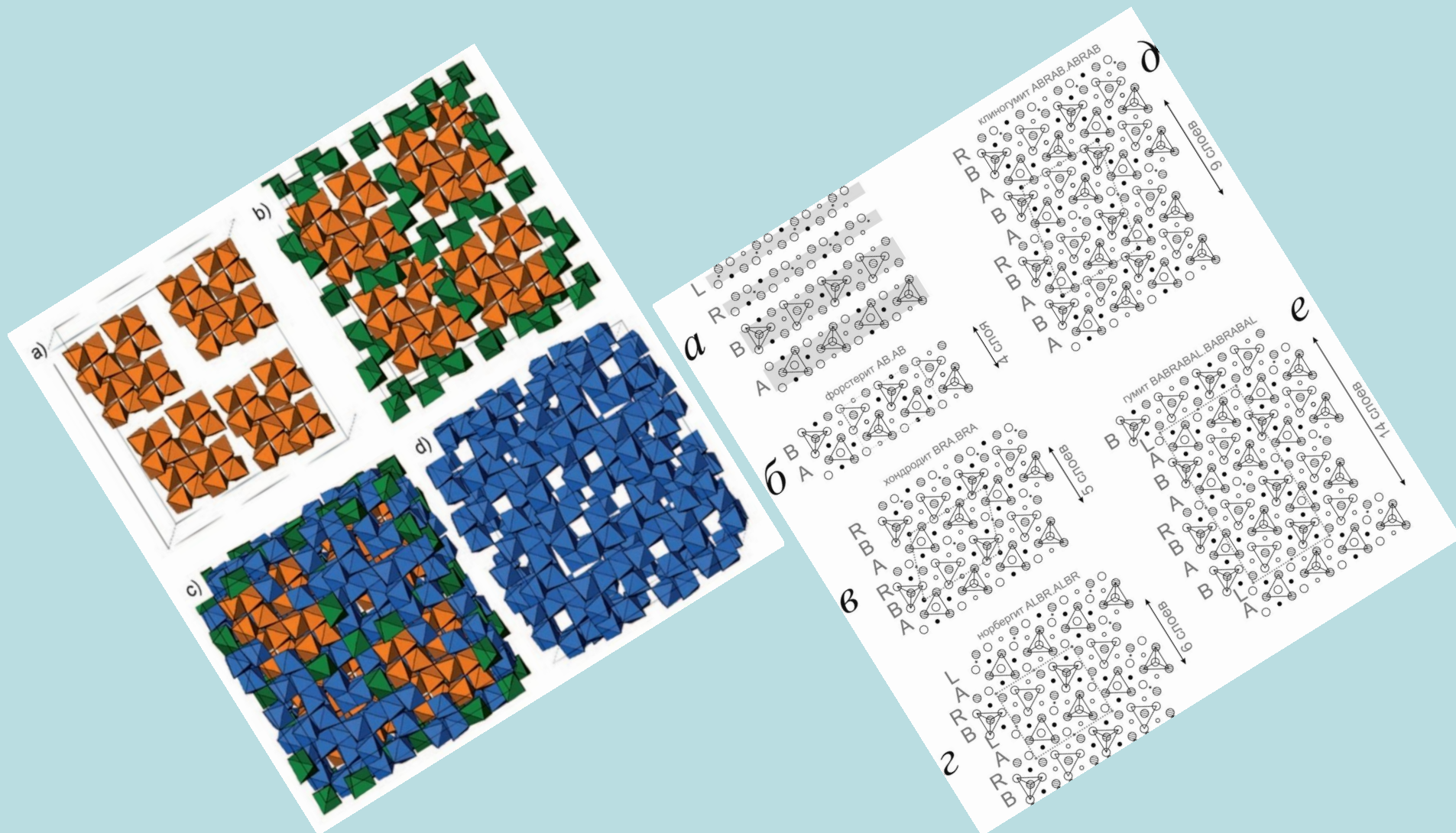


ЛЕКЦИЯ 6

«Структурная гомология-2»



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 30 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

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*

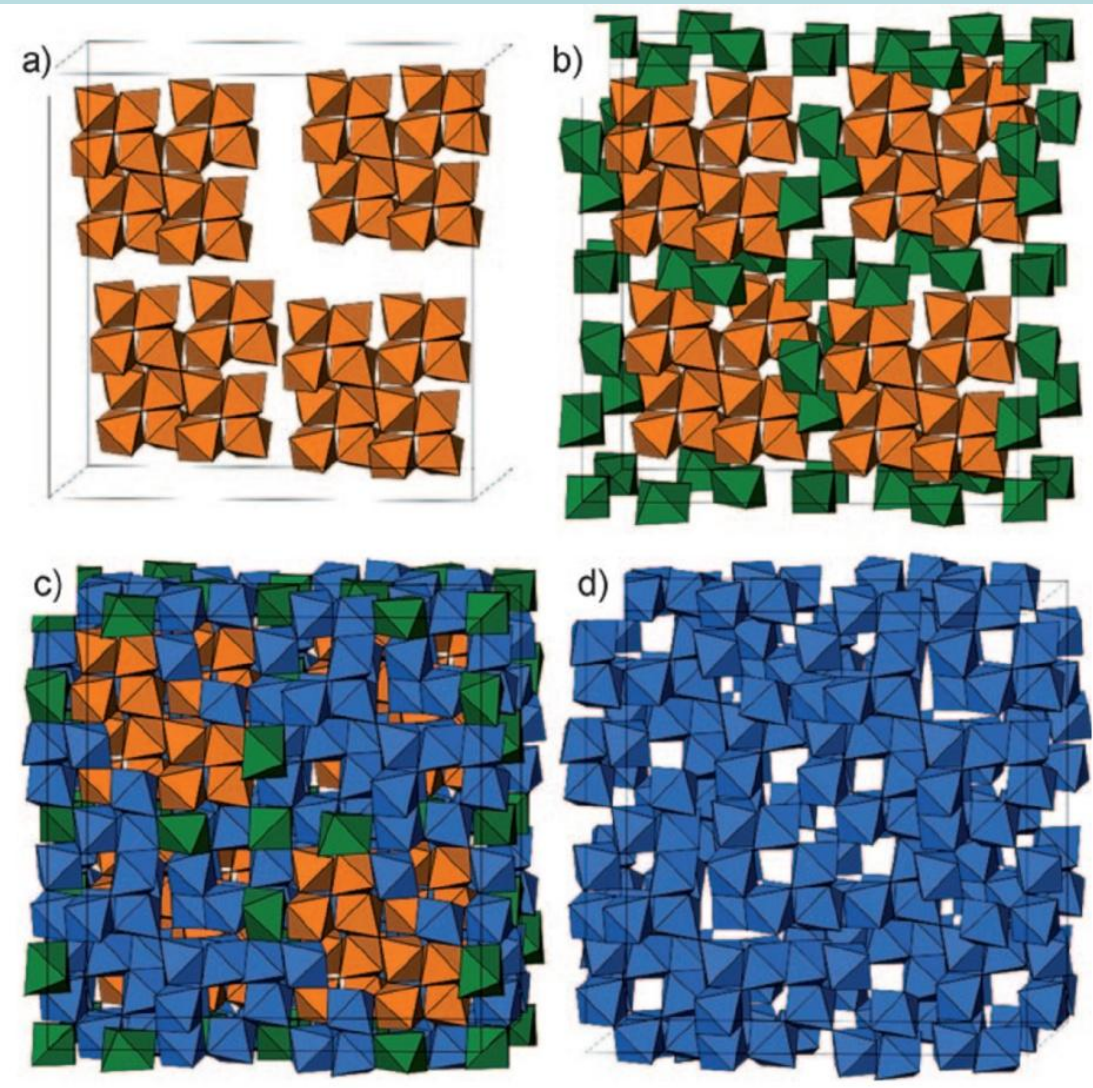
Пирохлор состоит только из пирохлоровых модулей.
Собственно муратаит 3С (Му-3) состоит только лишь из муратаитовых модулей.

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

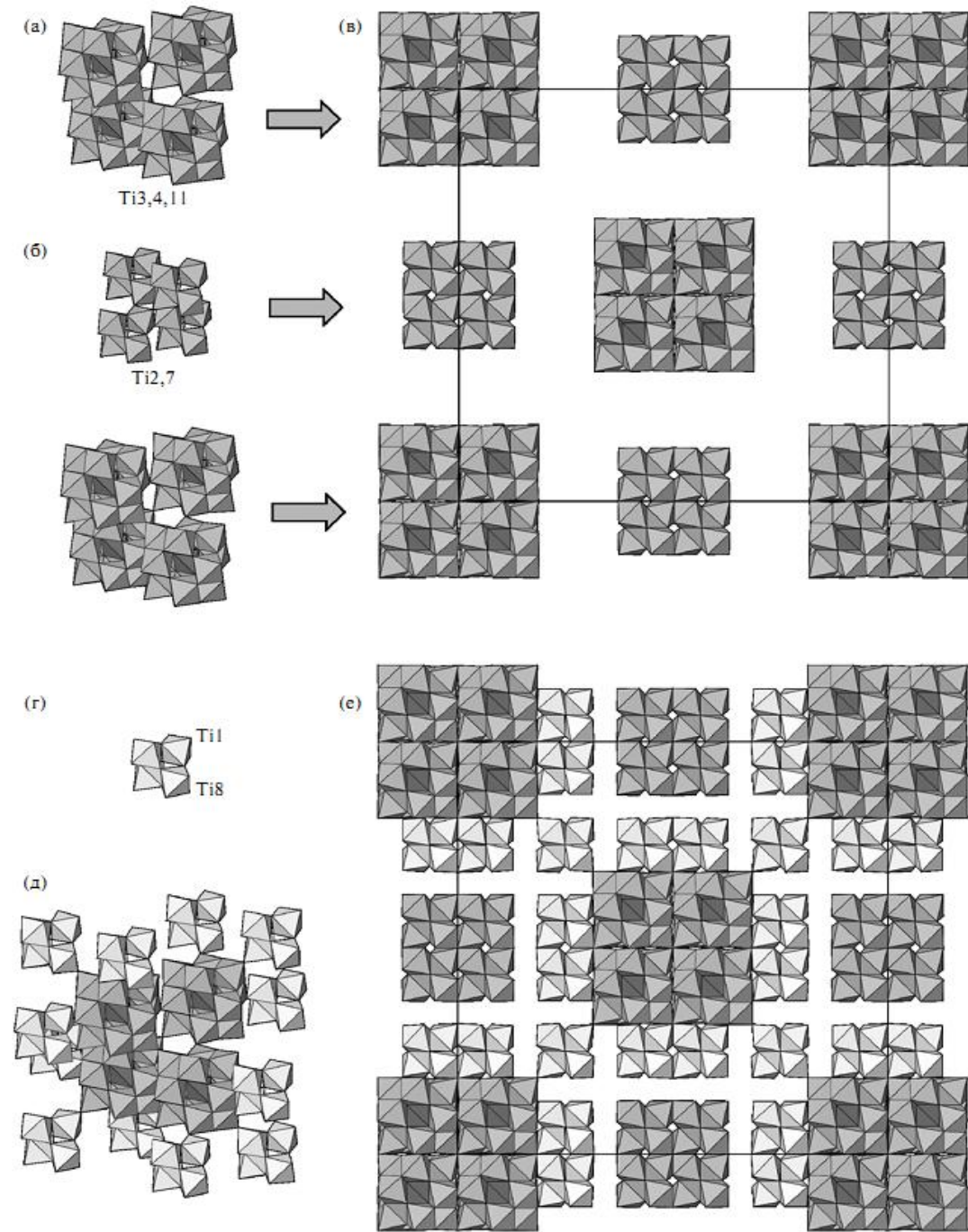
С увеличением “муратаитовой” компоненты в муратаите 8С ($\text{Pyr} + 2\text{Mu-3}$) появляются муратаитовые модули, которые комбинируются с пирохлоровыми модулями посредством переходной структуры, содержащей как муратаитовые, так и пирохлоровые элементы.

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 5C,
(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).

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

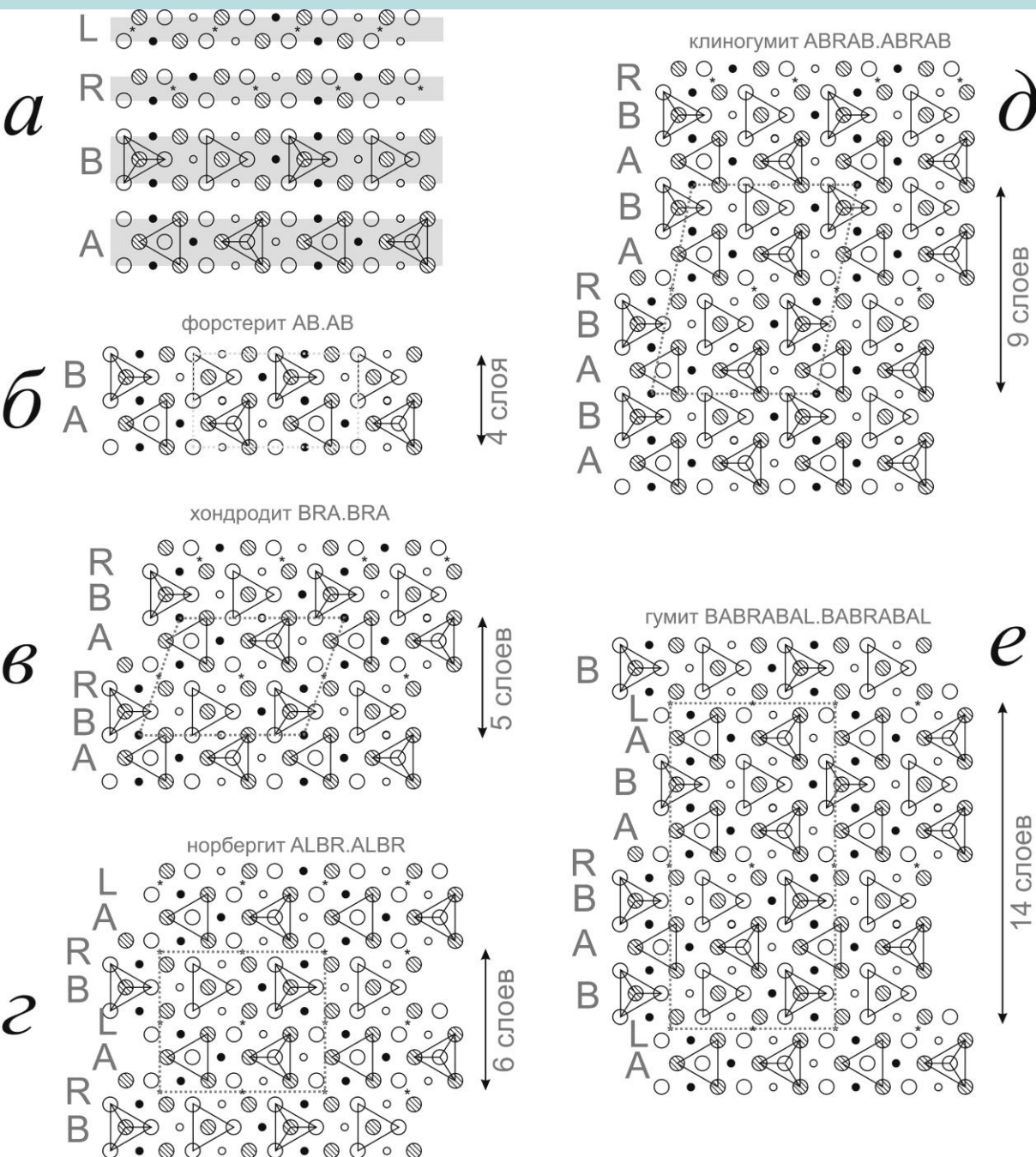
Один из наиболее ранних и ярких примеров был найден при структурном изучении в 1928-29 г.г. минералов группы хондродита-гумита, которые еще в конце XIX и начале XX века рассматривались как образующие морфотропный ряд.

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

Гомологическая серия лейкофёницита.

Минерал	Формула	Пр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å	α , 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

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

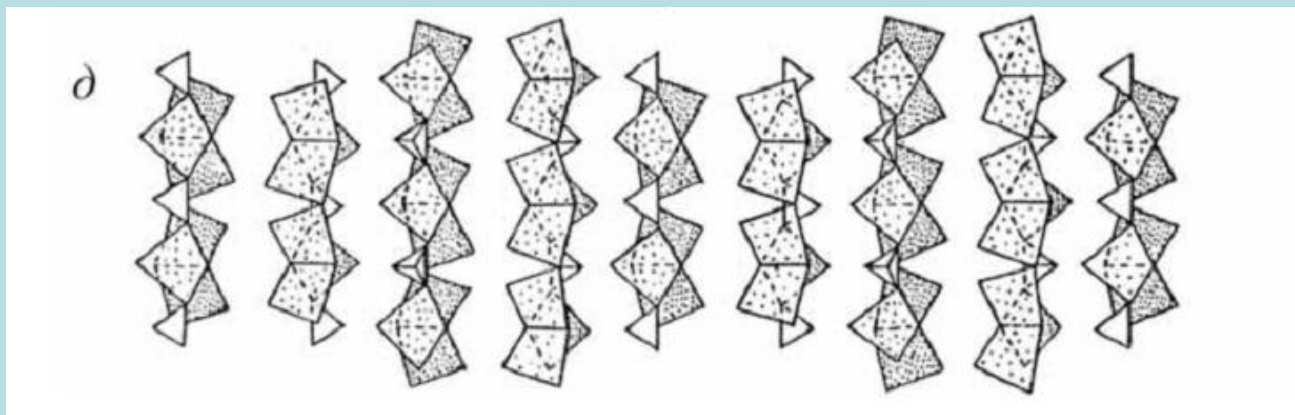
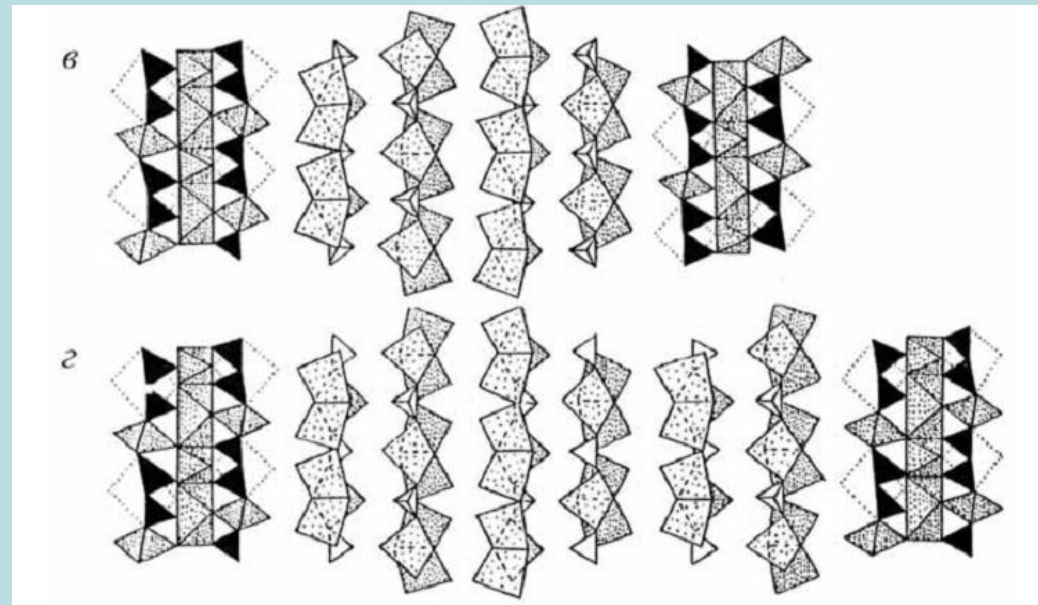
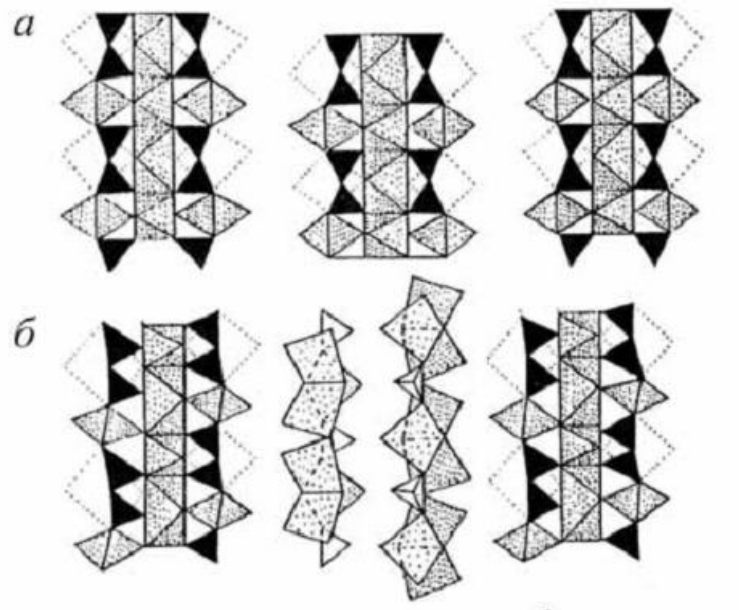
сейдозерита $\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ti})_2(\text{Ti}, \text{Zr})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})$

и

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

которые переслаиваются друг с другом в различных соотношениях

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ



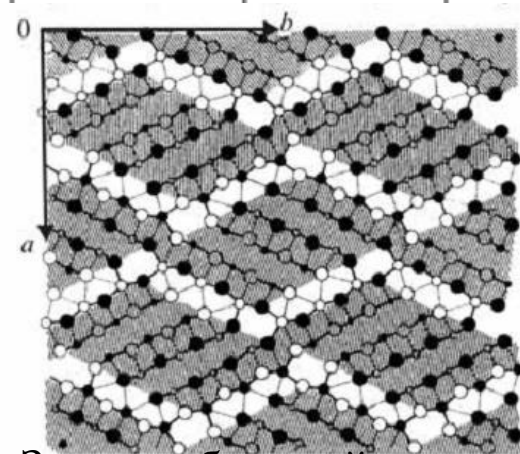
Блоки **сейдозерита** (а), **ломоносовита** (б), **квадруфита** (в),
полифита (г) и **накафита** (д).

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