

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. Б. ЗВЯГИН и З. Г. ПИНСКЕР

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
МОНТМОРИЛЛОНИТА**

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

По сравнению с другими глинистыми минералами структура монтмориллонита представляет наибольшее число неразрешенных вопросов. До последнего времени его рентгенограммы не были однозначно истолкованы, породив противоречивые суждения о характере его силикатных слоев, степени их взаимной ориентации (1-3). Такое положение явилось следствием неэффективности рентгеноструктурного анализа в структурном исследовании столь высоко дисперсного минерала как монтмориллонит.

В описываемой работе поэтому был применен метод дифракции электронов. Были исследованы различные монтмориллониты СССР с применением метода на происхождение. Как об этом свидетельствуют дифракционные картины, образцы монтмориллонита образуют текстурированные поликристаллы.

Такие факторы, как высокодисперсность, наличие в образцах аморфных примесей, различные дефекты решетки, сделали монтмориллонит несовершенным дифракционным объектом. Связанная с этим малая содержательность рентгенограмм поставила под сомнение трехмерный характер решетки монтмориллонита (3). Однако существование пространственных рефлексов в косых снимках монтмориллонита, при всей их размытости и нечеткости, во всех случаях явилось бесспорным свидетельством упорядоченного расположения силикатных слоев, т. е. трехмерности решетки монтмориллонита.

Косые снимки асканского монтмориллонита оказались наиболее четкими и поэтому легли в основу исследования структуры монтмориллонита. По сравнению с косыми снимками текстур ромбических кристаллов они представили новый тип электронограмм и потребовали дальнейшей разработки методов расчета и индцирования снимков.

Независимо от кристаллической системы частиц, образующих текстуру, в косых снимках рефлексы располагаются по эллипсам так, что на каждом эллипсе лежат рефлексы с одними и теми же индексами  $h$ ,  $k$  и различными  $l$  (предполагается, что плоскостью базиса является плоскость  $ab$ ) (4). Таким образом, положение каждого рефлекса в электронограмме можно характеризовать эллипсом, которому этот рефлекс принадлежит, и расстоянием его от линии малых осей эллипсов — высотой рефлекса над нулевой слоевой линией. В случае ортогональности кристаллов эта высота, в зависимости от индекса  $l$ , равна  $L\lambda c^*/\sin\varphi$ , где  $L$  — расстояние от препарата до экрана электронографа,  $\lambda$  — длина волны,  $c^*$  — третий период обратной решетки,  $\varphi$  — угол поворота препарата. Таким образом, в этом случае рефлексы

с одинаковыми  $l$  лежат на слоевых линиях, параллельных нулевой слоевой линии.

Так как расположение рефлексов косых снимков асканита не укладывается в подобную схему, то это заставляет предположить, что ось  $c$  в его решетке не ортогональна плоскости  $ab$ .

В общем случае косых текстур триклинных кристаллов высота рефлекса определяется не только периодом  $c^*$ , но и наклоном осей  $a^*$  и  $b^*$ , так что в зависимости от индексов  $hkl$  она равна

$$D = \frac{L\lambda(ha^*\cos\beta^* + kb^*\cos\alpha^* + lc^*)}{\sin\varphi}$$

или в более краткой форме

$$D = hp + ks + lq.$$

Большинство глинистых минералов являются слоистыми и их силикатные слои характерны прямоугольным центрированным базисом, в котором  $b = \sqrt{3}a$ . Вследствие этого рефлексы с различными индексами  $h, k$ , но с одними и теми же значениями  $3h^2 + k^2$  лежат на одном и том же эллипсе. Таким образом, на первом эллипсе лежат рефлексы  $11l, 02l$ , на втором  $20l, 13l$ , на третьем  $22l, 04l$  и на пятом  $33l, 06l$ .

Это должно обусловить в неортогональном случае исключительное богатство косых снимков рефлексами, расположенными значительно чаще, чем это требует величина  $c^*$ . Расшифровка такой электронограммы должна идти по пути нахождения величин  $p, s, q$ , которые определяют высоты рефлексов в их зависимости от индексов  $hkl$ . Это же лежит в основе индцирования этих электронограмм. Из величин  $p, s, q$  вычисляются значения  $\beta, \alpha, c$ . Для моноклинных структур  $s = 0$  рефлексы  $0k0$  лежат в точности на нулевой слоевой линии, высоты рефлексов  $0kl$  зависят лишь от  $q$  и равны  $lq$ , а рефлексы  $hkl$  находятся от нулевой слоевой линии на расстоянии  $D = hp + lq$ .

Именно такой случай представлен косыми снимками асканита. В результате анализа особенностей расположения рефлексов были найдены такие значения  $p$  и  $q$ , которые в форме  $D = hp + lq$  находились в согласии с высотами всех рефлексов (было учтено около 100 рефлексов). Зависимость высот от двух величин,  $p$  и  $q$ , является, таким образом, доказательством моноклинности решетки монтмориллонита (см. вклейку к стр. 120).

Определив из радиуса рефлекса  $020$  период  $b$  и положив  $a = b/\sqrt{3}$  (что полностью оправдывается расположением всех эллипсов, а также гексагональными сетками рефлексов точечных электронограмм накрига<sup>(4)</sup> и пирофиллита<sup>(5)</sup>), можно из равенств

$$p = \frac{L\lambda}{a |\lg\beta| \sin\varphi}, \quad q = \frac{L\lambda}{c \sin\beta \sin\varphi}$$

вычислить моноклинный угол  $\beta$  и период  $c$ . В целом элементарная ячейка монтмориллонита характеризуется величинами:  $a = 5,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,95 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99^\circ 54' \pm 30'$ .

Размеры этой элементарной ячейки находятся в согласии с высказанным в литературе предположением о строении монтмориллонита из силикатных слоев пирофиллитового типа. В такой элементарной ячейке укладываются атомы одного слоя, причем можно заключить, что вода набухания, которая в обычных условиях всегда присутствует в монтмориллоните из тонких пленок, исследуемых в условиях высокого вакуума электронографа, удаляется, и определенная элементарная ячейка относится к монтмориллониту, в котором элиминированы факторы, делающие его структуру переменной.

Для выяснения расположения атомов внутри элементарной ячейки необходимо рассмотреть различные возможные виды пиррофиллитовых слоев и размеры составляющих их полиэдров — Al-октаэдров и Si-тетраэдров. Сцепляясь с ребрами, октаэдры образуют жесткую сетку корундового мотива, прямоугольный базис которой должен совпасть с базисом элементарной ячейки, и поэтому линейные размеры октаэдров становятся вполне определенными. По обе стороны октаэдрической сетки расположены сетки из сцепленных тетраэдров, примыкающих своими свободными вершинами к  $\frac{2}{3}$  вершин каждой стороны октаэдрической сетки. При одном и том же базисе, в зависимости от взаимной ориентации тетраэдров, длины ребер сцепленных оснований тетраэдров могут иметь значения от  $2/\sqrt{3}$  раза меньших до равных длинам ребер октаэдров. Длина боковых ребер тетраэдров остается при этом неопределенной.

Вследствие ограниченности экспериментального материала для глинистых минералов обычно принимаются идеальные схемы из правильных октаэдров и тетраэдров при определенном отношении их линейных размеров. Для монтмориллонита была принята схема из правильных полиэдров с равными ребрами. Такой схеме соответствует плотнейшая упаковка атомов вершин в пределах одного слоя. Наиболее приемлемой оказалась схема с плотнейшей кубической упаковкой, так как при ней относительное смещение слоев в  $a/3$ , задаваемое размерами элементарной ячейки, выполняется наиболее естественным образом. Но и в этих пределах можно представить девять различных моноклинных решеток, определяемых характером сцепления тетраэдрических сеток с октаэдрической в пиррофиллитовый слой.

Для выбора наиболее вероятного варианта остается сравнение теоретических интенсивностей для каждого отдельного варианта с экспериментальными. Благодаря возможным частичным изоморфным замещениям Al на Fe, Mg и Si на Al химическая формула монтмориллонита является несколько неопределенной. Для расчета поэтому берется предельная формула  $Al_2 [Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot n H_2O$  с учетом того, что в электронографических образцах  $n = 0$ .

Этой формуле для каждого варианта соответствует определенное расположение частиц Al, Si, O, OH, определяемое расположением вершин и центров полиэдров.

Расчет, основанный на оценке интенсивностей 93 рефлексов, выявил лучшее согласие интенсивностей для решетки симметрии  $C_{2h}^3 = C2/m$ , состоящей из пиррофиллитовых слоев симметрии  $C_{1v}^3$ .

Почвенный институт им. В. В. Докучаева,  
Институт кристаллографии,  
Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
28 VI 49

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Zs. f. Krist., 98, 299 (1937). <sup>2</sup> C. H. Edelman u. Ch. L. Favéjée, *ibid.*, 102, 417 (1940). <sup>3</sup> S. Hendricks u. C. S. Ross, *ibid.*, 100, 251 (1938). <sup>4</sup> З. Г. Пинскер, Е. Л. Лapidус и Л. И. Татарина, ЖФХ, 22, 1017 (1948). <sup>5</sup> Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер, ДАН, 68, № 2 (1949).