

УДК 548.736.6

ДЕФЕКТЫ УКЛАДКИ СЛОЕВ В ЛИЗАРДИТАХ 1Т ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

© 2011 г. А. П. Жухлистов

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

E-mail: anzhu@igem.ru

Поступила в редакцию 11.06.2010 г.

Анализ электронограмм от текстур в сочетании с расчетным моделированием дифракционных картин использован для изучения дефектов укладки слоев в лизардитах 1Т (политипная группа А). Расчетное моделирование дифракционных профилей проведено для конечных последовательностей из 10 слоев с использованием статистической модели Маркова в квазигомогенном приближении. Выявлены дифракционные критерии, свидетельствующие о присутствии в лизардите 1Т дефектов, связанных с изменением на 180° ориентировки слоев и со смещениями смежных слоев на $a/3$. Показано, что при статистическом распределении дефектов кроме пар смежных слоев, в которых проявляются особенности укладки слоев, свойственные политипным группам D и B, присутствуют последовательности слоев 1Т(А), соответственно развернутые на 180° или смещенные на $a/3$ и $2a/3$ относительно слоев в матрице 1Т. Полученные данные позволяют получить более полное представление о вариациях укладки слоев в лизардитах 1Т.

ВВЕДЕНИЕ

Лизардит $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ относится к серпентиновым минералам, построенным из триоктаэдрических двухэтажных 1:1 слоев (ОТ), состоящих из октаэдрической (О) и тетраэдрической (Т) сеток. Для серпентиновых минералов теоретически выведены 12 однородных политипов [1, 2]. Для их описания в [1, 3] использованы внутрислоевые смещения s между смежными сетками О и Т (для 1:1 слоя принята последовательность ОТ) и межслоевые смещения t между последовательными сетками Т и О смежных слоев. Структуры этих минералов построены из слоев в двух противоположных азимутальных ориентировках s_3 и s_6 (кратко 3 и 6) с компонентами вдоль осей a и $b = a\sqrt{3}$, равными $[1/3, 0]$ и $[-1/3, 0]$. Согласно [1, 3], политипы серпентинов подразделяются на четыре группы, обозначенные буквами А (структуры 1Т, 2Т, 3R), В (1М, 2М₁, 3Т), С (2О, 2М₂, 6Н), D (2Н₁, 2Н₂, 6R). В структурах групп А и В слои одинаково ориентированы, а в С и D чередуются противоположно ориентированные слои. Эти группы в дифракционных картинах различаются рефлексами $h0l$ и hkl с $k = 3n$. Для серпентинов экспериментально установлены также сложные (неоднородные) политипы с упорядоченными структурами, относящиеся к группам D или А [4–6].

Нарушения регулярного чередования слоев в структурах политипов за счет смены характерного для них порядка чередования слоев на другой, свойственный структурам данной группы, сказыва-

ются на рефлексах hkl с $k \neq 3n$, ослабляя и размывая их, приводя в конечном итоге к вырождению этих рефлексов в непрерывные полосы диффузного рассеяния, что характерно для структур с полубеспорядочным наложением слоев [3].

Серпентиновые минералы, в структурах которых установлены сочетания слоев, свойственные разным политипным группам, более редки. Так, методом дифракции электронов идентифицирован упорядоченный сложный политип лизардита с символической записью (00–; I, I, II) или $3_63_36_43$, в структуре которого можно выделить пары смежных слоев, относящихся к группам А и D [4, 5]. Для кронштедтита методом электронной микроскопии высокого разрешения выявлено чередование слоев, относящихся к группам А и В [7]. В [8] с использованием дифракции электронов для хорошо окристаллизованного лизардита 1Т наряду с дефектами укладки слоев, характерными для группы А, установлены последовательности с противоположной ориентировкой смежных слоев, свойственные политипной группе D.

При электронографическом изучении лизардитов 1Т с нарушениями регулярного чередования слоев для некоторых образцов отмечены особенности распределения интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$ в электронограммах от текстур, которые указывали на присутствие в структурах 1Т дефектов с порядком наложения слоев, свойственным не только группе А. Анализ электронограмм в сочетании с расчетным моделированием дифракционных профилей для лизардита 1Т с де-

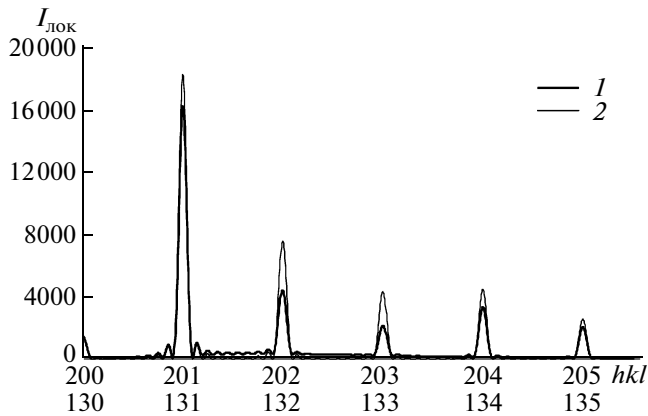


Рис. 1. Дифракционные профили вдоль второго эллипса (рефлексы $20l$, $13l$), вычисленные для структуры лизардита $1T$, содержащей 20% слоев с ориентировкой 6, статистически распределенных в матрице $1T$ (слои в ориентировке 3), $S = 1$, $wB = 0.2$, $pBB = 0$. (1) и регулярной структуры лизардита $1T$ (2).

фектами укладки слоев позволил раскрыть природу дефектов в данных образцах лизардита.

ПРОЯВЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНОГРАММАХ ОТ ТЕКСТУР ЛИЗАРДИТА $1T$ ДЕФЕКТОВ УКЛАДКИ СЛОЕВ, СВЯЗАННЫХ С ИЗМЕНЕНИЕМ ОРИЕНТИРОВКИ СЛОЕВ

При идентификации лизардитов $1T$, в дифракционных картинах которых наблюдаются рефлексы $20l$, $13l$ (индексы здесь и далее по тексту приведены для ортогонального базиса с a , $b = a\sqrt{3}$) в положениях, характерных для группы A , а рефлексы $02l$, $11l$ ослаблены, предполагается, что такие дифракционные особенности обусловлены ошибками наложения слоев, связанными со смещениями слоев в ориентировке 3 на $\pm b/3$.

При электронографическом изучении лизардитов $1T$, содержащих дефекты укладки слоев, проявляющиеся ослабленными и размытыми рефлексами $11l$, $02l$, выявлены образцы, для которых в электронограммах от текстур были отмечены отличия интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$ от интенсивностей, характерных для лизардита группы A . Подобные особенности интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$ политипа $1T$ с проявлением диффузных максимумов в положениях, соответствующих рефлексам с нечетными индексами l политипной группы D , отмечены для лизардита $1T$ с максимально возможным порядком в чередовании противоположно ориентированных слоев 6 в матрице из слоев 3 [8]. Все это указывало на возможность более широкого проявления в лизардитах $1T$ дефектов, связанных с изменением ориентировки слоев и различающихся особенностями их распределения.

С целью анализа проявления таких дефектов в рефлексах $20l$, $13l$ электронограмм от текстур лизардита $1T$ проведено расчетное моделирование дифракционных картин для конечных последовательностей из 10 слоев с использованием статистической модели Маркова в квазигомогенном приближении (фактор ближнего порядка $S = 1$) [9]. Для расчетов использованы координаты атомов в структуре лизардита $1T$ из [10] и программа, в которой структурные факторы произвольной последовательности и произвольного числа серпентиновых слоев выражаются через амплитуды рассеяния отдельных слоев и фазовые множители в ортогональной системе координат [8]. Интенсивности рефлексов $20l$, $13l$ чувствительны только к изменению ориентировки слоев, поэтому моделирование дифракционных профилей вдоль второго эллипса проведено для двухкомпонентной системы (слои в ориентировках 3 и 6 при одинаковых для всех слоев началах координат, выбранных в тетраэдрической сетке, в проекции на плоскость ab).

Показано, что в интервале от максимально возможного порядка в чередовании слоев $pBB = 0$ (pBB – условная вероятность встречи пар слоев 66, $wA > wB$, где wA и wB – содержание слоев в ориентировках 3 и 6 соответственно) до их статистического распределения ($pBB = wB$) значения интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$ на втором эллипсе зависят только от содержания дефектных слоев, а не от их распределения в матрице $1T$. При этом вид профиля диффузного рассеяния между рефлексами вдоль эллипса определяется характером распределения этих дефектов, изменяясь от выпуклой линии ($pBB = 0$, диффузные максимумы между рефлексами $1T$) до практически прямой линии ($pBB = wB$). При увеличении содержания этих дефектов на фоне общего ослабления интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$ $1T$ отношение интенсивностей рефлексов 201, 131 и 202, 132 увеличивается от 2.4 для регулярной структуры $1T$ до 3.3, 4.0 и 5.2 для структуры с содержанием 10, 20 и 30% дефектов укладки слоев соответственно (рис. 1). При тенденции к сегрегации слоев 3 и 6 профиль диффузного рассеяния между рефлексами $20l$, $13l$ принимает вид вогнутой линии.

В электронограмме косой текстуры (рис. 2) при значительном фоне диффузного рассеяния и слабо проявляющихся рефлексах $02l$, $11l$ лизардита $1T$ (параметры элементарной ячейки $a = 5.34(1)$, $b = 9.24(1)$, $c = 7.30(1)$ Å; образец Н.Н. Зинчука), свидетельствующих о большом содержании дефектов укладки слоев (~40% [8]), среди рефлексов $20l$, $13l$ заметно выделяется по интенсивности рефлекс 201, 131. Значения отношений экспериментальных интенсивностей рефлексов $I_{(201, 131)}/I_{(202, 132)} = 3.9$ и $I_{(201, 131)}/I_{(203, 133)} = 6.0$ при практически прямой линии профиля диффузного рассеяния между рефлексами вдоль

эллипса, указывают на содержание примерно 20% дефектов с противоположной ориентировкой слоев, статистически распределенных в матрице лизардита 1*T*, при более высоком общем содержании дефектов укладки слоев.

Таким образом, электронограмма кривой текстуры лизардита 1*T* на рис. 2 показывает пример сочетания в лизардите 1*T* статистически распределенных дефектов укладки слоев, представленных наряду с дефектами, характерными для группы *A* (смещения слоев на $\pm b/3$), слоев с противоположной ориентировкой (слои *б*). При этом слои *б* образуют как последовательности 1*T*(*A*), развернутые на 180° относительно слоев в матрице лизардита, так и фрагменты из пар смежных слоев 3*б* (63), свойственных политипной группе *D*. Слои в ориентировке *б* могут также смещаться на $\pm b/3$.

ПРОЯВЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНОГРАММАХ ОТ ТЕКСТУР ЛИЗАРДИТА 1*T* ДЕФЕКТОВ УКЛАДКИ СЛОЕВ, СВЯЗАННЫХ СО СМЕЩЕНИЯМИ СЛОЕВ НА $a/3$

Тот факт, что для лизардита установлены сочетания политипов 1*T* и *B* [3], позволяет ожидать проявление в структурах 1*T* дефектов с укладкой слоев, характерной и для политипной группы *B*. Такие дефекты образуются при сохранении ориентировки слоев политипа 1*T* и смещении смежных слоев, отсчитываемых между их тетраэдрическими сетками, вдоль оси *a* на $a/3$ (при этом слои могут смещаться на $\pm b/3$).

Для анализа особенностей проявления рассматриваемых дефектов в электронограммах от текстур также было выполнено расчетное моделирование дифракционных профилей вдоль первого (рефлексы 02*l*, 11*l*) и второго (рефлексы 20*l*, 13*l*) эллипсов электронограмм от текстур для конечных последовательностей из 10 слоев. Моделирование дифракционных профилей проведено для трехкомпонентной системы. Все слои находятся в одной ориентировке 3, последующий слой может смещаться относительно предыдущего на $a/3$. При обозначении положения слоя в матрице 1*T* как *A*, положение слоев, смещенных относительно слоев в матрице на $a/3$ ($-2a/3$) или $2a/3$ ($-a/3$), обозначены соответственно как *B* или *C* ($wB = wC$). Дифракционные профили вычислены при факторе ближнего порядка $S = 1$, значениях условных вероятностей встречи пар слоев $pVA = pAC = pCB = 0$ для двух случаев. В первом $pVB = pCC \neq 0$ при статистическом распределении слоев в положениях *B* ($pVB = wB$) и *C* ($pCC = wC$). Во втором $pVB = pCC = 0$ и $pVC = pCA = 1$, при этом пары слоев *BC* с максимально возможным порядком распределены в матрице 1*T*, образуя сочетания слоев, свойственные группе *B*.

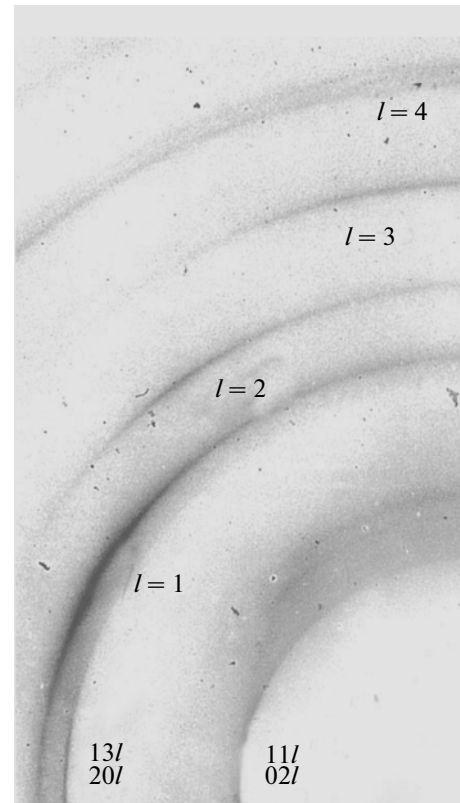


Рис. 2. Фрагмент электронограммы кривой текстуры (электронограф ЭМР-102, ускоряющее напряжение 100 кВ, угол наклона препарата $\varphi = 55^\circ$) образца лизардита 1*T* с проявлением в интенсивностях рефлексов 20*l*, 13*l* дефектов укладки слоев, связанных с изменением ориентировки слоев.

В структурах серпентиновых минералов наложение 1:1 слоев при одинаковой их полярности определяется условиями образования водородных связей между базальными атомами кислорода Т-сетки и атомами водорода внешних ОН-групп О-сетки смежных слоев. В структурах группы *B* реализуются только последовательности смежных слоев АВ, ВС и СА. Последовательности слоев ВА, АС, СВ вызывают нарушения водородных связей в серпентиновых минералах. И хотя последовательности ВА, АС, СВ, в которых последующий слой смещается относительно предыдущего на $-a/3$, локально установлены в лизардите методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [11], их реализация имеет небольшую вероятность.

С увеличением содержания дефектов, связанных со смещением слоев на $a/3$, как и в случае дефектов, обусловленных только смещением на $\pm b/3$ (дефекты с укладкой слоев, соответствующих группе *A*), происходит уменьшение интенсивностей рефлексов 02*l*, 11*l*, сопровождаемое увеличением фона диффузного рассеяния. Существенные различия установлены в характере вли-

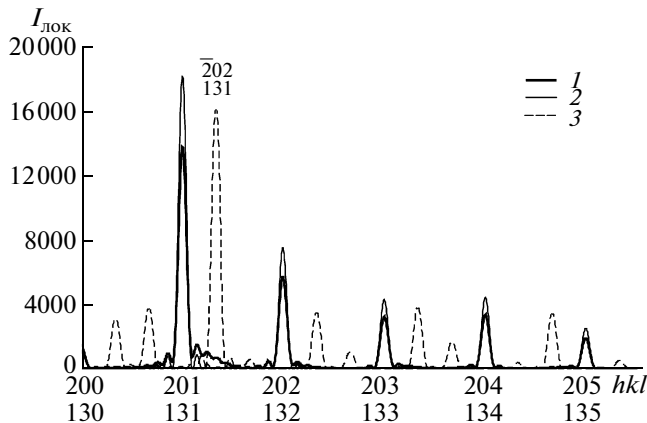


Рис. 3. Дифракционные профили вдоль второго эллипса (рефлексы $20l$, $13l$), вычисленные для структуры лизардита $1T$, содержащей 10% слоев в положениях В и С, $S = 1$, $w_B = w_C = 0.05$, $p_{BA} = p_{CB} = p_{AC} = 0$, $p_{BB} = p_{CC} \neq 0$ (1) и регулярных структур лизардита $1T$ (2) и $1M$ (группа В) (3).

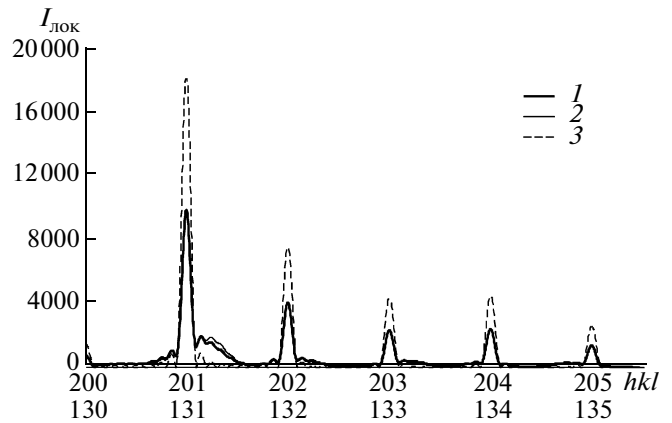


Рис. 4. Дифракционные профили вдоль второго эллипса (рефлексы $20l$, $13l$), вычисленные для структуры лизардита $1T$, содержащей 20% слоев в положениях В и С, $S = 1$, $w_B = w_C = 0.1$, $p_{BA} = p_{CB} = p_{AC} = 0$ при $p_{BB} = p_{CC} \neq 0$ (1), при $p_{BB} = p_{CC} = 0$, $p_{BC} = p_{CA} = 1$ (2) и регулярной структуры лизардита $1T$ (3).

яния рассматриваемых дефектов на распределение интенсивностей $20l$, $13l$ (рис. 3). Увеличение количества слоев в положениях В и С (случай с $p_{BB} = p_{CC} \neq 0$) приводит к уменьшению интенсивностей рефлексов $1T$, которое в отличие от наблюдаемого в случае дефектов, связанных с изменением ориентировки слоев, не сказывается на соотношении интенсивностей $20l$, $13l$. Кроме этого, по мере увеличения содержания слоев в положениях В и С наблюдается асимметричное изменение профиля у основания рефлексов, которое затем преобразуется в диффузные максимумы, смещающиеся в сторону ближайших рефлексов лизардита группы В (рис. 3). При этом масштабы наблюдаемых изменений профиля рефлексов $20l$, $13l$ политипа $1T$ и величины диффузных максимумов зависят от интенсивности рефлексов структур группы В ($1M$ на рис. 3), ближайших к рефлексам $1T$. Наиболее отчетливо проявление диффузного максимума наблюдается около рефлекса 201 , 131 . В случае с $p_{BB} = p_{CC} = 0$ (рис. 4) вычисленный дифракционный профиль для рефлексов $20l$, $13l$ отличается от профиля с $p_{BB} = p_{CC} \neq 0$ только несколько большими значениями интенсивности и смещением диффузного максимума, что практически не различимо при небольших содержаниях дефектов. Следует также отметить, что при смещении слоев в матрице лизардита $1T$ на $-a/3$ (реализуются последовательности слоев ВА, АС, СВ) указанный диффузный максимум проявляется с противоположной, по сравнению с рассмотренными случаями, стороны рефлекса 201 , 131 .

В электронограмме косой текстуры лизардита $1T$ (рис. 5) (параметры элементарной ячейки $a = 5.33(1)$, $b = 9.23(1)$, $c = 7.28(1)$ Å; образец Е.И. Ушаковой), как и в электронограмме на рис. 2, на первом эллипсе наблюдается заметный

фон диффузного рассеяния и ослабление рефлексов $02l$, $11l$, свидетельствующих о значительном проявлении дефектов укладки слоев. Соотношение интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$ на втором эллипсе электронограммы на рис. 5 соответствует политипной группе А. Однако сравнение отношений экспериментальных и теоретических интенсивностей для рефлексов $20l$, $13l$ ($k = 3n$), не чувствительных к дефектам укладки слоев группы А, и рефлексов $06l$, $33l$ ($h = 3n$, $k = 3n$), которые не чувствительны к дефектам укладки с порядком чередования слоев, характерным для всех политипных групп серпентинов, позволило установить ослабление (~ 1.5 раза) интенсивностей рефлексов $20l$, $13l$. Кроме того, около рефлекса 201 , 131 со стороны больших углов отмечено заметное диффузное рассеяние. Все это свидетельствует о проявлении в матрице лизардита $1T$ дефектов, связанных с укладкой слоев, при которой последующие слои могут смещаться относительно предыдущих на $a/3$, что характерно для политипной группы В. В соответствии с вычисленными профилями интенсивностей вдоль второго эллипса для лизардита $1T$ содержание дефектов, определяемых количеством слоев в позициях В и С, составляет около 10%. Установленное ослабление интенсивности рефлекса 021 , 111 примерно в 4 раза по сравнению с интенсивностями рефлексов $06l$, $33l$, соответствует общему содержанию $\sim 30\%$ дефектов укладки слоев. Это указывает на сосуществование в лизардите $1T$ дефектов с укладками слоев, свойственными политипным группам А и В.

В рассмотренном случае при статистическом распределении слоев в положениях В, С в матрице $1T$ кроме пар смежных слоев АВ, ВС и СА, свойственных группе В, присутствуют также и



Рис. 5 .Фрагмент электронограммы кривой текстуры (электронограф ЭГ-400, ускоряющее напряжение 350 кВ, угол наклона препарата $\varphi = 60^\circ$) образца лизардита $1T$ с проявлением в интенсивностях рефлексов $20l$, $13l$ дефектов укладки слоев, связанных со смещением слоев на $a/3$.

фрагменты $1T(A)$ (ВВ... и СС...), смещенные на $a/3$ и $2a/3$ относительно матрицы $1T$. При этом общая картина распределения дефектов наложения осложняется возможными смещениями слоев на $\pm b/3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ электронограмм от текстур лизардитов $1T$ в сочетании с расчетным моде-

лированием дифракционных картин для структур $1T$, содержащих дефекты упаковки слоев, выявил дифракционные критерии, свидетельствующие о присутствии в лизардите $1T$ дефектов, связанных с изменением ориентировки слоев или смещением последующего слоя относительно предыдущего на $a/3$. При статистическом распределении дефектов, кроме пар смежных слоев с особенностями укладки слоев, свойственными политипными группам D и B , присутствуют последовательности слоев $1T(A)$, соответственно развернутые на 180° или смещенные на $a/3$ и $2a/3$ относительно матрицы $1T$. Полученные данные позволяют получить более полное представление о вариациях укладки слоев в лизардитах, отражающих особенности их реальной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звягин Б.Б., Мищенко К.С., Шитов В.А. // Кристаллография. 1965. Т. 10. Вып. 5. С. 635.
2. Bailey S.W. // Clays Clay Miner. 1969. V. 17. P. 355.
3. Звягин Б.Б. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 11. С. 106.
4. Bailey S.W., Banfield J.F. // Am. Mineral. 1995. V. 80. P. 1104.
5. Banfield J.F., Bailey S.W., Barker W.W. // Am. Mineral. 1995. V. 80. P. 1116.
6. Жухлистов А.П., Зинчук Н.Н., Котельников Д.Д. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 6. С. 1011.
7. Kogure T., Hubler J., Āurovič S. // Clays Clay Miner. 2001. V. 49. № 4. P. 310.
8. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 232.
9. Drita V.A., Tchoubar C. // X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Heidelberg: Springer Verlag, 1987. 304 p.
10. Жухлистов А.П., Звягин Б.Б. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1009.
11. Dodony I., Buseck P.R. // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 1631.