

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. Б. ЗВЯГИН и З. Г. ПИНСКЕР

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ЯЧЕЕК ПИРОФИЛЛИТА И ТАЛЬКА И СТРУКТУРНАЯ СВЯЗЬ
ЭТИХ МИНЕРАЛОВ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 5 VII 1949)

Электроннографическое исследование пирофиллита и талька преследовало цель сопоставления этих минералов с монтмориллонитом, проверки заключения о сходстве их силикатных слоев⁽¹⁾ и выяснения их структурных различий. Попутно представлялась возможность испытать методы расчета электронограмм моноклинных структур^(1,2) на примере известных структур.

Известно, что пирофиллит и тальк обладают силикатными слоями, построенными сочленением двух тетраэдрических сеток формулы Si_2O_5 , обращенных своими свободными вершинами в одну сторону, с одной октаэдрической сеткой $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с образованием трехэтажной конструкции из полиэдров. При этом в пирофиллите алюминий заселяет $2/3$ октаэдров, а в тальке магнием заселены все октаэдры. В вершинах, которые являются общими для тетраэдров и октаэдров, OH заменяется на O . Соответственно, формулы пирофиллита и талька: $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ⁽³⁾.

В пределах определенного соотношения между линейными размерами тетраэдров и октаэдров возможны 9 видов пирофиллитовых слоев, отличающихся либо относительным расположением составных полиэдрических сеток, либо поворотом на 120° . Образованные этими слоями моноклинные пространственные решетки во всех 9 случаях будут различными⁽⁴⁾.

Если справедливо, что и пирофиллит, и монтмориллонит состоят из пирофиллитовых слоев, то структурные различия этих минералов могут касаться лишь того, какие слои из упомянутых 9 типов входят в их решетки.

В связи с этим целесообразно разобрать вопрос о дифракционных свойствах решеток, состоящих из пирофиллитовых слоев различного типа, расположенных с периодом в n слоев.

Если рассеивающие способности решетки из слоев k -го типа характеризуются структурными амплитудами A_{hkl}^k , относящимися к рефлексам hkl , то косые снимки от объекта и слоев различного типа будут содержать подобным же образом расположенные рефлексы, которые уже будут иметь индексы h, k, nl , причем $A_{h, k, nl} = \sum_k A_{hkl}^k / n$.

Рефлексам nh, nk, l будут соответствовать рефлексы nh, nk, nl с тем же соотношением для амплитуд. Кроме того, электронограмма будет содержать дополнительные рефлексы mh, mk, ml ($1 \leq m \leq n - 1$), амплитуды которых будут в обычной зависимости от амплитуд рефлексов nh, nk, nl .

Вычисление структур-фактора для различных решеток из одинаковых слоев показывает, что структурные амплитуды рефлексов $11l$, $02l$ (1-й эллипс), $11l$, $04l$ (3-й эллипс) во всех 9 случаях различны, а структурные амплитуды рефлексов $13l$, $20l$ (2-й эллипс), $33l$, $06l$ (5-й эллипс) и их порядков имеют одинаковые значения. Это приводит к тому, что в косых снимках от объектов содержащих различные пиррофиллитовые слои, расположенные с периодом в n слоев,

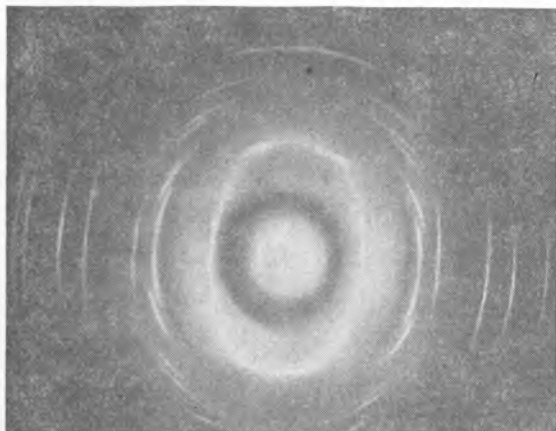


Рис. 1. Косой снимок пиррофиллита

рефлексы 1-го и 3-го эллипсов должны располагаться в n раз чаще, чем для случая одинаковых слоев, в то время как в расположении и интенсивностях рефлексов 2-го и 5-го эллипсов не должно быть никаких изменений.

В частном случае решетки из слоев 2 сортов, расположенных с периодом в 2 слоя вместо рефлексов hkl со структурными амплитудами A_{hkl}^1 и A_{hkl}^2 , которые имели бы место для решеток из слоев каждого сорта в отдельности, будут располагаться рефлексы $h, k, 2l$ со

структурными амплитудами $\frac{A_{hkl}^1 + A_{hkl}^2}{2}$. Между ними должны лежать рефлексы hkl в том случае, если $A_{hkl}^1 \neq A_{hkl}^2$. Так как $A_{13l}^1 = A_{13l}^2$, $A_{20l}^1 = A_{20l}^2$ и т. д., то картина рефлексов 2-го и 5-го эллипсов, как и в общем случае решеток из произвольных пиррофиллитовых слоев, останется без изменения.

Этими особенностями характеризуются косые снимки пиррофиллита.

Из этого можно заключить, что по сравнению с монтмориллонитом, который состоит из одинаковых слоев, пиррофиллит содержит слой двух типов, расположенных с периодом в 2 слоя.

Расположение рефлексов косых снимков пиррофиллита укладывается в схему, свойственную электронограммам моноклинных структур⁽¹⁾. Рефлексы лежат на эллипсах, определяемых прямоугольным базисом элементарной ячейки, для которого $b = \sqrt{3}a$ на расстояниях $D = hp + lq$ от нулевой слоевой линии.

Из равенств

$$p = \frac{L\lambda}{a \operatorname{tg} \beta \sin \varphi} \quad \text{и} \quad q = \frac{L\lambda}{c \sin \beta \sin \varphi}$$

вычисляются угол β и период c элементарной ячейки. Периоды a и b определяются из длин малых осей эллипсов. В результате такого

расчета для элементарной ячейки пиррофиллита были получены следующие величины:

$$a = 5,13 \pm 0,02\text{Å}, \quad b = 8,88 \pm 0,02\text{Å}, \quad c = 18,54 \pm 0,10\text{Å}, \\ \beta = 100^\circ 37' \pm 45'$$

В электронограммах талька рефлексы 1-го эллипса не были разрешены и нельзя было судить о том, с каким периодом располагаются его слои. Расчет основан на промерах рефлексов 2-го и 5-го



Рис. 2. Косой снимок талька

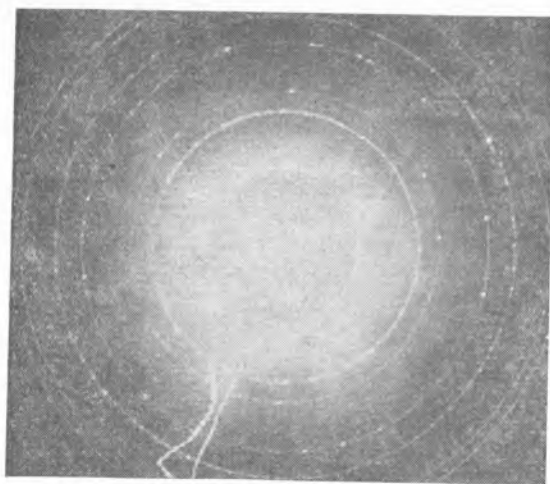


Рис. 3. Точечная электронограмма пиррофиллита

эллипсов. В результате была получена лишь та доля элементарной ячейки, которая относится к одному слою:

$$a = 5,27 \pm 0,02\text{Å}, \quad b = 9,13 \pm 0,02\text{Å}, \quad c/n = 9,47 \pm 0,07\text{Å}, \\ \beta = 100^\circ 40' \pm 50'$$

Совпадение этих данных с данными рентгеноструктурного анализа⁽³⁾ может служить обоснованием справедливости примененных методов расчета моноклинных элементарных ячеек из электронограмм.

То, что рефлексы 1-го эллипса в снимках пирофиллита расположены очень близко друг к другу, а в снимках талька не разрешены в отдельности, не позволило произвести оценку их интенсивностей и выяснить, из каких слоев состоят эти минералы. Однако, от пирофиллита была получена точечная электронограмма, содержащая гексагональную сетку рефлексов и представляющая проекцию в масштабе $L\lambda$ плоскости a^*b^* обратной решетки на плоскость базиса структуры.

Рассмотрение интенсивностей рефлексов этой электронограммы показало, что пирофиллит состоит из слоев симметрии C_{3v} , повернутых друг относительно друга так, что их плоскости симметрии образуют угол в 120° . Биссектриса этого угла совпадает с направлением ребра a элементарной ячейки. В этом направлении в соответствии с моноклинным углом β соседние слои имеют относительное смещение в $a/3$. Такая совокупность слоев образует решетку с пространственной группой $C_{2h}^6 = C \frac{2}{c}$. Монтмориллонит состоит из тех же слоев, с тем же относительным смещением, но их плоскости симметрии в противоположность пирофиллиту совпадают, и пространственная группа решетки монтмориллонита $C_{2h}^3 = C \frac{2}{m}$.

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Институт кристаллографии и
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступило
5 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер, ДАН, 68, № 1 (1949). ² З. Г. Пинскер, Е. Л. Лapidус и Л. И. Татарина, ЖФХ, 22, 1017 (1948). ³ J. G. Ruppel, Zs. f. Krist., 88, 412 (1934).