

Б. Б. ЗВЯГИН

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИФФРАКЦИОННЫХ КАРТИН СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

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

Структура слоистых силикатов построена из слоев, которые в каждом конкретном случае представляют определенную комбинацию из двумерных сеток тетраэдров, заселенных атомами Si, Al, с двумерными сетками из октаэдров, заселенных атомами Al, Mg, Fe и т. д. Тетраэдры сцеплены вершинами своих оснований, а четвертыми вершинами примыкают к вершинам оснований, сцепленных своими боковыми ребрами в двумерные сетки октаэдров. В вершинах многогранников могут находиться атомы O, F, группы OH, в зависимости от суммы валентностей, приходящейся на данную вершину.

Для такого расположения атомов характерен гексагональный мотив, определяющий расположение идентичных точек, находящихся в плоскостях, параллельных слоям.

Выражаемая этим фактом общность строения слоистых силикатов, в силу которой они и объединены в одну группу, сказывается в наличии общих особенностей их диффракционных картин.

Так, в электронограммах от наклонных текстур этих минералов рефлексы располагаются по эллипсам, отношение малых осей которых для всех слоистых силикатов одинаково, что является выражением подобия плоских мотивов силикатных слоев. Эти эллипсы во всех случаях характеризуются одними и теми же индексами h, k , которые должны быть несмешанными, так как образуемый периодами a, b прямоугольный базис центрирован. Вследствие справедливости для всех слоистых силикатов соотношения $b : a \cong \sqrt{3} : 1$ эллипсы с различными h, k , но одинаковыми значениями $3h^2 + k^2$ совпадают*.

Пространственное строение слоев и их взаимное расположение, согласно учению о силикатах Н. В. Белова, определенным образом подчиняются правилу плотнейшей упаковки анионов**, и это также обуславливает ряд закономерностей диффракционных картин.

В каждом силикатном слое атомы, располагаясь в центрах и вершинах полиэдров, находятся на определенных уровнях. Атомы разных слоев, но лежащие на соответственных уровнях, имеют одинаковые координаты z' . На каждом уровне атомы располагаются либо по гексагональному центрированному, либо гексагональному нецентрированному мотиву. Каждый из этих мотивов можно представить состоящим из рядов, параллельных оси b и следующих в направлении оси a . При данном β у атомов разных слоев, расположенных на соответственных уровнях и в соответственных рядах, координаты x также являются одинаковыми. Положения этих атомов отличаются лишь координатами y . (Отмеченные координаты x, y, z' отсчитаны относительно той доли элементарной ячейки, которая охватывает атомы одного слоя.)

* Особенности электронограмм от текстур подробно описаны в книге (1).

** Плотнейшие упаковки и их особенности изложены в книге (2).

Вследствие указанных выше особенностей пространственного строения слоев мотивы идентичных точек смежных сеток слоев могут быть смещены относительно друг друга в направлении оси b на величины $\Delta_1 = b/6$, $\Delta_2 = \pm b/2$, $\Delta_3 = -b/6$. Подчиняясь правилу плотнейшей упаковки, смежные слои либо расположены прямо друг над другом, либо повернуты относительно друг друга на 120° . Так как поворот на 120° переводит любую из указанных трех форм сцепления смежных сеток в одну из двух остальных, то координаты у идентичных точек соответственных мотивов в разных слоях могут либо совпадать, либо отличаться на $1/3$ или $2/3$ периода b .

Если слои расположены с периодом в n слоев, то амплитуда рассеяния в направлении hkl пропорциональна величине

$$A_{hkl} = \sum_{m=1}^n \sum_j f_{jm}(hkl) \exp \left[2\pi i \left(hx_{jm} + ky_{jm} + l \frac{z'_{jm} + m - 1}{n} \right) \right],$$

в которой суммирование производится сначала по атомам m -го слоя, а потом по всем n слоям одного периода идентичности.

Если $l = nl'$,

$$A_{h, h, nl'} = \frac{\sum_{m=1}^n A_{hkl}^m}{n},$$

где A_{hkl}^m пропорционально амплитуде рассеяния в направлении hkl' решеткой из одинаковых слоев, тождественных m -му слою, имеющей период $c' = c/n$.

Если $l \neq nl'$, то

$$A_{hkl} = \sum_{m=1}^n B_{hkl}^m e^{\frac{2\pi i l (m-1)}{n}},$$

где

$$B_{hkl}^m = \sum_j f_{jm}(hkl) \exp \left[2\pi i \left(hx_{jm} + ky_{jm} + \frac{lz'_{jm}}{n} \right) \right].$$

В связи с тем, что положения соответственных точек в разных слоях могут отличаться только координатами u и различия этих координат кратны $b/3$, величины B_{hkl}^m разных слоев могут иметь разные значения только для направлений с $k \neq 3k'$, а для направлений с $k = 3k'$ их значения не зависят от m .

Из этого следует, что для направлений с $k = 3k'$ $A_{hkl} = 0$, если, разумеется, $l \neq nl'$. Для рассеяния в этих направлениях период c определяется только одним слоем, в отношении этого свойства слои идентичны, и если истинный период c определяется n слоями, то для указанных индексов k возможны лишь рефлексы с индексами $l = nl'$. Расположение этих рефлексов определяет только $\frac{1}{n}$ -ю долю элементарной ячейки, охватывающую атомы одного слоя. Истинный период c , характеризующий истинную элементарную ячейку, можно найти лишь на основании расположения рефлексов с $k \neq 3k'$.

Расстояние между двумя силикатными слоями вдоль оси c , т. е. c/n (если период c определяется n слоями), характеризуется в электронограммах расстояниями по нормали к нулевой линии между последовательными рефлексами, имеющими индексы nl (nl , $n(l+1)$, $n(l+2)$ и т. д.). Если $k = 3k'$, то между этими рефлексами никаких других рефлексов (с тем же индексом k) не будет. Если же $k = 3k' \pm 1$, то между этими рефлексами на данном эллипсе будут нахо-

даться еще $n - 1$ рефлексов с индексами $l = nl + 1, nl + 2, \dots, nl + n - 1$. При достаточно большом n рефлексы тех эллипсов, для которых $k \neq 3k'$, могут перекрыть друг друга и оказаться неразличимыми в отдельности. В этом случае истинный период s становится неопределенным.

На основании расположения рефлексов с $k = 3k'$ можно судить лишь об $\frac{1}{n}$ -й доле элементарной ячейки.

Положение еще более осложняется при неоднородности решетки, которая может возникнуть вследствие изоморфных замещений.

Не существует как будто никаких кристаллохимических ограничений, которые бы обусловили какой-либо определенный мотив расположения изоморфных атомов, так что, вообще говоря, изоморфные атомы могут быть распределены в пределах данного слоя статистически и по-разному для различных слоев, и истинный период s может оказаться сколь угодно большим. Это, в свою очередь, должно сказаться в появлении между рефлексами данного эллипса дополнительного промежуточного фона (который можно себе представить как образованный сколь угодно близко расположенными рефлексами).

Связанное с этим уменьшение четкости электронограмм и точности производимых над ними измерений соответствует более низкому совершенству решетки, обусловленному беспорядочным распределением изоморфных атомов.

Если решетка состоит из слоев разного типа, т. е. слоев, отличающихся либо количеством и родом сеток полиэдров, либо их последовательностью, либо и тем и другим одновременно, то для существования периодичности в направлении оси s необходимо, чтобы последовательность слоев, образующая всю решетку в целом, сама была периодической, т. е. она могла бы быть представлена как повторение группы слоев, являющихся определенной и устойчивой комбинацией как в отношении их типа и количества, так и той последовательности, в которой они расположены.

Если такая группа слоев существует, то к соответствующей решетке применимо то же рассмотрение и те же выводы, которые были сделаны для решетки из слоев одного типа, с тем лишь отличием, что в этом случае минимальный период определяется уже не одним, а несколькими силикатными слоями.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1948. ² Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.