

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, λ — длина волны, c^* — третий период обратной решетки, φ — 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 β, α, 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⁽⁴⁾ и пирофиллита⁽⁵⁾), 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 β 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

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