

Б. Б. ЗВЯГИН

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ  
МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГРУППЫ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 28 VI 1952)

Исследованию были подвергнуты фракции  $< 0,001$  мм 19 образцов глин, сложенных в основной массе минералами монтмориллонитовой группы (получены от М. Ф. Викуловой).

Список образцов

№№ обр.	Определение образца	Возраст
Н-2	Монтмориллонитовые глины	} Ст <sub>1</sub> Тг Алайский ярус Сг Мз Кора выветривания
Н-97		
119/3*		
119/2*		
11*		
79/9		
95	Бентонитовые глины	} Тг Средний эоцен
96		
97		
368*		
93*		
626	Монтмориллонит (по Гинзбургу)	Возраст неизвестен
М-100	Бейделлитовые глины	Т Тг Олигоцен
359*		
6	Монтмориллонитовые глины	D <sub>3</sub> С <sub>2</sub> Соврем. отложения
338		
527		
594	Нонтрониты	
673		

\* Результаты исследований данного образца другими методами см. в (1).

Как установлено предшествовавшими исследованиями М. Ф. Викуловой (1), перечисленные образцы отличаются друг от друга по химическому составу, оптическим и термическим свойствам и своему отношению к воде.

Данные электронной микроскопии показали, что и по форме дисперсных частиц некоторые монтмориллониты также отличаются друг от друга. Важно было дополнить эти сведения структурными данными.

Под общим названием монтмориллонита объединена обширная группа минералов. Установить, в какой мере велики различия между ними и в чем они заключаются, может только структурный анализ, так как именно структурные данные задают конкретный облик минерала, и без этих данных представления об индивидуальности каждого из этих минералов остаются полуэмпирическими.

Известно, что электронография является наиболее подходящим методом структурного анализа тонкодисперсных и низкосимметричных объектов. Помимо прочих достоинств электронографии для расшифровки диффракционных картин, особое значение в исследовании таких объектов имеет то, что в электронограммах типа косых текстур, какие обычно получают для глинистых минералов, рефлексы располагаются по двум координатам, а не по одной, как в рентгенограммах этих же объектов.

Благодаря этому облегчается расчет диффракционных картин и становится возможным прямое определение элементарных ячеек. Для слоистых алюмосиликатов, к которым принадлежат и монтмориллониты, расположение рефлексов по двум координатам (одна из них представлена последовательностью эллипсов, по которым располагаются рефлексы, вторая — расстояниями рефлексов от нулевой линии) имеет ту особенность, что сходство их структур (слоистость и соотношение  $b : a = \sqrt{3} : 1$ ) целиком выражено в подобии первых координат, а различия отражают вторые координаты. Иначе говоря, электронограммы этих объектов обладают сходными совокупностями эллипсов и отличаются расположением рефлексов по эллипсам. Таким образом, такие электронограммы четко разделяют черты сходства и черты различия слоистых алюмосиликатов.

Благодаря этой же особенности электронограммы монтмориллонитов наглядно иллюстрируют своеобразие кристаллической природы этих минералов.

Принадлежа к слоистым алюмосиликатам, они обладают силикатными слоями, каждый из которых представляет определенное сочетание гексагональных сеток из тетраэдров и сеток из октаэдров. Тетраэдрические сетки образованы сцеплением тетраэдров, внутри которых находятся атомы Si или Al, а по вершинам атомы O; октаэдрические — сцеплением октаэдров с атомами Al, Fe, Mg внутри их и атомами O, F или гидроксильными OH по вершинам, а силикатные слои — сцеплением тетраэдрических сеток с октаэдрическими.

Отмеченная допустимость «заселения» тетраэдров или октаэдров различными атомами определяет принципиальную возможность изоморфных замещений и возникновения в природных условиях изоморфных разностей для минералов этой группы. И ни для одной из групп силикатов в такой мере не характерны изоморфные замещения и изоморфные разности, как для монтмориллонитовой группы.

Существование непрерывных изоморфных серий от Al-монтмориллонита до нонтронита или сапонита, сопровождение замещений атомов в октаэдрах замещениями в тетраэдрах без особых строгих ограничений ни на род, ни на количество первых, ни на количество вторых показывают, что изоморфные атомы располагаются в своих соответствующих положениях не по каким-либо определенным правилам, а статистически.

Благодаря этому строгой идентичности соответственных точек в структурах монтмориллонитов нет — она является лишь приблизительной. Таким образом, характеризуя строго структуры этих минералов, следует говорить не о решетках и их элементарных ячейках, а о псевдорешетках и псевдоячейках. Совершенство псевдорешеток, т. е. степень их близости к настоящим решеткам, зависит как от масштабов изоморфных замещений, так и от степени сходства изоморфных атомов.

Совершенство кристаллической структуры определяет качество электронограмм. В более благоприятных случаях рефлексы обозначены четко

и раздельно друг от друга, их положение измеряется без особого труда и расшифровка электронограмм связана с чисто научными, но не техническими трудностями.

В менее благоприятных случаях рефлексы обозначены менее четко и различимы с трудом. Расчеты таких электронограмм, если они только возможны, относятся к псевдорешетке и псевдоэлементарной ячейке.

На такую связь между степенью совершенства структуры и качеством электронограмм накладываются еще эффекты переменной структуры, величины периода  $c$ , отражающие важнейшие особенности структур монтмориллонитов, и все это благодаря систематизации и упорядоченности расположения рефлексов ясно выражено в электронограммах типа косых текстур.

Определение элементарных ячеек производилось в результате анализа длин малых осей эллипсов и расстояний, отделяющих рефлексы от этих малых осей (высот рефлексов) <sup>(2)</sup>.

Длины малых осей  $b_{hk}$  эллипсов, удовлетворяющие соотношению  $b_{hk} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}}$ , дают индексы эллипсов  $h, k$  и периоды,  $a, b$ . Анализ высот рефлексов  $D$  приводит к двум величинам  $p, q$ , которые, с одной стороны, определяют период  $c$  и угол  $\beta$  элементарной ячейки формулами

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2L\lambda}{ap \sin \varphi}, \quad c = \frac{2L\lambda}{q \sin \beta \sin \varphi}$$

( $L$  — расстояние препарат — экран,  $\lambda$  — длина волны,  $\varphi$  — угол поворота препарата), а с другой стороны, позволяют проиндцировать электронограмму благодаря соотношению

$$D = hp + lq.$$

Таким образом, были получены величины элементарных ячеек, понимаемых с теми оговорками, какие были сделаны выше при учете степени совершенства решеток. По результатам этих измерений исследованные монтмориллониты можно разделить на несколько групп, и в приводимой ниже таблице в пределах каждой группы минералы расположены по убыванию совершенства их текстур. Так, для двух минералов оказалось возможным определить только базис элементарной ячейки и структурный тип решетки. Так как приведенные данные вследствие принципиального несовершенства решеток и соответствующих им дифракционных картин характеризуют псевдоячейки, то не исключено, что предельная решетка, которая могла бы быть более четко представлена каким-либо другим структурно более совершенным образцом, обладает  $n$ -кратным <sup>(1)</sup> по сравнению с табличным периодом  $c$ . Это особенно справедливо для бейделлитов вследствие неопределенности расположения рефлексов I эллипса в их электронограммах.

Приведенные цифры получены усреднением результатов расчета различных электронограмм, и точность измерений равна для  $a, b$  0,01—0,02 Å, для  $c$  — 0,2—0,3 Å, для  $\beta$  30' — 1°.

Как видно из табл. 1, лишь 10 монтмориллонитов как по общему характеру электронограмм, так и по размерам элементарных ячеек можно отнести к одному структурному типу, который можно назвать асканским, имея в виду их структурную близость асканиту <sup>(2)</sup>.

Если размеры элементарных ячеек этих минералов вполне согласуются с их строением из трехэтажных слоев пиррофилитового типа, то размеры элементарных ячеек (или их долей) бейделлитов, обычно причисляемых к монтмориллонитовой группе, никак не совместимо с такими слоями. Аналогичный вывод можно сделать и для образцов №№ 338 и 527.

Таблица 1

№№ обр.	a	b	c	$\beta$	Примечания
H-2	5,18	8,95	10,0	101°15'	Асканский структурный тип
H-97	5,18	8,96	10,2	99°50'	
119/3	5,18	8,96	10,3	101°15'	
119/2	5,18	8,96	10,3	101°15'	
11	5,17	8,94	10,2	100°40'	
79/9	5,18	8,94	10,5	100°40'	
95	5,18	8,96	10,3	100°35'	
96	5,18	8,96	10,0	100°30'	
97	5,18	8,94	10,6	101°	
368	5,17	8,95	—	—	
M-100	5,16	8,93	7,7*	105°	Бейделлитовый структурный тип
93	5,16	8,93	7,5*	104°	
359	5,16	8,93	7,75*	105°	
626	5,17	8,93	7,8*	105°	
594	5,21	9,06	10,5	101°	Нонтрониты
673	5,28	9,12	—	—	
6	5,20	9,02	10,5	101°	Необычные монтмориллониты
338	5,17	8,94	17,6	95°40'	
527	5,26	9,14	13,4	90°	

\* Эти цифры должны рассматриваться как характеризующие  $1/n$  долю элементарной ячейки.

Монтмориллонит № 6 обладает такой же элементарной ячейкой, как и нонтронит 594, но по данным электронной микроскопии он не является нонтронитом.

Таким образом, можно сделать вывод, что даже по таким грубым структурным признакам, как размеры элементарных ячеек, различные монтмориллониты сильно отличаются друг от друга, что говорит о необходимости уточнения классификации этих минералов.

Автор приносит глубокую благодарность М. Ф. Викуловой за ценные указания по характеристике образцов и интерпретации результатов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
22 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Ф. Викулова, Тр. ВСЕГЕИ, № 2 (1950). <sup>2</sup> Б. Б. Звягин, З. Г. Пинскер, ДАН, 68, № 1, 65 (1949).