

УДК 549.1: 548.5

## ЭНАНТИОМОРФИЗМ КАОЛИНИТА: ПРОЯВЛЕНИЕ НА УРОВНЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СЛОЯ СТРУКТУРЫ И МИКРОКРИСТАЛЛОВ

© 2011 г. Н. Д. Самотоин

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

E-mail: samnik@igem.ru

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и вакуумного декорирования золотом впервые установлены правая и левая формы широко распространенного в природе глинистого минерала каолинита –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Энантиоморфные формы этого минерала установлены на уровне элементарного 7 Å-слоя, определяющего структуру каолинита, и на уровне типичных для него нано- и микрокристаллов. Обе формы каолинита распространены как в древних, так и молодых корах выветривания. Рост энантиоморфных микрокристаллов каолинита реализуется по двум механизмам: периодическому образованию двумерных зародышей и спиральному. Рост обеих форм каолинита по спиральному механизму является доминирующим. Правая и левая формы каолинита наблюдаются в изученных образцах с равной вероятностью.

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность изучения энантиоморфных форм кристаллов отмечал ещё В.И. Вернадский: “Странным образом неизбежное *одновременное проявление двух, правых и левых, состояний кристаллических пространств* не обращало на себя достаточного внимания наблюдателей” [1], но и в настоящее время эти состояния кристаллов еще мало изучены.

Правая – *d* (*dexter* – по латыни) и левая – *l* (*laevis* – по латыни) формы кристаллов являются одной из наиболее своеобразных и интересных форм проявления симметрии в природе. Они представляют собой две зеркально равные кристаллические модификации одного и того же вещества [2]. Образование правых и левых кристаллов возможно в одиннадцати из тридцати двух существующих классов симметрии, а именно в примитивных и аксиальных классах всех видов сингонии [1, 2]. Среди многочисленных минералов правые и левые кристаллы известны для относительно небольшого их числа: кварца, пирита, куприта, киновари и некоторых других. Они наиболее изучены только для кварца [3, 4].

Целью данного исследования является доказательство существования в природе энантиоморфных модификаций минерала каолинита и оценка их относительной распространенности.

**Каолинит** ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ). Основой структуры является 7 Å двухэтажный диоктаэдрический слой 1:1, состоящий из октаэдрической – Al–O(OH) и тетраэдрической – Si–O–сетки. Слои в структуре имеют одинаковую ориентировку и относительные смещения по *a* оси на  $a/3$  и в отрицательном направлении *b* оси  $\sim b/30$ . Структура

имеет однослойный период по оси *c*. Относится к триклинной политипной модификации 1Tc и пр. гр. P1 (C1) [5]. Параметры элементарной ячейки по данным [6]:  $a = 5.15$ ,  $b = 8.94$ ,  $c = 7.39$  Å,  $\alpha = 91.9^\circ$ ,  $\beta = 105^\circ$ ,  $\gamma = 89.79^\circ$ .

Каолинит является наиболее распространенным среди глинистых минералов. Он образуется в процессе выветривания и при низкотемпературном гидротермальном изменении различных горных пород. Наиболее крупные его месторождения связаны с корами выветривания и с продуктами их ближнего переотложения. Сфера использования каолинита включает несколько десятков областей: техническая и тонкая керамика, фаянс, различные огнеупоры, шамот, наполнитель бумаги, резины, пластмассы, подложка для синтеза предбиологических структур и другие области.

Выбор каолинита в качестве объекта исследования определяется его широким распространением в природе, большим практическим значением и расширяющейся сферой использования [7, 8].

Возможность существования каолинита в энантиоморфных модификациях отмечалась при теоретическом рассмотрении моделей его структуры [9]. Это допускает и экспериментальная модель его триклинной однослойной структуры, охарактеризованная примитивным нецентросимметричным классом симметрии P1 (C1) [6]. Однако прямых экспериментальных данных, доказывающих существование или отсутствие энантиоморфных форм каолинита в природе, помимо краткого сообщения [10], не было получено. Получение этих данных имеет большое значе-

ние как в области познания этого минерала, так и его практического использования и особенно в нетрадиционных сферах [7, 8].

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование энантиоморфных форм каолинита проводилось в образцах двух типов. Тип I представлен его мономинеральными образованиями из древних кор выветривания (Россия, Казахстан и Украина). Тип II включает образцы, в которых каолинит находится на разных стадиях образования по мусковиту, биотиту и хлориту. Они отобраны из древних (Россия, Казахстан, Украина и Индия) и молодых неоген-четвертичных (Вьетнам, Куба и Мадагаскар) кор выветривания.

Каолинит образуется в корах выветривания, как правило, в высокодисперсном виде. Его кристаллы имеют форму псевдогексагональных, ромбовидных и тригональных пластинок. Их размер по наиболее развитой грани (001) составляет ~0.5–15 мкм, а иногда и более.

Обнаружить правые и левые модификации кристаллов столь малого размера по существующим критериям: оптической активности, гемиздрическим граням [1, 2], оптическому эффекту слегка растворенной поверхности [11], картинам микродифракции электронов в сходящемся пучке [12] или по критериям, предложенным в [13], не представляется возможным или является весьма сложной [12] процедурой.

Поэтому для выявления правых и левых форм кристаллов микронного масштаба был разработан новый способ и найдены новые критерии [14]. Этот способ включает сочетание методов просвечивающей электронной микроскопии, вакуумного декорирования [15], развитого для изучения минералов [16], и структурно-морфологического анализа картин роста, наблюдаемых на гранях микрокристаллов на уровне элементарных слоев их структуры [17].

Одним из необходимых условий в определении энантиоморфизма кристаллов микронных размеров по предложенному в [14] способу является одновременная регистрация правого и левого микрокристалла на едином электронно-микроскопическом снимке. Это исключает возможные относительные перевороты кристаллов (верх-вниз и наоборот) на различных стадиях их препарирования и дальнейшего исследования.

Вторым неперемнным условием в этом способе является определение критериев кристаллохимической идентичности/неидентичности полярных граней [18, 19], по которым проводится определение знаков (*d* и *l*) сравниваемых микрокристаллов. Например, у каолинита или других слоистых силикатов это наиболее развитые грани (001) и (00 $\bar{1}$ ).

Диагностика каолинита в отдельных образцах (из молодых кор выветривания) проводилась по картинам микродифракции электронов (SAED), характерным для его координатных плоскостей (*ab*)\*, (*ac*)\*, (*bc*)\* в сочетании с анализами его состава с помощью спектрометра Kevex-5100 на электронном микроскопе JEM – 100C (JEOL).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Правые и левые микрокристаллы каолинита обнаружены во всех изученных образцах. Однако наиболее интересные и полные данные об этих формах каолинита были получены в его образцах, отнесенных к II типу. Это определяется следующими их особенностями.

Во-первых, в этих образцах правый и левый каолинит можно наблюдать на самых разных стадиях образования – от зародышей первого элементарного каолинитового 7 Å-слоя, размер которого в плоскости (001) составляет  $\sim n \times 100 \text{ \AA}$ , и до типичных для него микрокристаллов размером ~0.5–15 мкм, их сростков и агрегатов.

Во-вторых, именно на ранних стадиях образования правой и левой модификации каолинита на грани (001) их микрокристаллов наблюдаются наиболее четкие и полные слоисто-ступенчатые пирамиды роста, в которых проявляются основные черты его триклинной структуры [16, 17].

В-третьих, микрокристаллы *d*- и *l*-каолинита в образцах типа II находятся, как правило, в эпитаксических сростаниях с исходными минералами и имеют во всех ориентировках зеркально одинаковую полигональную форму. Последний факт характеризует симметрию среды кристаллизации каолинита на поверхности исходных минералов предельной группой ( $\infty/mmm$ ), свойственной цилиндру, и тем самым исключает ее влияние на симметрию формы кристаллов каолинита [17].

И, в-четвертых, в образцах II типа энантиоморфные формы каолинита наблюдаются как в виде отдельных индивидов, так и их закономерных сростков и скоплений, и здесь они имеют меньшие размеры, чем в образцах I типа. Все это позволяет значительно чаще регистрировать микрокристаллы *d* и *l* на одном снимке.

Поэтому энантиоморфные формы каолинита будут рассмотрены в данной работе только на примере его образцов, отнесенных к II типу.

**Правый и левый каолинит на уровне 7 Å-слоя его структуры.** На рис. 1 приведен электронно-микроскопический снимок энантиоморфных *d*- и *l*-форм каолинита на одной из самых ранних стадий их образования по мусковиту в неоген-четвертичной коре выветривания на острове Мадагаскар. Правая – *d*- и левая – *l*-формы каолинита выделяются на поверхности мусковита (Mc) в ви-

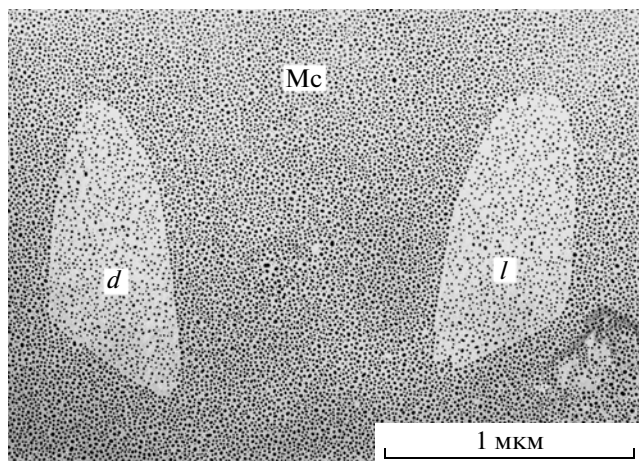


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение энантиоморфных  $d$  и  $l$  элементарных  $7 \text{ \AA}$ -слоев каолинита на поверхности (001) мусковита (Mc). Образец с о. Мадагаскар. Декорирование золотом.

де зеркально одинаковых по морфологии участков с контрастно меньшей, чем на мусковите, плотностью распределения декорирующих наночастиц золота.

Обе формы каолинита представлены здесь одним элементарным двухэтажным  $7 \text{ \AA}$ -слоем, определяющим структуру этого минерала. Элементарные слои роста правого  $d$ - и левого  $l$ -каолинита имеют одинаковые размеры и зеркально равную *псевдотригональную* форму со скругленными в разной степени углами. На приведенном снимке  $7 \text{ \AA}$ -слои  $d$  и  $l$  каолинита наблюдаются в относительной ориентировке, при которой их одноименные оси  $a$  располагаются параллельно удлинению слоев и направлены вверх снимка, ось  $b$  правого  $d$ -слоя направлена влево, а левого  $l$  – вправо.

В морфологии элементарных  $7 \text{ \AA}$ -слоев  $d$ - и  $l$ -каолинита имеется только один элемент симметрии – ось  $L_1$ . Принадлежность этих слоев к энантиоморфным формам каолинита является очевидной. Они могут быть совмещены между собой только с помощью одного элемента симметрии – плоскости зеркального отражения.

Отмеченное выше равенство размеров энантиоморфных  $7 \text{ \AA}$ -слоев каолинита указывает на то, что их зарождение произошло одновременно, и рост во всех одноименных направлениях осуществлялся с одинаковой скоростью.

На более поздней стадии роста энантиоморфных  $7 \text{ \AA}$ -слоев на их поверхности (001) образуются новые следующие один за другим  $7 \text{ \AA}$ -слои роста. Их зарождение и рост происходят по механизму периодического образования двумерных (2D) зародышей. Так формируются типичные для каолинита энантиоморфные нано- и микрокристаллы. Расстояния между ступенями последовательных

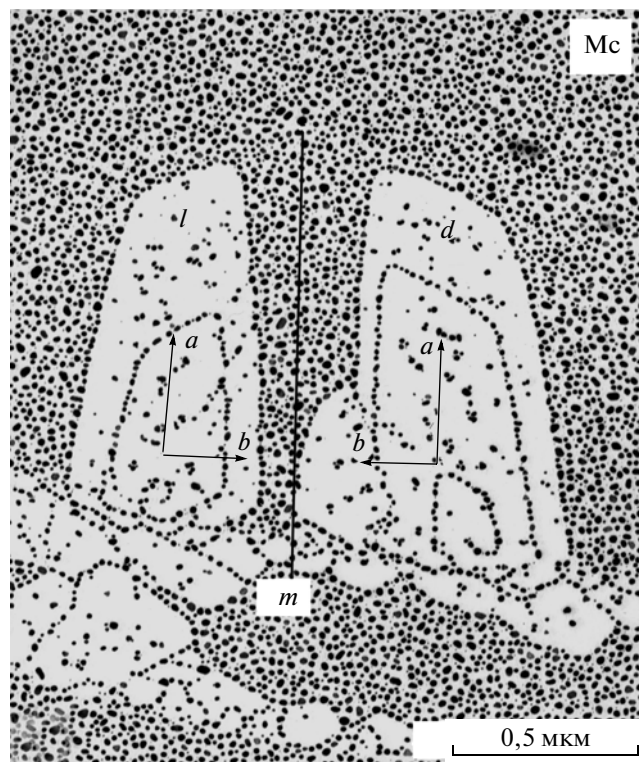
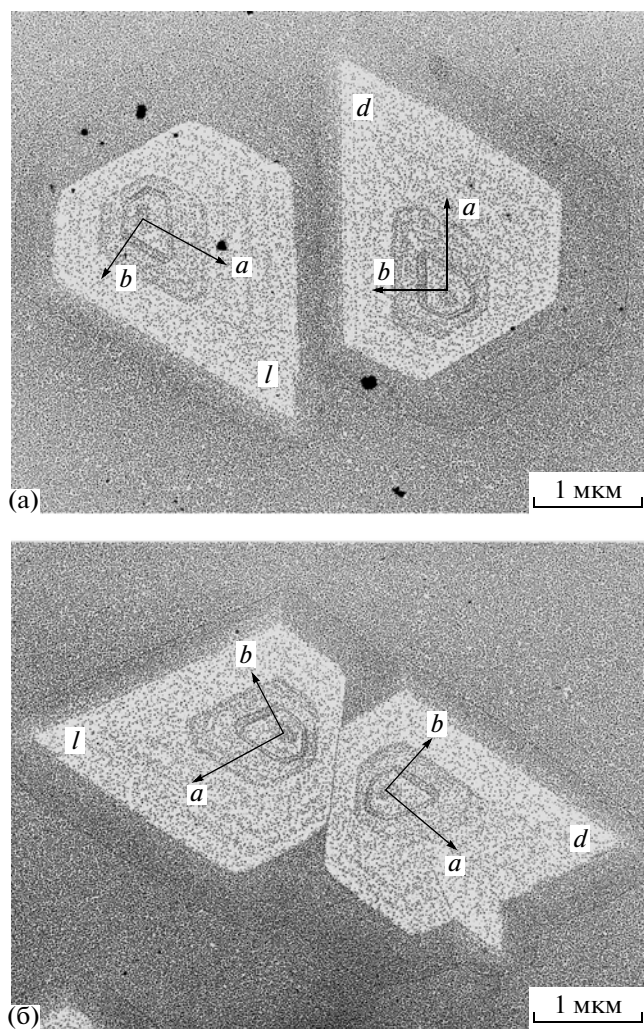


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение энантиоморфных  $d$ - и  $l$ -нанокристаллов каолинита на поверхности (001) мусковита (Mc). Молодая кора выветривания (Вьетнам).

слоев роста, наблюдаемых на (001) гранях нанокристаллов, составляют в среднем  $\sim n \times 100 \text{ \AA}$ . Это свидетельствует о большой частоте образования слоев роста и соответственно об их кристаллизации из высоко пересыщенных растворов.

**Правые и левые нанокристаллы каолинита.** Термин “нанокристалл” используется в статье для кристаллов толщиной до  $\sim 50 \text{ \AA}$ , т.е. для наночастиц пленочного типа. Такие кристаллы каолинита образуются преимущественно на ранних стадиях выветривания исходных минералов. И только на этой стадии их можно наблюдать в изолированном виде. На стадии образования полных псевдоморфоз каолинита по первичным минералам нанокристаллы сложно выделить, хотя их доля в псевдоморфозах может составлять до  $\sim 15\%$ . Рост нанокристаллов каолинита осуществляется обычно по механизму периодического образования двумерных зародышей.

На рис. 2 представлено электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов правого и левого каолинита, образующегося по мусковиту (Mc) в молодой коре выветривания (Вьетнам). Нанокристаллы обеих форм имеют *псевдопятиугольную* форму с двумя скругленными углами в положительном направлении оси  $a$ .



**Рис. 3.** Энантиоморфные *d*- и *l*-нанокристаллы каолинита в различных относительных ориентировках на поверхности (001) мусковита (Мс). Древняя кора выветривания (Гималаи, Индия).

Толщина левого (*l*) и правого (*d*) нанокристаллов каолинита в центре их спиралей роста равна двум и трем спиральным виткам  $7 \text{ \AA}$ -слоя и составляет соответственно  $\sim 14$  и  $\sim 21 \text{ \AA}$ .

Относительная правизна и левизна этих нанокристаллов является очевидной. Она четко проявляется в их зеркально одинаковой псевдопятиугольной форме, зеркальной относительной ориентировке на поверхности мусковита и в сильно выраженной анизотропии их роста в полярных направлениях оси *a*. Эти нанокристаллы не имеют ни центра, ни плоскостей симметрии.

Координатные оси  $a_d$  и  $a_l$  энантиоморфных нанокристаллов каолинита ориентированы, как и в предыдущем случае, в одном направлении и располагаются параллельно плоскости зеркального отражения (линия *m*). Вместе с тем их оси  $b_d$  и  $b_l$  направлены не в разные стороны, как в энантио-

морфных  $7 \text{ \AA}$ -слоях, а навстречу друг другу и располагаются по нормали к псевдоплоскости *m*.

Оси  $c_d$  и  $c_l$  энантиоморфных нанокристаллов направлены на читателя и, как было показано в [17], они ориентированы в сторону их грани (001), упакованной анионами  $O^{2-}$ . Таким образом, как на рис. 1–2, так и на всех других, рассматриваемых далее снимках *d*- и *l*-кристаллов каолинита, наблюдается именно грань (001).

Энантиоморфные  $7 \text{ \AA}$ -слои, нано- и микрокристаллы (рассмотрены ниже) каолинита сростаются с мусковитом, биотитом и другими исходными минералами по своей грани (001), упакованной гидроксил-анионами (ОН) [17, 18].

Энантиоморфные  $7 \text{ \AA}$ -слои, нано- и микрокристаллы каолинита со скругленными углами в положительном направлении их оси *a* (самое быстро растущее направление) являются типичными не только для ранней стадии образования этого минерала, но и для поздних стадий формирования его полных псевдоморфоз замещения по исходным минералам в *молодых корах выветривания* (Вьетнам, Мадагаскар, Куба) [17].

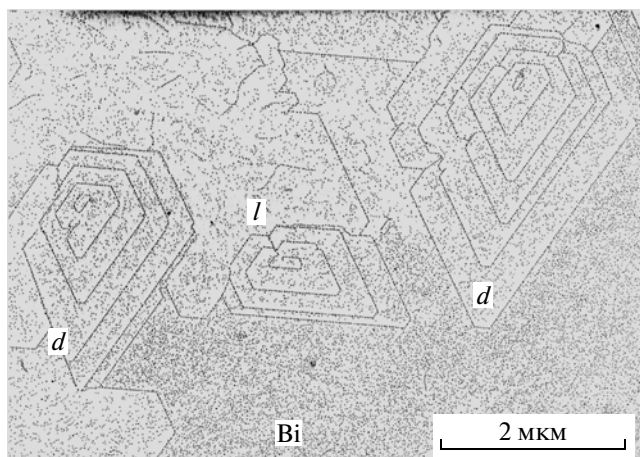
Нано- и микрокристаллы правого и левого каолинита из *древних кор выветривания*, в отличие от их аналогов в молодых корах выветривания, характеризуются четко выраженной полигональной формой, типичной и широко известной для этого минерала.

Это демонстрируют приведенные на рис. 3 снимки левого (*l*) и правого (*d*) нанокристаллов каолинита на мусковите (Мс) из древней коры выветривания (Гималаи, Индия).

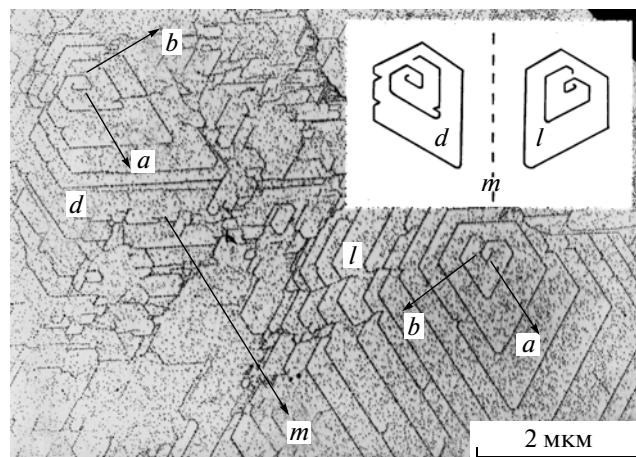
Энантиоморфные нанокристаллы каолинита имеют здесь форму *разностороннего пятиугольника*. Они все представлены четырьмя  $7 \text{ \AA}$ -слоями роста. Их размеры по идентичным направлениям в плоскости (001) практически одинаковые и наибольший из них составляет  $\sim 2.5 \text{ мкм}$ , а толщина в центре роста равна  $\sim 3 \text{ нм}$ . Но нанокристаллы на обоих снимках (рис. 3) являются не идентичными, а энантиоморфными. Они совмещаются только с помощью одной операции симметрии — отражением в зеркальной плоскости (*m*).

Левый и правый нанокристаллы находятся на этих снимках в разных относительных ориентировках, которые можно определить (проследить) по кристаллографическим осям *a* и *b* (показаны на снимках).

Рост правых и левых нанокристаллов каолинита в этой коре выветривания осуществляется по механизму периодического образования двумерных зародышей и происходит, как правило, из одного центра. Четко выраженная полигональная (*пятиугольная*) форма энантиоморфных нанокристаллов, зарождение новых слоев и их рост по механизму 2D зародышей указывают на то, что



**Рис. 4.** Правые (*d*) и левый (*l*) нанокристаллы каолинита на поверхности (001) биотита (Bi) на разных стадиях роста. Древняя кора выветривания (Россия).



**Рис. 5.** Правые (*d*) и левый (*l*) микрокристаллы каолинита в псевдоморфозе замещения биотита (Bi). Древняя кора выветривания (Россия, Украина).

образование этих нанокристаллов происходило из средне пересыщенных растворов.

Энантиоморфные нанокристаллы каолинита в древних корях выветривания имеют обычно *псевдогексагональную, ромбовидную и реже псевдотригональную* формы.

На рис. 4. приведены два правых (*d*) и один левый (*l*) нанокристаллы каолинита на поверхности (001) биотита (Bi) из Велико-Гадоминецкого месторождения каолинов (Украина). Они имеют в плоскости (001) наиболее характерную для каолинита *псевдогексагональную* (близкую к *псевдопятиугольной*) форму. Оба правых нанокристалла находятся в одинаковой ориентировке, имеют разный размер в плоскости (001) и различаются по толщине на один элементарный 7 Å-слой. Толщина нанокристалла *d* в левой части снимка составляет ~2.88 нм, а в правой — ~3.6 нм.

Нанокристалл формы *l* (в центре снимка) отличается от нанокристаллов *d* меньшими размерами как в плоскости (001), так и по толщине, которая у него составляет ~2.16 нм (7.2 Å × 3). Он находится по отношению к ним в разной ориентировке. Его ось *a* составляет с одноименными осями обоих нанокристаллов *d* угол 120°. Однако энантиоморфные кристаллы расположены так, что в одном случае этот угол образуют их оси *a*, сходящиеся в точке, а в другом — расходящиеся от нее.

Несмотря на различие в размерах этих нанокристаллов, их принадлежность к энантиоморфным *d*- и *l*-формам каолинита определяется обычным способом. Нанокристалл *l* совмещается с нанокристаллами *d* отражением в зеркальных плоскостях *m*, которые можно найти визуально между их параллельными боковыми “гранями”.

Рост нанокристаллов обеих форм осуществлялся по одному и тому же дислокационному ме-

ханизму — на ступени, соединяющей две разные по знаку (+ и –) винтовые дислокации, т.е. по механизму ростового аналога источника дислокаций Франка–Рида. Энантиоморфные нанокристаллы каолинита имеют неоднородное строение по толщине как при бездислокационном, так и при дислокационном механизме их роста. Толщина нанокристаллов возрастает ступенчато от краев к центру и составляет соответственно 7.2 Å на их краях и 7.2 Å *n* (*n* — число слоев) в центре. Отличия в их размерах (в плоскости базиса и по оси *c*) связаны с одновременностью образования дислокационных источников роста на их поверхности (001).

**Энантиоморфные микрокристаллы каолинита.** Правые и левые микрокристаллы каолинита с типичными для него размерами (3–15 мкм) установлены в его полных псевдоморфозах замещения при выветривании исходных слоистых силикатов (рис. 5). Правые и левые микрокристаллы каолинита в таких образцах редко встречаются в виде изолированных индивидов. В псевдоморфозах они находятся преимущественно в виде различного типа закономерных и не закономерных сростков. При этом границы между срастающимися *d*- и *l*-индивидами каолинита в сростках обычно являются расплывчатыми. Они редко проявляются четко. Поэтому зафиксировать микрокристаллы обеих энантиоморфных форм в полном виде на одном снимке не всегда удается.

В этом случае индикатором принадлежности микрокристаллов к энантиоморфным формам являются слоисто-ступенчатые пирамиды роста, наблюдаемые на их грани (001) по декорирующим наночастицам золота.

На рис. 5 представлены многослойные слоисто-ступенчатые пирамиды роста *d*- и *l*-микрокристаллов каолинита в его псевдоморфозе по

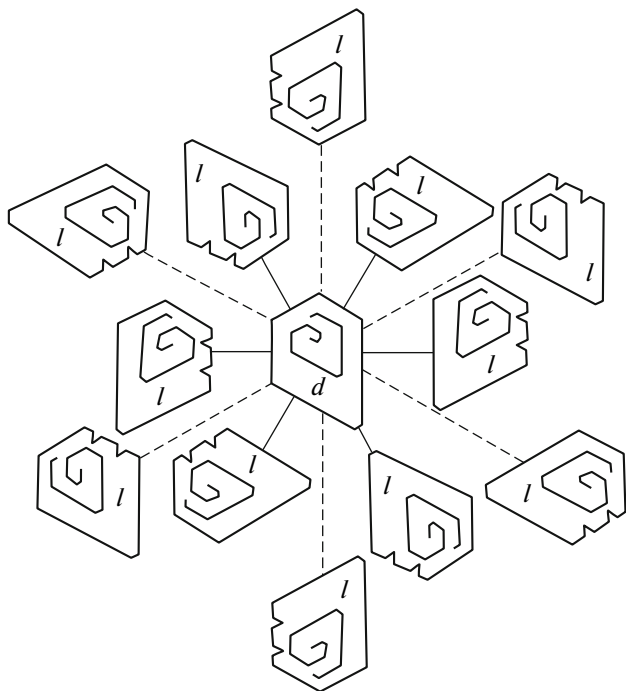


Рис. 6. Схема эпитаксических относительных ориентировок *d*- и *l*-микрористаллов каолинита на поверхности (001) исходных слоистых силикатов.

биотиту из древней коры выветривания (Россия). Относительная правизна и левизна этих микрористаллов определяется однозначно. Она четко проявляется в зеркально одинаковой *псевдогексагональной* (близкой к *псевдопятиугольной*) полигональной форме их пирамид роста и в зеркально идентичной закономерности распределения расстояний между ступенями последовательных 7 Å-слоев роста в пирамидах. Пирамиды роста обоих кристаллов каолинита при параллельном относительном смещении их (вдоль плоскости зеркального отражения — *m*) до расположения осей *b* на одной линии совмещаются друг с другом путем отражения любой из них в плоскости *m*, т.е. они являются энантиоморфными.

Правизна и левизна этих (и всех других) микрористаллов каолинита может быть установлена и по графическим копиям их элементарных картин роста. Пример такого способа показан на врезке (рис. 5), на которой изображены копии двух верхних 7 Å-слоев пирамид роста сравнимых микрористаллов. В этих копиях принадлежность микрористаллов к энантиоморфным или идентичным их модификациям проявляется однозначно. Копии картин роста энантиоморфных кристаллов совмещаются при сложении их по линии *m* (плоскости зеркального отражения), а у микрористаллов одной модификации они не совмещаются.

Правые и левые 7 Å-слои, нано- и микрористаллы каолинита на большей части рассмотрен-

ных снимков (рис. 1, 2, 5) располагаются в одинаковой зеркально-параллельной относительной ориентировке. Однако в изученных образцах обе модификации кристаллов обычно находятся и в других относительных ориентировках, различающихся на углы кратные 60° и редко 30°.

На рис. 6 дана схема всех возможных относительных ориентировок энантиоморфных форм каолинита на поверхности (001) исходных слоистых силикатов. В центре схемы изображена правая *d*-форма каолинита, и вокруг нее показана его *l*-форма в шести основных ориентировках, связанных с *d*-формой сплошными линиями. На штриховых линиях показаны шесть редко встречаемых относительных ориентировок *d*- и *l*-каолинита. Все приведенные относительные ориентировки *d*- и *l*-микрористаллов каолинита являются закономерным отражением их эпитаксического роста на поверхности исходных минералов. Энантиоморфные 7 Å-слои, нано- и микрористаллы каолинита имеют во всех указанных относительных ориентировках зеркально однотипные формы. Это свидетельствует о том, что симметрия среды, в которой происходило образование энантиоморфных форм каолинита, отвечала симметрии, свойственной цилиндру.

Приведенные на рис. 6 эпитаксические и относительные ориентировки *d*- и *l*-микрористаллов каолинита на исходных минералах можно определить в настоящее время только по картинам роста, наблюдаемым на грани (001) его кристаллов с помощью техники вакуумного декорирования.

Картинки микродифракции электронов (SAED), полученные со сростков каолинита с исходными минералами, также свидетельствуют об их ориентированном срастании. Однако они не позволяют определить конкретные (эпитаксические) относительные ориентировки (развороты) в этих срастаниях.

**Скопления энантиоморфных микрористаллов каолинита.** Энантиоморфные модификации каолинита образуются не только на уровне отдельных элементарных 7 Å-слоев, нано- и микрористаллов, их двойниковых, тройниковых и поликристаллических сростков, но и в виде скоплений микрористаллов одной или другой модификации размером ~10–20 и более микрометров.

На рис. 7 показано скопление нанокристаллов энантиоморфной *l*-формы каолинита на ранней стадии его формирования при выветривании мусковита (Ms) в древней коре выветривания (Гималаи, Индия). Все нанокристаллы этой формы наблюдаются в изолированном виде. Они имеют одинаковый размер и относительную ориентировку.

На более поздних стадиях роста нанокристаллов в скоплениях их размер увеличивается как в

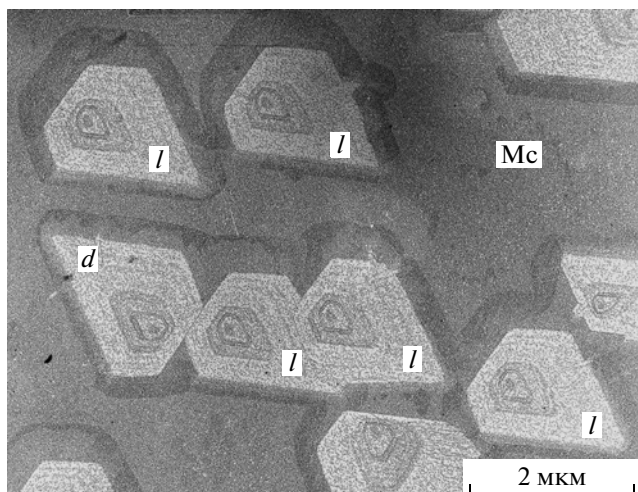


Рис. 7. Скопление нанокристаллов *l*-каолинита на стадии их изолированного роста на поверхности (001) мусковита (Mc). (Гималаи, Индия).

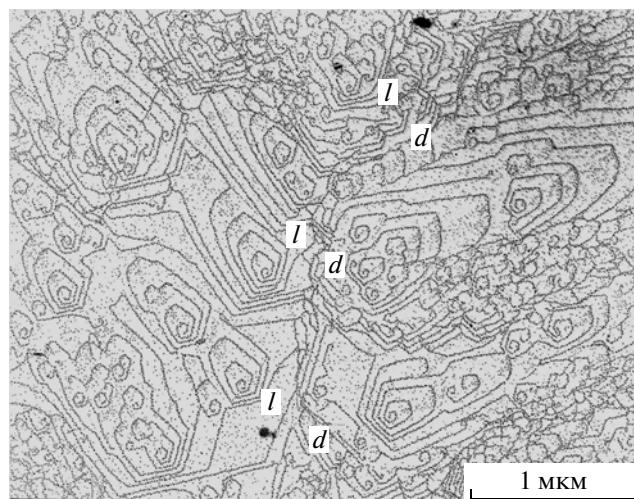


Рис. 8. Граница между скоплениями правых (*d*) и левых (*l*) микрокристаллов каолинита в его псевдоморфозе по мусковиту. Молодая кора выветривания. (Вьетнам, Мадагаскар).

плоскости (001), так и по оси *c*, и они срастаются (коалесцируют) в простые — “монокристалльные” сростки. Об этом свидетельствует отсутствие границ между сросшимися кристаллическими индивидами. Однако в этом же образце (и других образцах этого типа) наблюдаются скопления нанокристаллов одной (*d*-или *l*-) формы, находящиеся в разных относительных ориентировках. В этом случае при срастании нанокристаллов образуются двойниковые, тройниковые и более сложные сростки часто с видимыми границами между сросшимися индивидами.

В скоплениях *d*- или *l*-форм каолинита, наблюдаемых в его полных псевдоморфозах замещения исходных минералов, сложно выделить в изолированном виде отдельные индивиды этих форм. Как отмечалось в предыдущем разделе, *d*-или *l*-формы каолинита легко распознаются по характерным для них картинам роста на грани (001). Примером этого является электронно-микроскопический снимок на рис. 8. В одной части этого снимка наблюдается фрагмент скопления кристаллов *d*-формы, а в другой его части — *l*-формы и показана граница (*dl*) между этими скоплениями. Скопление *l*-микрокристаллов каолинита развернуто по отношению к скоплению *d*-микрокристаллов на  $120^\circ$ . Однако в пределах самих скоплений микрокристаллы каолинита находятся в одной ориентировке.

Рост *d*- и *l*-микрокристаллов каолинита в его полных псевдоморфозах замещения исходных минералов осуществляется исключительно по спиральному механизму. Этот механизм роста микрокристаллов реализуется на ступени винтовых дислокаций с разными знаками (+ и -) вектора Бюргерса и его величиной, равной (преимущественно) одному периоду решетки по оси *c*.

Знак энантиоморфных форм каолинита чаще совпадает со знаком (+ и -) винтовых дислокаций, определяющих спиральный рост и спиральное строение его микрокристаллов, но нередко эти знаки и не совпадают. Этот интересный факт требует специального рассмотрения.

**О механизме образования энантиоморфных форм каолинита.** Результаты проведенного исследования показывают, что правые и левые микрокристаллы каолинита образуются одновременно и в одних и тех же физико-химических условиях. Рост *d*- и *l*-микрокристаллов каолинита происходит по двум механизмам: периодическому образованию двумерных (2D) зародышей (рис. 1, 3, 7) и спиральному (рис. 4, 5, 8). Их рост по механизму 2D зародышей осуществляется преимущественно на ранней стадии образования (до ~5–7 слоя), а рост по спиральному механизму является доминирующим на поздней стадии. Как было показано ранее [17], рост каолинита по спиральному механизму реализуется многообразно. Это относится и к рассмотренным его энантиоморфным формам. Образование энантиоморфных кристаллов каолинита по обоим механизмам (т.е. как по дислокационному, так и бездислокационному) указывает на то, что их правизна и левизна не связана с конкретным механизмом роста.

Образование каолинита в левой и правой форме определяется, по-видимому, его структурой, и прежде всего структурой его 7 Å-слоя, допускающей два эквивалентных способа сочетания в этом слое тетраэдрической (Si–O) и октаэдрической (Al–O, OH) сеток с зеркально идентичными вакантными *B* и *C* позициями в октаэдрической сетке.

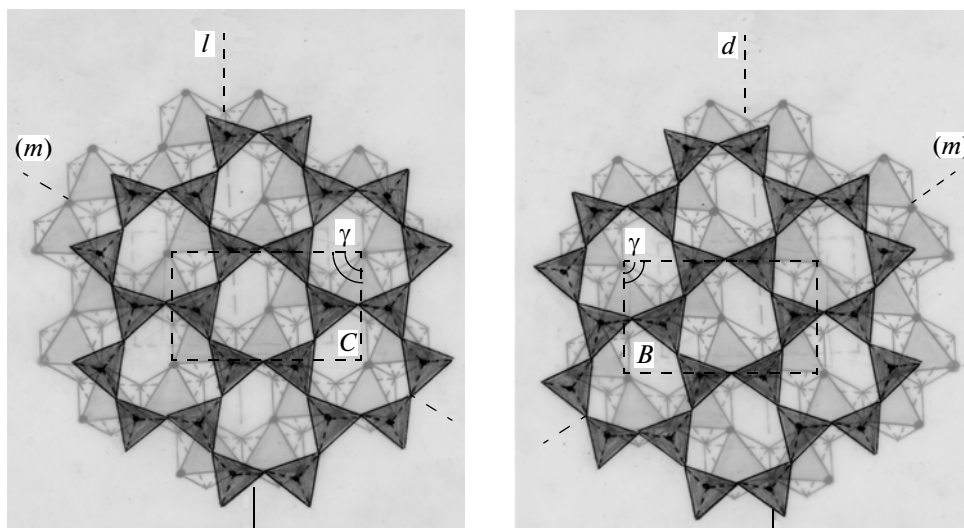


Рис. 9. Схема структуры энантиоморфных  $d$  и  $l$   $7 \text{ \AA}$ -слоев каолинита.

На рис. 9 даны схемы структуры правого —  $d$  и левого —  $l$   $7 \text{ \AA}$ -слоев. Структуры энантиоморфных  $7 \text{ \AA}$ -слоев изображены в полиэдрическом виде: внизу слоя располагается октаэдрическая сетка, а сверху к ней причленяется вершинами сетка из тетраэдров. Обе сетки изображены с учетом углов относительных разворотов определяющих их структурных полиэдров по данным, приведенным в [20, 21].

В правом  $d$ -слое тетраэдрическая сетка смещена относительно октаэдрической сетки влево, а в левом  $l$ -слое вправо. В изображенной модели структуры  $d$  и  $l$   $7 \text{ \AA}$ -слоев каолинита явно проявляются псевдоплоскости зеркального отражения ( $m$ ). Они показаны на обоих слоях штриховой линией. На этой псевдоплоскости располагается диагональ элементарной ячейки  $d$ - и  $l$ -слоев и два ее узла. Элементарная ячейка  $d$  и  $l$   $7 \text{ \AA}$ -слоев показана на схеме их структуры в виде прямоугольника с обозначениями угла  $\gamma$  и вакантных  $B$  и  $C$  позиций в октаэдрических сетках. В обоих случаях началом координат ячейки в плоскости ( $ab$ ) являются узлы структуры, заселенные гидроксил-анионами (ОН). На схемах структуры  $d$  и  $l$   $7 \text{ \AA}$ -слоев каолинита не отражены (из-за малых величин) угловые координаты положения атомов водорода (H) во внутрислоевом (межсеточном) пространстве. Атомы водорода, по данным [9], располагаются под углом  $30.39^\circ$  к оси  $b$  и  $0.38^\circ$  к плоскости (001). На схеме их положение показано общей точкой (для ОН-группы в целом), наблюдаемой в месте схождения углов верхних крышек (граней) октаэдров в центре дитригональных окон тетраэдрической сетки. Именно эти тонкие особенности структуры слоя (угол  $\gamma = 89.8^\circ$  и угловые координаты, характеризующие расположение водорода относительно оси  $b$  и плоскости

(001)) определяют принадлежность слоя к конкретной его энантиоморфной форме. Кроме того, именно отмечаемые тонкие особенности строения  $7 \text{ \AA}$ -слоев исключают возможность реального присутствия в них плоскости симметрии, которая выделяется в них визуально по чисто геометрическим признакам.

Приведенные на схеме (рис. 9) структуры слоев каолинита с учетом тонких особенностей их строения являются энантиоморфными, так как они могут быть совмещены друг с другом только с помощью зеркального отражения в плоскости между ними. Геометрические особенности структуры энантиоморфных  $d$  и  $l$   $7 \text{ \AA}$ -слоев каолинита находятся в удовлетворительном соответствии с морфологией его реальных энантиоморфных слоев, наблюдаемых на разных стадиях их роста (рис. 1–8).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, каолинит, широко распространенный минерал в природе и особенно в коре выветривания, представлен в ней смесью его энантиоморфных кристаллов, т.е. смесью его двух однослойных триклинных политипных модификаций: правой —  $1 T_c d$  и левой —  $1 T_c l$ .

Обе модификации каолинита встречаются в изученных образцах примерно в равном соотношении (по визуальной оценке).

Доказательство реального существования энантиоморфных форм каолинита и их широкого распространения в природе имеет большое научное и практическое значение. Прежде всего, полученные данные объясняют причины более чем полувекковой длительности и большой сложности расшифровки структуры этого минерала. Обна-



ружение энантиоморфных форм каолинита свидетельствует о том, что все экспериментальные расшифровки его структуры, выполненные различными методами на поликристаллических образцах, носят усредненный и приближенный характер.

Обнаружение правой и левой форм каолинита снимает также и вопрос о природе его “дефектов”, связанных с изменением положений вакантных позиций *B* и *C* в октаэдрической сетке 7 Å-слоев. Оно исключает и предполагаемые в [22] “диккитоподобные дефекты упаковки” слоев в кристаллах каолинита и их проявление в виде “непрерывного каолинит-диккитового ряда”. Такие дефекты упаковки в каолините не допускает доминирующий рост его энантиоморфных модификаций по спиральному механизму.

Эти широко обсуждаемые “дефекты” каолинита по своей сути являются результатом неизбежного сосуществования в природе его энантиоморфных кристаллов и их сростков разного типа.

Образование каолинита в виде зеркально равных правых (*d*) и левых (*l*) кристаллов “компенсирует” таким способом отсутствие в их структуре основного элемента симметрии – плоскости зеркального отражения.

Рассмотренные результаты об энантиоморфных формах каолинита имеют принципиальное значение и для расшифровки данных, получаемых дифракционными и другими методами, а также для использования этого минерала в качестве подложки (матрицы) при синтезе предбиологических структур и для расширения представлений об энантиоморфизме минералов.

Автор выражает благодарность Р.М. Минеевой за прочтение статьи и полезные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. // Проблемы биогеохимии. М.: АН СССР. 1940. № 4. С. 1.
2. Pasteur L. // Ann. Chim. Phys. 1848. № 24. P. 442.
3. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 327 с.
4. Kipping F.S., Pope W.J. // Z. Kristallogr. 1898. № 30. S. 472.
5. Brindley G.W., Robinson K. // Mineral. Mag. 1946. V. 27. № 194. P. 242.
6. Bish D.L. // Clays Clay Miner. 2009. V. 41. № 6. P. 738.
7. Otroshchenko V.A., Moiseeva L.N., Vasileva N.V. et al. // J. British Interplan. Soc. 1992. V. 45. P. 15.
8. Яхонтова Л.К., Зуев В.В. // Минерал. журн. 1997. Т. 19. № 6. С. 3.
9. Newnham R.E. // Miner. Mag. 1961. V. 32. № 252. P. 683.
10. Самотюин Н.Д. // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 3. С. 392.
11. Gaudefroy Ch. // Bull. Soc. Franc. Mineral. 1933. № 56. P. 5.
12. Goodman By.P., Johnson W.S. // Acta Cryst. A. 1977. 33. P. 997.
13. Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 1. С. 33.
14. Самотюин Н.Д., Магазина Л.О. // Официальный бюллетень Госкомизобретений при ГКНТ СССР. 1987. № 30. С. 192.
15. Basset G.A. // Philos. Mag. 1958. V. 3. № 33. P. 1042.
16. Самотюин Н.Д. “Явления роста минералов группы каолинита как отражение их политипии”. Дис... канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1974. 120 с.
17. Самотюин Н.Д. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 950.
18. Самотюин Н.Д. // “Глины и глинистые минералы – 2006”. Тр. Междунар. конф. Пушино, 2006. С. 21.
19. Самотюин Н.Д. // Геохимия. 2006. № 10. С. 1068.
20. Дриц В.А., Кашаев А.А. // Кристаллография. 1960. Т. 58. № 1. С. 224.
21. Bayley S.W. // Am. Mineral. 1963. V. 48. P. 1196.
22. Brindley G.W., Chin-Chun Kao, Harrison J.L. // Clays Clay Miner. 1986. V. 34. P. 110.