

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 первостепенного 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 триклинической 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 кристаллов и угол $\beta > \pi/2$.

В электронографических образцах, представляющих тончайшие осадки минерала на целлULOидной пленке, отдельные пластинчатые кристаллы 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 $0k0$: $020, 040, 060, \dots$ 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 триклининых

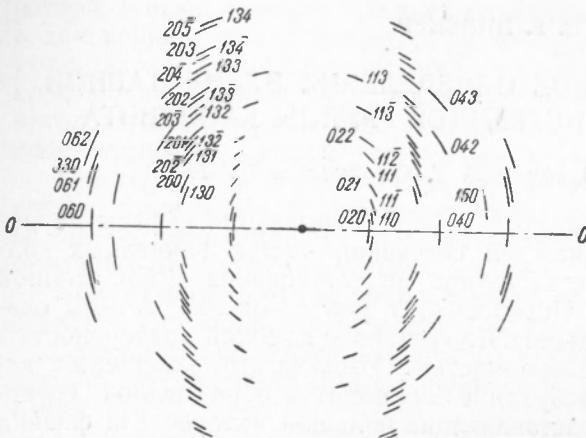


Рис. 1

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 рефлексами на 2-м эллипсе косых снимков от каолинита. Полученные нами электронограммы, дающие весьма резкие отражения, неизменно подтверждают упомянутые расхождения.

как нетрудно видеть, равны величинам:

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

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 индицирования 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 индицирования 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 каолинитовых 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)

$a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 8,92 \text{ \AA}$, $c = 7,34 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 55'$

№ пп.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
hkl	001 7,125	020 4,46	110 4,35	111 4,13	021 3,78	002 3,56	111 3,40	112 3,10	022 2,78	130 2,57	131 2,505
hkl	12 200	13 003	14 202	15 131	16 113	17 040	18 132	19 201	20 203	21 132	22 113
hkl	2,49	2,38	2,33	2,32	2,303	2,23	2,22	2,19	1,982	1,96	1,92
hkl	23 042	24 133	25 202	26 004	27 150	28 204	29 024	30 133	31 043	32 134	33 203
hkl	1,89	1,86	1,835	1,79	1,68	1,66	1,65	1,628	1,626	1,57	1,54
hkl	34 060	35 061	36 330	37 205	38 134	39 062	40 025	41 115	42 135	43 204	44 260
	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 смешен 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. Лапидус 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. керам. Soc., **46**, 49 (1947).