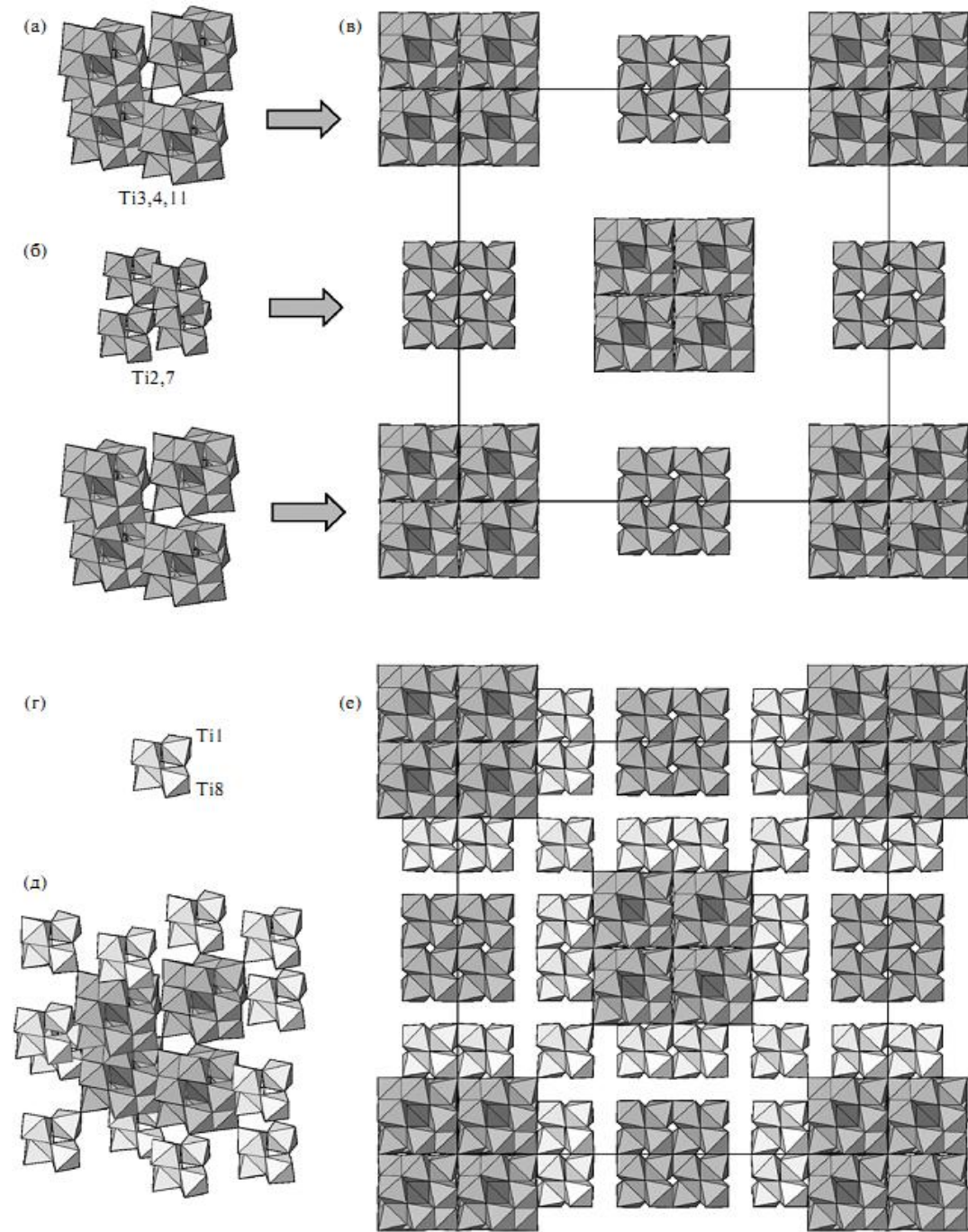
С увеличением “муратаитовой” компоненты в муратаите 8С ($\text{Pyr} + 2\text{Mu-3}$) появляются муратаитовые модули, которые комбинируются с пирохлоровыми модулями посредством переходной структуры, содержащей как муратаитовые, так и пирохлоровые элементы.

Структура редкой и менее изученной модификации муратаит Mu-7 , предположительно рассматривается как комбинация $2\text{Pyr} + \text{Mu-3}$.

Схема формирования гибридного октаэдрического каркаса в Му-5:



(a) расположение
пирохлоровых модулей в
элементарной ячейке
муратаита 5С,
(b) – связь пирохлоровых
модулей через
дополнительные октаэдры
структуры пирохлора,
(c) – дополнительное
связывание пирохлоровых
модулей в гибридную
структуру через
муратаитоподобный
субкаркас (d)



Муратаитовый (а) и
пирохлоровый (б)
нанокластеры и их укладка
в структуре муратаита 8С
(в). Пирохлоровая единица
(г) и способ соединения
муратаитового
нанокластера с
пирохлоровыми единицами
(д, е).

Фиг. 18. Муратаитовый (а) и пирохлоровый (б) нанокластеры и их укладка в структуре муратаита 8С (в). Пирохлоровая единица (г) и способ соединения муратаитового нанокластера с пирохлоровыми единицами (д, е).

Мотивация

- Развитие ядерной энергетики порождает ряд проблем, которые касаются утилизации долгоживущих радиоактивных отходов (РАО) и плутония.
- Одной из главных проблем в этом смысле является выбор радиационно-устойчивых матриц, которые при контакте с долгосуществующими высокоактивными радиоактивными отходами (ВАО) на протяжении длительного времени не будут изменять свои физико-химические свойства.
- На данное время в качестве матрицы для отработанного топлива используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Однако ВАО могут храниться в таких матрицах не более 30-40 лет.



Индекс

- ▶ НОВОСТИ
- ▶ Направления научных исследований
- ▶ Научная деятельность
- ▶ Конференции
- ▶ Советы, комитеты, редакции
- ▶ Аспирантура
- ▶ Библиотека
- ▶ Музей
- ▶ Центр коллективного пользования
- ▶ Научно-образовательный центр
- ▶ Документы
- Архив



Главная
[Структура института](#)
[75-летие Победы](#)
[История](#)
[Партнеры](#)
[Вакансии](#)
[Контакты](#)



Ордена Трудового Красного Знамени
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
**Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)**

Основной целью Института является выполнение фундаментальных научных исследований в области наук о Земле. Основными направлениями деятельности Института являются:

- [геология рудных месторождений, металлогения;](#)
- [петрология;](#)
- [минералогия и кристаллохимия;](#)
- [геохимия;](#)
- [изотопная геохимия и геохронология;](#)
- [радиогеология и радиогеоэкология;](#)
- [геоинформатика;](#)
- вулканизм и природные катастрофы;
- магматизм и минерогенез дна Мирового океана и Арктической зоны.



Лаборатория радиогеологии и радиогеоэкологии имени академика Д.И. Щербакова



Заведующий лабораторией,
член-корр. РАН
[Юдинцев Сергей Владимирович](#)

E-mail: syud@igem.ru
Тел.: (495)-953-55-62



О лаборатории

[Развитие радиогеологии](#)

[учеными ИГЕМ](#)

[Научные исследования](#)

Immobilization of high-level radioactive waste

```
graph TD; A["Immobilization of high-level radioactive waste"] -- red arrow --> B["aluminophosphate, borosilicate glasses"]; A -- green arrow --> C["ceramic matrices"]; B -- red arrow --> D["Exploitation period 40 years<br/>Low chemical stability"]; C -- green arrow --> E["Exploitation period 100-1000 years<br/>High chemical stability"];
```

**aluminophosphate,
borosilicate glasses**

Exploitation period
40 years

Low chemical stability

ceramic matrices

Exploitation period
100-1000 years

High chemical stability

Мотивация

- Это является причиной того, что активно продолжается поиск матриц с более приемлемыми эксплуатационными характеристиками.
- Было установлено, что для утилизации ВАО кристаллическая керамика подходит значительно лучше. К настоящему времени разработан ряд керамических материалов для утилизации ВАО и плутония.

Mineral matrices

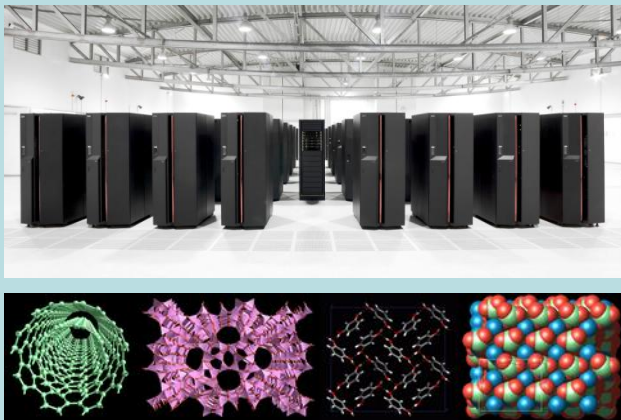
- ❑ **Zircon** ZrSiO_4
- ❑ **Monazite** LnPO_4
- ❑ **Synroc- Hollandite** $\text{Ba}(\text{Al}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ - Cs, Rb, Ba ,
Zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ - U, Zr, Np, Pu ,
Perovskite CaTiO_3 - Sr, Np и Pu
- ❑ **Fluorapatite** $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
- ❑ **Pyrochlore** $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- ❑ **Perovskite** CaZrO_3
- ❑ **Lakargiite** CaZrO_3 - CaTiO_3 - CaSnO_3
- ❑ **NZP** $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Потенциальные материалы для изготовления консервирующих матриц для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

- Высокая химическая и радиационная устойчивость
- Редкое нахождение природных аналогов соединений в метамиктном состоянии
- Кристаллохимический анализ - хорошие консервирующие характеристики

Методы исследования

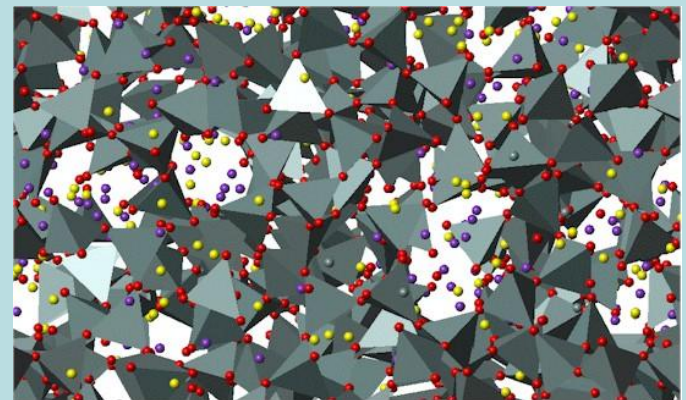
Сложность экспериментальных исследований объектов, содержащих радиоактивные элементы, предполагает активное использование для этих объектов методов теоретического прогноза. Для изучения различных свойств смешения твердых растворов монацитов логично обратиться к полуэмпирическому структурному моделированию, которое для решения задач настоящей работы более предпочтительно, чем квантовохимические расчеты.



**GULP – статическое
полуэмпирическое
моделирование**

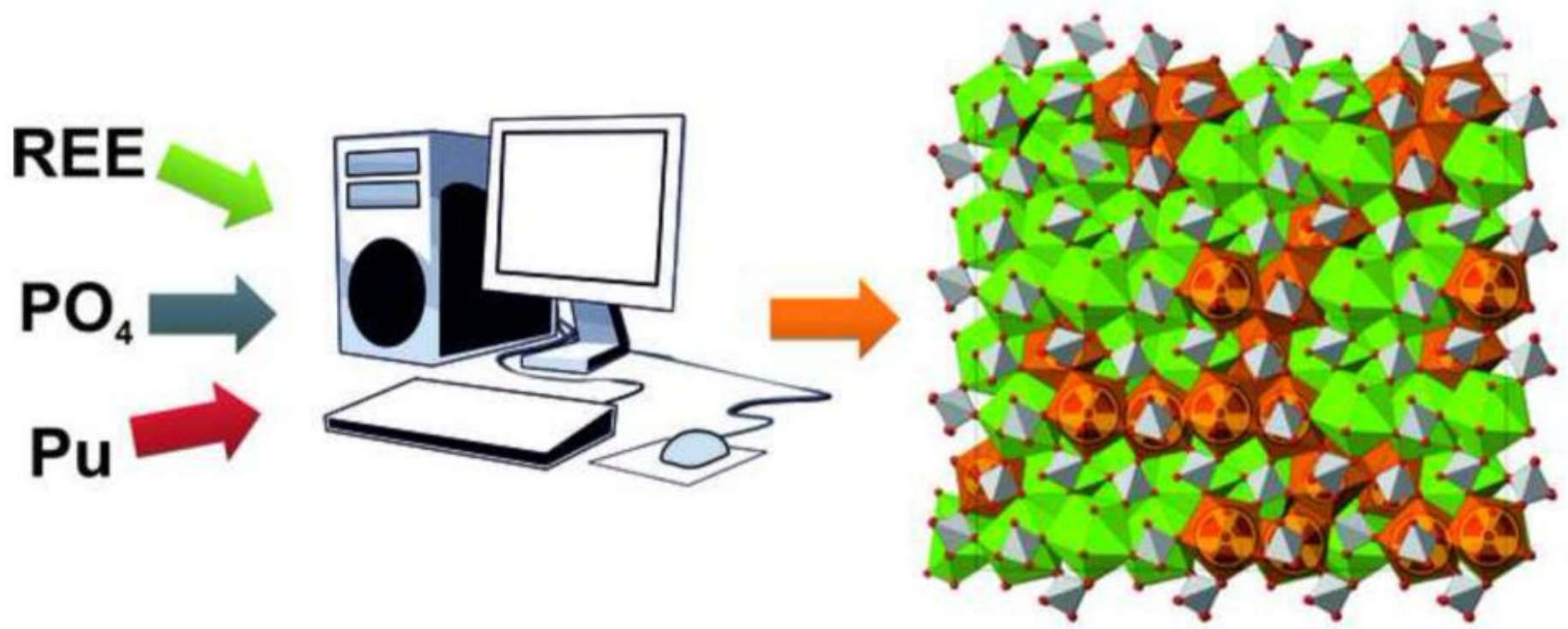


**Адаптация
потенциалов!**



**DL_POLY –
динамическое
полуэмпирическое
моделирование**

Создание трансферабельной модели межатомных потенциалов для структур

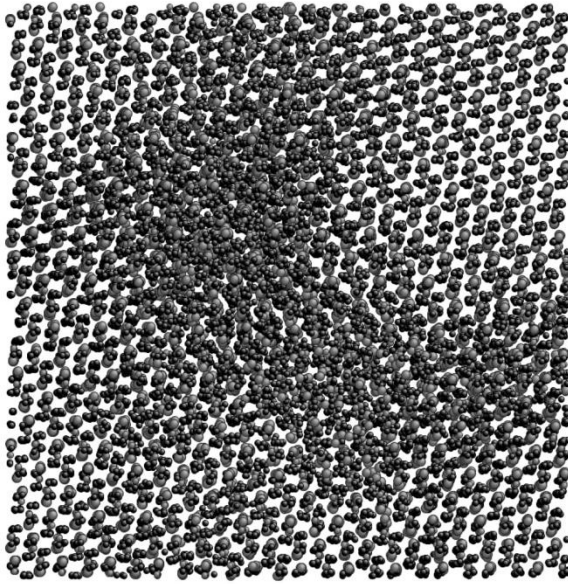


Требования к модели:

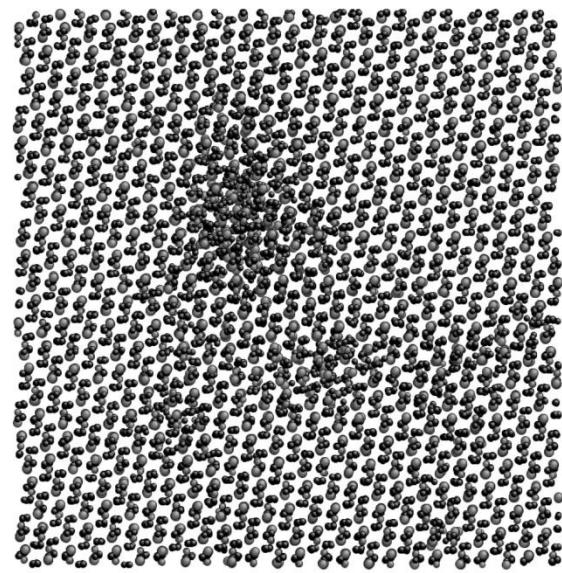
Для решения задач настоящей работы: (моделирование структур и свойств смещения монацитов сложного переменного состава) необходимо использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов. Это накладывает на модель дополнительные ограничения, а именно:

- 1) форма потенциала для всех изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная,
- 2) параметры общих потенциалов взаимодействия, например, О-О должны быть одинаковы.
- 3) Атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться.
- 4) При этом все кристаллические структуры должны моделироваться этим общим набором с хорошей точностью.

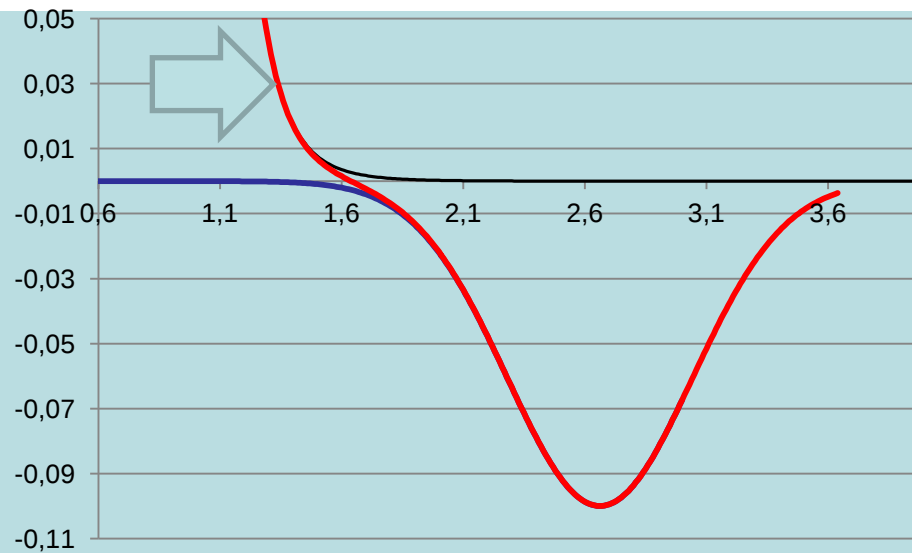
МД- требования



a



b



Методика полуэмпирического моделирования и разработка согласованной модели потенциалов

Парные потенциалы вида:

- Букингема:

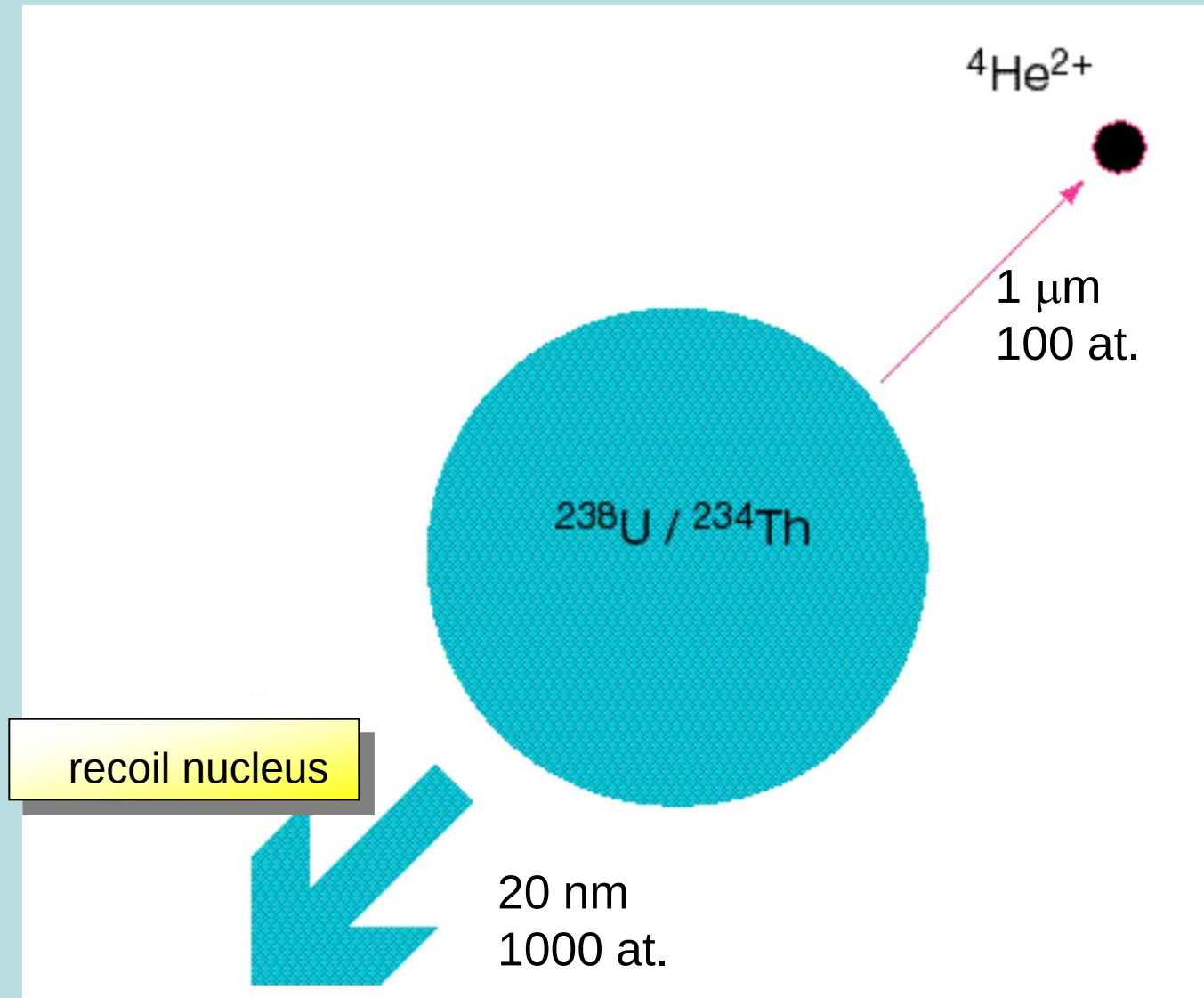
$$V(r) = A \cdot \exp(-r / \rho) - C \cdot r^{-6} + D \cdot r^{-12}$$

- Морзе:

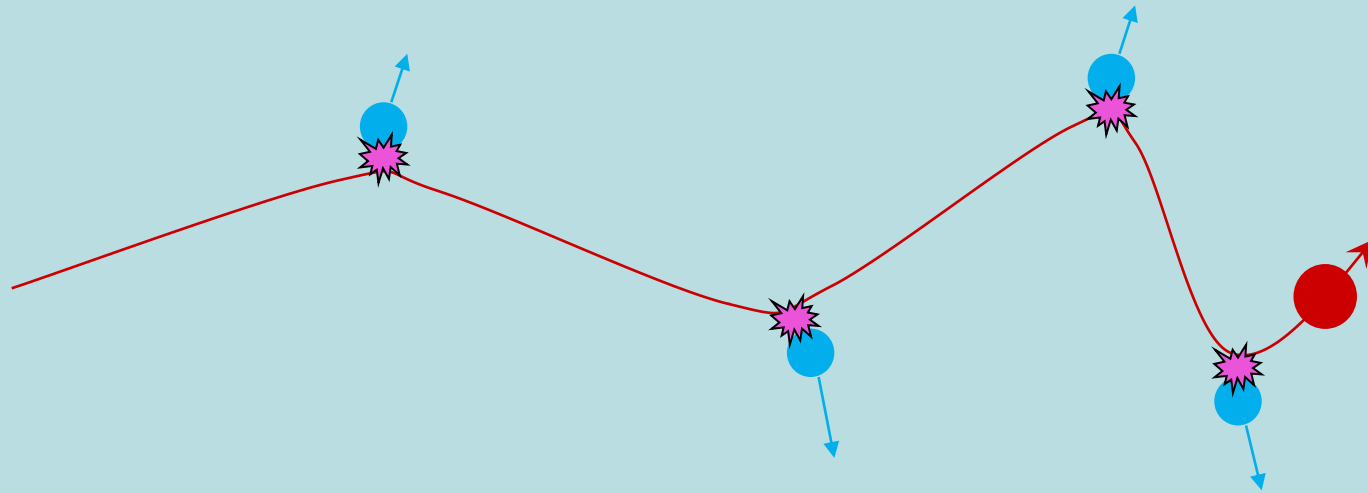
$$V(r) = D_f \cdot \left[\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0)) \right]$$

- + «Стена» для МД

α -Decay modeling



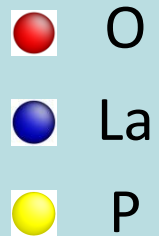
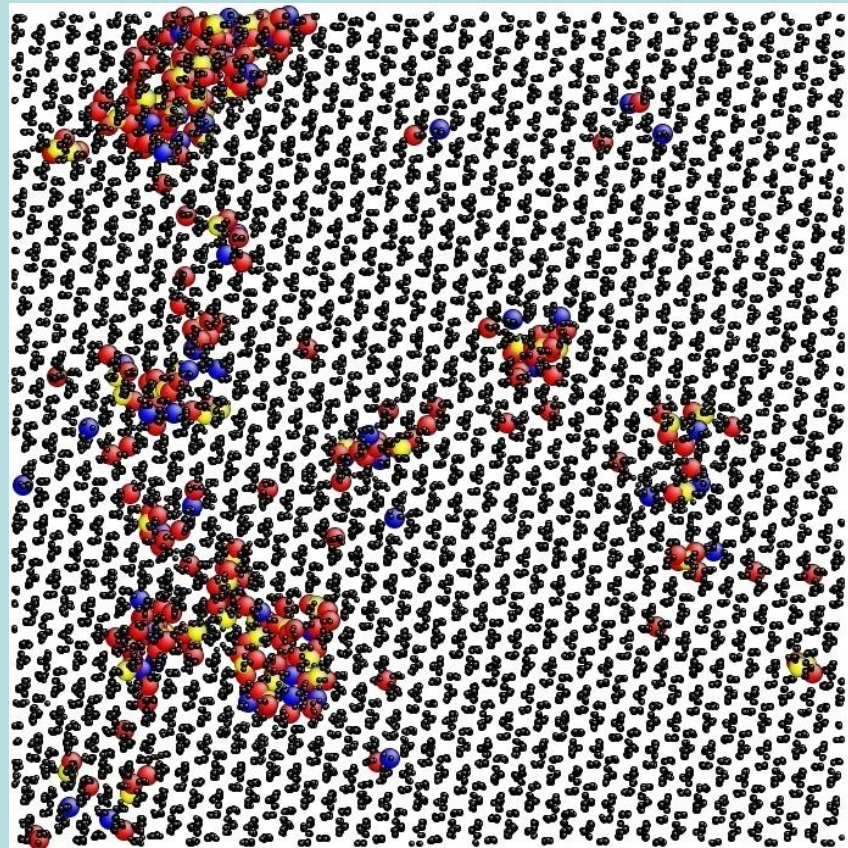
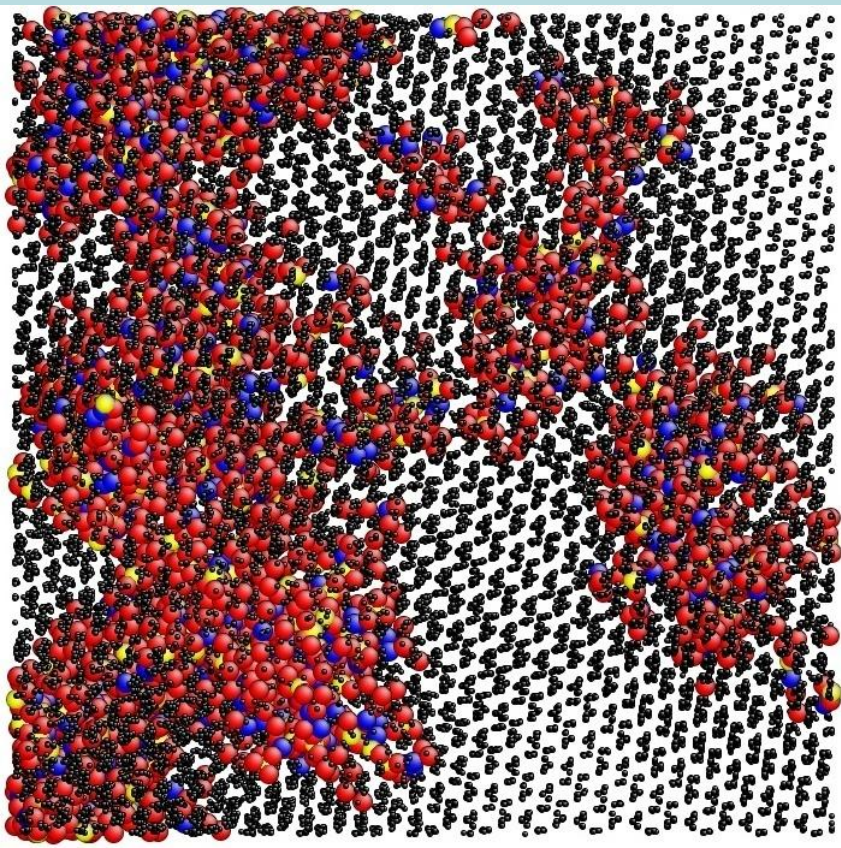
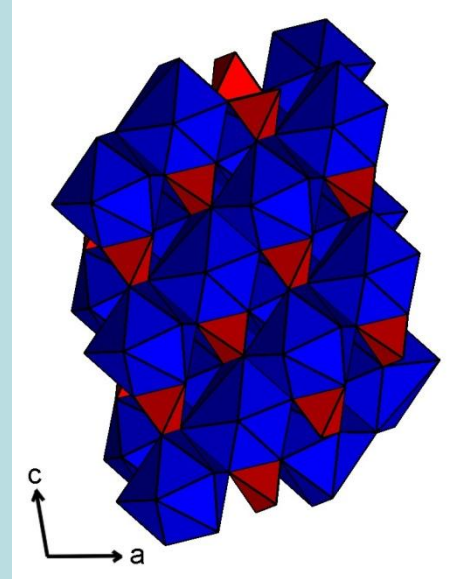
Shifted atoms cascade leads to the amorphous regions formation



Amorphous regions in monazite LaPO_4

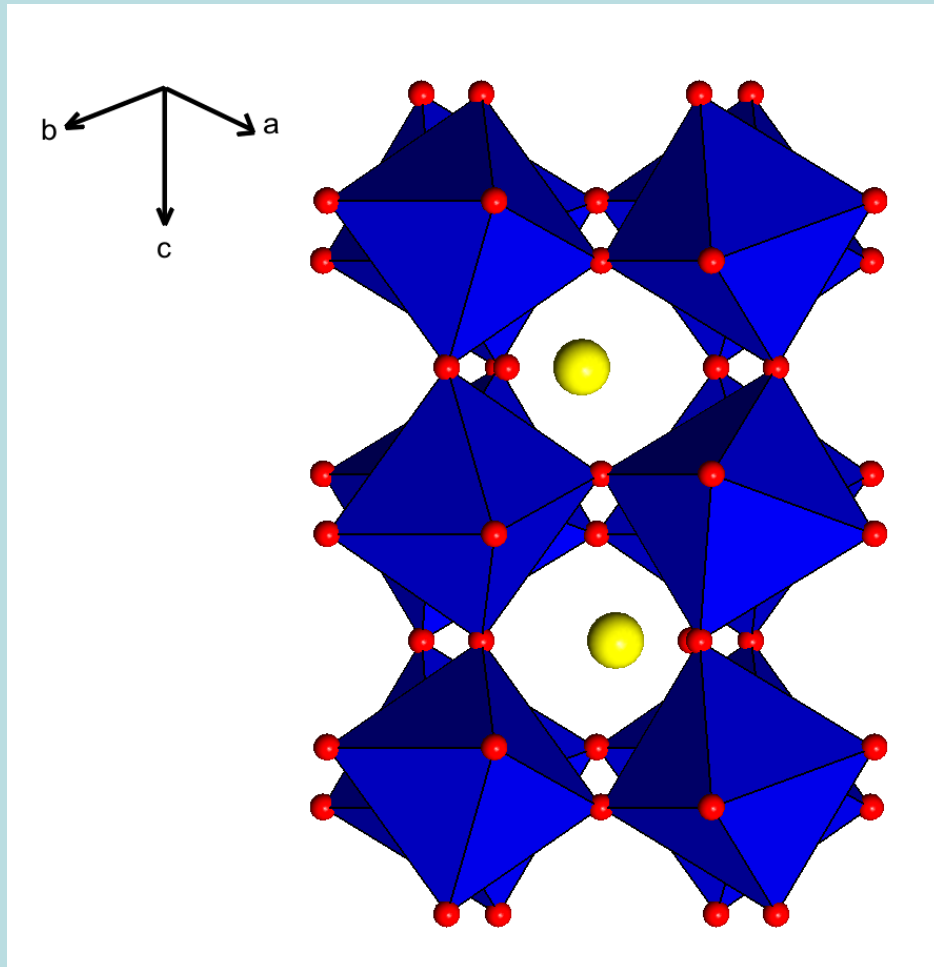
Ballistic stage

After 20 ps



Perovskite (lakargiite)

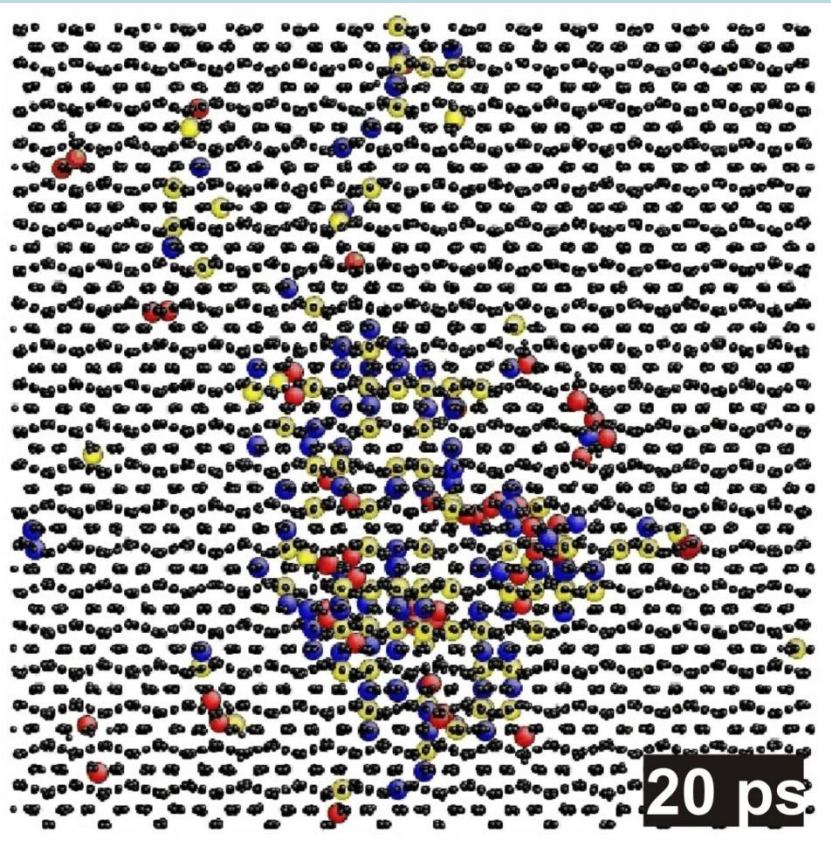
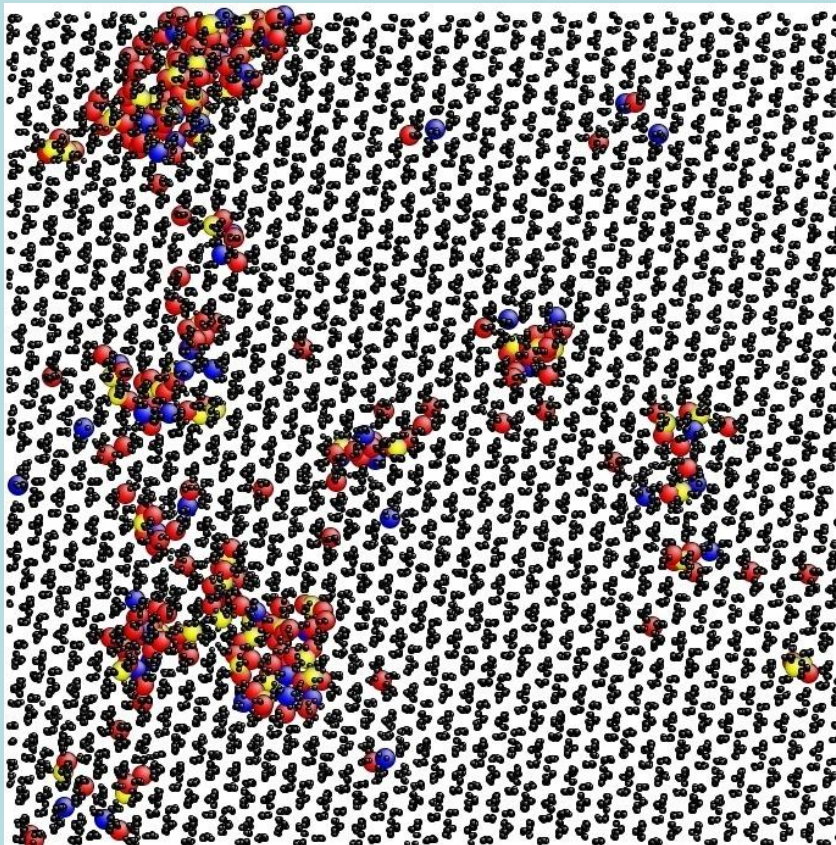
$\text{CaZr}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ structure



$a = 5.591 \text{ \AA}$
 $b = 5.762 \text{ \AA}$
 $c = 8.017 \text{ \AA}$
 $Pbnm$

Amorphous regions in monazite LaPO_4

Amorphous regions in perovskite
(lakargiite) $\text{CaZr}_{0.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$
structure



Parameter of susceptibility to amorphization

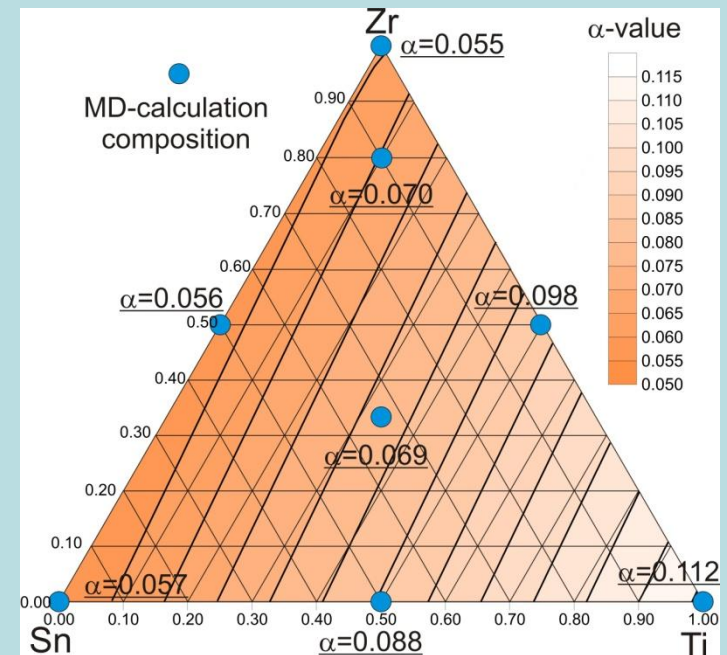
$$\delta = \frac{1}{E_{PKA}} \sum_i E_{FP}(X_i) \cdot N_{FP}(X_i)$$

Material	Parameter
Zircon	0.68
REE-monazites	0.20 - 0.40
Lakargiite	0.05 – 0.12
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	0.05

Parameter of susceptibility to amorphization

$$\delta = \frac{1}{E_{PKA}} \sum_i E_{FP}(X_i) \cdot N_{FP}(X_i)$$

Material	Parameter
Zircon	0.68
REE-monazites	0.20 - 0.40
Lakargiite	0.05 – 0.12
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	0.05



СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Среди смешаннослойных минералов первое место по распространенности принадлежит именно силикатам

Полисоматические *серии* *(блочные структуры)* построены из чередующихся элементарных слоев определенных структур

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

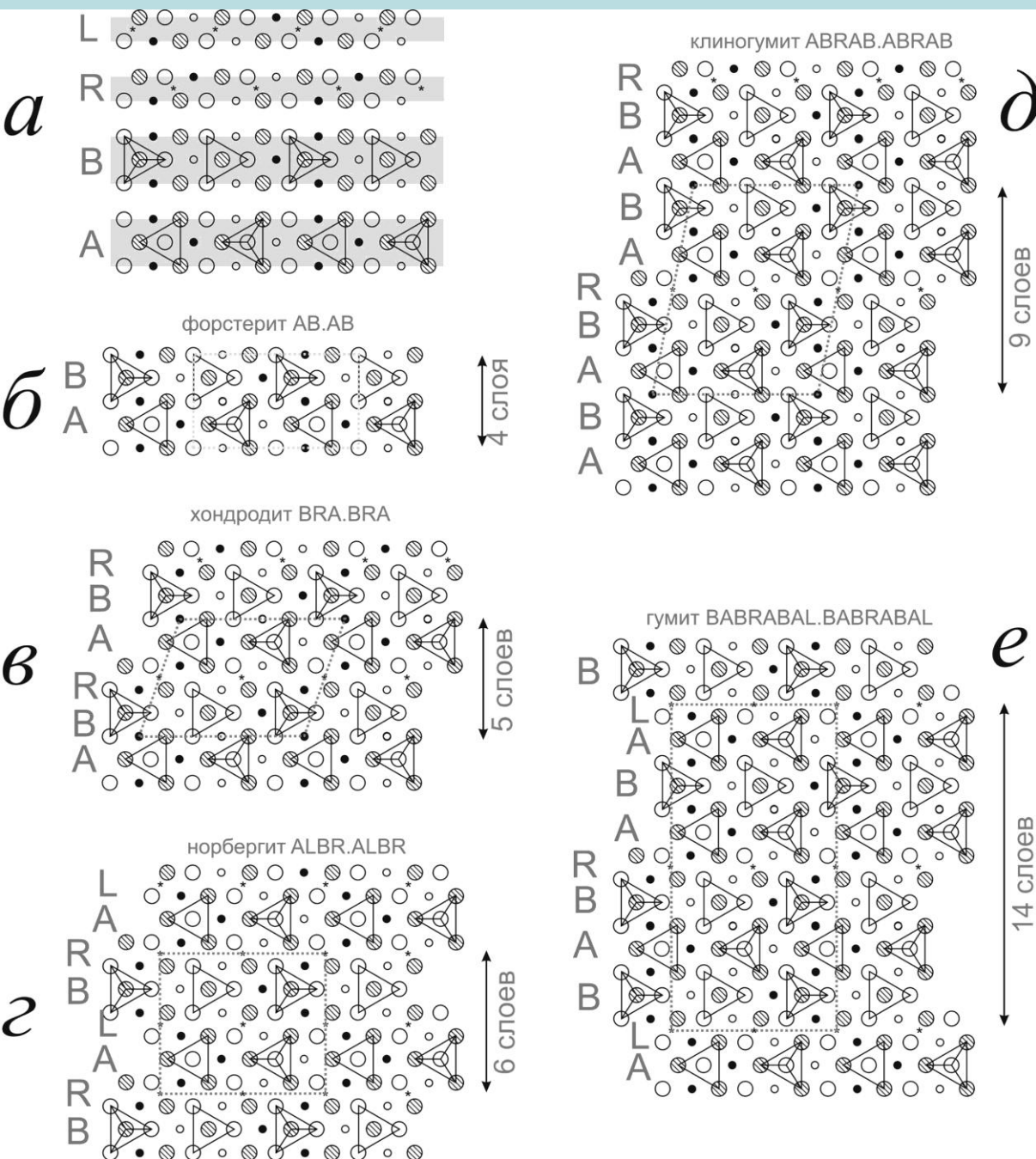
Один из наиболее ранних и ярких примеров был найден при структурном изучении в 1928-29 г.г. минералов группы хондродита-гумита, которые еще в конце XIX и начале XX века рассматривались как образующие морфотропный ряд.

Минералы этой гомологической серии от норбергита до форстерита могут быть получены из переменных количеств *брусита* $\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$ и *форстерита* Mg_2SiO_4 , параметры a и b ромбических или моноклинных ячеек практически одинаковы, тогда как параметры c кратны величине около $1,5 \text{ \AA}$, и может служить для оценки числа слоев кислородной упаковки между противоположными гранями (001) элементарной ячейки.

Гомологическая серия гумита

Минерал	Формула	Пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град.}$
<i>Норбергит</i>	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,71	10,27	8,73	-
<i>Хондродит</i>	$\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{F},\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,75	10,27	7,80	109,2
<i>Гумит</i>	$\text{Mg}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{F},\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,74	10,24	20,72	-
<i>Клиногумит</i>	$\text{Mg}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{F},\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,74	10,23	13,58	100,9
<i>Форстерит</i>	Mg_2SiO_4	$Pbnm$	4,76	10,20	5,98	

Число слоев плотнейшей гексагональной упаковки составляет 4 для оливина, 6 для норбергита, 5 для хондродита, 14 для гумита и 9 для клиногумита.



Блоки элементарных ячеек брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и форстерита Mg_2SiO_4 . Мелкие кружки – Mg, крупные – O (OH). Штриховка и цвет выделяют ионы разной высоты. Позиция протона показана звездочкой;

б) структура форстерита, состоящая из блоков АВ;

в) структура **хондродита**, состоящая из блоков BRA;

г) структура **норбергита**, состоящая из блоков ALBR;

д) структура **клиногумита**, состоящая из блоков ABRAB;

е) структура **гумита**, состоящая из блоков BABRABAL.

Гомологическая серия лейкофёницита.

Минерал	Формула	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>α</i> , град.
<i>Лейкофёницит</i>	$\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,83	10,84	11,32	103,7
<i>Джерригиббсит</i>	$\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$	$Pbn2_1$	4,85	10,70	28,17	-
<i>Риббеит</i>	$\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,80	10,73	15,67	-
<i>Аллеганит</i>	$\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$P2_1/b$	4,85	10,72	8,28	108,6
<i>Мангангумит</i>	$\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4,82	10,58	21,45	-
<i>Соналит</i>	$\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_3(\text{OH}, \text{F})_2$	$P2_1/b$	4,85	10,54	14,02	100,3

Существуют и Mn-аналоги этих минералов, и они образуют так называемую лейкофёницитовую гомологическую серию

Однако, в отличие от гумитовой серии, в ней присутствуют октаэдрические слои толщиной в один октаэдр. Родоночальниками и конечными членами этой серии можно считать **тефроит** Mn_2SiO_4 со структурой оливина (последовательность 22) и **граутит** MnOOH (11). Тогда **джерригиббит** $\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$ имеет октаэдрическую последовательность 22221, **лейкофёницит** $\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$ – 2221, **риббеит** $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ – 221. Вместе с тем имеются и такие члены этой серии, которые содержат слои толщиной в три октаэдра: **аллеганит** $\text{Mn}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ – 32, **мангангумит** $\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_2$ – 322 (в отличие от близкого по составу лейкофёницита он является, как и гумит, ромбическим), **соналит** $\text{Mn}_9[\text{SiO}_4]_3(\text{OH},\text{F})_2$ (Mn-аналог моноклинного клиногумита) – 3222

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

В качестве следующего примера гибридных структур слоистых силикатов рассмотрим сейдозеритовую (бафертиситовую) гомологическую серию титано-силикатных слюд и их синтетических аналогов.

Общую гомологическую серию **сейдозерита** (или бафертисита) дают титано-силикатные слюды и их синтетические аналоги

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ



СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ



СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Это около 30 кристаллических соединений разного состава, в которых основными строительными единицами служат модули из структур

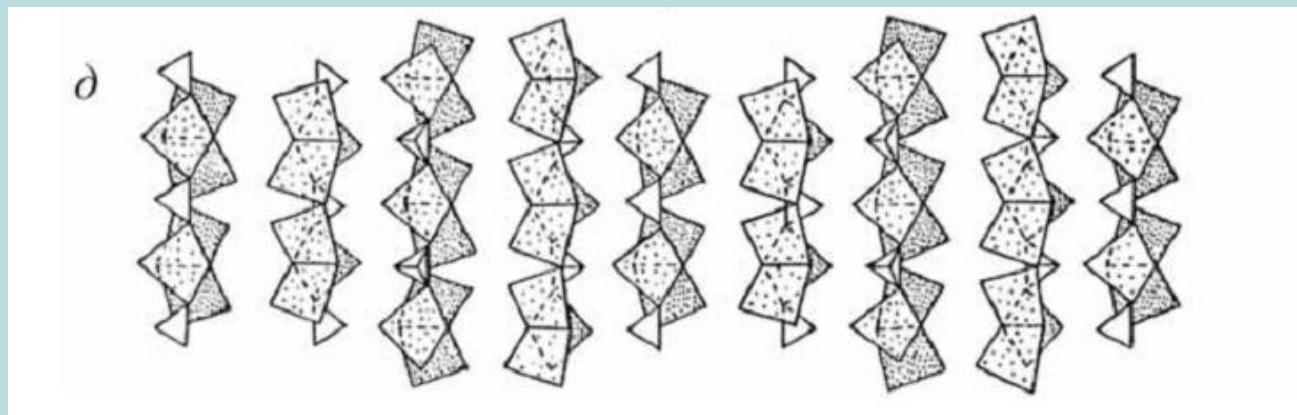
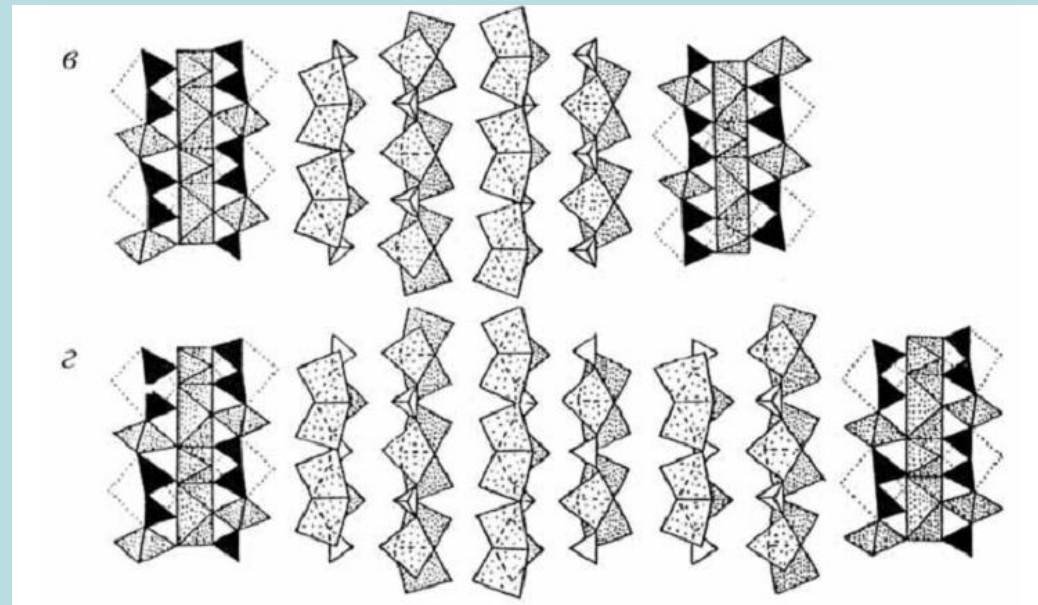
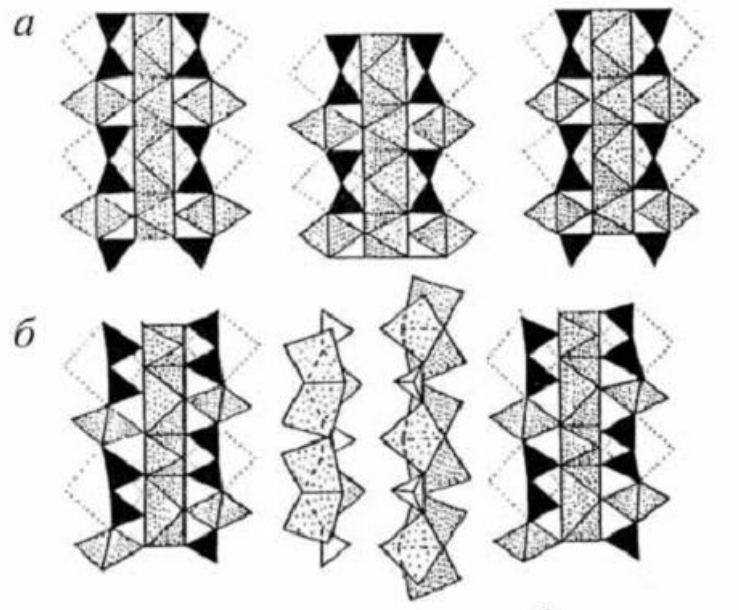
сейдозерита $\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ti})_2(\text{Ti}, \text{Zr})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})$

и

накафита $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{PO}_4]\text{F}$,

которые переслаиваются друг с другом в различных соотношениях

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ



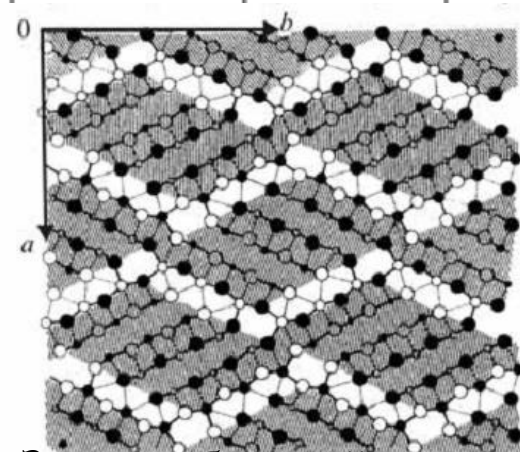
Блоки **сейдозерита** (а), **ломоносовита** (б), **квадруфита** (в),
полифита (г) и **накафита** (д).

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СУЛЬФОСОЛЕЙ

группы буланжерита $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ — козалита $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$

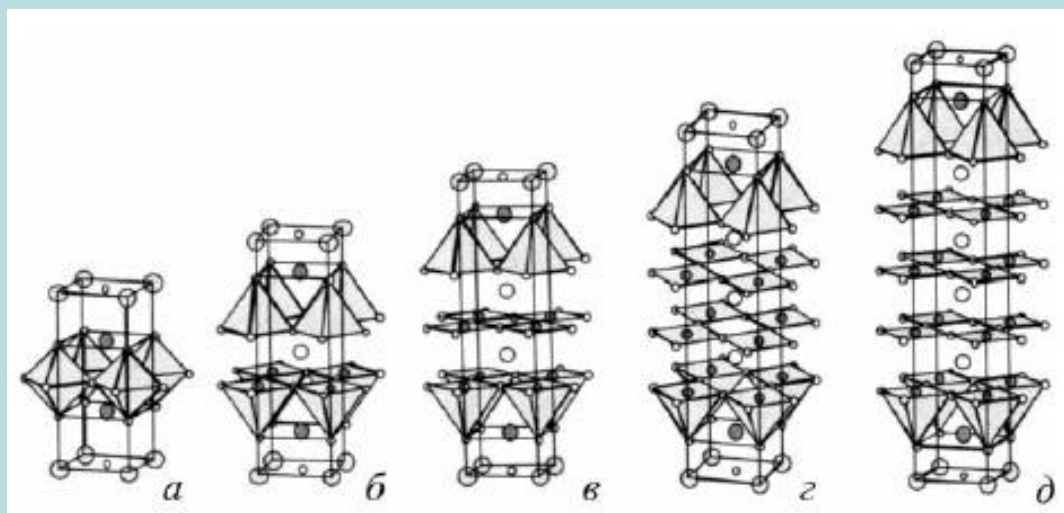
Минерал	Формула	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å			Угол, °
Джемсонит	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$	$P2_1/a$	$a = 15,57$	$b = 18,98$	$c = 4,03$	91,8
Синт. фаза	$\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	$Pbam$	$b = 15,56$	$a = 15,01$	$c = 4,03$	—
Буланжерит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	$P2_1/a$	$b = 23,54$	$a = 21,61$	$c = 8,08$	100,7
Синт. фаза	$\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$	$Pnma$	$c = 34,91$	$a = 23,15$	$b = 3,96$	—
Робинсонит	$\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	$Pnam$	$b = 17,69$	$a = 16,56$	$c = 3,98$	—
Синт. фаза	$\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	$I2/m$	$a = 24,31$	$b = 23,49$	$c = 3,92$	94,0
Дадсонит	$\text{Pb}_{10+x}\text{Sb}_{14-x}\text{S}_{31-x}\text{Cl}$	?	$c = 17,33$	$a = 19,04$	$b = 8,23$	96,3
Синт. фаза	$\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{14}$	?	$a = 28,37$	$b = 22,04$	$c = 4,02$	92,3
Козалит	$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	$Pbnm$	$b = 23,89$	$a = 19,10$	$c = 4,06$	—

В этих структурах присутствуют бесконечные стержни из структур прототипов PbS или SnS . Такие стержни формируют в структуре зигзагообразные слои с расширениями и сужениями.



Зигзагообразный мотив структуры буланжерита

Среди новых синтетических оксидов меди, обладающих сверхпроводящими свойствами при температурах, близких к комнатным (такие вещества называются ВТСП – *высокотемпературные сверхпроводники*), существует целый ряд гомологических серий. К ним относятся, например Тl-купраты с общей формулой $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$



Фрагменты кристаллических структур талиевых купратов :

а) $n=1$; б) $n=2$; в) $n=3$; г) $n=4$; д) $n=5$

Два главных модуля:

1) слои состава CuO_2 с квадратной координацией атомов меди

2) вырезки из искаженной структуры перовскита

-координационные полиэдры
полуоктаэдры (квадратные пирамиды)

Коллоквиум

(морфотропия, структурная гомология)
электронно в пятницу-воскресенье.

Максимально – 10 баллов

+ 0-5 баллов за сданный атлас