

Ю. М. КОРОЛЕВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛИТИПИЯ РЕКТОРИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 20 XI 1969)

Ректорит — диоктаэдрический глинистый минерал, относится к так называемым упорядоченным смешаннослойным образованиям. На основании результатов рентгеноструктурных исследований (1-3) были получены данные о строении ректоритового пакета. Последний состоит из двух полярных слоев 2 : 1, скрепленных катионами, и такие жесткие пакеты 4 : 2 разделены межпакетными полостями, содержащими молекулы воды и обменные катионы.

Невозможность применения рентгеномонокристаллических методов из-за малого размера кристаллитов не позволила выявить взаимный характер ориентации тетраэдрических и октаэдрических сеток в пакете и самих пакетов. Применение же электронографического метода показало, что электронограммы от косых текстур ректоритов характеризуются довольно четкой дифракционной картиной, что дало возможность впервые определить структурный тип пакета и политипные модификации.

На основании геометрического анализа электронограмм от косых текстур вычислены параметры элементарных ячеек пяти разновидностей ректорита (табл. 1) и установлено, что все исследуемые образцы обладают моноклинной ячейкой с центрированным базисом, скосом $\approx -a/3$ и характеризуются минимальным периодом в один пакет 4 : 2.

Необходимо отметить, что диффузность рефлексов с $k \neq 3n$ по сравнению с рефлексами с $k = 3n$ свидетельствует о неупорядоченных смещениях элементов структуры на величину $\pm b/3$.

Основываясь на результатах геометрического анализа, мы ограничиваемся рассмотрением только однопакетных теоретических структур. При

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек ректорита (Å)

№№ п.п.	Местонахождение	a	b	c	β_0	β_D
1	Дагестан (2H ₂ O)	5,13	8,89	19,6	95,1	95
2	Дагестан (H ₂ O)	5,13	8,89	19,6	95,2	95
3	Балуджистан, Пакистан	5,13	8,88	19,7	94,9	95
4	Аллевард, Франция	5,13	8,89	19,7	94,9	95
5	Таджикистан	5,17	8,96	19,8	95,4	95

Таблица 2

Регулярные однопакетные структуры ректорита

№ п.п.	Тип пакета	Символич. обозначение структуры	Пространств. группа	Модификация
1	I	... O ₁ O ₁ T ₂ ...	C1	1Tk ₁
2		... O ₁ O ₃ T ₄ ...	C1	1Tk ₁
3		... O ₃ O ₃ T ₆ ...	C2/m	1M
4		... O ₃ O ₅ T ₂ ...	C1	1Tk ₁
5		... O ₅ O ₅ T ₄ ...	C1	1Tk ₁
6		... O ₅ O ₁ T ₆ ...	C2	1M
7		... O ₂ O ₂ T _{...}	C1	1Tk ₁
8	II	... O ₂ O ₄ T ₀ ...	C2	1M
9		... O ₄ O ₄ T ₊ ...	C1	1Tk ₁
10		... O ₄ O ₆ T _{...}	C1	1Tk ₁
11		... O ₆ O ₆ T ₀ ...	C2/m	1M
12		... O ₆ O ₂ T ₊ ...	C1	1Tk ₁

выводе политипных модификаций пользовались методикой и символическими обозначениями Б. Б. Звягина (4).

В ректоритовом пакете, как и в слюдяном, два смежных слоя 2 : 1 прочно скреплены катионами, поэтому смещение слоев по осям a, b равно 0 (τ_0).

Таблица 3
Смещение по оси a тетраэдрических и октаэдрических сеток для различных типов ректоритового пакета

	Смещение в долях a	
	тип I	тип II
Связующий катион	1/3	1/3
Тетраэдрическая сетка	1/3	1/3
Октаэдрическая сетка	0	-1/3
Тетраэдрическая сетка	-1/3	0
Начало координат	0	0

Поэтому в аналитической записи указывается только последовательность двух трехэтажных слоев — ... $\sigma_n \sigma_m$... Однако в отличие от слюды смежные ректоритовые пакеты принципиально могут иметь девять значений τ_p (4). Тогда ректоритовая структура запишется как ... $\sigma_n \sigma_m \tau_p$... При выводе модификаций, задаваясь определенными σ_n и σ_m , подбирали такое τ_p , чтобы суммарное смещение всех сеток в моноклинном ректоритовом пакете ($2\sigma_n + 2\sigma_m + \tau_p$) было равно $-a/3$; 0. Таким образом, при

соблюдении условия периодичности и однородности (4) из большого числа возможных структур ректориту отвечают 12 (табл. 2), при этом модификации 7,9 и 10,12 являются попарно энантиоморфными. Все модификации по типу пакета можно разбить на две группы, каждая из которых отличается четностью σ . Имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал позволил решить задачи в следующем порядке: вначале по рефлексам II эллипса определялся структурный тип пакета, далее по рефлексам I эллипса устанавливалась политипная модификация.

Учитывая нечувствительность рефлексов II эллипса ($13l, 20l$) к смещениям $\pm b/3$, каждый из указанных типов можно обозначить: I — ... $\sigma_n \sigma_m \tau_p$...

Таблица 4
Составление Φ_p^2 и Φ_o^2 для различных типов ректоритового пакета

hkl	$d, \text{Å}$	Φ_p^2		Φ_o^2
		I (σ_{2n+1})	II (σ_{2n})	
201, 130	2,56	292	0,4	—
200, 131	2,55	3	650	600
202, 131	2,54	290	650	610
201, 132	2,50	530	0	—
203, 132	2,46	122	6	—
202, 133	2,43	465	205	230
204, 133	2,36	19	1220	470
203, 134	2,32	583	15	26
205, 134	2,23	202	10	27
204, 135	2,19	106	350	130
206, 135	2,10	80	35	135
205, 136	2,06	7	7	32
207, 136	1,98	135	1	—
206, 137	1,93	0,5	66	39
208, 137	1,85	5	18	40
207, 138	1,82	23	2	—
209, 138	1,74	44	6	—
208, 139	1,70	145	67	97
20, 10, 139	1,62	50	510	105
209, 13, 10	1,59	337	6	47
20, 11, 13, 10	1,53	88	3	—
20, 10, 13, 11	1,50	90	385	117
20, 12, 13, 11	1,45	256	75	52

II — ... $\sigma_6\sigma_6\tau_0...$, и в такой записи оба пакета обладают пространственной симметрией $C2/m$, что упрощает расчет.

Отличия структурных амплитуд Φ рефлексов $\frac{\pm 1}{3}l, \frac{\pm 1}{2}l$ обоих типов включаются в координатах x элементов структуры ректоритового пакета. Если начало координат поместить в центр октаэдра межпакетных плоскостей, то смещение по оси a элементов структуры каждого типа пакета примут значения, показанные в табл. 3. После вычисления, согласно табл. 3, Φ_p^2 и сравнения их с Φ_a^2 (табл. 4) оказалось, что всем изученным образцам ректорита однозначно соответствует II тип пакета — ... $\sigma_{2n}\sigma_{2m}\tau_0, \pm...$

Однозначное определение политипных модификаций проводилось по рефлексам I эллипса (4). Элементарный пакет ректорита в обезвоженном состоянии можно представить состоящим из двух слоев 2:1 (A) и катиона (B). Если за начало слоя 2:1 выбрать центр пустого октаэдра, тогда координаты начала слоев A и катионов в проекции на плоскость XOZ для усеченной ячейки, входящие в фазовые множители структурной амплитуды (4), определяются из сумм смещений соответствующих σ и τ (табл. 5). Поскольку все исследуемые образцы ректорита состоят из пакетов II типа, рассмотрим только модификации №№ 7—12 (табл. 2).


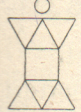
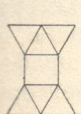

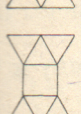

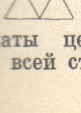

В общем случае, когда координаты всей структуры имеют значения $\pm 1/3$ (модиф. №№ 7, 10), структурная амплитуда будет иметь вид:

$$\sum F = \left(1 + 2\cos 2\pi \frac{l-h}{3}\right) \left[A_n e^{\pm 2\pi i \frac{k}{3}} + (-1)^l A_m e^{\mp 2\pi i \frac{k}{3}} + f e^{-2\pi i \frac{l}{4}}\right].$$

В частном случае, когда координаты центра всей структуры равны 0,0

Таблица 5

Координаты X', Y'Z слоев A и f для различных политипных модификаций структуры ректорита

Последоват. слоев A и f	Z	Координаты X', Y' слоев A и f			
		7	8	10	11
	$-1/6$	$-1/3, -1/3$	$-1/3, 0$	$-1/3, -1/3$	$-1/3, 0$
	$-1/3 + 1/12$	$0, 1/3$	$0, 1/3$	$0, -1/3$	$0, 0$
	$-1/3$	$1/3, 0$	$1/3, 0$	$1/3, 0$	$1/3, 0$
	$1/2$	$0, -1/3$	$0, 0$	$0, -1/3$	$0, 0$
	$-1/3 + 1/12$	$1/3, 1/3$	$1/3, 1/3$	$1/3, -1/3$	$1/3, 0$
	$1/3$	$-1/3, 0$	$-1/3, 0$	$-1/3, 0$	$-1/3, 0$
	$1/6$	$1/3, -1/3$	$1/3, 0$	$1/3, -1/3$	$1/3, 0$
	$1/12$	$-1/3, 1/3$	$-1/3, 1/3$	$-1/3, -1/3$	$-1/3, 0$
	0	0,0	0,0	0,0	0,0
		$0, -1/6$	$0, 0$	$0, -1/6$	$0, 0$

Координаты центра (X', Y') всей структуры

выводе политипных модификаций пользовались методикой и символическими обозначениями Б. Б. Звягина (⁴).

В ректоритовом пакете, как и в слюдном, два смежных слоя 2 : 1 прочно скреплены катионами, поэтому смещение слоев по осям a, b равно 0 (τ_0).

Таблица 3
Смещение по оси a тетраэдрических и октаэдрических сеток для различных типов ректоритового пакета

	Смещение в долях a	
	тип I	тип II
Связующий катион	1/3	1/3
Тетраэдрическая сетка	1/3	1/3
Октаэдрическая сетка	0	-1/3
Тетраэдрическая сетка	-1/3	0
Начало координат	0	0

Поэтому в аналитической записи указывается только последовательность двух трехэтажных слоев — ... $\sigma_n \sigma_m$... Однако в отличие от слюд смежные ректоритовые пакеты принципиально могут иметь девять значений τ_p (⁴). Тогда ректоритовая структура запишется как ... $\sigma_n \sigma_m \tau_p$... При выводе модификаций, задаваясь определенными σ_n и σ_m , подбирали такое τ_p , чтобы суммарное смещение всех сеток в моноклинном ректоритовом пакете ($2\sigma_n + 2\sigma_m + \tau_p$) было равно $-a/3; 0$. Таким образом, при соблюдении условия периодичности

и однородности (⁴) из большого числа возможных структур ректориту отвечают 12 (табл. 2), при этом модификации 7, 9 и 10, 12 являются попарно энантиоморфными. Все модификации по типу пакета можно разбить на две группы, каждая из которых отличается четностью σ . Имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал позволил решить задачи в следующем порядке: вначале по рефлексам II эллипса определялся структурный тип пакета, далее по рефлексам I эллипса устанавливалась политипная модификация.

Учитывая нечувствительность рефлексов II эллипса ($1\bar{3}l, 20l$) к смещениям $\pm b/3$, каждый из указанных типов можно обозначить: I — ... $\sigma_3 \sigma_3 \tau_6$...

Таблица 4
Сопоставление Φ_p^2 и Φ_a^2 для различных типов ректоритового пакета

hkl	$d, \text{ \AA}$	Φ_p^2		Φ_a^2
		I (σ_{2n+1})	II (σ_{2n})	
201, 130	2,56	292	0,4	—
200, 131	2,55	3	650	600
202, 131	2,54	290	650	610
201, 132	2,50	530	0	—
203, 132	2,46	122	6	—
202, 133	2,43	465	205	230
204, 133	2,36	19	1220	470
203, 134	2,32	583	15	26
205, 134	2,23	202	10	27
204, 135	2,19	106	350	130
206, 135	2,10	80	35	135
205, 136	2,06	7	7	32
207, 136	1,98	135	1	—
206, 137	1,93	0,5	66	39
208, 137	1,85	5	18	40
207, 138	1,82	23	2	—
209, 138	1,74	44	6	—
208, 139	1,70	145	67	97
20, 10, 139	1,62	50	510	105
209, 13, 10	1,59	337	6	47
20, 11, 13, 10	1,53	88	3	—
20, 10, 13, 11	1,50	90	385	117
20, 12, 13, 11	1,45	256	75	52