

МИНЕРАЛОГИЯ

Б. Б. ЗВЯГИН

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ
КАОЛИНИТОВОЙ ГРУППЫ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 23 III 1954)

Методом электронографии структура каолинита исследовалась ранее З. Г. Пинскером, Е. Л. Лapidус и Л. И. Татариновой⁽¹⁾. Затем З. Г. Пинскером было осуществлено прямое электронографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы каолинита⁽²⁾.

В связи с высокой изменчивостью глинистых минералов, которая распространяется и на минералы каолининовой группы, целесообразно иметь структурные данные по широкой группе образцов, обобщение которых позволило бы составить по возможности более полные представления о структурных особенностях каолинитов. В соответствии с этим ниже излагаются результаты электронографического исследования 34 образцов (преимущественно из коллекции М. Ф. Викуловой) каолининовых глин и минералов: диккита и галлуазита.

Своеобразная неоднородность структур глинистых минералов, выражающаяся в нестрогой пространственной повторяемости их свойств, которая была отмечена еще при электронографическом исследовании монтмориллонитов⁽³⁾, проявляется также и для каолинитов. В соответствии с этим в таблице размеров элементарных ячеек, определенных при расчете электронограмм, исследованные образцы расположены по убыванию совершенства своих структур.

Структуры первых восьми образцов имеют упорядоченное расположение слоев и строгий период c , о чем говорит наличие в их электронограммах четко различимых рефлексов с индексом $k \neq 3k'$.

В структурах образцов №№ 9—20 строгая периодичность сохранена лишь частично и указанные для них периоды c могут рассматриваться как строгие периоды идентичности лишь с некоторым приближением. Соответственно в электронограммах этих образцов рефлексы с индексами $k \neq 3k'$ различаются с трудом на фоне непрерывных эллипсов в то время, как рефлексы с $k = 3k'$ резки и обозначены четко без промежуточного фона на соответствующих эллипсах.

Еще менее совершенны структуры остальных образцов (№№ 21—34). В электронограммах этих образцов рефлексы с $k \neq 3k'$ размыты в непрерывные эллипсы, а рефлексы с $k = 3k'$ образуют на своих эллипсах дискретные последовательности. Из этого следует, что слои этих образцов смещены друг относительно друга упорядоченно в направлении оси a и беспорядочно на различные целые кратные $b/3$ в направлении оси b . Решетки этих образцов характеризуются минимальным псевдопериодом c , соответствующим расстоянию между ближайшими последовательными слоями в направлениях, определяемых углом β , выражающим постоянство смещений слоев в направлении оси a .

Для некоторых образцов величин σ , β не были определены либо вследствие слабой интенсивности диффракционных линий, едва различимых на интенсивном диффузном фоне, либо (в электронограммах галлуазитов) вследствие превращения дуг-рефлексов в окружности неравномерной интенсивности, затрудняющей фиксацию их положений в электронограммах.

Элементарные ячейки исследованных образцов

№№ п.п.	№№ образцов	Определение образцов	a	b	c	β°
			в кХ			
1	20	Диксит симферопольский	5,14	8,89	14,3	96,5
2	745	Диксит мексиканский	5,14	8,88	14,0	96,5
3	315	Каолин. глина	5,14	8,90	21,6	92,0
4	553а	Каолинит из первичного каолина	5,13	8,88	7,4	104,5
5	M-27	Каолин. цемент песчаника	5,13	8,90	21,6	92,0
6	247	Каолин. глина	5,14	8,90	7,4	104,5
7	768	Белый каолилит	5,14	8,90	21,6	92,0
8	Zx-8	Каолин. глина	5,14	8,90	7,4	105,0
9	781	Зеленая каолин. глина	5,13	8,88	7,3	(14,2) (96,0)
10	Zx-24	Каолин. глина	5,13	8,88	7,3	104,5
11	418	Полупластич. каолин. глина	5,15	8,90	7,2	104,5
12	44	{ Каолинит из сахарной глины	5,13	8,89	7,2	104,5
13	39		5,14	8,88	7,2	105,0
14	37		5,14	8,88	7,2	105,0
15	T-659	Каолин. глина	5,15	8,88	7,2	105,0
16	M-164	" " " "	5,13	8,88	7,3	(14,2) (96,0)
17	409	Каолин. полупластичн. глина	5,14	8,90	7,4	104,5
18	44/2	Каолин. глина	5,14	8,90	7,2	104,5
19	K-317	Каолин. цемент песчаника	5,14	8,90	7,2	105,0
20	532	Каолин. пластичн. глина	5,14	8,88	7,3	104,5
21	474	Каолин. полупласт. глина	5,14	8,90	7,3	104,0
22	M-93	Каолин. глина	5,13	8,88	7,3	104,5
23	593	Белые включен. каолин. в сухарной глине	5,13	8,88	7,2	104,5
24	120/1	Каолин. пластичн. глина	5,13	8,90	7,2	104,5
25	393/Y	" " " "	5,14	8,90	7,3	104,5
26	201	" " " "	5,14	8,88	7,4	104,5
27	757	Белые вклюц. каолинита в угле	5,14	8,90	7,4	105,0
28	378	Белые вклюц. каолинита в боксите . . .	5,14	8,90	7,2	105,0
29	671	Каолилит гелевидный	5,13	8,90	—	—
30	670	Голубой каолин	5,14	8,90	—	—
31	735	Каолинита аргиллите	5,13	8,87	—	—
32	766	Галлуазит	5,13	8,90	—	—
33	668	Галлуазит	5,16	8,94	—	—
34		Галлуазит на аллофанае	5,14	8,88	—	—

По данным табл. 1 для исследованных образцов можно считать характерными периоды $a = 5,14 \pm 0,01$ кХ, $b = 8,89 \pm 0,01$ кХ. Значения периодов c согласуются с их строением из 2-этажных слоев, образующих последовательности с периодом в 1, 2 и 3 слоя.

Полученными данными подтверждено, что в диккитах слои располагаются с периодом в 2 слоя (⁵).

Неожиданный вывод о расположении слоев в наиболее структурно совершенных каолинитах с периодом в 3 слоя, был получен при расчете электронограмм каолинита № 315, особенности которых выражены яснее, чем в электронограммах других образцов.

Обычно, при $2L\lambda = 40,5$ и $\varphi = 54^\circ$ характерные для каолинитов $c \cong 7,4$ кХ и $\beta \cong 105^\circ$ определяются величинами $2p \cong 2,6$ мм, $2q \cong 7,0$ мм с помощью формул (^{2, 3}):

$$|\operatorname{tg} \beta| = \frac{L\lambda}{ap \sin \varphi}; \quad c = \frac{L\lambda}{q \sin \beta \cdot \sin \varphi}.$$

Через эти же величины p, q выражаются высоты рефлексов (их расстояния от малых осей элементов) по формуле $D = hp + lq$.

В электронограммах каолинита № 315 большинство высот рефлексов 1-го эллипса не согласуется ни с указанными значениям p, q , ни с величинами $q' = \frac{q}{2}$, $p' = q' - p'$, определяющими значения c и β для диккита. При этом обращает на себя внимание, что вместо рефлекса с $2D = 2q = 7$ мм, который, характеризуя минимальный период, должен присутствовать в электронограмме независимо от числа слоев, определяющих истинный период c , на 1-м эллипсе находятся два рефлекса с $2D' = 6,6$ мм и $2D'' = 7,3-7,4$ мм. Это обстоятельство прежде всего наводит на мысль, что такое раздвоение рефлекса, имеющего при минимальном c индексы 021, вызвано триклинностью решетки. В самом деле, в этом случае высоты рефлексов определялись бы не только величинами p, q , но и третьей величиной: $s = \frac{L\lambda^* \cos \alpha^*}{\sin \varphi}$ в форме $D = hp + ks + lq$, и вместо рефлекса $\overset{+}{021}$ электронограммы моноклинной решетки было бы два рефлекса $\overset{+}{021}$ и $\overset{-}{021}$, высоты которых соответственно были бы $q + 2s$ и $q - 2s$.

В рассматриваемом случае s было бы порядка 2 мм и угол $\alpha \cong 91^\circ$. Однако попытки объяснения измеренных высот рефлексов в соответствии с таким предположением не привели к удовлетворительному согласию.

Анализ высот рефлексов показал, что минимальный интервал высот, занимаемый 4 последовательными рефлексами 1-го эллипса в среднем равен 2,3 мм. Этой величине оказались кратными высоты ряда рефлексов 1-го эллипса, что дало основание принять $q = 2,3$ мм. По высотам других рефлексов было определено $p = 0,3-0,4$ мм. Высоты остальных рефлексов удовлетворительным образом выразились в формуле $D = hp + lq$ через указанные значения p, q , что явилось подтверждением их справедливости. Неразличимость рефлекса 023 с $2D = 6,9$ мм можно объяснить его малой интенсивностью. Полученным значениям p, q соответствуют величины $c = 21,6$ кХ и $\beta \cong 92^\circ$, которые характеризуют решетку из каолининовых слоев, расположенных с периодом в 3 слоя.

Величинам $q = 2,3$ мм, $p = 0,4$ мм, определяющим c, β при периоде решетки в 3 слоя соответствуют величины $q = 6,9$ мм, $p = 2,6$ мм, определяющие минимальный период $c = 7,4$ кХ и $\beta = 105^\circ$, характеризующие решетки с периодом 1 слой.

В электронограммах других каолининовых минералов с совершенными структурами (№№ 553а, М-27, 247) указанные особенности,

свидетельствующие о расположении слоев с периодом в 3 слоя, проявляются менее четко. В основном в них содержатся те рефлексы, которые отражают периодичность в один слой. В частности, в электронограмме образца № 247 периодичность в 3 слоя выражается лишь раздвоением рефлекса 021. Это позволяет считать, что решетки этих минералов в первом приближении характеризуются величинами $c=7,4 \text{ kX}$, $\beta=104,5^\circ$ и лишь во втором приближении величинами $c=21,6 \text{ kX}$, $\beta=92^\circ$.

При отсутствии других признаков, кроме раздвоения рефлекса 021, трудно было бы избежать ошибочного вывода о триклинной симметрии каолинита. При этом можно было бы считать, что в первом приближении каолинит обладает моноклинной элементарной ячейкой с $c=7,4 \text{ kX}$, $\beta=104,5^\circ$, согласно второму приближению имеет место отклонение от моноклинности, и элементарная ячейка характеризуется кроме того углом $\alpha=91^\circ$, что почти совпадает с интерпретацией рентгенограмм каолинитов⁽⁵⁾.

В табл. 1, кроме того, для некоторых образцов в скобках указаны значения c и β , отвечающие расположению слоев с периодом в два слоя. Эти значения следует рассматривать как вероятные, так как в их пользу говорят слабые и недостоверно устанавливаемые признаки электронограмм.

Подобное уточнение периода не может привести к ошибке, так как если слои расположены с периодом в 1 слой, то они подавно имеют период в 2 или 3 слоя.

Для каолинитов с менее совершенными структурами те тонкие различия, которые определяют истинный период c в два или три слоя, уже несущественны. Эти каолиниты имеет смысл характеризовать лишь минимальным периодом c , выражающим грубую неполную повторяемость свойств и особенностей решеток в направлении оси c .

Автор выражает глубокую благодарность М. Ф. Викуловой за представленный ею богатый, систематически подобранный и предварительно минералогически охарактеризованный материал для исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Г. Пинскер, Е. Л. Лapidус, Л. И. Татаринова, ЖФХ, 22, 1017 (1948). ² З. Г. Пинскер, ДАН, 73, № 1, 107 (1950). ³ Б. Б. Звягин, ДАН, 86, № 1, 149 (1952). ⁴ G. W. Brindley, K. Robinson, Min. Mag., 28, 393 (1948). ⁵ J. W. Gruner, Zs. Krist., 83, 394 (1932). ⁶ G. W. Brindley, K. Robinson, Min. Mag., 27, 242 (1946).