

УДК 532.021:022;539.021

В.А. Лиопо, д-р физ.-мат. наук, проф., Е.В. Овчинников канд. техн. наук, доц.,
Ф.А. Ситкевич, асист.

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Тел./факс. +375(152) 484421, E-mail:ovchin_1967@mail.ru

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ

В статье проведены исследования по изучению структуры природных слоистых силикатов с различной степенью гидратации. Предложены методы рентгенографического анализа по определению степени гидратации. В работе приведена кинематическая теория рассеяния рентгеновского излучения на структурах, представляющих собой неупорядоченное переслоение структурных слоев с различными размерами. Один из типов слоев представляет негидрированную фракцию, другой – фракцию с двумя бислоями молекул воды. Первая соответствует флогопиту, вторая – вермикулиту. Предложены примеры возможного использования полученных результатов для решения практических задач при изготовлении строительных и машиностроительных материалов.

Ключевые слова: слоистые силикаты, смешанослойность, рентгеновская дифрактометрия, гидратация

1. Введение

Природные слоистые силикаты сформированы на основе плотнейшей упаковки атомов кислорода. Два этих плотно упакованных атома включают в октаэдрические «пустоты» атомов металлов различной валентности (от 2^+ до 4^+). На октаэдрической сетке (О) размещаются атомы кислорода. В тетраэдрах этого внутреннего слоя размещаются атомы кремния частично замещенного атомами Al или других металлов. Часть атомов кислорода этого слоя отсутствует, так что основания тетраэдров образуют гексагональные, тригональные или дитригональные лунки (рисунок 1), под которыми находятся гидроксильные группы OH^- . Следовательно, слоистые силикаты представляют собой блоки из октаэдрических и примыкающих к ним тетраэдрических сеток.

В пределах этих блоков связи между атомами носят выраженный валентный характер. Межблочная связь является ван-дер-ваальсовой, что и определяет весьма совершенную спайность слоистых силикатов.

Типичными представителями этого типа минералов являются трехслойные структуры, образующие группу слюд.

В межслоевых промежутках между тетраэдрическими слоями находятся ионы K^+ , Na^+ , Li^+ и других металлов. Вследствие различных внешних воздействий, например, в условиях гидротермальных процессов, в межслоевые промежутки входят молекулы воды. Эти молекулы могут создавать водные включения (водные линзы) созданными микрокристаллами в объеме кристалла.

Таким образом в кристаллах слюд, как и других слоистых силикатов, молекулы воды входят в структуру минерала тремя способами. Во-первых, в виде трехмерных дефектов с размерами, существенно превышающими атомные (водные линзы, водные каверны, примеси в гидрофильных включениях). Во-вторых, в виде межслоевой воды.

В-третьих, в виде гидроксильных групп OH^- как фрагментов водных молекул.

При нагревании кристаллов слюд в интервале температур $120^{\circ} - 200^{\circ} \text{C}$ из кристалла выходит примесная вода. Этот процесс сопровождается растрескиванием кристалла и практически не наблюдается при нагревании мелких кристаллов (чешуек) слюды. Это объясняется выходом примесной воды при диспергировании крупных полуфабрикатов.

Межслоевая вода покидает кристалл при температурах $300^{\circ} - 400^{\circ} \text{C}$. Ее выход приводит к разрыву связей между блоками и сопровождается, так называемым, эффектом низкотемпературного вспучивания [1-4].

При температурах $T > 700^{\circ} \text{C}$ в октаэдрическом слое один из гидроксидов теряет водород, который соединяется с другими гидроксидными группами ($\text{OH}^- + \text{OH}^+ = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$). Образовавшаяся молекула воды не несет заряда и выходит из кристалла, в результате данного процесса структурный октаэдр преобразуется в гептаэдр. Возникшие напряжения в октаэдрическом слое вызывают изменения в слое тетраэдров. Все это определяет термическое разрушение кремния слюды и обуславливает ее трансформацию в другие силикатные структуры. Так как процессы в слюдах являются типичными для всех слоистых силикатов, то именно они и были выбраны для анализа.

2. Основное содержание и результаты работы

Структура слюд формируется из четырех плотно упакованных слоев атомов кислорода. В центре такого блока в октаэдрических пустотах размещаются ионы металлов различной валентности. В прилегающих к октаэдрическому слою тетраэдрических пустотах размещаются ионы кремния, часть которых замещается ионами алюминия и в небольших количествах ионами других металлов. Структурная схема слюды приведена на рисунке 1.

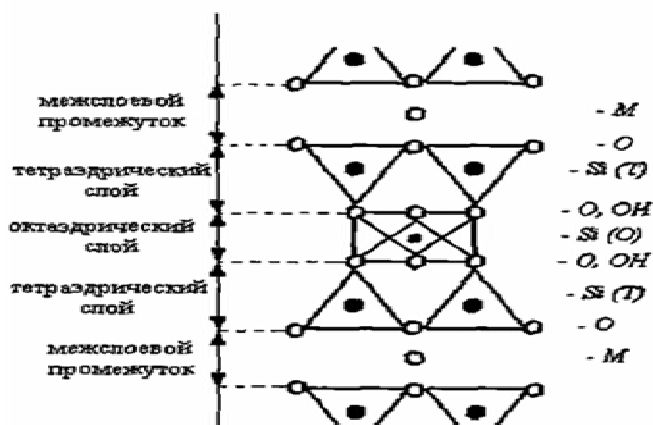


Рис. 1. Схема атомной структуры слюдяного слоя [4]. Т, О, М – тетраэдрические, октаэдрические и межслоевые ионы соответственно

Кислород октаэдрического слоя, находящийся под лункой в тетраэдрической сетке, замещается гидроксильной полярной группой OH^- , а со стороны межслоевого промежутка в эту лунку входит межслоевой катион калия кислорода оснований тетраэдров, прилегающих к межслоевому промежутку. Гексагональность этой лунки, свойственная триоктаэдрическим флогопитам нарушается в диоктаэдрическом мусковите.

Три из шести кислородов гексагона смещаются в сторону центра лунки, а три удаляются от него. Гексагональное кольцо приобретает дитригональность. Именно поэтому тригональные слюды обладают большей склонностью к гидратации, связанной с проникновением молекул воды в межслоевой промежуток.

Во внешних тетраэдрических слоях слюдяного блока часть кислородов отсутствует. Основания тетраэдров образуют сетки, приведенные на рисунке 2.

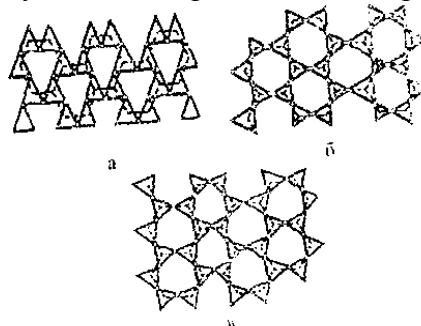


Рис. 2. Структуры сеток, созданных верхними основаниями тетраэдров. а – тригональная, б – гексагональная, в – дитригональная

В гидратированном кристалле возникают участки, в которых между сетками тетраэдров, то есть в межслоевом промежутке, находятся бислои воды. Следовательно, наряду с флогопитовыми слоями создаются слои вермикулитового типа. Если эти вермикулитовые слои образуют достаточно большую область, то рентгенограмма будет отражать наличие двух фаз. Так как для слоистых структур индивидуальные особенности кристалла отражают пинакоидальные рефлексy, то исследовались рефлексy типа 00 l . Рефлексy такого типа называются базальными, так как описывают плоскости базального пинакоида. На рисунке 3 приведен фрагмент рентгенограммы природного вермикулитизированного флогопита.

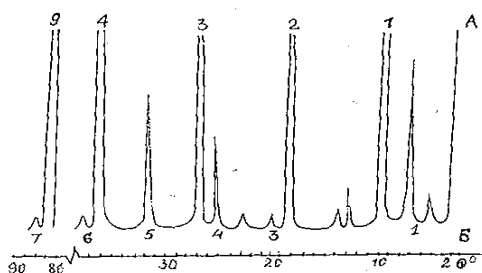


Рис. 3. Рентгенограмма кристалла вермикулитизированного флогопита. Рефлексy: А – флогопитовой, Б – вермикулитовой фаз

Из приведенной рентгенограммы следует, что наряду с рефлексами флогопита ($C \approx 10 \text{ \AA}$) появляются базальные рефлексy фазы с $C \approx 14 \text{ \AA}$, которая может быть отнесена к вермикулитизированному флогопиту. Исследовалась монокристаллическая пластинка слюды. Рефлексy обеих фаз являются базальными и слои исходной и вермикулитизированной фаз параллельны l .

В условиях непрерывной автоклавной обработки, заключающейся в нагревании флогопита в водной среде до температур более 250°C в сочетании с уменьшением дав-

ления и его восстановление, возможно проникновение молекул воды в межслоевой промежуток. В этом случае уменьшается твердость кристалла. Зачастую вследствие таких воздействий он разлагается. Однако, возможно и возникновение вермикулитизированных зон, хотя вероятность такого изменения структуры невелика (не более 5 – 7 %).

Рентгенограмма одного из таких кристаллов флогопита до и после его автоклавной обработки приведены на рисунке 4, из которого следует, что вследствие гидратации во флогопите возникает вермикулитизированная фаза.

На рисунке 4 приведены фрагменты рентгенограммы флогопита. Сам факт влияния степени гидратации слюды на их твердость хорошо известен. С увеличением степени гидратации твердость уменьшается. Качественное деление кристаллов слюды по их степени гидратации определяется техническими требованиями: слюды твердые, средней твердости, мягкие.

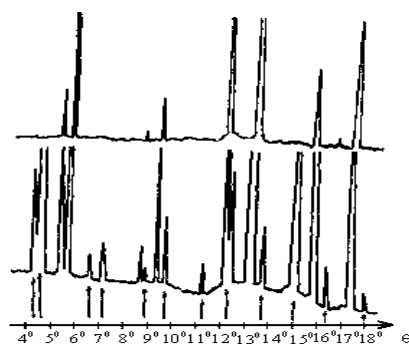


Рис. 4. Рентгенограмма флогопита до и после автоклавной обработки. Сверху – до обработки, снизу – после обработки, стрелки – вновь появившиеся рефлекссы

В слоистых силикатах при отсутствии дефектов $d(00l) \cdot l = d(001)$. Наличие слюдяных блоков с различными размерами должно повлиять на картину дифракции.

Нами было проанализировано 16 кристаллов флогопита различной твердости (Н), определяемой методом микроиндентирования алмазной пирамиды по Виккерсу (микротвердомер ПМТ–3). Базальные межплоскостные расстояния $d(00l)$ и значения микротвердости кристаллов приведены в таблице 1.

Так как погрешность определения брэгговского угла $\Delta\vartheta \approx 0,1^\circ$, то

$$\frac{\Delta d}{d} = \operatorname{ctg} \vartheta \cdot \Delta \vartheta = \frac{0,1\pi}{360} \operatorname{ctg} \vartheta \quad (1)$$

Таблица 1 – Базальные межплоскостные расстояния $d(00l)$ флогопита с различной микротвердостью

Н, кг/мм ²	16	20	22	23	24	25	30	31	35	37	42	45	60	75	96	110
$d(007)*7$	9,90	9,94	9,93	10,01	10,00	9,98	9,98	9,95	9,96	9,90	9,93	9,98	9,98	10,03	10,00	10,02
$d(008)*8$	10,08	10,06	10,03	10,02	10,06	10,00	10,00	9,98	10,06	10,00	10,00	10,02	10,03	10,00	10,00	10,02
$d(009)*9$	9,80	9,88	9,90	9,36	9,86	10,05	10,05	10,06	9,86	9,74	9,93	10,03	10,02	9,88	9,84	9,99
$d(0010)*10$	10,02	10,00	10,10	9,96	9,86	10,01	10,01	10,12	10,06	10,02	10,03	9,98	9,87	10,00	10,03	10,04
$d(0011)*11$	10,14	10,02	10,01	10,08	10,01	10,01	10,01	10,08	10,02	10,02	10,05	10,04	10,03	10,02	10,01	10,12
$d(0012)*12$	10,10	10,08	10,07	10,04	10,04	10,04	10,04	10,03	10,03	10,01	10,00	10,01	9,97	9,98	9,96	9,96

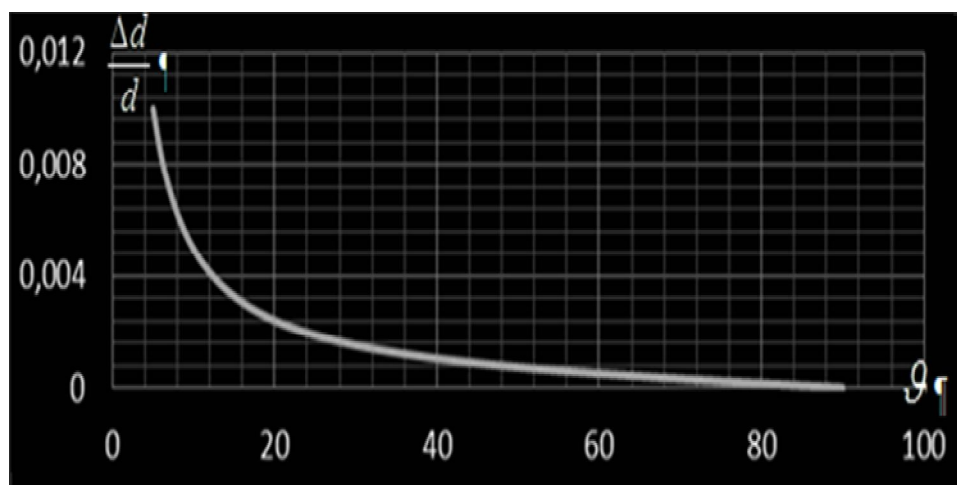


Рис. 5. Зависимость относительной ошибки определения межплоскостного расстояния $\frac{\Delta d}{d}$ от угла дифракции θ .

Мы анализируем $d(00l) \cdot l$ при $l > 6$. Зависимости $d(00l) \cdot l = f(H)$ приведены на рисунке 6.

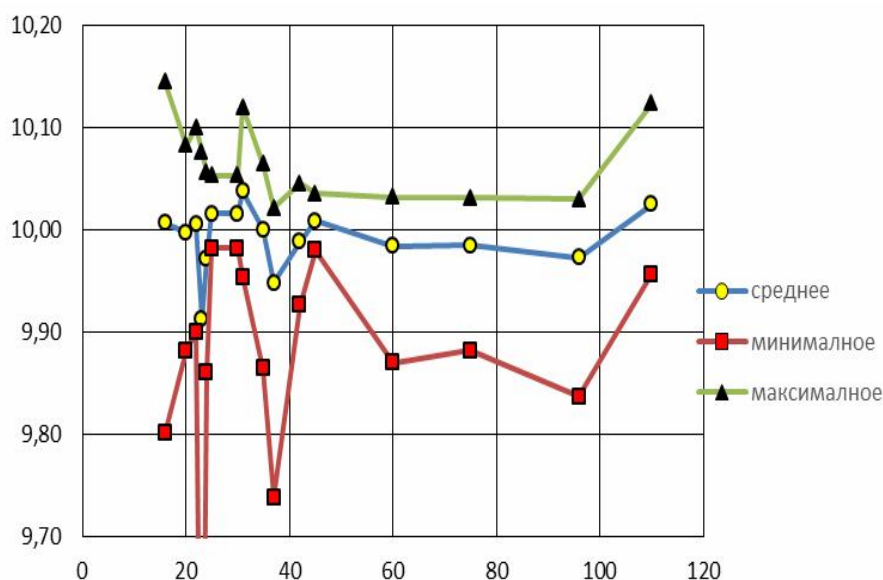


Рис. 6. Влияние базального межплоскостного расстояния на микротвердость кристаллов флогопита.

На рис. 7 приведена зависимость изменений $S(l)$ для кристаллов различной твердости. Для того чтобы подчеркнуть отсутствие монотонности в зависимости $S = d(00l) \cdot l = f(H)$ точки соединены отрезками. Видно, что разброс S увеличивается с уменьшением H .

Из приведенных графиков видно, что значения $S(l)$ отличаются друг от друга на значения, существенно превышающие погрешности эксперимента. Так как с увеличе-

нием твердости кристалла флогопита степень гидратации уменьшается, то размах выборки для $C(l)$ может меняться с изменением твердости.

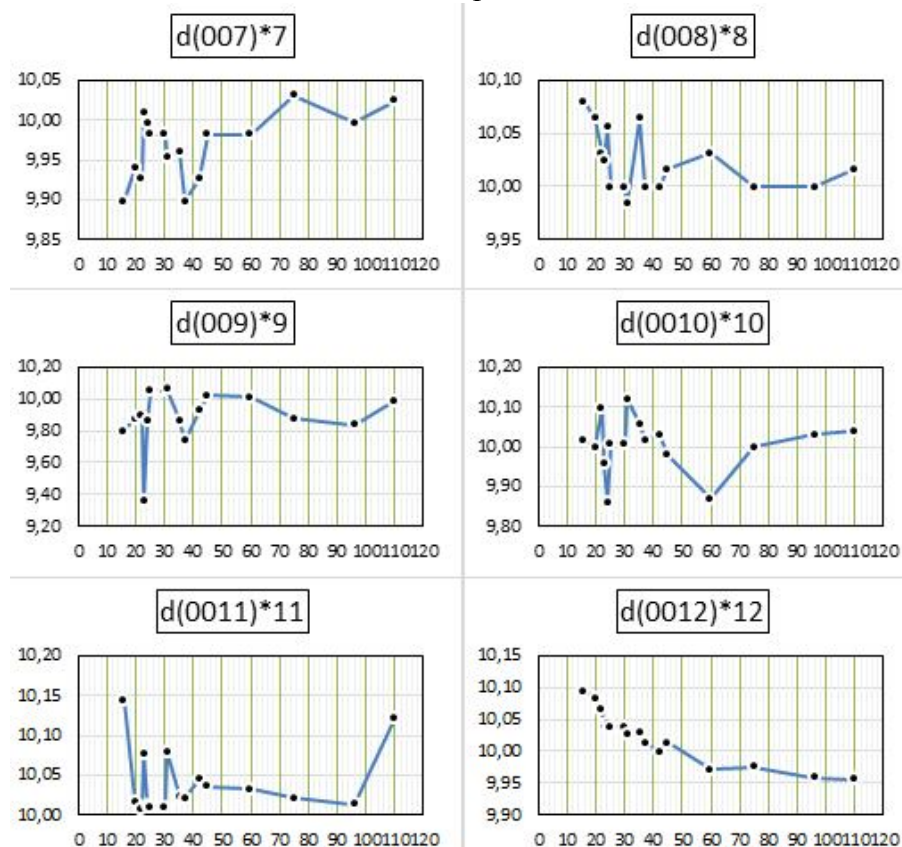


Рис. 7. Зависимости межплоскостного расстояния $d(00l) \cdot l = f(H)$ от значений микротвердости для флогопитов с различной степенью гидратации.

3. Заключение

Таким образом, выполненные исследования позволили реализовать следующее:

1. Смешанные слоистые силикаты представляют собой системы, в которых чередуются элементарные блоки негидратированной среды и блоки, в межслоевых промежутках которых, находятся молекулы воды. Увеличение степени гидратации приводит к уменьшению сил межблочного взаимодействия, то есть уменьшает твердость кристалла в целом. Были проанализированы кристаллы флогопита различной твердости.

2. Монокристалльные образцы исследовались методом рентгеновской дифрактометрии. Так как межплоскостные расстояния $d(001)$ флогопита (d_f) и гидратированной вермикулитовой фазы (d_v) разные $d_v > d_f$, то $d(001)$ возрастает с уменьшением твердости образца. В то же время, казалось бы, должно выполняться условие $d(001) = l(d(001))$. Выполненные исследования показали, что это требование не выполняется значение $d(001)l$ отличаются для различных l друг от друга на величины, существенно превышающие погрешности эксперимента. Среднее значение $d(001)l$ нелинейно связаны с твердостью. Размах значений $l d(001)$ растет с уменьшением твердости, то есть с увеличением степени гидратации.

3. Как следует из экспериментов для мягких флогопитов возможны значения $l_{d(00l)} < d_{\phi}$. Следовательно, экспериментальные значения $d(00l)$ при заданных l не могут быть параметрами, определяющими степень гидратации кристалла. В то же время размах выборки $l_{d(00l)}$ при $1 \leq l \leq l_{\max}$ может быть использован в качестве такого параметра особенно при иерархической оценке степени гидратации серии кристаллов.

Список литературы:

1. Струк В.А., Щерба В.Я. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение – Минск: Техналогія, 2007. – 431 с. ISBN 985-458-137-3
2. Кашаев А.А. Основные типы структур силикатов и их аналогов со сложными тетраэдрическими радикалами – ленточными, слоистыми, каркасными. – Иркутск: Иркутский педагогический Институт, 1994. – 25 с. ISBN 5-98227-095-4
3. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1983. – 213 с. ISBN 5-02-006417-3
4. Брэгг В.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов – М.: Мир, 1967. – 390 с.

Надійшла до редколегії 09.12.2014.

V.A. Liopo, E.V. Ovchinnikov, F.A. Sitkevich X-RAY ANALYSIS MIXED-LAYERED CRYSTALS

The paper conducted a study on the structure of natural layered silicates with varying degrees of hydration. The methods of X-ray analysis to determine the degree of hydration. The paper shows the kinematic theory of X-ray scattering on the structures, which are disordered structural layers interbedded with different sizes. One of the types of layers is unhydrogenated fraction, the other - with two bilayers of the fraction of water molecules. The first corresponds to phlogopite, the second - vermiculite. Offered examples of possible use of the results to solve practical problems in the manufacture of construction and engineering materials.

Keywords: layered silicates, mixed-, X-ray diffractometry, hydration

В.А. Ліпо, Е.В. Овчинников, Ф.А. Сіткевіч РЕНТГЕНОГРАФІЧНОГО АНАЛІЗ СМЕШАНОСЛОЙНИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ

У статті проведені дослідження з вивчення структури природних шаруватих силікатів з різним ступенем гідратації. Запропоновано методи рентгенографічного аналізу щодо визначення ступеня гідратації. У роботі приведена кінематична теорія розсіяння рентгенівського випромінювання на структурах, що представляють собою невпорядковане перешарованими структурних шарів з різними розмірами. Один з типів шарів представляє негідровані фракцію, інший - фракцію з двома бислоями молекул води. Перша відповідає флогопіту, друга - вермікулиту. Запропоновано приклади можливого використання отриманих результатів для вирішення практичних завдань при виготовленні будівельних і машинобудівних матеріалів.

Ключові слова: шаруваті силікати, смешанослойность, рентгенівська дифрактометрія, гідратація