

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

З. Г. ПИНСКЕР

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ
ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ КАОЛИНИТА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 V 1950)

Несмотря на то, что глинистые минералы являются сырьем перво-степенного значения и важнейшей составной частью почвенных коллоидов, структура большинства из них не установлена с достаточной надежностью и точностью. Оптические и рентгеновские методы оказываются здесь недостаточными. Это связано с высокой дисперсностью глин и с их своеобразной лабильностью. Изоморфные замещения, катионный обмен, наконец, набухание приводят к образованию совершенно новых структур, представляющих большой интерес для физики твердого тела.

За последние годы некоторые результаты в этой области были получены методом электронографии, с привлечением электронной микроскопии.

Структура каолинита, одного из наиболее важных глинистых минералов, не может считаться полностью установленной. В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ было показано, что принятая в структурной минералогии элементарная ячейка и пространственная группа по Грюнеру не соответствуют совокупности новых экспериментальных данных и должны быть отброшены. То же относится к триклинной модели Бриндли и Робинсона ⁽⁵⁾. Вместе с тем, размеры элементарной ячейки каолинита в плоскости базиса: $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 8,90 \text{ \AA}$, установленные ранее в рентгеновских работах, были подтверждены.

Кроме того, из точечных электронограмм был найден закон погашений для рефлексов ($hk0$). Именно, присутствуют рефлексы, у которых сумма $h + k$ четная. В этой же работе были описаны методы расшифровки электронограмм от моноклинных решеток.

В настоящее время, в результате тщательного анализа наших электронограмм, удалось сделать следующий шаг и установить полностью элементарную ячейку и пространственную группу решетки каолинита.

Мы пользуемся обычным моноклинным описанием этих минералов. Плоскость ab выбирается параллельно базису пластинчатых кристалликов и угол $\beta > \pi/2$.

В электронографических образцах, представляющих тончайшие осадки минерала на целлулоидной пленке, отдельные пластинчатые кристаллики лежат базисной гранью $\{001\}$ параллельно подкладке и беспорядочно по азимуту. При прохождении электронного пучка через такой образец, перпендикулярно плоскости пленки, образуется электронограмма, состоящая из колец, которые представляют отражения от плоскостей $hk0$, параллельных призматическим граням. Тот же образец при косом направлении падающего пучка к базису дает снимок,

названный нами снимком от косой текстуры. В этом случае наблюдается большое число отражений от различных плоскостей hkl , кроме тех, которые параллельны базису, т. е. имеют индексы $00l$. Отражения имеют форму более или менее коротких дуг окружности, в связи с несовершенством в ориентации кристалликов, и располагаются на эллипсах в следующем порядке: 1-й эллипс: $02l$, $11\bar{l}$, $11l$; 2-й эллипс: $20\bar{l}$, $13l$, $13\bar{l}$, $20l$; 3-й эллипс: $22\bar{l}$, $04l$, $22l$ и т. д. В случае моноклинной элементарной ячейки отражения $0k0$: 020 , 040 , 060 , ... лежат на прямой 00 (см. рис. 1), которая является направлением всех малых осей эллипсов и называется, по аналогии с более простыми снимками, нулевой слоевой линией. Наоборот, при рассеянии от триклинных

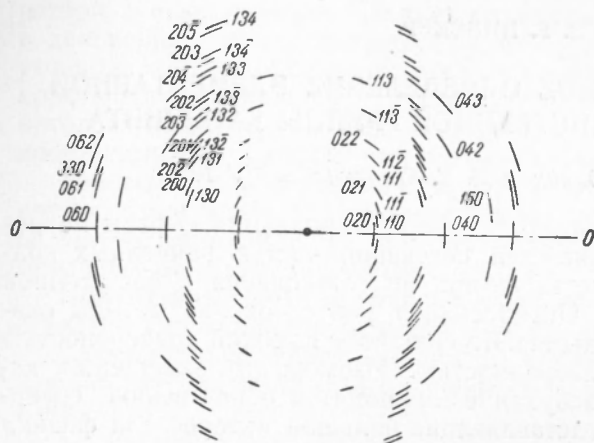


Рис. 1

кристаллов, указанные отражения с возрастанием индексов отодвигаются от оси 00 вверх и вниз. Так, исходя из структурной модели Бриндли и Робинсона, с углом $\alpha = \pi/2 + 1^\circ 48'$, следовало бы ожидать расхождения двух отражений 060 и $0\bar{6}0$ на наших электронограммах на 3 мм. Несмотря на угловую протяженность рефлексов на наших снимках, мы все же могли бы обнаружить такое смещение. В действительности, рефлекс 060 неизменно расположен на направлении 00 и не раздваивается. Таким образом, мы полагаем, что для каолинита следует выбрать именно моноклинные оси*.

Для дальнейшего исследования мы представили отражения 1-го и 2-го эллипсов на диаграмме высот от нулевой слоевой линии. Как было показано ранее (¹⁻³), высоты D отдельных отражений от нулевой слоевой линии на электронограммах имеют величину:

$$D = h \frac{L\lambda}{a \operatorname{tg} \beta \sin \varphi} + l \frac{L\lambda}{c \sin \beta \sin \varphi}, \quad (1)$$

т. е. зависят не только от периодов a и c решетки, моноклинного угла β и индексов h и l , но также и от условий опыта, а именно: расстояния от образца до пластинки L , длины волн λ и угла φ , поворота образца из перпендикулярного в косое положение к пучку. Упомянутая диаграмма высот строилась для отражений, относящихся к каждому данному эллипсу. Из отдельных снимков вычислялись экспериментальные значения межплоскостных расстояний d и определялись средние значения. Из этих средних значений вычислялись величины: $1/d_0$, относящаяся к отражению на концах малого диаметра данного эллипса, и $1/d_i$, относящиеся к остальным отражениям эллипса. В таком случае отрезки

$$R_i = \sqrt{\frac{1}{d_i^2} - \frac{1}{d_0^2}}, \quad (2)$$

* Следует подчеркнуть, что основной аргумент против модели Бриндли и Робинсона мы видим в показанном в предыдущей работе (¹) расхождении с наличными рефлексам на 2-м эллипсе косых снимков от каолинита. Полученные нами электронограммы, дающие весьма резкие отражения, неизменно подтверждают упомянутые расхождения.

как нетрудно видеть, равны величинам:

$$R_i = \frac{h}{a \operatorname{tg} \beta} + \frac{l}{c \sin \beta}, \quad (3)$$

т. е. соответствуют упомянутым высотам D_i из уравнения (1), но без величин, связанных с условиями данного эксперимента. Таким образом, на вертикальном отрезке из некоторой точки, отвечающей R_0 , т. е. нулевой слоевой линии, откладывались отрезки R_i *. Диаграмма для 1-го эллипса состоит из примерно равноотстоящих точек. На ней положение R_0 отвечает рефлексу 020; далее идут точки с индексами: 110, 111, 021, 111, 112, 022, 112, ... Заметим, что на 1-м эллипсе ни одна пространственная группа моноклинной симметрии не дает погашений.

Диаграмма высот для 2-го эллипса обнаружила характерную группировку точек по 4 (кроме первых двух), что, впрочем, можно наблюдать непосредственно на электронограммах. Анализ различных вариантов индирования однозначно показал, что погашения рефлексов 201, 203, 205, ... не имеют места.

Окончательное определение величин c и β было произведено по формулам (4):

$$(c \sin \beta)^{-1} = \frac{d_{hk(l-1)}^{-2} + d_{hk(l+1)}^{-2}}{2} - d_{hkl}^{-2}$$

и

$$\cos \beta = \frac{d_{h0(l+1)}^{-2} - d_{h0(l-1)}^{-2}}{4 d_{h0l}^{-1} (c \sin \beta)^{-1}},$$

которые непосредственно выводятся из диаграммы высот. Используя тройки экспериментальных величин: 203, 200, 203; 202, 200, 202; 133, 130, 133; наконец, 132, 130, 132, мы получили в среднем

$$c = 7,34 + 0,02 \text{ \AA}, \quad \beta = 104^\circ \pm 5'.$$

Таким образом, в отличие от Грюнера, установленная нами элементарная ячейка включает в себя по толщине лишь один пакет состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

В табл. 1 приводятся теоретические значения межплоскостных расстояний, вычисленные из вновь установленной элементарной ячейки. Они находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными как рентгеновскими, так и электронографическими.

В результате индирования наших электронограмм мы установили закон погашений, который формулируется следующим образом:

Присутствуют hkl рефлексы с четной суммой $h + k$, в том числе рефлексы $h0l$ с четным h и любым l . Этому закону погашений в моноклинной системе соответствуют 2 пространственные группы C_s^3 и C_{2h}^3 , отличающиеся наличием у второй осей 2-го порядка, перпендикулярных оси c .

Окончательный выбор одной из этих групп, так же как и установление тонкой структуры вплоть до координат атомов, требует использования интенсивностей рефлексов. Однако и на данной стадии иссле-

* Очевидно, что совокупность описанных диаграмм для всех эллипсов представляет сечение в обратной решетке ориентированного поликристалла по плоскости, проходящей через ось c^* .

дования можно сделать некоторые заключения о решетке каолинита. Так, если принять, как в высшей степени вероятное, представление об известной структуре каолининовых слоев, то, очевидно, что пространственная группа C_{2h}^3 отпадает. Действительно, поскольку период решетки по оси c соответствует одному пакету, они располагаются полярно, например группами OH в одну сторону. Благодаря этому

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в решетке каолинита (в Å)

$a = 5,14 \text{ Å},$		$b = 8,92 \text{ Å},$		$c = 7,34 \text{ Å},$		$\beta = 103^\circ 55'$					
№№ пп.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
hkl	001	020	110	$11\bar{1}$	021	002	111	$11\bar{2}$	022	130	$13\bar{1}$
	7,125	4,46	4,35	4,13	3,78	3,56	3,40	3,10	2,78	2,57	2,505
hkl	12	13	$14\bar{2}$	15	16	17	18	19	20	21	22
	200	003	202	131	$11\bar{3}$	040	$13\bar{2}$	201	$20\bar{3}$	132	113
	2,49	2,38	2,33	2,32	2,303	2,23	2,22	2,19	1,982	1,96	1,92
hkl	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
	042	$13\bar{3}$	202	004	150	$20\bar{4}$	024	133	043	$13\bar{4}$	203
	1,89	1,86	1,835	1,79	1,68	1,66	1,65	1,628	1,626	1,57	1,54
hkl	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
	060	061	330	$20\bar{5}$	134	062	025	115	$13\bar{5}$	204	260
	1,487	1,455	1,44	1,395	1,38	1,372	1,36	1,35	1,316	1,305	1,275
										1,26	

исчезают поворотные оси в плоскости ab . Единственной пространственной группой, совместимой с совокупностью экспериментальных данных, остается $C_s^3 - Cm$. Этим определяется и выбор направления осей a и b , так как структура обладает плоскостями симметрии m и плоскостями зеркального скольжения a (с трансляцией на полпериода по оси a). Каждый слой смещен относительно нижележащего вдоль оси a на величину 0,38 периода.

Дальнейшая работа по уточнению структур каолинита продолжается

Институт кристаллографии и
Институт геохимии и аналитической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Г. Пинскер, Е. Л. Лapidус и Л. И. Татаринова, ЖФХ, **22**, 1017 (1948);
² Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер, ДАН, **68**, 65 (1949). ³ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949, стр. 275 и далее. ⁴ Б. К. Вайнштейн, ДАН, **73**, № 1 (1950). ⁵ G. W. Brindley and K. Robinson, Nature, **156**, 661 (1945); Trans. Farad. Soc., **42 B**, 198 (1946); Trans. Brit. ceram. Soc., **46**, 49 (1947).