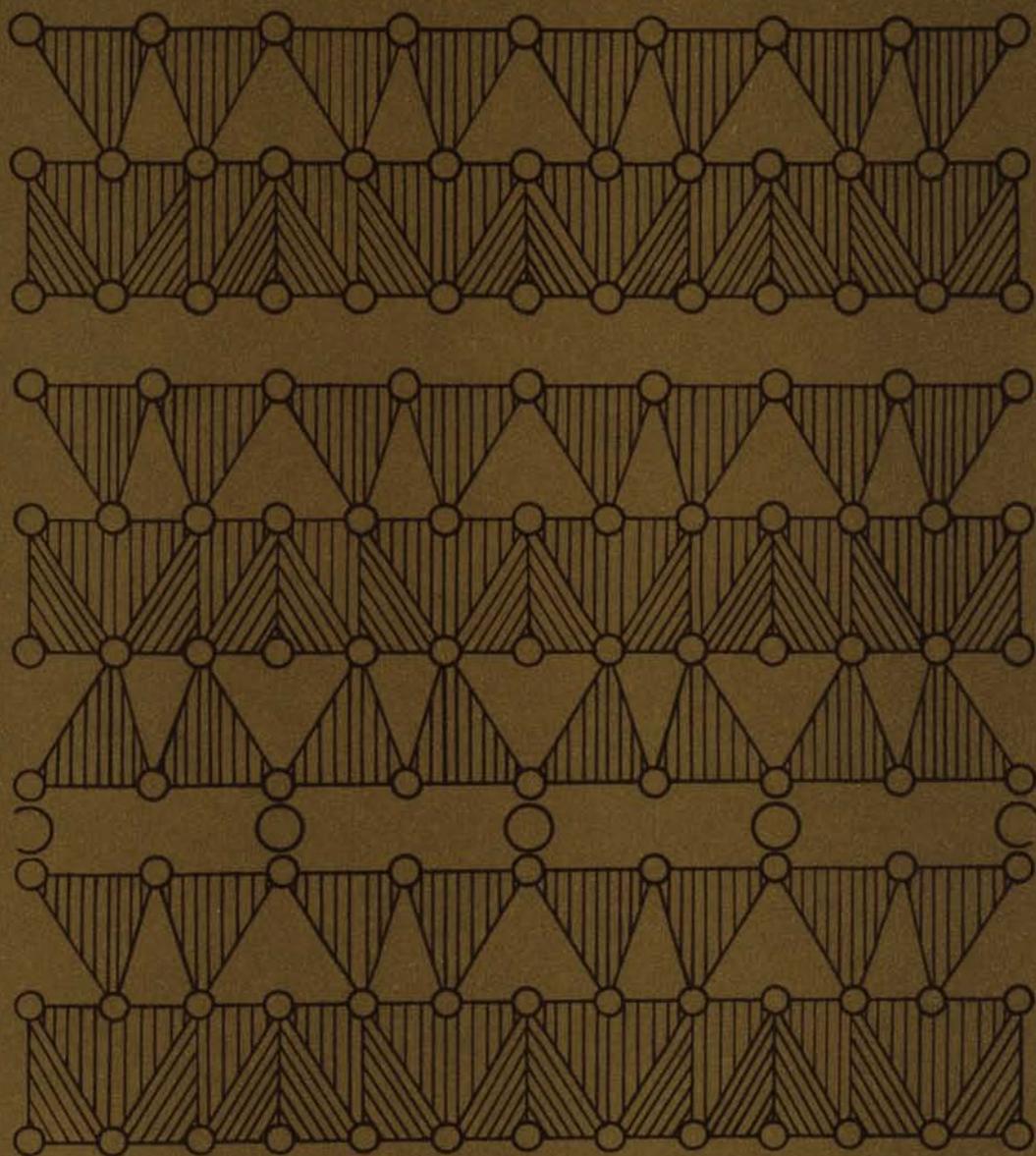


В. А. ДРИЦ, Б. А. САХАРОВ

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. А. ДРИЦ, Б. А. САХАРОВ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ  
АНАЛИЗ  
СМЕЩАНОСЛОЙНЫХ  
МИНЕРАЛОВ

*Труды, вып. 295*



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА  
1976

Academy of Sciences of the USSR  
Order of the Red Banner of Labor Geological Institute

*V. A. Drits, B. A. Sakharov*

## X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF MIXED-LAYER MINERALS

*Transactions, vol. 295*

---

**Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов.** Д р и ц В. А., Са х а р о в Б. А. Труды ГИН, вып. 295. М., «Наука», 1976 г., стр. 1—256.

Описан метод расчета дифракционных кривых от смешанослойных структур с произвольным фактором ближнего порядка, любым числом и содержанием переслаивающихся компонентов с учетом их рассеивающей способности. Рассчитанные дифракционные кривые можно непосредственно сравнивать с экспериментальными дифрактограммами.

Проведен систематический анализ дифракционных эффектов от смешанослойных структур слюда—монтмориллонит, хлорит—монтмориллонит, каолинит—монтмориллонит; установлены дифракционные критерии, по которым можно надежно идентифицировать соотношение и характер чередования слоев разных типов в анализируемых минералах. Приводятся многочисленные примеры эффективности разработанного метода при диагностике природы смешанослойных структур различных типов.

Таблиц 23. Илл. 123. Библ. 167 назв.

Редакционная коллегия:

академик *А. В. Пейве* (главный редактор),  
*В. Г. Гербова, В. А. Крашенинников, П. П. Тимофеев*

Ответственный редактор

*Б. Б. Звягин*

Editorial board:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-Chief),  
*V. G. Gerbova, V. A. Krashennnikov, P. P. Timofeev*

Responsible editor

*B. B. Zvyagin*

## ВВЕДЕНИЕ

Смешанослойные минералы были впервые выявлены Грюнером (Gruner, 1934). Особое внимание они привлекли после работы Уивера (Weaver, 1956), показавшего на примере изучения свыше 6000 образцов глин из осадочных пород различных районов, что около 70% из них содержат смешанослойные минералы. Дальнейшие исследования подтвердили широкое распространение этих минералов в самых разнообразных геологических обстановках — корях выветривания, почвах, современных и древних осадках и гидротермальных комплексах. Их детальное геолого-минералогическое исследование позволило получить ценную информацию о процессах минералообразования, фазовых превращений, о генезисе пород разного типа (Bradley, 1950; Lippmann, 1954; Sudo, 1954, 1959; Brindley, 1956; Tamura, 1956; Дьяконов, 1962а, б, 1964а, б, 1966; Lucas, 1962; Sudo а. о., 1962; Франк-Каменецкий, 1964; Коссовская, 1966; Noweя, Mowatt, 1966; Лазаренко и др., 1967; Франк-Каменецкий и др., 1969, 1971, 1973; Shutov а. о., 1969; Франк-Каменецкий, Гойло, 1970; Ратеев, Градусов, 1971; Шутов и др., 1971).

Смешанослойные минералы представляют собой яркий пример проявления в природе одномерного порядка — беспорядка. Их структуры образованы слоями разных типов, которые могут чередоваться в разных соотношениях и с разной степенью порядка.

Таким образом, отличие смешанослойных минералов от структур обычных кристаллических веществ состоит в том, что они могут и не иметь строгого периода и характеризуются гетерогенностью химического состава и геометрического строения отдельных фрагментов структуры<sup>1</sup>. По этой причине можно говорить только о статистической однородности смешанослойных минералов.

Дифракционные спектры смешанослойных минералов на первый взгляд кажутся весьма необычными. Действительно, они регистрируются в виде нецелочисленной серии базальных отражений, значения межплоскостных расстояний которых являются кажущимися, так как их величины не соответствуют истинным межплоскостным расстояниям в кристаллах анализируемых структур. Поражает исключительное разнообразие дифракционных картин от различных природных смешанослойных минералов. В связи с этим расшифровка заложенной в дифрактограммах информации о типе переслаивающихся компонентов, их относительном содержании и законе чередования в исследуемых смешанослойных структурах оказывается сложной задачей, для решения которой потребовалась разработка специальных методов, основанных на теории рассеяния рентгеновских лучей квазикристаллическими веществами. Впервые в общем виде теория рассеяния рентгеновских лучей такими нерегулярными структурами была

<sup>1</sup> Из рассмотрения исключаются строго упорядоченные смешанослойные минералы, структуры которых являются периодическими и однородными.

разработана советскими учеными — академиками Л. Д. Ландау (Landay, 1937) и И. М. Лифшицем (Lifshitz, 1937).

Работы этих авторов положили начало интенсивному развитию различных методов расчета дифракционных эффектов в зависимости от природы нарушений структурной упорядоченности исследуемых объектов. В частности, большое внимание уделялось проблеме вычисления интенсивности рентгеновских лучей, дифрагированных одномерно-неупорядоченными структурами (Hendricks, Teller, 1942; Wilson, 1942; Mering, 1949, 1950; Jagodzinski, 1949, а, б, в, 1954; Kakinoki, Komura, 1952, 1954а, б; Allegra, 1961, 1964; и др.). Хендрикс и Теллер (Hendricks, Teller, 1942) решали задачу в матричной форме при ряде упрощающих предположений. Вильсон (Wilson, 1942) в своих вычислениях использовал дифференциальные уравнения и получил серию важных результатов, раскрывающих природу двумерной дифракции, особенности рассеяния кристаллами с различной структурной модуляцией и т. п. Меринг (Mering, 1949, 1950) в более общей форме, чем Хендрикс и Теллер, получил аналитическое выражение интерференционной функции с учетом конечной толщины смешанослойных кристаллов. Ягодзинский (Jagodzinski, 1949а, б, в, 1954) распространил метод дифференциальных уравнений на большое число случаев проявления различных форм структурной неупорядоченности и впервые ввел представление о факторе ближнего порядка (Reichweite), сыгравшем важную роль в теоретических разработках, связанных с математическим описанием слоевых последовательностей.

Какиноки и Комура (Kakinoki, Komura, 1952, 1954а, б) значительно упростили матричный метод по сравнению с тем, что было сделано Хендриком и Теллером, и продемонстрировали эквивалентность матричного метода методу дифференциальных уравнений. Они решили задачу с учетом дальнедействующего влияния соседних слоев и их рассеивающей способности.

Мак-Юэн (MacEwan, 1958) рассмотрел так называемый обратный метод фурье-преобразования, позволяющий рассчитывать интерференционную функцию от смешанослойных кристаллов конечной толщины в основном для случаев неупорядоченного чередования слоев разных типов, высота которых предполагалась разной, а рассеивающая способность — одинаковой.

Рейнольдс (Reynolds, 1967) модифицировал этот метод для случая двухкомпонентных полностью неупорядоченных смешанослойных структур, в котором учитывались структурные факторы чередующихся компонентов.

В ряде работ (MacEwan, Amil, 1959; Cesari a. o., 1965; Cesari, Allegra, 1967) на основании анализа интерференционных функций, полученных для разных моделей смешанослойных структур, строились кривые изменения значений межплоскостных расстояний базальных отражений в зависимости от относительного содержания и характера чередования слоев разных типов, которые могли быть использованы для оценки вероятностных параметров исследуемых минералов.

Принципиальное значение имеет статья Рейнольдса и Хауэра (Reynolds, Hower, 1970), в которой для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит были рассчитаны дифракционные кривые, хорошо согласующиеся с экспериментальными дифрактограммами некоторых из исследованных этими авторами минералов.

Важным этапом в изучении смешанослойных минералов явились работы, в которых использовался «прямой» метод фурье-преобразования, предложенный Мак-Юэном (MacEwan, 1956) и позволяющий получать количественные данные о соотношении и законе чередования слоев разных типов в анализируемых структурах (MacEwan, Amil, 1959; Дриц, Кашаев, 1961; Amil a. o., 1967; Hamilton, 1967; Morelli a. o., 1967).

Ю. С. Дьяконов (1962а, б) проанализировал недостатки «прямого» метода Мак-Юэна и предложил более корректный метод, с помощью которого

структурную характеристику исследуемого объекта можно получить на основании использования значений межплоскостных расстояний наблюдаемых базальных отражений и их интенсивностей. Метод Ю. С. Дьяконова оказался исключительно информативным и нашел самое широкое применение при изучении разнообразных смешанослойных минералов (Дьяконов, 1962а, б, 1964а, б, 1966; Градусов, 1969, 1971а, б, 1973; Eroshchev-Shak, 1970; Шутов и др., 1971).

Применение различных методов при интерпретации дифракционных картин природных смешанослойных минералов позволило установить некоторые общие закономерности в чередовании слоев разных типов. Выяснилось, например, что вопреки сложившемуся представлению о наиболее широком распространении полностью неупорядоченных смешанослойных минералов в действительности в природе часто встречаются структуры с отчетливо выраженной тенденцией к упорядоченности в чередовании разных слоев (Byström, 1954; Дьяконов, 1962а, 1973; Sato a. o., 1965; Hamilton, 1967; Градусов, 1969). Теоретическое обоснование наблюдаемой тенденции дано в работах Сато (Sato, 1965, 1969а, б) и Цена (Zen, 1967), показавших, что энергия системы возрастает с увеличением беспорядка в чередовании различных слоев.

Смешанослойные минералы оказались чуткими индикаторами, способными в особенностях структуры и состава фиксировать динамику изменения физико-химических условий отдельных этапов и стадий различных геологических процессов — выветривания, диагенеза, эпигенеза, гидротермальных преобразований и т. п. Особенно наглядно роль смешанослойных минералов проявляется при различных стадийных трансформационных преобразованиях одних слоистых силикатов в другие через серии промежуточных смешанослойных структур. Возможность подобного рода трансформаций в значительной степени предопределена самой природой слоистых силикатов, у которых силы связей в пределах слоя существенно больше, чем между слоями. Поэтому межслоевые промежутки глинистых минералов (иллитов, смектитов, хлоритов и т. п.) — наиболее слабое и уязвимое звено, с которого, собственно, и начинается всякое трансформационное преобразование минералов. Будучи наиболее чувствительными к изменениям внешней среды, эти межслоевые промежутки могут сравнительно легко изменяться от одного структурного типа к другому без существенной перестройки всей структуры в целом. Именно с этим связано наиболее широкое распространение в природе смешанослойных структур, содержащих 2 : 1 слои<sup>1</sup> и межслои разных типов. Многочисленные работы по лабораторному моделированию природных процессов также со всей очевидностью продемонстрировали большое значение смешанослойных минералов в трансформационных превращениях одних минералов в другие (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1971, 1973).

Анализ структурных особенностей смешанослойных минералов позволяет проследить динамику стадийных превращений, выяснить основные закономерности в чередовании межслоев разной природы и, таким образом, расшифровать механизм, управляющий тем или иным конкретным процессом. В настоящее время хорошо изучены детали стадийного превращения флогопит-биотитов в вермикулит и монтмориллонита в иллит (Дьяконов, 1962а, б, 1964а, б, 1966; Дьяконов, Львова, 1967; Shutov a. o., 1969; Шутов и др., 1971; Дриц, Копорулин, 1973).

Успешное использование смешанослойных образований для решения различных геолого-минералогических задач во многом зависит от глубины и детальности познания их тонких структурных особенностей. В свою

<sup>1</sup> 2 : 1 слои обозначают силикатные слои, образованные комбинацией двух тетраэдрических и заключенной между ними октаэдрической сеток. Ниже эти слои будут называться трехэтажными, талко- или пирофиллитоподобными. 1 : 1 слои представляют собой комбинацию одной тетраэдрической и одной октаэдрической сеток. В дальнейшем они будут называться двухэтажными, или каолиновыми.

очередь полнота информации о природе чередующихся компонентов и законе их переслаивания в исследуемом объекте прежде всего определяется уровнем развития дифракционных методов анализа смешанослойных структур.

Новые возможности в совершенствовании этих методов появились в последние годы в связи с широким использованием в научных исследованиях быстродействующих вычислительных машин. Это позволило осуществить структурное моделирование смешанослойных минералов, смысл которого состоит в том, чтобы, во-первых, с помощью определенного набора вероятностных параметров выделить все мыслимые варианты структурных моделей для той или иной смешанослойной системы, а во-вторых, получить для каждой из таких моделей характеризующие ее дифракционные особенности. Параллельно можно устанавливать зависимость дифракционных характеристик структуры от рассеивающих способностей переслаивающихся компонентов, от способа их чередования, от распределения частиц по размерам и т. д. При этом максимальный эффект получится тогда, когда рассчитанные дифракционные кривые будут в наибольшей степени адекватны экспериментально наблюдаемым дифрактограммам, что возможно при учете всех или почти всех основных факторов, влияющих на характер рассеяния рентгеновских лучей смешанослойными минералами в условиях реального эксперимента.

Реализация всех рассмотренных возможностей позволит на качественно новом уровне проводить структурное исследование смешанослойных минералов. В этой связи в книге основное внимание уделено способам математического описания смешанослойных структур, методам получения дифракционных картин от заданных структурных моделей, их детальному анализу и практическому использованию.

В первой главе рассмотрен математический аппарат, необходимый для описания в рамках статистических моделей одномерно-неупорядоченных смешанослойных структур. Разработан способ задания моделей с помощью набора вероятностных коэффициентов при произвольном значении фактора ближнего порядка.

Обсуждаются также вопросы взаимосвязи вероятностных и термодинамических параметров смешанослойных систем, которые проливают свет на энергетическую предпочтительность одних природных смешанослойных минералов по сравнению с другими.

Во второй главе изложена теория рассеяния рентгеновских лучей от одномерно-неупорядоченных структур и различные способы вычисления распределения интенсивности дифрагированных волн вдоль оси  $c^*$  в зависимости от особенностей заданной смешанослойной структуры. В частности, разработан метод, который позволяет получать дифракционные картины от структурных моделей смешанослойных кристаллов конечной толщины, с любым числом переслаивающихся компонентов с учетом их рассеивающей способности, различного соотношения и порядка чередования. Для того чтобы сравнивать не только вычисленные и экспериментальные значения межплоскостных расстояний дифракционных максимумов, но и их интенсивности и профиль линий, дифракционные картины рассчитывались с учетом геометрических факторов, возникающих при съемке препаратов на рентгеновском дифрактометре. Другими словами, такие рассчитанные дифракционные картины можно непосредственно сопоставлять с экспериментальными дифрактограммами. Разработанная на ЭВМ БЭСМ-4 программа расчета дифракционных эффектов позволяет при общем знании возможностей изложенного метода получать дифракционные кривые для любых моделей смешанослойных структур.

В третьей главе проводится систематический анализ дифракционных особенностей наиболее широко распространенных смешанослойных структур, содержащих в качестве компонентов слюдистые, монтмориллонитовые, хлоритовые, каолинитовые и другие слои. Детально описаны диф-

ракционные критерии, с помощью которых можно достаточно уверенно и однозначно идентифицировать смешанослойные минералы, т. е. определять тип и содержание переслаивающихся компонентов, статистический закон их чередования и т. п. Особое внимание уделено минералам, содержащим в качестве одного из компонентов каолинитовые слои. До недавнего времени считалось, что в природе существуют лишь смешанослойные минералы, в которых 2 : 1 слои разделены разными по составу и свойствам межслоевыми промежутками. Такая точка зрения казалась вполне естественной, так как механизм формирования минералов данного типа вытекал из самой природы слоистых силикатов. Вместе с тем возможность образования систем из чередующихся в пределах одного кристалла гетерогенных в структурном отношении слоев, например каолинитовых и монтмориллонитовых, казалась невероятной, поскольку в данном случае для формирования слоев разных типов требуются разные физико-химические условия.

Однако в последние годы появились работы (Shimoyama а. о., 1969; Schultz а. о., 1971; Wiewiora, 1971, 1972; Sakharov, Drits, 1973), в которых описаны смешанослойные минералы каолинит — монтмориллонит, найденные в существенно различных геологических обстановках. Более того, результаты, полученные авторами (Боголюбова и др., 1974; Дриц, Сахаров, 1974), показывают, что в действительности смешанослойные минералы каолинит — монтмориллонит не только существуют в природе в виде уникальных проявлений, но и имеют широкое распространение в породах различного генезиса. По-видимому, многие исследователи пропускали эти образования в основном по следующим причинам.

Во-первых, существовал известный «психологический барьер» в отношении самой возможности существования смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит; во-вторых, отсутствовали надежные дифракционные критерии, по которым можно было бы уверенно устанавливать подобные минералы, и, наконец, не были разработаны рекомендации по применению необходимых обработок исследуемых образцов, позволяющие выявлять природу чередующихся компонентов в структурах смешанослойных минералов, содержащих 1 : 1 слои.

В четвертой главе сформулированы общие дифракционно-диагностические признаки смешанослойных минералов и, в частности, показана перспективность использования модифицированного метода Меринга для графического моделирования дифракционных спектров от совокупности всех возможных двухкомпонентных смешанослойных систем, в которых чередование слоев разных типов осуществляется с фактором ближнего порядка  $S > 0$ .

Эффективность разработанного во второй главе метода расчета дифракционных кривых от произвольных структурных моделей продемонстрирована при изучении ряда природных смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, каолинит — монтмориллонит, хлорит — смектит и т. д. Приведены многочисленные примеры хорошего соответствия рассчитанных дифрактограмм экспериментальным. Анализ вероятностных параметров, характеризующих исследованные смешанослойные минералы иллит — монтмориллонит, показал широкую распространенность в природе структур, в которых чередование слюдистых и монтмориллонитовых слоев осуществляется с фактором ближнего порядка  $S > 1$ .

Установленные в третьей главе дифракционные критерии оказались особенно полезными при изучении смешанослойных минералов, содержащих в качестве одного из компонентов каолинитовые слои.

Пятая глава посвящена анализу форм проявления статистической однородности — неоднородности смешанослойных минералов и методам ее изучения.

## СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЕРОЯТНОСТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Смешанослойные минералы имеют структуры, в которых с разным содержанием и разной степенью порядка — беспорядка чередуются слои разных типов. Наиболее часто в природе встречаются смешанослойные минералы, структура которых образована совокупностью 2 : 1 слоев, разделенных разными по природе и составу межслоевыми промежутками. Основные свойства последних не отличаются существенно от свойств межслоевых промежутков соответствующих индивидуальных минералов, таких, например, как слюды, смектиты, хлориты и т. п. (табл. 1).

Таблица 1

**Характерные диагностические признаки, используемые для выявления основных групп глинистых минералов при их рентгеновском изучении**

Минералы	Поведение минералов, подвергнутых различным обработкам
Смектиты (монтмориллониты, нонтрониты, сапониты и др.)	При насыщении молекулами глицерина $d(001) = 17,8 \text{ \AA}$ , этиленгликоля $d(001) = 16,8 \text{ \AA}$ ; в обезвоженном состоянии после нагревания образца до $400\text{--}500^\circ \text{C}$ $d(001)$ в зависимости от природы межслоевых катионов уменьшается до $9,6\text{--}10 \text{ \AA}$ ; с молекулами $\text{H}_2\text{O}$ значение $d(001)$ зависит от влажности и типа обменных катионов
Вермикулиты	При насыщении глицерином Mg-вермикулита высота вермикулитового слоя $d(001) = 14,3 \text{ \AA}$ ; насыщение катионами K сближает 2 : 1 слои и $d(001) = 10 \text{ \AA}$ ; после прокалывания до $600\text{--}700^\circ \text{C}$ Mg-вермикулит сжимается подобно смектитам
Хлориты	Минимальный период хлоритового пакета вдоль оси $c$ в среднем равен $14,2\text{--}14,4 \text{ \AA}$ и зависит от содержания Al в тетраэдрах; нагревание и обработка органическими жидкостями существенно не изменяют высоту пакетов хлорита
Слюды	Минимальный период вдоль оси $c$ K-слюд равен $10,0 \text{ \AA}$ , Na- и Ca-слюд — $9,6 \text{ \AA}$ ; устойчивы к нагреванию и обработкам в органических жидкостях
Каолинит	$d(001) = 7,15 \text{ \AA}$ ; разрушается после нагревания свыше $600^\circ \text{C}$
Тальк, пирофиллит	Характеризуются высокой устойчивостью к нагреванию, насыщению органическими жидкостями и т. п.; минимальный период повторяемости вдоль оси $c$ для талька равен $9,35 \text{ \AA}$ , для пирофиллита — $9,16 \text{ \AA}$

Это обстоятельство позволяет сравнительно просто устанавливать природу межслоевых промежутков на основе рентгеновского изучения образцов, подвергнутых различным обработкам — насыщению органическими жидкостями, обменными катионами, нагреванию и т. п. Например, в смешанослойном минерале с чередующимися монтмориллонитовыми и слюдястыми межслоями насыщение образца органическими жидкостями долж-

но приводить к раздвижению 2 : 1 слоев за счет внедрения молекул наполнителя в монтмориллонитовые межслои, тогда как нагревание образца до  $t > 300^\circ \text{C}$  будет сопровождаться их сближением за счет дегидратации межслоевых промежутков монтмориллонитового типа. Распознавание типов чередующихся компонентов в смешанослойной структуре существенно облегчается тем, что сравнительно хорошо известны высоты и состав ячеек слюдястых, хлоритовых, каолининовых, тальковых, пиррофиллитовых, а также смектитовых и вермикулитовых слоев, насыщенных различными катионами, органическими жидкостями, прокаленных при разных температурах и т. п. (см. табл. 1).

Поскольку природа межслоевых промежутков каждого типа в рассматриваемых структурах соответствует природе межслоевого промежутка в структуре того или иного индивидуального

минерала, естественно предположить, что такое же соответствие будет наблюдаться и в отношении кристаллохимического строения примыкающих к ним сеток 2 : 1 слоев. Например, если в смешанослойном минерале содержатся межслоевые промежутки хлоритового типа, то это означает, что в структуре имеются положительно заряженные гидрокисные слои, к поверхности которых сверху и снизу примыкают заряженные отрицательно тетраэдрические сетки 2 : 1 слоев. Наоборот, тетраэдрические сетки 2 : 1 слоев, примыкающие к разбухающим монтмориллонитовым межслоям в смешанослойном минерале, как и в монтмориллоните, должны содержать минимальный отрицательный заряд.

Таким образом, в рассматриваемых смешанослойных структурах может реализовываться полярный неоднородный характер замещения Si на Al в тетраэдрических сетках 2 : 1 слоев (Дриц, 1966а; Звягин, Чухров, 1971), смысл которого можно легко уяснить на рис. 1. Вместе с тем в смешанослойных структурах неоднородным может быть и состав октаэдрических сеток разных 2 : 1 слоев прежде всего за счет изоморфных замещений катионов, обуславливающих отрицательный заряд октаэдров.

С изложенных выше позиций рассмотрим в качестве примера смешанослойную структуру монтмориллонит — слюда. Неправильно говорить, что в ней чередуются слюдястые и монтмориллонитовые слои, так как 2 : 1 слои, к которым примыкают межслои разных типов, полярны в отношении замещения Si на Al в тетраэдрах и, следовательно, отличаются от истинно слюдястых и монтмориллонитовых слоев. Также неточно было бы сказать, что в структуре чередуются фрагменты структур слюдястых и монтмориллонитовых минералов, границы которых проходят через центры октаэдров 2 : 1 слоев, поскольку последние могут быть неэквивалентными из-за изоморфных замещений октаэдрических катионов. Фактически в такой структуре содержатся 2 : 1 слои, отрицательные заряды которых локализованы либо в тетраэдрах, либо в октаэдрах, либо в обоих типах сеток, причем распределение тетраэдрического отрицательного заряда может быть полярным в одних 2 : 1 слоях и неполярным в других. Пока не представляется возможным выявить степень неоднородности 2 : 1 слоев и их распределение в кристалле того или иного смешанослойного минерала. Экспериментальные данные позволяют с большей достоверностью определить состав и свойства межслоевых промежутков разных типов, их относительное содержание и способ чередования.

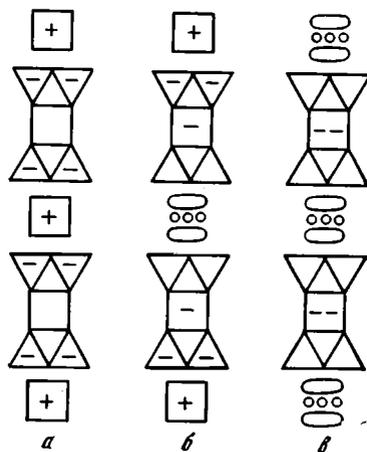


Рис. 1. Схематическое изображение распределения зарядов в слоях и межслоях в структурах хлорита (а), смешанослойного хлорит-смектита (б) и смектита (в)

С этой точки зрения более целесообразно характеризовать рассматриваемые смешанослойные структуры как совокупность 2 : 1 слоев, разделенных разными типами межслоев. Если же игнорировать кристаллохимическую неоднородность 2 : 1 слоев, то любую смешанослойную систему можно описать чередованием структурных компонентов, каждый из которых представляет совокупность межслоя и 2 : 1 слоя (в силу принятой эквивалентности 2 : 1 слоев безразлично, верхний или нижний 2 : 1 слой объединяются с данным межслоем). Подобные структурные компоненты в зависимости от состава, свойств и строения межслоевых промежутков мы будем называть слюдистыми, хлоритовыми, монтмориллонитовыми слоями или пакетами. Их следует четко отличать от собственно силикатных слоев, которые мы будем обозначать как 2 : 1 или 1 : 1 слои в зависимости от числа сочетающихся в слое тетраэдрических и октаэдрических сеток. Использование приведенной выше терминологии обусловлено нежеланием вводить новые названия для различных структурных фрагментов смешанослойных структур, тем более что представления о кристаллохимической специфике слоев разных типов по необходимости сильно формализованы.

Итак, с одной стороны, мы говорим, что в смешанослойном минерале иллит — монтмориллонит может не содержаться истинно слюдистых и монтмориллонитовых слоев, а с другой — при характеристике такого минерала мы будем оперировать заведомо неточными понятиями о монтмориллонитовых и слюдистых слоях. Аналогичная ситуация возникает и при описании смешанослойных минералов хлорит — монтмориллонит, слюда — вермикулит и т. п. Это очевидное противоречие не является единственным, и не случайно, что до сих пор номенклатурные вопросы для этой группы минералов разработаны сравнительно слабо. В то же время обсуждаемая противоречивость между кристаллохимической сущностью чередующихся компонентов и способом их описания, по-видимому, не в одинаковой мере свойственна всем типам смешанослойных структур. Например, можно считать, что каолинитовые и монтмориллонитовые слои, образующие смешанослойную структуру, будут близки по составу, свойствам и распределению зарядов к соответствующим слоям каолинита и монтмориллонита.

По количеству чередующихся слоев разных типов смешанослойные минералы являются, как правило, двухкомпонентными, хотя известны также находки многокомпонентных образований типа хлорит — монтмориллонит — слюда или каолинит — монтмориллонит — иллит и т. п.

По способу чередования слоев смешанослойные минералы можно грубо разделить на несколько групп. Смешанослойные минералы со строго упорядоченным (например, через слой) чередованием слоев характеризуются однородными и периодичными по оси  $c$  структурами, у которых высота элементарной ячейки равна сумме высот составляющих ее элементарных слоев разных типов. Примером упорядоченных смешанослойных структур может служить ректорит, в котором строго через каждый 2 : 1 слой чередуются межслоевые промежутки слюдистого и монтмориллонитового типа. В корренсите чередуются в отношении 1 : 1 хлоритовые и монтмориллонитовые пакеты по закону  $ABAB\dots$ , где  $A$  и  $B$  относятся к слоям разных типов.

Следующая группа объединяет так называемые неупорядоченные смешанослойные минералы, в которых слои разных типов распределены по закону случая. Еще несколько лет назад считалось, что все смешанослойные минералы подразделяются только на эти две категории. Однако более углубленные исследования показали, что следует выделять еще по крайней мере две группы: нерегулярные смешанослойные минералы с тенденцией к упорядоченности и сегрегации. Совершенно очевидно, что для однозначной и четкой характеристики смешанослойных минералов по способу чередования в их структурах слоев разных типов необходимы

точные количественные параметры. В следующем разделе этой главы на основании статистической модели будет дано математическое описание различных возможных способов чередования слоев разных типов в смешанослойных кристаллах.

В заключение остановимся коротко на вопросах, связанных с наименованием смешанослойных минералов.

Для того чтобы в первом приближении отразить в наименовании минерала его смешанослойную природу, тип, число, относительное содержание и характер чередования слоев разных типов, можно использовать следующие названия:  $0,72 : 0,28$  — неупорядоченный смешанослойный минерал каолинит — монтмориллонит, или  $0,6 : 0,4$  — нерегулярный смешанослойный минерал иллит — монтмориллонит с тенденцией к упорядоченности (или сегрегации), или  $2 : 1$  — упорядоченный смешанослойный минерал слюда — вермикулит и т. д. Здесь на первом месте стоит соотношение переслаивающихся компонентов, на втором указывается характер их чередования и затем приводятся данные о числе и природе формирующих данную смешанослойную структуру слоев разных типов. Основной недостаток подобных наименований — их многословность. Поэтому на практике чаще пишут и говорят просто о смешанослойном иллит-монтмориллоните или хлорит-слюда-вермикулите, ставя на первое место преобладающий тип слоев. Однако и это достаточно многословные определения. Поэтому, может быть, более целесообразно (хотя бы для некоторых наиболее распространенных смешанослойных минералов) использовать наименование минерала, в котором строго упорядоченно чередуются слои *A* и *B* по закону *ABAB*..., для обозначения всех смешанослойных минералов, состоящих из тех же *A* и *B* слоев (Косовская, 1966). Например, в ректорите упорядоченно чередуются слюдистые и монтмориллонитовые межслои или, согласно принятым выше упрощениям, диоктаэдрические слюдистые и монтмориллонитовые слои. В связи с этим все диоктаэдрические смешанослойные минералы иллит — монтмориллонит можно было бы называть ректоритовыми или ректоритоподобными. Аналогично все смешанослойные триоктаэдрические минералы хлорит — монтмориллонит можно называть корренситовыми или корренситоподобными минералами, а диоктаэдрические и дитриоктаэдрические минералы — хлорит-монтмориллонит-тосудитовыми или тосудитоподобными и т. д. Такие наименования оправданы и тем, что кристаллохимическая специфика  $2 : 1$  слоев, слюдистых и монтмориллонитовых межслоев в смешанослойном минерале иллит — монтмориллонит, вероятно, гораздо ближе к  $2 : 1$  слоям и межслоям ректорита, чем к кристаллохимическим особенностям слоев слюды и монтмориллонита. То же самое можно сказать и по поводу корренсита и любого нерегулярного смешанослойного минерала хлорит — монтмориллонит. Возможность использования подобных наименований также подтверждается практикой уже используемых терминов, таких, как гидробититы, которые обозначают разнообразные триоктаэдрические смешанослойные минералы слюда — вермикулит.

#### **ВЕРОЯТНОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СПОСОБ ЧЕРЕДОВАНИЯ СЛОЕВ РАЗНЫХ ТИПОВ В СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ**

Кристаллы смешанослойных минералов, состоящие из элементарных слоев разных типов, можно успешно описать в рамках статистической модели, в которой характер чередования и содержание разных слоев определяются с помощью вероятностных коэффициентов.

Предположим вначале, что структура смешанослойного минерала образована слоями двух типов — *A* и *B*, вероятности нахождения которых

в кристалле обозначим через  $w_A$  и  $w_B$ . Очевидно, что

$$w_A = \frac{N_A}{N}, \quad w_B = \frac{N_B}{N} \quad \text{и} \quad w_A + w_B = 1, \quad (1)$$

где  $N_A$  и  $N_B$  — число слоев  $A$  и  $B$ , а  $N$  — общее число слоев в кристалле. Другими словами, коэффициенты  $w_A$  и  $w_B$  обозначают частоту встречаемости слоев  $A$  и  $B$ . Выражения (1) можно переписать в виде  $Nw_A = N_A$ ,  $Nw_B = N_B$ , левые части которых свидетельствуют о том, что положение слоев  $A$  и  $B$  не фиксировано, и они в принципе могут оказаться на месте любого из  $N$  слоев кристалла.

Общее число всех возможных пар соседних слоев в кристалле из  $N$  слоев равно  $N - 1$ . Например, кристалл, состоящий из шести слоев, содержит пять пар смежных слоев. Следовательно, на месте каждой такой пары, если смотреть в заданном направлении по нормали к слоям, с соответствующей вероятностью могут оказаться слои типа  $AA$ ,  $AB$ ,  $BA$  или  $BB$ . Число этих пар слоев в кристалле равно

$$(N - 1)w_{AA} = N_{AA}, \quad (N - 1)w_{AB} = N_{AB}, \\ (N - 1)w_{BA} = N_{BA}, \quad (N - 1)w_{BB} = N_{BB},$$

где  $w_{AA}$ ,  $w_{AB}$ ,  $w_{BA}$ ,  $w_{BB}$  — вероятности найти в кристалле в заданном направлении пары слоев  $AA$ ,  $AB$ ,  $BA$ ,  $BB$ . Из приведенных соотношений следует

$$w_{AA} + w_{AB} + w_{BA} + w_{BB} = \frac{N_{AA} + N_{AB} + N_{BA} + N_{BB}}{N - 1} = 1.$$

При  $N = 6$  число всевозможных групп, состоящих из трех соседних слоев, равно 4. В общем случае, когда кристалл содержит  $N$  слоев, число таких групп будет  $N - 2$ , и на месте каждой из них с соответствующей вероятностью может оказаться любая комбинация из слоев  $A$  и  $B$ , т. е.

$$(N - 2)w_{AAA} = N_{AAA}, \quad (N - 2)w_{AAB} = N_{AAB}, \\ (N - 2)w_{ABA} = N_{ABA}, \quad (N - 2)w_{ABB} = N_{ABB}, \\ (N - 2)w_{BAA} = N_{BAA}, \quad (N - 2)w_{BAB} = N_{BAB}, \\ (N - 2)w_{BBA} = N_{BBA}, \quad (N - 2)w_{BBB} = N_{BBB},$$

где  $w_{AAA}$ ,  $w_{AAB}$ ,  $w_{ABA}$ ,  $w_{ABB}$ ,  $w_{BAA}$ ,  $w_{BAB}$ ,  $w_{BBA}$ ,  $w_{BBB}$  — вероятности найти в кристалле в заданном направлении различные группы из трех слоев, для которых выполняется следующее соотношение:

$$w_{AAA} + w_{AAB} + w_{ABA} + w_{ABB} + w_{BAA} + w_{BAB} + w_{BBA} + w_{BBB} = 1.$$

Аналогичные выражения можно записать для групп, содержащих произвольное число слоев. Очевидно, вероятность встретить рядом два слоя разных типов равна  $w_{AB} + w_{BA}$ . Вероятность встретить два смежных слоя типа  $A$  рядом со слоем  $B$  равна  $w_{AAB} + w_{BAA}$  и т. д. В общем случае, когда в смешанослойной структуре чередуются  $R$  различных типов слоев, имеем

$$Nw_i = N_i \quad \text{для всех } i = 1, 2, \dots, R, \\ (N - 1)w_{ik} = N_{ik} \quad \text{для всех } i, k = 1, 2, \dots, R, \\ (N - 2)w_{ikl} = N_{ikl} \quad \text{для всех } i, k, l = 1, 2, \dots, R \text{ и т. д.} \\ \sum_{i=1}^R w_i = 1, \quad \sum_{i=1}^R \sum_{k=1}^R w_{ik} = 1, \quad \sum_{i=1}^R \sum_{k=1}^R \sum_{l=1}^R w_{ikl} = 1 \text{ и т. д.}$$

Чередование слоев в кристаллах смешанослойных структур может осуществляться с разной степенью порядка. Характеристикой степени порядка может служить число слоев, от которых зависит вероятность нахождения произвольного слоя в кристалле. Это число называется фак-

тором ближнего порядка и обозначается  $S$ . В случае полного беспорядка вероятность нахождения произвольного слоя в кристалле не зависит от соседних с ним слоев и  $S = 0$ . Если вероятность встретить в кристалле слой какого-либо типа в положении  $n$  ( $n$  — порядковый номер слоя в кристалле при произвольно выбранном и затем фиксированном направлении вдоль нормали к слоям) зависит от  $(n - 1)$ -го слоя, то  $S = 1$ ; если эта вероятность зависит от  $(n - 1)$ -го и  $(n - 2)$ -го слоев, то  $S = 2$  и т. д.

### Смешанослойные структуры при $S = 0$

В случае двухкомпонентной смешанослойной структуры при  $S = 0$  слои  $A$  и  $B$  чередуются в полном беспорядке и положение произвольного слоя в кристалле не зависит от окружающих его слоев. Следовательно, вероятность найти в кристалле пару смежных слоев равна произведению коэффициентов, характеризующих вероятность нахождения каждого слоя в отдельности, т. е.

$$w_{AA} = w_{AWA}, \quad w_{AB} = w_{BA} = w_{AWB}, \quad w_{BB} = w_{BWB}. \quad (2)$$

Вероятности нахождения трех слоев разных типов равны

$$\begin{aligned} w_{AAA} &= w_A^3, & w_{AAB} &= w_{ABA} = w_{BAA} = w_A^2 w_B, \\ w_{ABB} &= w_{BAB} = w_{BBA} = w_A w_B^2, & w_{BBB} &= w_B^3. \end{aligned} \quad (3)$$

Аналогичным способом могут быть подсчитаны вероятностные коэффициенты для групп, состоящих из любого числа слоев. Таким образом, чередование слоев при  $S = 0$  и  $R = 2$  в силу соотношения (1) полностью определяется заданием одного из коэффициентов  $w_A$  или  $w_B$ .

В общем случае, когда в кристалле чередуются  $R$  различных типов слоев, имеем

$$\sum_{i=1}^R w_i = 1, \quad i = 1, 2, \dots, R,$$

где  $w_i$  — вероятность найти в кристалле слой  $i$ -го типа. Вероятности нахождения различных групп, состоящих из двух, трех и т. д. слоев, можно представить в виде

$$\begin{aligned} w_{ik} &= w_i w_k && \text{для всех } i, k = 1, 2, \dots, R, \\ w_{ikl} &= w_i w_k w_l && \text{для всех } i, k, l = 1, 2, \dots, R, \\ w_{iklm} &= w_i w_k w_l w_m && \text{для всех } i, k, l, m = 1, 2, \dots, R \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

### Смешанослойные структуры при $S = 1$

В смешанослойной структуре, в которой чередуются два типа слоев —  $A$  и  $B$ , коэффициенты  $w_A$  и  $w_B$  определяют лишь соотношение слоев разных типов и не учитывают их взаимного расположения в кристалле. Обозначим через  $p_{ik}$  коэффициенты, характеризующие вероятность того, что слои типа  $k$  следуют за слоями типа  $i$  в произвольном, но заранее выбранном направлении вдоль нормали к слоям. При чередовании слоев  $A$  и  $B$  имеем четыре различных значения:  $p_{ik}$  —  $p_{AA}$ ,  $p_{AB}$ ,  $p_{BA}$ ,  $p_{BB}$ . В теории вероятности эти коэффициенты носят название условных вероятностей, поскольку их величина определяется условием того, какой тип слоя в заданном направлении следует за одним из слоев ( $A$  или  $B$ ). Очевидно, что за слоем типа  $A$  может следовать либо слой  $A$ , либо слой  $B$ ; следовательно,

$$p_{AA} + p_{AB} = 1. \quad (4)$$

Аналогичным образом

$$p_{BA} + p_{BB} = 1. \quad (4a)$$

Кроме того,

$$w_A = w_{A}p_{AA} + w_{B}p_{BA}. \quad (5)$$

Анализ правой части этого соотношения показывает, что произведение вероятности нахождения в кристалле слоя  $A$  —  $w_A$  на условную вероятность того, что за этим слоем  $A$  также следует слой типа  $A$  —  $p_{AA}$ , соответствует полной вероятности, с которой слой  $A$  встречается за слоями  $A$  в заданном направлении. Произведение  $w_{B}p_{BA}$  представляет собой полную вероятность нахождения слоев  $A$ , следующих за слоями типа  $B$  в том же направлении по нормали к слоям. Следовательно, сумма этих произведений есть вероятность, с которой слой типа  $A$  встречается вообще, т. е. равна  $w_A$ . Аналогичное выражение можно записать и для вероятности  $w_B$ :

$$w_B = w_{B}p_{BB} + w_{A}p_{AB}. \quad (5a)$$

Вместе с тем произведения, стоящие в правых частях соотношений (5) и (5a), можно рассматривать как полные вероятности обнаружить в структуре пары смежных слоев в заданном направлении, т. е.

$$w_{AA} = w_{A}p_{AA}, \quad w_{AB} = w_{A}p_{AB}, \quad w_{BA} = w_{B}p_{BA}, \quad w_{BB} = w_{B}p_{BB}. \quad (6)$$

Выражения (5) и (5a) при подстановке в них соответственно  $p_{AA}$  и  $p_{BB}$  из (4) и (4a) приводят к одному и тому же соотношению

$$w_{A}p_{AB} = w_{B}p_{BA} \text{ или } w_{AB} = w_{BA}, \quad (7)$$

смысл которого заключается в том, что в любой двухкомпонентной структуре число слоев  $B$ , следующих за слоями типа  $A$ , всегда равно числу слоев  $A$ , следующих за слоями типа  $B$  (строго говоря, эти числа могут отличаться на единицу, однако для достаточно большого числа слоев в кристалле  $N$  это различие несущественно).

Для структурных моделей, характеризующихся значением фактора ближнего порядка  $S = 1$ , основным условием является то, что положение произвольного слоя в кристалле зависит от одного, предшествующего ему слоя. Тогда вероятности нахождения в кристалле трех смежных слоев разных типов (в заданном направлении) вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} w_{AAA} &= w_{A}p_{AA}p_{AA}, & w_{AAB} &= w_{A}p_{AA}p_{AB}, & w_{ABA} &= w_{A}p_{AB}p_{BA}, \\ w_{ABB} &= w_{A}p_{AB}p_{BB}, & w_{BAA} &= w_{B}p_{BA}p_{AA}, & w_{BAB} &= w_{B}p_{BA}p_{AB}, \\ w_{BBA} &= w_{B}p_{BB}p_{BA}, & w_{BBB} &= w_{B}p_{BB}p_{BB}. \end{aligned} \quad (8)$$

Умножая каждое из полученных значений вероятностных коэффициентов  $w_{ikl}$  (где  $i, k, l = A, B$ ) последовательно на  $p_{lm}$ , но таким образом, чтобы последний индекс слоя у коэффициента  $w$  совпадал с первым индексом слоя у  $p$ , определим вероятности нахождения в кристалле четырех смежных слоев разных типов.

Таким образом, чередование слоев в двухкомпонентной смешанослойной структуре при  $S = 1$  характеризуется шестью вероятностными коэффициентами:  $w_A, w_B, p_{AA}, p_{AB}, p_{BA}$  и  $p_{BB}$ , из которых в силу соотношений (1), (4), (4a), (7) только два являются независимыми. Одним из них следует выбрать или  $w_A$ , или  $w_B$ . Предположим, что независимым выбран коэффициент  $w_A$  и, кроме того,  $w_A \geq w_B$ . В этих условиях из уравнения (7) следует, что

$$p_{AB} = \frac{w_B}{w_A} p_{BA} = \frac{w_B}{w_A} (1 - p_{BB}), \text{ причем } \frac{w_B}{w_A} \leq 1.$$

Тогда в качестве второго независимого коэффициента, значение которого будет изменяться от 0 до 1, можно выбрать  $p_{BA}$  или  $p_{BB}$ . Допустим, что вторым коэффициентом является  $p_{BA}$ , при этом оставшиеся коэффициенты легко находятся по формулам

$$w_B = 1 - w_A, \quad p_{BB} = 1 - p_{BA},$$

$$p_{AB} = \frac{1 - w_A}{w_A} p_{BA}, \quad p_{AA} = 1 - \frac{1 - w_A}{w_A} p_{BA}. \quad (9)$$

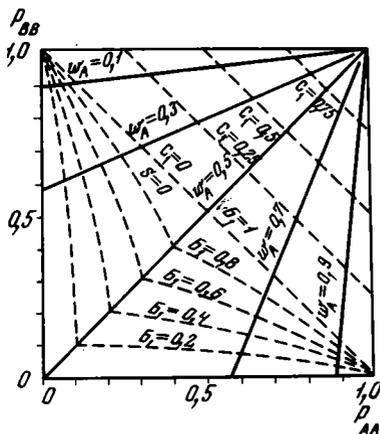
Сравнивая (6) и (8) с (2) и (3), можно видеть, что порядок чередования при  $S = 0$  является частным случаем порядка чередования при  $S = 1$ , если выполняются условия

$$p_{AA} = p_{BA} = w_A, \quad p_{BB} = p_{AB} = w_B.$$

Следует отметить, что при  $S = 1$  и  $w_A \neq w_B$  случаю максимально возможного порядка не соответствует никакая-либо одна определенная по-

Рис. 2. Квадрат со сторонами  $p_{AA}$  и  $p_{BB}$ , каждая точка в пределах которого соответствует структуре с определенными вероятностными параметрами при  $S = 1$

Точки на пунктирных линиях отвечают структурам с одинаковой степенью беспорядка ( $B_i$ ) или сегрегации ( $C_i$ ). Точки сплошных линий соответствуют структурам с постоянным  $w_A : w_B$



следовательность слоев. Например, пусть  $w_A = 2/3$  и  $w_B = 1/3$ , тогда максимальный порядок реализуется при  $p_{BB} = 0$ . Однако этому условию соответствует несколько последовательностей из слоев  $A$  и  $B$ . В данном конкретном примере окажутся неразличимыми последовательности типа  $AABAABAABAAB\dots$ ;  $ABABAABAABAAB\dots$ ;  $ABAAABABAABAAB\dots$ . Таким образом, во всех этих структурах реализуется} максимально возможная при  $S = 1$  тенденция к упорядоченному чередованию слоев разных типов. В дальнейшем подобные способы чередования слоев в структурах мы будем называть чередованием с максимальной степенью порядка при данном  $S$ .

Сато (Sato, 1965) предложил удобную форму записи соотношения (7)

$$p_{BB} = \frac{w_A}{w_B} p_{AA} + 1 - \frac{w_A}{w_B}, \quad (10)$$

с помощью которого все двухкомпонентные смешанослойные структуры при  $S = 1$  могут быть нанесены на график со значениями  $p_{AA}$ , откладываемыми по оси абсцисс, и значениями  $p_{BB}$ , откладываемыми по оси ординат (рис. 2). Можно видеть, что при фиксированном соотношении слоев разных типов (или при  $w_A = \text{const}$ ) зависимость значений  $p_{BB}$  от  $p_{AA}$  носит линейный характер и определяется прямыми, исходящими из верхнего правого угла квадрата. Смешанослойные структуры, у которых чередование слоев  $A$  и  $B$  при разном их содержании осуществляется с максимальной степенью порядка (т. е. если  $w_A \leq w_B$ , то  $p_{AA} = 0$ , либо если  $w_A \geq w_B$ , то  $p_{BB} = 0$ ), будут располагаться на координатных осях в зависимости от значений  $w_A : w_B$ . Очевидно, механической смеси двух

типов кристаллов, содержащих только слои  $A$  и только слои  $B$ , при любом их соотношении соответствует единственная точка на графике — в правом верхнем углу, для которой  $p_{AA} = p_{BB} = 1$ .

Полностью неупорядоченным структурам отвечают точки, расположенные на диагонали ( $S = 0$ ), соединяющей левый верхний угол квадрата с правым нижним, поскольку для каждой из них справедливо, что  $p_{AA} = w_A$  и  $p_{BB} = w_B$ . Эти равенства получены в результате совместного решения уравнения  $p_{AA} + p_{BB} = 1$  рассматриваемой диагональной прямой с выражением (10). Таким образом, точки на графике (см. рис. 2), расположенные ниже диагонали  $S = 0$ , соответствуют структурам с тенденцией к упорядоченному чередованию слоев разных типов, а выше — с тенденцией к сегрегации.

Сезари и др. (Cesari a. o., 1965), анализируя двухкомпонентные смешанослойные структуры при  $S = 1$ , выявили исключительно простые параметры, характеризующие способы чередования слоев разных типов, промежуточные от беспорядка к порядку и сегрегации. В качестве параметра, определяющего различную тенденцию в чередовании слоев от беспорядка к порядку, эти авторы использовали коэффициент степени беспорядка, равный

$$B_1 = \frac{p_{AA}}{w_A} \quad \text{для } 0 \leq p_{AA} \leq w_A \quad \text{при } w_B > w_A, \quad (11)$$

$$B'_1 = \frac{p_{BB}}{w_B} \quad \text{для } 0 \leq p_{BB} \leq w_B \quad \text{при } w_A > w_B. \quad (11a)$$

Очевидно, при  $p_{AA} = w_A$  коэффициент  $B_1 = 1$  определяет случай полного беспорядка, а при  $p_{AA} = 0$  коэффициент  $B_1 = 0$  — случай максимально возможной при  $S = 1$  степени порядка.

Аналогично при  $p_{BB} = w_B$  параметр  $B'_1 = 1$  вновь соответствует случаю  $S = 0$ , а при  $p_{BB} = 0$  параметр  $B'_1 = 0$  — случаю максимально возможного при  $S = 1$  порядка в чередовании слоев  $A$  и  $B$ .

Из уравнения (10) следует, что

$$w_A = \frac{1 - p_{BB}}{2 - p_{AA} - p_{BB}}. \quad (12)$$

Подставляя это выражение в (11), имеем

$$B_1 = \frac{p_{AA}(2 - p_{AA} - p_{BB})}{1 - p_{BB}}, \quad \text{откуда } p_{BB} = \frac{2p_{AA} - p_{AA}^2 - B_1}{p_{AA} - B_1}.$$

Аналогично

$$p_{AA} = \frac{2p_{BB} - p_{BB}^2 - B'_1}{p_{BB} - B'_1}.$$

С помощью последних соотношений для значений  $B_1, B'_1$ , равных 0,2; 0,4; ...; 1,0, были построены кривые зависимости  $p_{BB}$  от  $p_{AA}$ , показанные на рис. 2 пунктирными линиями. Следовательно, точки, принадлежащие какой-либо одной из этих кривых, отвечают структурам с одинаковой тенденцией к порядку независимо от  $w_A$ .

Характер сегрегации слоев разных типов в смешанослойной структуре можно оценить с помощью коэффициента степени сегрегации

$$C_1 = 1 - \frac{1 - p_{AA}}{1 - w_A} \quad \text{для } w_A \leq p_{AA} \leq 1. \quad (13)$$

Действительно, при  $p_{AA} = 1$  значение  $C_1 = 1$ , что соответствует механической смеси двух фаз, каждая из которых содержит слои одного типа. Для  $p_{AA} = w_A$  значение  $C_1 = 0$  отвечает случаю полного беспорядка.

Подставляя выражение для  $w_A$  из (12) и (13), получаем, что

$$p_{BV} = C_1 - p_{AA} + 1.$$

С помощью этого соотношения на рис. 2 были построены пунктирные линии, отражающие зависимость значений  $p_{BV}$  от  $p_{AA}$  при  $C_1 = \text{const}$ , каждая из которых соответствует смешанослойным структурам с одинаковой тенденцией к сегрегации слоев разных типов. Таким образом, рис. 2 можно использовать для сравнения природных смешанослойных минералов по характеру чередования слоев разных типов при их разном содержании в случае  $S = 1$ .

Если в кристалле смешанослойной структуры чередуются три типа слоев —  $A$ ,  $B$  и  $C$ , то общее число вероятностных коэффициентов равно 12. Из них три —  $w_A$ ,  $w_B$  и  $w_C$  — определяют вероятности нахождения разных типов слоев и связаны соотношением

$$w_A + w_B + w_C = 1. \quad (14)$$

Оставшиеся девять коэффициентов  $p_{ik}$  ( $i, k = A, B, C$ ) характеризуют вероятность того, что слой типа  $k$  следует в заданном направлении за слоем типа  $i$ . Между ними справедливы соотношения

$$\begin{aligned} p_{AA} + p_{AB} + p_{AC} &= 1, \\ p_{BA} + p_{BB} + p_{BC} &= 1, \\ p_{CA} + p_{CB} + p_{CC} &= 1. \end{aligned} \quad (15)$$

По аналогии с выражениями (5) и (5а) можно записать

$$\begin{aligned} w_A &= w_{APAA} + w_{BPBA} + w_{CPCA}, \\ w_B &= w_{APAB} + w_{BPBB} + w_{CPCB}, \\ w_C &= w_{APAC} + w_{BPPC} + w_{CPC C}. \end{aligned} \quad (16)$$

В силу (14) только два из трех соотношений (16) являются независимыми. Следовательно, число независимых вероятностных коэффициентов равно 6.

Если накладывается условие, при котором вероятность нахождения в заданном направлении пары слоев  $w_{ik}$  равна  $w_{ki}$ , т. е.

$$w_i p_{ik} = w_k p_{ki}, \quad (17)$$

где  $i, k = A, B, C$ , то этот случай соответствует так называемой симметричной статистической структуре (Cesari, Allegra, 1967). Можно убедиться в том, что число независимых вероятностных коэффициентов для такой модели смешанослойной структуры равно 5.

В том случае, когда в структуре смешанослойного кристалла чередование слоев разных типов осуществляется с максимальной при данном  $S$  степени порядка, возможны следующие варианты.

1.  $w_A > w_B > w_C$ ;  $w_A \leq 0,5$ . В этих условиях максимальная тенденция к порядку реализуется при  $p_{AA} = p_{BB} = p_{CC} = 0$ .

Соотношения (15) и (16) имеют вид

$$\begin{aligned} p_{AB} + p_{AC} &= 1, & w_A &= w_{BPBA} + w_{APAC}, \\ p_{BA} + p_{BC} &= 1, & w_B &= w_{APAB} + w_{CPCB}, \\ p_{CA} + p_{CB} &= 1, & w_C &= w_{APAC} + w_{BPPC}. \end{aligned} \quad (18)$$

Следовательно, число независимых вероятностных коэффициентов для такой структуры равно 3. Два из них определяют соотношение слоев разных типов в уравнении (14), в то время как третий должен быть задан из числа коэффициентов  $p_{ik}$  ( $i, k = A, B, C$ ;  $i \neq k$ ). В рассматриваемом варианте в качестве третьего коэффициента удобно выбрать  $p_{CB}$ , тогда

остальные вероятностные коэффициенты можно определить по формулам

$$p_{AB} = \frac{w_B - w_C p_{CB}}{w_A}, \quad p_{AC} = 1 - \frac{w_B - w_C p_{CB}}{w_A},$$

$$p_{BA} = \frac{w_A - w_C (1 - p_{CB})}{w_B}, \quad p_{BC} = 1 - \frac{w_A - w_C (1 - p_{CB})}{w_B}, \quad p_{CA} = 1 - p_{CB},$$

причем значения независимого коэффициента  $p_{CB}$  могут изменяться в пределах от 0 до  $\left(1 - \frac{w_A - w_B}{w_C}\right)$ .

Кроме того, если для такой модели выполняются условия симметричности (17), то все вероятностные коэффициенты типа  $p_{ik}$  ( $i \neq k$ ) оказываются заданными через коэффициенты  $w_i$  ( $i, k = A, B, C$ ):

$$w_A p_{AB} = w_B p_{BA} = \frac{w_A + w_B - w_C}{2},$$

$$w_A p_{AC} = w_C p_{CA} = \frac{w_A - w_B + w_C}{2},$$

$$w_B p_{BC} = w_C p_{CB} = \frac{-w_A + w_B + w_C}{2}.$$

2. Если одна из величин, например  $w_A$ , больше 0,5, то структура с максимальной степенью порядка реализуется при значениях коэффициентов  $p_{BB} = p_{CC} = 0$  и минимально возможном значении  $p_{AA}$ . Последнее условие выполняется в том случае, когда  $p_{BC} = p_{CB} = 0$ . Действительно, присутствие в структуре сочетаний из слоев типа  $BC$  или  $CB$  должно увеличивать число сочетаний из слоев типа  $AA$ . Соотношения (15) и (16) для такой модели сводятся к следующим:

$$p_{AA} + p_{AB} + p_{AC} = 1, \quad w_A = w_A p_{AA} + w_B + w_C,$$

$$p_{BA} = 1, \quad w_B = w_A p_{AB},$$

$$p_{CA} = 1, \quad w_C = w_A p_{AC}.$$

Следовательно,

$$p_{AA} = \frac{w_A - w_B - w_C}{w_A}, \quad p_{AB} = \frac{w_B}{w_A}, \quad p_{AC} = \frac{w_C}{w_A}$$

и число независимых коэффициентов будет равно 2. Таким образом, переход от двухкомпонентной к трехкомпонентной системе при  $S = 1$  существенно усложняет задание независимых вероятностных коэффициентов, поскольку их число увеличивается с 2 до 6.

В общем случае, когда в кристалле смешанослойной структуры чередуются  $R$  различных типов слоев, имеем

$$\sum_{i=1}^R w_i = 1, \quad \sum_{k=1}^R p_{ik} = 1, \quad \text{для всех } i = 1, 2, \dots, R,$$

$$\sum_{i=1}^R w_i p_{ik} = w_k, \quad \text{для всех } k = 1, 2, \dots, R.$$

В этих условиях вероятности нахождения пар, троек и т. д. слоев в кристалле могут быть представлены в виде

$$w_{ik} = w_i p_{ik} \quad \text{для всех } i, k = 1, 2, \dots, R,$$

$$w_{ikl} = w_i p_{ik} p_{kl} \quad \text{для всех } i, k, l = 1, 2, \dots, R,$$

$$w_{iklm} = w_i p_{ik} p_{kl} p_{lm} \quad \text{для всех } i, k, l, m = 1, 2, \dots, R$$

и т. д.

## Смешанослойные структуры при $S \geq 2$

В случае  $S = 2$  положение произвольного слоя в структуре зависит от двух предшествующих ему слоев. По этой причине для описания чередования слоев в двухкомпонентной смешанослойной структуре наряду с коэффициентами  $w_i$  и  $p_{ik}$  вводятся коэффициенты  $p_{ikl}$  ( $i, k, l = A, B$ ). В этих условиях коэффициенты  $p_{AAA}, p_{AAB}, p_{ABA}, p_{ABB}, p_{BAA}, p_{BAB}, p_{BBA}$  и  $p_{BBB}$  характеризуют вероятность того, что слой  $A$  или  $B$  следует в выбранном направлении вдоль нормали к слоям за парами слоев  $AA, AB, BA, BB$ . Очевидно, что за любой из таких пар может следовать либо слой типа  $A$ , либо слой типа  $B$ :

$$\begin{aligned} p_{AAA} + p_{AAB} &= 1, \\ p_{ABA} + p_{ABB} &= 1, \\ p_{BAA} + p_{BAB} &= 1, \\ p_{BBA} + p_{BBB} &= 1. \end{aligned} \tag{19}$$

Вероятности нахождения в структуре различных пар смежных слоев определяются, как и в случае  $S = 1$ , соотношениями (6). Коэффициенты, характеризующие вероятность появления в заданном направлении различных групп, составленных из трех слоев, записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} w_{AAA} &= w_{AA}p_{AAA} = w_{A}p_{AAA}, & w_{AAB} &= w_{AA}p_{AAB} = w_{A}p_{AAB}, \\ w_{ABA} &= w_{AB}p_{ABA} = w_{AB}p_{ABA}, & w_{ABB} &= w_{AB}p_{ABB} = w_{AB}p_{ABB}, \\ w_{BAA} &= w_{BA}p_{BAA} = w_{B}p_{BAA}, & w_{BAB} &= w_{BA}p_{BAB} = w_{B}p_{BAB}, \\ w_{BBA} &= w_{BB}p_{BBA} = w_{BB}p_{BBA}, & w_{BBB} &= w_{BB}p_{BBB} = w_{BB}p_{BBB}. \end{aligned} \tag{20}$$

Для того чтобы получить все вероятностные коэффициенты для различных групп, состоящих из четырех слоев, поступают следующим образом. Каждый из коэффициентов  $w_{ikl}$  ( $i, k, l = A, B$ ) умножается только на те вероятностные коэффициенты  $p_{AAA}, p_{AAB}$  и т. д., у которых два первых индекса слоев совпадают с двумя конечными индексами коэффициентов  $w$ . Например,  $w_{AAAA} = w_{AAA}p_{AAA}$ ,  $w_{AAAB} = w_{AA}p_{AAB}$ ,  $w_{AABA} = w_{AA}p_{ABA}$ ,  $w_{AABB} = w_{AB}p_{ABB}$ ,  $w_{ABAA} = w_{AB}p_{BAA}$  и т. д. Аналогичным образом вычисляются вероятностные коэффициенты для групп, содержащих произвольное число слоев.

Очевидно, что порядок чередования при  $S = 1$  является частным случаем порядка чередования при  $S = 2$ , если выполняются условия

$$\begin{aligned} p_{AAA} &= p_{BAA} = p_{AA}, & p_{ABA} &= p_{BBA} = p_{BA}, \\ p_{AAB} &= p_{BAB} = p_{AB}, & p_{ABB} &= p_{BBB} = p_{BB}. \end{aligned}$$

Следует отметить, что среди вновь введенных коэффициентов существуют следующие соотношения:

$$\begin{aligned} w_{AA} &= w_{AA}p_{AAA} + w_{BA}p_{BAA}, \\ w_{AB} &= w_{AA}p_{AAB} + w_{BA}p_{BAB}, \\ w_{BA} &= w_{AB}p_{ABA} + w_{BB}p_{BBA}, \\ w_{BB} &= w_{AB}p_{ABB} + w_{BB}p_{BBB}. \end{aligned} \tag{21}$$

Рассмотрим первое из них. В правой части произведение вероятности найти в кристалле пару слоев  $AA$  —  $w_{AA}$  на условную вероятность того, что за этой парой следует слой типа  $A$  —  $p_{AAA}$ , соответствует полной вероятности встретить тройки слоев типа  $AAA$  или, иначе говоря, вероятности, с которой пары слоев  $AA$  встречаются за слоями типа  $A$ , в то время как произведение  $w_{BA}p_{BAA}$  представляет собой полную вероятность встретить пары слоев  $AA$ , следующие за слоями типа  $B$ . Сле-

довательно, сумма таких произведений равна вероятности, с которой пары  $AA$  встречаются вообще, т. е.  $w_{AA}$ . Аналогичным образом составлены и другие соотношения (21).

В силу того, что  $w_{AB} = w_{BA}$  и  $w_{AA} + w_{AB} + w_{BA} + w_{BB} = 1$ , только два соотношения (21) из четырех являются независимыми. Первое и второе соотношения при подстановке в них соответственно  $p_{AAA}$  и  $p_{BAV}$  из первого и третьего уравнений (19) приводят к выражению

$$w_{AA} p_{AAV} = w_{BA} p_{VAA} \quad \text{или} \quad w_{AAB} = w_{BAA}, \quad (22)$$

тогда как третье и четвертое соотношения (21) при подстановке в них соответственно  $p_{ABA}$  и  $p_{BVB}$  из второго и четвертого уравнений (19) дают

$$w_{VB} p_{VBA} = w_{AB} p_{ABV} \quad \text{или} \quad w_{VBA} = w_{ABV}. \quad (22a)$$

Выражения (22) и (22a) свидетельствуют о том, что в двухкомпонентной структуре число пар, состоящих из слоев  $A$  (или  $B$ ), за которыми следует слой типа  $B$  (или  $A$ ), всегда равно числу таких же пар, перед которыми стоят слои  $B$  (или  $A$ ). Строго говоря, эти числа могут различаться на единицу, но при достаточно большом общем числе слоев в кристалле это различие несущественно. Следует отметить, что для любой двухкомпонентной структуры будут также справедливы соотношения

$$w_{AAAB} = w_{BAAA}, \quad w_{AAAA} = w_{BAAAA}, \quad w_{ABVBAV} = w_{VABVBA} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, общее число вероятностных коэффициентов, характеризующих чередование двух типов слоев при  $S = 2$ , равно 14. Из них в силу соотношений (1), (4), (4a), (7), (19), (22) и (22a) только четыре являются независимыми. В примере, рассмотренном для случая  $S = 1$ , были выбраны два коэффициента:  $w_A$  и  $p_{VA}$ , причем  $w_A \geq 0,5$  и  $0 \leq p_{VA} \leq 1$ . Оставшиеся коэффициенты  $p_{kj}$  находятся по формулам (9).

Вычислим следующие вероятности:

$$w_{AA} = w_A p_{AA} = w_A - (1 - w_A) p_{VA},$$

$$w_{AB} = w_{BA} = w_A p_{AB} = (1 - w_A) p_{VA},$$

$$w_{BB} = w_B p_{BB} = (1 - w_A)(1 - p_{VA}).$$

Если  $p_{VA} \leq 0,5$ , то можно видеть, что

$$\frac{w_{AB}}{w_{BB}} = \frac{p_{VA}}{1 - p_{VA}} \leq 1.$$

Тогда из соотношения (22a) следует, что в качестве третьего независимого коэффициента, значение которого может изменяться от 0 до 1, удобно выбрать  $p_{ABV}$ . В результате имеем

$$p_{VBA} = \frac{w_{AB}}{w_{BB}} p_{ABV}, \quad p_{ABA} = 1 - p_{ABV}, \quad p_{BVB} = 1 - \frac{w_{AB}}{w_{BB}} p_{ABV}.$$

В том случае, когда  $p_{VA} \geq 0,5$ , отношение

$$\frac{w_{BB}}{w_{AB}} = \frac{1 - p_{VA}}{p_{VA}} \leq 1,$$

поэтому в качестве третьего независимого вероятностного коэффициента, значение которого может изменяться от 0 до 1, выбирают  $p_{VBA}$  (22a).

Чтобы правильно выбрать четвертый независимый параметр, вычислим отношение коэффициентов

$$\frac{w_{BA}}{w_{AA}} = \frac{(1 - w_A) p_{VA}}{w_A - (1 - w_A) p_{VA}}.$$

Очевидно, это отношение будет меньше единицы в том случае, когда знаменатель дроби больше числителя, т. е.

$$w_A - (1 - w_A) p_{BA} \geq (1 - w_A) p_{BA}, \text{ или } p_{BA} \leq \frac{w_A}{2(1 - w_A)}.$$

Поскольку  $0,5 \leq w_A \leq 1$  и  $0 \leq p_{BA} \leq 1$ , то, решая совместно эти три неравенства, получим две пары условий:

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \leq w_A \leq \frac{2}{3}, \\ 0 \leq p_{BA} \leq \frac{w_A}{2(1 - w_A)}, \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{2}{3} \leq w_A \leq 1, \\ 0 \leq p_{BA} \leq 1, \end{cases}$$

при которых отношение рассматриваемых вероятностных коэффициентов  $w_{BA} : w_{AA}$  всегда меньше единицы. Из (22) следует, что в качестве последнего независимого коэффициента удобно выбрать  $p_{BAA}$ , значение которого может изменяться от 0 до 1. Оставшиеся вероятностные коэффициенты вычисляются следующим образом:

$$p_{AAB} = \frac{w_{BA}}{w_{AA}} p_{BAA}, \quad p_{BAV} = 1 - p_{BAA}, \quad p_{AAA} = 1 - \frac{w_{BA}}{w_{AA}} p_{BAA}.$$

В том случае, когда значения коэффициентов  $w_A$  и  $p_{BA}$  изменяются в пределах

$$\frac{1}{2} \leq w_A \leq \frac{2}{3}, \quad \frac{w_A}{2(1 - w_A)} \leq p_{BA} \leq 1,$$

отношение вероятностных коэффициентов

$$\frac{w_{AA}}{w_{BA}} \leq 1,$$

и в качестве четвертого независимого коэффициента, величина которого может изменяться от 0 до 1, удобно выбрать  $p_{AAB}$  (22).

Для того чтобы визуализировать реальный смысл тех вероятностных параметров, которые характеризуют структуры с  $S = 2$ , построим график, аналогичный использованному в случае  $S = 1$  (см. рис. 2), предварительно рассмотрев некоторые соотношения между этими параметрами. Прежде всего отметим, что рассмотрению подлежат те структуры, которые при  $S = 1$  характеризуются максимальной степенью порядка. При приближении  $w_B$  и  $w_A$  к 0,5 вероятность реализации структур с  $S = 2$  резко уменьшается, а при  $w_A = w_B$  и  $p_{BB} = 0$  она становится невозможной. Поэтому для всех рассматриваемых структур с  $S = 2$   $w_A > w_B$  и  $p_{BB} = 0$ .

Из формул (6) и (22) следует, что в данном случае

$$w_{AA} = w_A - w_B, \quad w_{AB} = w_{BA} = w_B; \quad w_{BB} = 0, \\ w_{AAB} p_{AAB} = w_{BA} p_{BAA} \text{ или } (w_A - w_B) p_{AAB} = w_B p_{BAA}. \quad (23)$$

Перепишем последнее выражение в виде

$$(1 - p_{AAA}) = \frac{w_B}{w_A - w_B} (1 - p_{BAV}).$$

Окончательно имеем

$$p_{AAA} = \frac{w_B}{w_A - w_B} p_{BAV} + 1 - \frac{w_B}{w_A - w_B}.$$

Положив  $\frac{w_B}{w_A - w_B} = K_1$ , получим выражение

$$p_{AAA} = K_1 p_{BAV} + 1 - K_1, \quad (24)$$

аналогичное по внешнему виду формуле (10), справедливой для структур с  $S = 1$  и графически представленной на рис. 3. С помощью формулы (24) все двухкомпонентные смешанослойные структуры при  $S = 2$  могут быть нанесены на график со значениями  $p_{BAB}$  по оси абсцисс и значениями  $p_{AAA}$  по оси ординат. Из формулы (24) следует, что при фиксированном значении  $w_A$  зависимость между  $p_{AAA}$  и  $p_{BAB}$  носит линейный характер и определяется прямыми, исходящими из верхнего правого угла квадрата. В частности, прямая, проходящая через начало координат, отвечает случаю  $w_A = 2/3$ , а прямая, перпендикулярная оси  $p_{BAB}$ , — случаю  $w_A = 0,5$ .

Очевидно, что механической смеси двух типов кристаллов, состоящих только из слоев  $A$  или только из слоев пар  $AB$ , соответствует единственная точка на графике — в верхнем правом углу квадрата, для которой  $p_{AAA} = p_{BAB} = 1$ .

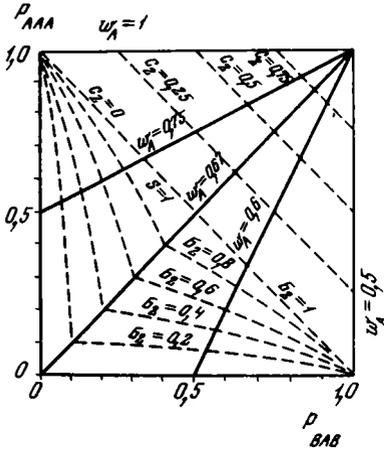


Рис. 3. Квадрат со сторонами  $p_{AAA}$  и  $p_{BAB}$ , каждая точка в пределах которого соответствует структуре с определенными вероятностными параметрами при  $S = 2$  и  $p_{BB} = 0$  ( $w_A > 0,5$ )

Точки на пунктирных линиях отвечают структурам с одинаковой степенью беспорядка ( $B_2$ ) и сегрегации ( $C_2$ ). Точки сплошных линий соответствуют структурам с постоянными  $w_A : w_B$

Точка в начале координат соответствует структуре, в которой слой разных типов содержится точно в отношении 2 : 1 и чередуются по закону  $AABAAB$ . Структурам с максимально возможным при  $S = 2$  порядком в чередовании слоев  $A$  и  $B$  отвечают точки на координатных осях. Для структур, у которых  $w_A < 2/3$  и значение  $p_{AAA} = 0$ , слоевая последовательность в кристаллах может быть описана как результат полностью неупорядоченного чередования слоев пар  $AB$  с тройками слоев  $AAB$ . Для структур, у которых  $w_A > 2/3$  и значение  $p_{BAB} = 0$ , слоевая последовательность в кристаллах в рамках максимально возможного при  $S = 2$  порядка может быть представлена как результат полностью неупорядоченного чередования троек слоев  $AAB$  с одиночными слоями  $A$ .

Структурам с максимально возможным порядком в чередовании слоев разных типов при  $S = 1$  отвечают точки, расположенные на диагонали, соединяющей верхний левый угол квадрата с нижним правым (на рис. 2 точки этой диагонали объединяли структуры с  $S = 0$ ). Действительно, для всех этих точек  $p_{AAA} + p_{BAB} = 1$ , и, следовательно, с учетом (23), (24) имеем

$$p_{AAA} = \frac{w_A - w_B}{w_A} = p_{AA} \quad \text{и} \quad p_{BAB} = \frac{w_B}{w_A} = p_{AB}.$$

Точки квадрата на рис. 3, расположенные выше диагональной прямой с  $S = 1$ , соответствуют в большей или меньшей степени сегрегированным структурам, в которых зоны из слоев  $A$  чередуются с зонами из слоев пар  $AB$ . Точки, расположенные ниже диагонали, изображают структуры, в которых реализуется тенденция к упорядоченному чередованию слоев  $A$  и слоев пар  $AB$ .

Для того чтобы охарактеризовать структуры с разным  $w_A$ , но одинаковой при  $S = 2$  тенденцией к порядку в чередовании слоев разных типов, введем параметры

$$B_2 = \frac{w_A}{w_B} p_{BAB} \quad \text{для} \quad 0 \leq p_{BAB} \leq \frac{w_B}{w_A}, \quad w_A \geq \frac{2}{3},$$

$$B'_2 = \frac{w_A}{w_A - w_B} p_{AAA} \quad \text{для} \quad 0 \leq p_{AAA} \leq \frac{w_A - w_B}{w_A} \quad \text{и} \quad \frac{1}{2} \leq w_A \leq \frac{2}{3}.$$

При  $p_{BAB} = w_B/w_A = p_{AB}$  коэффициент  $B_2 = 1$  соответствует структурам с максимально возможным при  $S = 1$  порядком в чередовании слоев  $A$  и  $B$ , в которых полностью неупорядоченно чередуются слои  $A$  и слоевые пары  $AB$  (случай максимально возможного в рассматриваемых условиях беспорядка при  $S = 2$ ). Когда  $p_{BAB} = 0$ , то  $B_2 = 0$ , т. е. реализуется максимально возможный при  $S = 2$  порядок в чередовании слоев разных типов, при котором тройки слоев  $AAB$  неупорядоченно чередуются со слоями  $A$ . Аналогично при  $p_{AAA} = \frac{w_A - w_B}{w_A} = p_{AA}$  коэффициент  $B'_2 = 1$  соответствует структурам, в которых полностью неупорядоченно чередуются слои  $A$  и слоевые пары  $AB$ . Когда  $p_{AAA} = 0$ , то  $B'_2 = 0$ , т. е. реализуется неупорядоченное чередование троек слоев  $AAB$  со слоевыми парами  $AB$  (случай максимально возможного при  $S = 2$  порядка в чередовании слоев  $A$  и  $B$ ).

Из уравнения (24) имеем

$$\frac{w_B}{w_A} = \frac{1 - p_{AAA}}{2 - p_{AAA} - p_{BAB}}.$$

С учетом этого выражения

$$B_2 = \frac{p_{BAB}(2 - p_{AAA} - p_{BAB})}{1 - p_{AAA}},$$

откуда

$$p_{AAA} = \frac{2p_{BAB} - p_{BAB}^2 - B_2}{p_{BAB} - B_2}.$$

Таким же способом можно показать, что

$$p_{BAB} = \frac{2p_{AAA} - p_{AAA}^2 - B'_2}{p_{AAA} - B'_2}.$$

С помощью последних соотношений для  $B_2$  и  $B'_2$ , равных 0,2; 0,4; ...; 1,0, были построены кривые зависимости  $p_{AAA}$  от  $p_{BAB}$ , показанные на рис. 3 пунктирными линиями. Точки каждой кривой объединяют структуры с одинаковой тенденцией к порядку независимо от величины  $w_A$  ( $w_A > w_B$ ).

Структуры с одинаковой степенью сегрегации слоев  $A$  и слоевых пар  $AB$  можно выявить с помощью следующего коэффициента:

$$C_2 = 1 - \frac{1 - p_{BAB}}{1 - \frac{w_B}{w_A}} \quad \text{для} \quad \frac{w_B}{w_A} \leq p_{BAB} \leq 1.$$

Действительно, при  $p_{BAB} = 1$   $C_2 = 1$ , что соответствует механической смеси двух фаз, одна из которых состоит целиком из слоев  $A$ , а в другой реализуется слоевая последовательность  $ABAB$ ... Для  $p_{BAB} = w_B/w_A = p_{AB}$  величина  $C_2 = 0$ , что означает полный беспорядок в чередовании слоев  $A$  и слоевых пар  $AB$ . Очевидно что

$$p_{BAB} = 1 + C_2 - p_{AAA}.$$

На рис. 3 выше диагонали нанесены пунктирные линии, отражающие зависимость  $p_{BAB}$  от  $p_{AAA}$  при  $C_2 = \text{const}$  и соответствующие структурам с одинаковой степенью сегрегации слоев  $A$  и слоевых пар  $AB$ .

Таким образом, с помощью данного графика можно сравнивать различные структуры, в которых при  $S = 2$  чередование слоев  $A$  и  $B$  осуществляется так, что  $p_{BB} = 0$  ( $w_A > w_B$ ).

В общем случае, когда в структуре чередуются  $R$  различных типов слоев, имеем

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^R w_i &= 1, & \sum_{k=1}^R p_{ik} &= 1, & \text{для всех } i &= 1, 2, \dots, R, \\ \sum_{i=1}^R w_i p_{ik} &= w_k, & & & \text{для всех } k &= 1, 2, \dots, R, \\ \sum_{l=1}^R p_{ikl} &= 1, & & & \text{для всех } i, k &= 1, 2, \dots, R, \\ \sum_{i=1}^R w_{ik} p_{ikl} &= w_{kl}, & & & \text{для всех } k, l &= 1, 2, \dots, R. \end{aligned}$$

Здесь  $p_{ikl}$  — вероятность найти в кристалле слой типа  $l$  при условии, что он следует за парой слоев  $ik$  в заданном направлении вдоль нормали к слоям. Вероятности нахождения различных групп слоев в кристалле могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} w_{ik} &= w_i p_{ik}, & \text{для всех } i, k &= 1, 2, \dots, R, \\ w_{ikl} &= w_i p_{ik} p_{ikl}, & \text{для всех } i, k, l &= 1, 2, \dots, R, \\ w_{iklm} &= w_i p_{ik} p_{ikl} p_{iklm}, & \text{для всех } i, k, l, m &= 1, 2, \dots, R \end{aligned}$$

и т. д.

Если выполняются равенства

$$p_{ikl} = p_{kl}, \text{ для всех } i, k, l = 1, 2, \dots, R,$$

то такая смешанослойная структура фактически характеризуется фактором ближнего порядка  $S = 1$ .

Для смешанослойной структуры, в которой слои разных типов чередуются с фактором ближнего порядка  $S = 3$ , будут справедливы все соотношения между вероятностными коэффициентами, приведенные выше в случае  $S = 2$ . Кроме того, вводятся новые коэффициенты  $p_{iklm}$  ( $i, k, l, m = 1, 2, \dots, R$ ), обозначающие вероятность найти в кристалле слой типа  $m$  при условии, что он следует в заданном направлении по нормали к слоям за тройкой слоев  $ikl$ . Между этими коэффициентами очевидны следующие соотношения:

$$\sum_{m=1}^R p_{iklm} = 1, \quad \text{для всех } i, k, l = 1, 2, \dots, R.$$

Кроме того, имеют место соотношения

$$\sum_{i=1}^R w_{iki} p_{iklm} = w_{klm}, \text{ для всех } k, l, m = 1, 2, \dots, R.$$

Для смешанослойной структуры, в которой чередуются два типа слоев при  $S = 3$ , общее число вероятностных коэффициентов равно 30, из них независимыми являются восемь коэффициентов.

Порядок чередования слоев разных типов при  $S = 2$  является частным случаем порядка чередования при  $S = 3$ , если выполняются равенства

$$p_{iklm} = p_{kilm}, \text{ для всех } i, k, l, m = 1, 2, \dots, R.$$

Аналогичным способом может быть описано чередование слоев разных типов в заданном направлении по нормали к слоям кристалла для произвольного  $S$ .

При фиксированных значениях  $S$  и  $R$  вероятностные коэффициенты описывают чередование слоев разных типов лишь в одном, заранее выбранном направлении по нормали к слоям кристалла. В противоположном направлении чередование слоев будет определяться вероятностными коэффициентами, значения которых в общем случае будут отличны от коэффициентов для первоначально выбранного направления в кристалле. Однако для таких «перевернутых» по отношению друг к другу структур существуют определенные соотношения между их вероятностными коэффициентами, а именно:

$$w_{ik} = w'_{ki}, \quad w_{ikl} = w'_{lki}, \quad w_{iklm} = w'_{mlki} \text{ и т. д.},$$

для всех  $i, k, l, m = 1, 2, \dots, R,$  (25)

где штрих у коэффициентов  $w$  означает, что они относятся к «перевернутой» структуре.

В дальнейшем мы приступим к вычислению интенсивностей базальных отражений, обусловленных рассеянием рентгеновских лучей смешанослойными кристаллами, структурные модели которых были описаны выше. В силу закона Фриделя рассеяние рентгеновских лучей от базальных плоскостей с противоположных сторон одного и того же кристалла будет характеризоваться одинаковым распределением интенсивностей, независимо от того, центросимметричен кристалл или нет. В связи с этим взаимно «перевернутые» структуры будут иметь одну и ту же дифракционную картину. Следовательно, в общем случае при фиксированных величинах  $S$  и  $R$  число структурных моделей смешанослойных кристаллов сократится в соответствии с приведенными выше равенствами (25) между вероятностными коэффициентами для «перевернутых» и «неперевернутых» структур. Однако можно убедиться в том, что число моделей при  $R = 2$  и  $S = 0, 1, 2$  не уменьшается за счет равенств (25), поскольку они уже заложены в соотношения между вероятностными коэффициентами для «неперевернутых» структур. Аналогичная ситуация наблюдается для смешанослойных структур с  $S = 0$  при произвольном  $R$ . Следует иметь в виду, что на основе дифракционных данных мы можем строить лишь такие модели, для которых всегда выполняются условия

$$w_{ik} = w_{ki}, \quad w_{ikl} = w_{lki}, \quad w_{iklm} = w_{mlki} \text{ и т. д.},$$

для всех  $i, k, l, m = 1, 2, \dots, R.$  (25a)

При этом число независимых вероятностных коэффициентов, характеризующих такую модель смешанослойной структуры, уменьшается.

Наконец, важно подчеркнуть следующее. В случае смешанослойных кристаллов конечных размеров все выведенные выше соотношения между вероятностными параметрами справедливы при условии, что они относятся к целой совокупности кристаллов, которые могут отличаться не только способом распределения слоев разных типов, но и, что особенно существенно, их относительным содержанием. Степень неоднородности состава смешанослойных кристаллов, совокупность которых характеризуется определенным набором вероятностных коэффициентов при данном факторе  $S$ , зависит от общего числа слоев в отдельных кристаллах.

## СВЯЗЬ ВЕРОЯТНОСТНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Выше было показано, что в смешанослойных структурах чередование слоев разных типов может осуществляться с разной степенью порядка — беспорядка. Возникает вопрос о том, является ли какой-либо способ или способы чередования слоев более предпочтительными по сравнению с остальными или все они равновероятны? Если же существует неравноценность тех или иных последовательностей слоев, то каковы критерии, с помощью которых можно выделять энергетически предпочтительные смешанослойные структуры, и каковы причины и факторы, которые контролируют порядок распределения разных типов слоев в том или ином смешанослойном кристалле? Получить исчерпывающие ответы на все эти вопросы в настоящее время вряд ли представляется возможным. Однако в общей форме на основании анализа взаимосвязей между вероятностными коэффициентами, описывающими способ чередования слоев в смешанослойном кристалле, и термодинамическими параметрами можно сделать некоторые заключения относительно предпочтительности тех или иных смешанослойных систем. Значительный вклад в разработку этих вопросов сделали Сато (Sato, 1965, 1969) и Цен (Zen, 1967).

Рассмотрим кристалл, состоящий из  $N$  слоев, среди которых  $N_A$  и  $N_B$  — число слоев типа  $A$  и  $B$  соответственно и  $N_A + N_B = N$ . Если при факторе ближнего порядка  $S = 1$ <sup>1</sup> потенциальная энергия между парами соседних слоев равна  $-\varphi_{AA}$ ,  $-\varphi_{BB}$ ,  $-\varphi_{AB}$ ,  $-\varphi_{BA}$ , то полная энергия взаимодействия слоев в одномерной полярной системе  $E$  может быть записана в виде

$$E = -\varphi_{AA} w_{AA} - \varphi_{BB} w_{BB} - \varphi_{AB} w_{AB} - \varphi_{BA} w_{BA}, \quad (26)$$

где  $w_{AA}$ ,  $w_{BB}$ ,  $w_{AB}$ ,  $w_{BA}$  — вероятности встретить в кристалле пары слоев  $AA$ ,  $BB$ ,  $AB$  и  $BA$  в заданном направлении. Из (6) следует, что

$$w_{AA} + w_{AB} = w_A \quad \text{и} \quad w_{BB} + w_{BA} = w_B$$

или

$$w_{AA} = w_A - w_{AB}, \quad w_{BB} = w_B - w_{BA}.$$

Кроме того, поскольку  $w_{AB} = w_{BA}$  (7), то нетрудно получить следующее выражение для полной энергии системы (Sato, 1965):

$$E = -\varphi_{AA} w_A - \varphi_{BB} w_B + \{(\varphi_{AA} + \varphi_{BB}) - (\varphi_{AB} + \varphi_{BA})\} w_{AB}. \quad (26a)$$

Для того чтобы могла возникнуть смешанослойная система, необходимо, чтобы  $(\varphi_{AB} + \varphi_{BA}) > (\varphi_{AA} + \varphi_{BB})$ . В этих условиях при заданных  $w_A$  и  $w_B$  величина  $E$  в выражении (26a) зависит только от числа пар  $AB$  в смешанослойном кристалле или от вероятностного коэффициента  $w_{AB}$ , причем структура будет наиболее устойчивой при максимально возможном его значении.

Рассмотрим две смешанослойные структуры с одинаковым содержанием слоев  $A$  и  $B$ , равным  $w_A$  и  $w_B$ , но с разным способом их чередования. Пусть в одной структуре слои чередуются с фактором ближнего порядка  $S = 0$ , а в другой — с  $S = 1$ . Какая из этих структур энергетически более выгодна? Чтобы ответить на этот вопрос, оценим вначале максимально возможное значение  $w_{AB}$  в структурах с данными  $w_A$  и  $w_B$ , но разным  $S$ . Для структур с  $S = 0$ , как было показано выше,  $w_{AB} = w_A w_B$ . Для структур с  $S = 1$  наибольшее значение вероятностного коэффициента  $w_{AB}$  при  $w_A \geq w_B$  получается, когда  $p_{BB} = 0$  ( $w_{BB} = 0$ ). В этих условиях

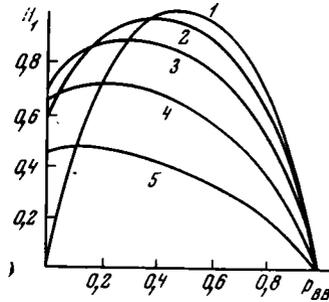
<sup>1</sup> В этом случае энергия взаимодействия одного слоя с ближайшим соседним не зависит от типа предшествующего и последующих слоев.

$w_{AB} = w_B - w_{BB} = w_B > w_A w_B$ , т. е. число пар  $AB$  слоев в смешанослойной структуре при  $p_{BB} = 0$  всегда больше числа пар  $AB$  в неупорядоченной смешанослойной структуре ( $S = 0$ ) с тем же соотношением  $w_A$  и  $w_B$ . Если при  $S = 1$   $0 < p_{BB} < w_B$ , то, обозначив  $p_{BB} = \eta w_B$  ( $\eta < 1$ ), имеем  $w_{AB} = w_B - w_{BB} = w_B - w_B p_{BB} = w_B (1 - \eta w_B) > w_B w_A$ , так как  $1 - \eta w_B > w_A$ . Вновь оказалось, что число пар  $AB$  в нерегулярной смешанослойной структуре при  $S = 1$  больше, чем в случае неупорядоченной смешанослойной структуры ( $S = 0$ ) с тем же соотношением слоев.

Из приведенного выше обсуждения следуют два существенных вывода. Во-первых, неупорядоченные смешанослойные минералы должны быть энергетически менее выгодны, чем любые структуры, в которых слои разных типов чередуются с  $S = 1$  и  $p_{BB} < w_B$  ( $w_A \geq w_B$ ). Во-вторых,

Рис. 4. Зависимость энтропии  $H_1$  смешанослойных структур ( $S = 1$ ) от коэффициента  $p_{BB}$  ( $w_A > w_B$ ) (Sato, 1969)

1 -  $w_A = 0,5$ ; 2 -  $w_A = 0,6$ ; 3 -  $w_A = 0,7$ ; 4 -  $w_A = 0,8$ ; 5 -  $w_A = 0,9$



среди структур с фактором ближнего порядка  $S = 1$  предпочтительнее будут те, для которых больше величина  $w_{AB}/w_B$  (при  $w_A \geq w_B$ ). Максимально устойчивыми будут структуры, для которых  $w_{AB} = w_B$ , т. е.  $p_{BB} = 0$ .

Аналогичные результаты получаются и из анализа энтропии смешанослойных систем, в которых слои  $A$  и  $B$  чередуются с разным фактором ближнего порядка (Sato, 1969). Выражения для энтропии  $H_S$  двухкомпонентных смешанослойных структур при разных  $S$  могут быть представлены в виде

$$H_0 = - \sum_{i=A, B} w_i \log w_i, \quad S = 0, \quad (27)$$

$$H_1 = - \sum_{i, k=A, B} w_{ik} \log p_{ik}, \quad S = 1, \quad (28)$$

$$H_2 = - \sum_{i, k, l=A, B} w_{ikl} \log p_{ikl}, \quad S = 2. \quad (29)$$

Перепишем выражение (28) с учетом (6), (4), (4а) и (7):

$$\begin{aligned} H_1 &= - [w_{AA} \log p_{AA} + w_{AB} \log p_{AB} + w_{BA} \log p_{BA} + w_{BB} \log p_{BB}] = \\ &= - w_A \log \left[ 1 - \frac{w_B}{w_A} (1 - p_{BB}) \right] - w_B p_{BB} \log p_{BB} - \\ &\quad - w_B (1 - p_{BB}) \log \left[ \frac{w_A - w_B + w_B p_{BB}}{w_B (1 - p_{BB})^2} \right]. \end{aligned}$$

На рис. 4 представлена зависимость  $H_1$  от  $p_{BB}$  для разных  $w_A$  и  $w_B$ . Анализ кривых на рисунке показывает, что при каждом данном  $w_A$  значение энтропии достигает максимума при  $p_{BB} = 1 - w_A = w_B$ , что отвечает случаю полного беспорядка в чередовании слоев, т. е.  $S = 0$ . В интервале значений  $p_{BB}$  от  $w_B$  до 0 ( $0 \leq p_{BB} \leq w_B$ ) величина энтропии уменьшается (для каждого фиксированного  $w_A$ ) и достигает мини-

мального значения при  $p_{BB} = 0$ . Таким образом, мы снова приходим к выводу, что при переходе от полностью неупорядоченного чередования слоев к чередованию в рамках фактора ближнего порядка  $S = 1$  стабильность структуры увеличивается (уменьшается энтропия) в тем большей степени, чем ближе величина  $p_{BB}$  к нулю ( $w_{AB}/w_B \rightarrow 1$ ). Кроме того, из рис. 4 следует, что сегрегация слоев разных типов также приводит к уменьшению энтропии смешанослойной системы.

Рассмотрим смешанослойную структуру, в которой чередование слоев разных типов осуществляется с фактором  $S = 2$ . Выше было установлено, что при  $S = 1$  для каждого данного  $w_A$  значение энтропии минимально, если  $p_{BB} = 0$ . Покажем, что это значение энтропии является

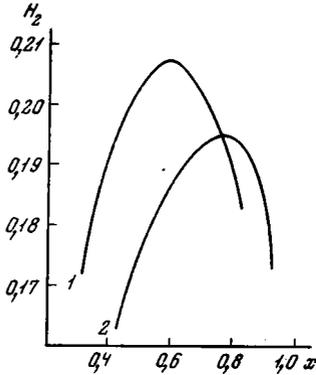


Рис. 5. Зависимость энтропии  $H_2$  смешанослойных структур ( $S = 2$ ) от коэффициента  $x = p_{AAA}$  ( $w_A \geq 2/3$ ;  $p_{BB} = 0$ )

1 —  $w_A = 0,7$ ; 2 —  $w_A = 0,8$

максимальным для смешанослойных структур с  $S = 2$  при тех же  $w_A > 0,5$  и  $p_{BB} = 0$ , при которых оценивалась энтропия смешанослойной системы с  $S = 1$ .

Как было отмечено выше, для характеристики чередования слоев разных типов при  $S = 2$  необходимо задать четыре независимых коэффициента. Три из них известны по условию:  $w_A > 0,5$ ,  $p_{BB} = p_{BBA} = p_{ABV} = 0$ . Если  $2/3 \leq w_A \leq 1$ , то в качестве четвертого коэффициента следует выбрать  $p_{BAA}$ , а если  $1/2 \leq w_A \leq 2/3$ , то коэффициент —  $p_{AAB}$ . Рассмотрим первый случай, обозначив  $p_{BAA}$  через  $x$ . Тогда

$$p_{BAV} = 1 - x, \quad p_{AAB} = \frac{w_B}{w_A - w_B} x \quad \text{и} \quad p_{AAA} = 1 - \frac{w_B}{w_A - w_B} x.$$

В этих условиях выражение для энтропии  $H_2$  (29) можно записать в виде

$$\begin{aligned} H_2 = & - \{ w_{AAA} \log p_{AAA} + w_{AAB} \log p_{AAB} + w_{BAA} \log p_{BAA} + \\ & + w_{BAV} \log p_{BAV} \} = - \left\{ (w'_A - w_B) \log \left( 1 - \frac{w_B x}{w_A - w_B} \right) + \right. \\ & \left. + w_B x \log \frac{w_B x^2}{(w_A - w_B - w_B x)(1 - x)} + w_B \log (1 - x) \right\}. \end{aligned} \quad (30)$$

На рис. 5 для каждого данного  $w_A > 2/3$  построены кривые, отражающие зависимость энтропии  $H_2$  от  $x$  ( $p_{BAA}$ ). При данном  $w_A$  кривая  $H_2$  достигает максимума при  $p_{BAA} = \frac{2w_A - 1}{w_A}$ . При  $S = 1$  и данном  $w_A$

величина  $\frac{2w_A - 1}{w_A} = p_{AA}$ . Следовательно, при прочих равных условиях смешанослойные структуры с фактором  $S = 2$  должны быть предпочтительнее структур, в которых слои разных типов чередуются с  $S = 1$ .

Аналогичные результаты получаются и для  $1/2 < w_A \leq 2/3$ , если в качестве независимого коэффициента использовать  $p_{AAB}$ . В этом слу-

чае, если  $p_{AAB} = y$ , выражение для  $H_2$  будет иметь следующий вид:

$$H_2 = -(w_A - w_B) \left\{ (1 - y) \log(1 - y) + y \log \frac{w_A - w_B}{w_B} y^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{w_B}{w_A - w_B} - \frac{y}{w_B} \right) \log \left( 1 - \frac{w_A - w_B}{w_B} y \right) \right\}. \quad (31)$$

Из выражения (31) сразу следует, что при  $w_A = w_B = 1/2$  значения  $H_2$  и  $H_1$  одинаковы и равны нулю. Это вполне естественно, так как при  $p_{BB} = 0$  можно однозначно охарактеризовать структуру уже в рамках чередования слоев с  $S = 1$ .

Отметим еще одно существенное обстоятельство. Например, для неупорядоченного смешанослойного кристалла с  $w_A = w_B = 1/2$ , как это следует из выражения (27), энтропия смешения слоев  $H_0 = \log 2$  является положительной величиной. Вообще говоря, вклад энтропии в свободную энергию смешанослойной системы должен увеличиваться с температурой и, следовательно, эффект смешанослойности также должен быть более заметен с ростом температуры. Это противоречит наблюдениям над поведением природных смешанослойных минералов. Цен (Zen, 1967), рассматривая эту проблему, отметил, что большая отрицательная величина энтропии в смешанослойных кристаллах обусловлена присутствием «квазикристаллических» слоев молекул  $H_2O$  в межслоях практически всех смешанослойных минералов. Их вклад в свободную энергию явно преобладает над вкладами остальных структурных компонентов.

Для оценки факторов, контролирующих энергетическую предпочтительность разных последовательностей из слоев  $A$  и  $B$ , Цен (Zen, 1967) воспользовался моделью Айзинга. С помощью этой модели можно успешно описывать двухкомпонентные смешанослойные кристаллы, если справедливо, что энергия взаимодействия между слоями зависит только от ближайших соседних и что избыточная энергия взаимодействия между разными соседними слоями (парами  $AB$ ) есть величина постоянная. В рамках модели Айзинга смешанослойные кристаллы рассматриваются как термодинамически однофазные и статистически однородно-равновесные. Поскольку эта модель позволяет предсказывать условия, при которых осуществляется либо сегрегация слоев, либо тенденция к их упорядоченному или, напротив, полностью неупорядоченному чередованию, ее можно рассматривать как первое приближение к реальным смешанослойным кристаллам, которое дает возможность понять причины появления в природе минералов с разной последовательностью в чередовании слоев разных типов.

Практическая ценность модели Айзинга в том, что с ее помощью устанавливаются взаимосвязи между измеряемыми из опыта вероятностными коэффициентами и термодинамическими параметрами, определяющими энергетические характеристики той или иной смешанослойной системы.

Сформулируем основные физические предположения, лежащие в основе модели Айзинга (Zen, 1967). Первое предположение состоит в том, что энергии взаимодействия между парами соседних слоев  $\varphi_{AA}$ ,  $\varphi_{AB} = \varphi_{BA}$ ,  $\varphi_{BB}$  являются постоянными величинами. Они не зависят не только от температуры, давления, концентраций  $w_A$  и  $w_B$  и способа размещения слоев в той или иной последовательности, но и от природы соседних, окружающих данную пару слоев. Во-вторых, предполагается, что избыток энергии взаимодействия между парами слоев разного типа (парами  $AB$ ) также есть величина постоянная, равная

$$\varphi = \frac{\varphi_{AB} + \varphi_{BA}}{2} - \frac{\varphi_{AA} + \varphi_{BB}}{2} = \varphi_{AB} - \frac{\varphi_{AA} + \varphi_{BB}}{2}. \quad (32)$$

Наконец, модель задается в форме одномерной решетки с эквивалентными узлами, в которой каждый узел должен быть занят каким-либо

слоем. Узлы могут смещаться вдоль решетки при взаимном приспособлении слоев разных размеров. Любой узел независимо от его положения в принципе может быть заселен слоем любого типа. В такой решетке слоевая последовательность представляет равновесную конфигурацию из слоев  $A$  и  $B$ , для которой могут быть вычислены различные термодинамические параметры (Fowler, Guggenheim, 1952). В частности, существует следующее соотношение между  $w_{AA}$ ,  $w_{AB} = w_{BA}$ ,  $w_{BB}$  и величиной  $\varphi$ :

$$K(\infty) = \frac{w_{AA}w_{BB}}{(w_{AB} + w_{BA})^2} = \frac{w_{AA}w_{BB}}{4w_{AB}^2} = \frac{1}{4} \exp \frac{2\varphi}{kT}, \quad (33)$$

где  $K(\infty)$  — равновесная константа при бесконечной одномерной решетке,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Из выражения (33) следует, что при  $\varphi = 0$   $w_{AA}w_{BB} = w_{AB}^2$ , что возможно лишь в условиях полного беспорядка в чередовании слоев, когда  $S = 0$ . Для  $\varphi > 0$   $\exp 2\varphi/kT > 1$ , и, следовательно,  $w_{AA}w_{BB} > w_{AB}^2$ . Это условие выполняется при сегрегации, когда образуются домены (серии) из однотипных слоев. При  $\varphi \rightarrow \infty$  по необходимости  $w_{AB} \rightarrow 0$ , что возможно при образовании отдельных фаз, состоящих одна из слоев  $A$ , другая из слоев  $B$ . Для  $\varphi < 0$   $\exp 2\varphi/kT < 1$ , и, следовательно,  $w_{AA}w_{BB} < w_{AB}^2$ . Это означает увеличение числа пар разнотипных слоев в смешанослойном кристалле. При  $\varphi \rightarrow -\infty$   $\exp 2\varphi/kT \rightarrow 0$ , и в этих условиях возникают лишь последовательности, для которых два слоя  $B$  не встречаются вместе, если  $w_A \geq w_B$ .

Выше было показано, что при  $S = 1$  достаточно двух независимых коэффициентов, чтобы охарактеризовать статистически равновесное чередование слоев типа  $A$  и  $B$ . Причем при  $w_A > w_B$  вторым коэффициентом следует выбрать  $p_{BA}$ . Выразим теперь величину  $\varphi$  через эти два независимых параметра. Для этого в (33) вместо  $w_{AA}$ ,  $w_{AB}$ ,  $w_{BB}$  подставим их значения через  $w_A$ ,  $w_B$  и  $p_{BA}$ . Тогда получим, что

$$\frac{(1 - p_{BA})(w_A - w_B p_{BA})}{w_B p_{BA}^2} = \exp \frac{2\varphi}{kT}. \quad (34)$$

Отсюда

$$p_{BA} = \frac{2w_A}{1 \pm \beta}, \quad (35)$$

где

$$\beta = \left[ 1 + 4w_A w_B \left( \exp \frac{2\varphi}{kT} - 1 \right) \right]^{1/2}.$$

Аналогично и другие термодинамические параметры, определяющие смещение в кристалле слоев разных типов, могут быть выражены через коэффициенты  $w_A$  и  $p_{BA}$ .

Следует отметить, что выражение (35) идентично формуле, приведенной Ценом (Zen, 1967), если произвести замену  $p_{BA}$  на  $\frac{1}{\bar{L}_B}$  и  $p_{AB}$  на  $\frac{1}{\bar{L}_A}$ .

Смысл  $\bar{L}_A$  и  $\bar{L}_B$  состоит в следующем. Назовем последовательность однотипных слоев, оканчивающуюся слоем другого типа, серией. Если принять за длину каждой серии число составляющих ее однотипных слоев, то  $\bar{L}_A$  и  $\bar{L}_B$  равны средним длинам серий из слоев  $A$  и  $B$  соответственно в том или ином смешанослойном кристалле. Если в двухкомпонентной системе из  $N_A$  и  $N_B$  слоев пренебречь краевыми эффектами, то, очевидно,

$$\bar{L}_A = \frac{N_A}{N_{AB}} = \frac{w_A}{w_{AB}} = \frac{1}{p_{AB}}, \quad \bar{L}_B = \frac{N_B}{N_{BA}} = \frac{1}{p_{BA}}.$$

Таким образом, с помощью формулы типа (35) можно, определив из опыта вероятностные коэффициенты, вычислить некоторые термодинамические параметры, характеризующие исследуемые смешанослойные системы. Однако, как показал Цен (Zen, 1967), существенные коррективы в расчеты должны быть внесены в связи с конечной толщиной смешанослойных кристаллов. Удобный способ оценки погрешности, связанной с конечной толщиной кристалла, состоит в вычислении величины

$$\Delta K(N) = \frac{K(\infty) - K(N)}{K(\infty)},$$

в которой

$$K(N) = \frac{\bar{N}_{AA}\bar{N}_{BB}}{\bar{N}_{AB}^2}. \quad (36)$$

Здесь  $\bar{N}_{AA}$ ,  $\bar{N}_{BB}$  и  $\bar{N}_{AB}$  — среднее число пар  $AA$ ,  $BB$ ,  $AB$  в кристалле, состоящем из  $N$  слоев. Если рассмотреть все возможные способы размещения слоев  $A$  и  $B$  при их равном содержании в кристалле, состоящем из 2, 4, 6, . . . , 16 и т. д. слоев, и затем для каждого данного  $N$  подсчитать средние величины  $\bar{N}_{AA}$ ,  $\bar{N}_{AB}$ ,  $\bar{N}_{BB}$ , то получится

$$K(N) = \frac{1}{4} \left( \frac{N-2}{N} \right)^2 = K(\infty) \left( \frac{N-2}{N} \right)^2 \quad (37)$$

при  $\varphi = 0$   $K(\infty) = \frac{1}{4}$ . Тогда  $\Delta K(N) = \frac{4(N-1)}{N^2}$ .

При неравном содержании  $N_A$  и  $N_B$  в кристалле зависимость  $K(N)$  от  $N$  качественно аналогична установленной в выражении (37) и графически изображена на рис. 6, из которого видно, что для любых

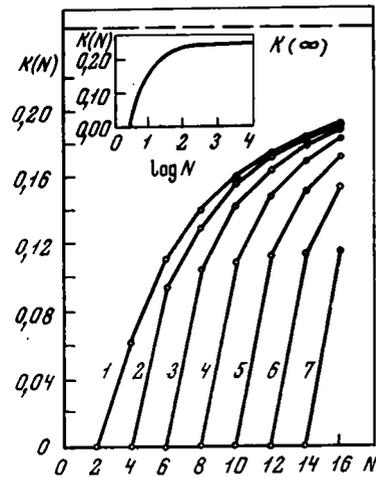


Рис. 6. Зависимость параметра  $K(N)$  от числа слоев  $N$  в смешанослойном кристалле (Zen, 1967)

$N_A - N_B$  равно: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8; 6 — 10; 7 — 12

соотношений  $N_A : N_B$  при достаточно больших  $N$  все  $K(N)$  приближаются к  $K(\infty) = 1/4$ . Однако при небольших значениях  $N$  расхождения между  $K(N)$  и  $K(\infty)$  весьма значительны. Оценим значения  $K(N)$  при малых  $N$  по схеме, разработанной Ценом. Вначале в экспоненте  $\exp 2\varphi/kT$  вместо  $\varphi$  подставим выражение (32). Тогда

$$Q = \exp 2\varphi/kT = \exp 2\varphi_{AB}/kT \exp -\varphi_{AA}/kT \exp -\varphi_{BB}/kT \quad (38)$$

или

$$\exp 2\varphi/kT = \eta^{-2}\alpha\gamma,$$

где

$$\eta = \exp -\varphi_{AB}/kT, \quad \alpha = \exp -\varphi_{AA}/kT, \quad \gamma = \exp -\varphi_{BB}/kT.$$

Поскольку нас интересуют относительные значения энергий, то положим  $\gamma = 1$ . Далее для заданных  $N_A, N_B, N$  переберем все возможные сочетания слоев  $A$  и  $B$  в последовательностях из  $N$  слоев. Предполагается, что все конфигурации равновероятны. Приписывая каждой паре  $AA$  множительный фактор  $\alpha$ , а каждой паре  $AB$  — множительный фактор  $\eta$ , получим, что каждая конфигурация вносит вклад в  $Q$  в форме  $\eta^n \alpha^m$ , где  $n$  и  $m$  — числа  $AB$  и  $AA$  пар в рассматриваемой конфигурации. Складывая множительные факторы каждой конфигурации, получим функцию, характеризующую среднестатистическую последовательность слоев  $A$  и  $B$  при данных  $N_A$  и  $N$ .

В качестве примера рассмотрим кристалл из четырех слоев и  $N_A = N_B = 2$ . Имеется шесть равноценных конфигураций:  $AABB, ABBA, ABAB, BABA, BAAB, BBA A$ , вклад которых в общий экспоненциальный множитель равен

$$Q = 2\alpha\eta + \eta^2 + \alpha\eta^2 + 2\eta^3.$$

Из статистической механики известно (Davidson, 1962), что

$$\bar{N}_{AA} = \frac{\alpha}{Q} \frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha}, \quad \bar{N}_{AB} = \frac{\eta}{Q} \frac{\partial \ln Q}{\partial \eta}.$$

Поскольку общее число пар в кристалле равно  $N - 1$ , то  $\bar{N}_{BB} = 3 - \bar{N}_{AA} - \bar{N}_{AB}$ . Отсюда

$$K(4) = \frac{\bar{N}_{AA}\bar{N}_{BB}}{\bar{N}_{AB}^2} = \frac{1}{4} \left[ \frac{\alpha(2+\eta)(2\alpha+\eta)}{(\alpha+\eta+\alpha\eta+3\eta^2)^2} \right]. \quad (39)$$

Расчеты констант  $K(N)$ , проведенные Ценом (Zen, 1967), с помощью выражений (37) и (39) для разных  $\alpha$  и  $\eta$  показали, что использование формулы (37) существенно уменьшает погрешности, связанные с конечной толщиной кристаллов. Этим автором отмечена также интересная особенность, заключающаяся в том, что статистическое распределение различных типов соседних пар в конечной последовательности слоев может не соответствовать полностью неупорядоченному распределению слоев разных типов<sup>1</sup>, если даже избыток энергии взаимодействия равен нулю. Этот результат подтверждается тем фактом, что при  $\phi = 0$  значения  $K(N)$ , рассчитанные по формулам (37) и (39), слегка различаются по величине. Причина такого несоответствия обусловлена очень большой ролью краевых эффектов в случае коротких слоевых последовательностей. Поэтому для кристаллов конечной толщины необходимо оценивать наряду с величиной  $\phi$  также и энергии взаимодействия различных пар соседних слоев.

Хотя модель Айзинга несомненно является полезной при обсуждении структурных и термодинамических особенностей смешанослойных кристаллов и даже позволяет сделать некоторые полуколичественные оценки таких величин, как избыточная энергия взаимодействия разноименных пар слоев, тем не менее ей свойственны весьма существенные упрощения и ограничения (Zen, 1967). Они связаны, в частности, с тем, что смешанослойные кристаллы конечной толщины могут не представлять равновесные системы; их образование может контролироваться различными кинетическими факторами, в частности сидами дальнего действия. При законе чередования слоев с  $S \geq 1$  возможно, что величина  $\phi$  будет переменной, а значения  $\phi_{AA}, \phi_{AB}, \phi_{BB}$  будут зависеть от ближайших соседних слоев и т. п.

<sup>1</sup> Подробнее этот вопрос рассмотрен в конце гл. V.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ  
ИЗУЧЕНИЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

**ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Структурный анализ основан на изучении эффектов дифракции волн, рассеянных анализируемыми веществами. Подробное изложение теории дифракции рентгеновских лучей и электронов приводится в широко известных монографиях Г. С. Жданова (1940), Р. Джеймса (1950), А. И. Китайгородского (1950, 1952, 1957), Б. К. Вайнштейна (1956, 1963), М. А. Порай-Кошица (1960), А. Гинье (1961) и т. д. Ниже будут кратко рассмотрены лишь некоторые основные положения теории дифракции, необходимые для понимания вопросов, связанных непосредственно с анализом дифракционных эффектов от смешанослойных структур.

Если рассеивающий объект представляет собой совокупность дискретных материальных частиц, атомов, характеризующихся определенной рассеивающей способностью<sup>1</sup>, то процесс дифракции рентгеновских лучей можно описать следующим образом. Под действием первичного пучка волн каждый атом становится источником вторичных рассеянных волн. В кинематической теории предполагается, что амплитуда вторичных волн намного меньше амплитуды исходной возбуждающей волны и длины волн в процессе рассеяния не изменяются. Вторичные волны, распространяясь во все стороны с фазовыми соотношениями, определяемыми геометрией взаимного расположения рассеивающих атомов, интерферируют между собой. Результат интерференции вторичных волн можно учесть следующим образом. На рис. 7 изображены два рассеивающих атома, один из которых находится в начале координат, а положение другого определяется вектором  $\mathbf{r}$ . Пусть направление падающей волны задается единичным вектором  $\mathbf{k}_0$ , а рассеянной — единичным вектором  $\mathbf{k}$ . Нетрудно видеть, что пути, пройденные лучами, рассеянными в точке  $\mathbf{r}$  и начале координат, отличаются на отрезок длины, равный

$$\Delta = r \cos \theta_0 - r \cos \theta = (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Известно, что разность хода между волнами обуславливает смещение их по фазе на величину

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Следовательно, волны, рассеянные в начале координат, опережают по фазе волны, рассеянные в точке  $\mathbf{r}$ , на величину  $\varphi$ .

Если атом в положении  $\mathbf{r}_j$  характеризуется рассеивающей способностью  $f_j$ , то амплитуда рассеянной им волны равна

$$f_j \exp - 2\pi i \left( \frac{\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}}{\lambda}, \mathbf{r} \right). \quad (40)$$

<sup>1</sup> Рассеивающая способность атома, частицы, объекта есть отношение амплитуды рентгеновских лучей, рассеянных данным атомом, частицей, объектом в данном направлении и с данной длиной волны, к амплитуде волн, рассеянных свободным электроном. Рассеивающая способность атома носит название атомной амплитуды.

Амплитуда совокупности рассеивающих атомов может быть представлена в виде

$$A(s) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (s, r_j), \quad (41)$$

где

$$s = \frac{k - k_0}{\lambda}.$$

Вектор  $s$  имеет размерность, обратную вектору  $r$ . И если распределение рассеивающих центров в пространстве реального объекта задается с помощью вектора  $r$ , то значения амплитуды  $A(s)$  можно рассматривать в

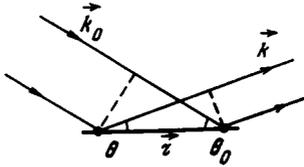


Рис. 7. Схематичное изображение падающих и отраженных рентгеновских лучей, рассеянных двумя атомами

так называемом обратном пространстве, которое характеризуется вектором  $s$ . Следует отметить, что модуль вектора  $s$  связан с углом  $2\theta$ , под которым относительно направления первичного пучка происходит рассеяние рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$ , соотношением

$$|s| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

Интенсивность рассеянных волн есть произведение  $A(s)$  на ее комплексно-сопряженную величину, т. е.

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp 2\pi i (s, r_j - r_i). \quad (42)$$

Таким образом, если в рассматриваемой совокупности атомов известны их рассеивающие характеристики и геометрическое расположение, то по формуле (42) можно заранее подсчитать те дифракционные эффекты, которые должны наблюдаться для данной совокупности атомов в экспериментальных условиях.

Конкретные способы расчета  $I(s)$  зависят прежде всего от особенностей внутреннего строения исследуемого объекта, его размеров и формы. Следует отметить, что в качестве рассеивающего центра можно рассматривать не только один атом, но и совокупность материальных частиц. Например, часто при описании дифракции волн на кристаллических веществах используют понятие о кристаллической решетке, приписывая каждому ее узлу рассеивающую способность, которой обладает группа атомов, определенным образом расположенных в элементарной ячейке структуры. В таком случае в выражении (42)  $f_j$  следует заменить на рассеивающую способность ячейки, называемую структурной амплитудой  $F$ , полагая при этом, что вектор  $r_j$  фиксирует начало  $j$ -й ячейки относительно выбранного общего начала координат. При этом рассеивающие способности всех узлов кристаллической решетки одинаковы и равны  $F(s) = \sum f_i \exp 2\pi i s r_i$ , причем суммирование проводится только по атомам, расположенным в пределах одной элементарной ячейки.

Если  $F(s)$  — структурная амплитуда повторяющихся в объекте структурных единиц (молекул, элементарных ячеек, слоев и т. д.), то можно показать, что интенсивность рентгеновских лучей  $I(s)$ , рассеянных объектом, будет равна произведению структурного фактора  $F^2(s)$  на так называемую интерференционную функцию  $\Phi(s)$ , зависящую от размера и формы объекта:

$$I(s) = \Phi(s) F^2(s). \quad (42a)$$

Некоторые наиболее важные свойства функции  $\Phi(s)$  будут рассмотрены ниже.

Проанализируем подробнее выражение (42), переписав его в несколько иной форме:

$$I(s) = \sum_n \sum_{n'} f_n f_{n'} \exp 2\pi i (s, r_n - r_{n'}). \quad (43)$$

Ясно, что интенсивность  $I(s)$  определяется через векторы  $r_n - r_{n'}$ , связывающие каждую пару  $n$  и  $n'$  атомов в объекте. В двойной сумме сгруппируем члены, содержащие один и тот же вектор  $r_m = r_n - r_{n'}$ , заменим  $n' - n$  на  $m$  и, обозначив  $\sum_n f_n f_{n+m}$  через  $i_m$ , получим

$$I(s) = \sum_m i_m \exp 2\pi i s r_m. \quad (44)$$

По внешнему виду выражения (41) и (44) идентичны. Следовательно, формально интенсивность  $I(s)$  можно рассматривать как амплитуду, рассеянную объектом, у которого положение рассеивающих центров относительно общего начала координат задается векторами  $r_m$ , а их рассеивающая способность равна  $i_m$ . Таким образом, если имеется совокупность атомов, амплитуда рассеяния которых выражается с помощью (41), то рассеивающие центры  $i_m$ , расположенные на концах векторов  $r_m$ , отложенных от общего начала (пространство межатомных векторов), будут рассеивать рентгеновские лучи с амплитудой, равной интенсивности волн, рассеянных исходной совокупностью атомов. Рассеивающая способность каждого центра  $i_m$  определяется как произведением  $f_n f_{n+m}$ , так и величиной  $\sigma(m)$ , показывающей, сколько раз вектор  $r_m$ , связывающий данную пару атомов, встречается в пространстве объекта. Если все атомы одинаковы, то

$$i_m = \sum_n f_n f_{n+m} = f^2 \sigma(m)$$

при  $m = 0$ ,  $i_0 = f^2 N$ . Так как всякому  $r_{nn'}$  соответствует  $r_{n'n} = -r_{nn'}$ , то

$$I(s) = \sum_n f_n^2 + 2 \sum_m i_m \cos s r_m. \quad (45)$$

Результат не изменится, если в рассеивающем объекте вместо атомов разместить, например, элементарные ячейки разной рассеивающей способности.

До сих пор мы рассматривали объект как совокупность отдельных рассеивающих центров. Поскольку, однако, рентгеновские лучи рассеивают электроны, то можно пространство объекта рассматривать как некоторое непрерывное и среднее во времени распределение электронной плотности, определяемое функцией  $\rho(r)$ . Произведение  $\rho(r) dV_r$  равно числу электронов в элементе объема  $dV_r$ , положение которого задается вектором  $r$ . Суммарная амплитуда дифракции  $A(s)$  находится так же, как и в (41), путем сложения волн, рассеянных всеми электронами объекта:

$$A(s) = \int \rho(r) \exp 2\pi i s r dV_r. \quad (46)$$

Выражение (46) является универсальным в том отношении, что позволяет подсчитывать амплитуды рассеяния для любого  $s$  в случае произвольного объекта (атома, молекулы, кристалла), для которого известно распределение  $\rho(r)$ . Например, когда задано распределение электронной плотности в пределах элементарной ячейки кристаллической структуры, то рассеивающая способность ячейки или структурная амплитуда равна

$$F(s) = \int_{V_0} \rho(r) \exp 2\pi i s r dV_0. \quad (47)$$

По своей математической форме выражение (46) представляет интеграл Фурье, и по этой причине основные положения теории дифракции рентгеновских лучей и электронов могут быть получены из теории интегралов и рядов Фурье. В частности, с помощью преобразования Фурье легко получить, что

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V A(\mathbf{s}) \exp - 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r} dV_s, \quad (48)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{V_0} F(\mathbf{s}) \exp - 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r} dV_s. \quad (49)$$

В формуле (48)  $\rho(\mathbf{r})$  характеризует распределение электронной плотности по всему объему объекта, а в (49) — по объему элементарной ячейки.

Таким образом, по известной дифракционной картине можно воссоздать строение рассеивающего объекта, т. е. решить основную задачу структурного анализа. Однако из опыта известны только значения модулей амплитуд, но не их фазы. По этой причине фазовая проблема является центральной в решении многих структурных задач.

Найдем формулу интенсивности

$$\begin{aligned} I(\mathbf{s}) &= A(\mathbf{s}) A^*(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}') \exp 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}' dV_{r'} \int \rho(\mathbf{r}'') \exp - 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}'' dV_{r''} = \\ &= \iint \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'') \exp 2\pi i \mathbf{s} (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') dV_{r'} dV_{r''}. \end{aligned}$$

Введем новые переменные  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}'$ .

$$I(\mathbf{s}) = \iint \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r} dV_{r'} dV_r = \int \varphi(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r} dV_r,$$

$$\text{где } \varphi(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) dV_{r'}. \quad (50)$$

Так же как функция  $A(\mathbf{s})$  в обратном пространстве с помощью интеграла Фурье может быть преобразована в функцию  $\rho(\mathbf{r})$  в прямом пространстве, функция  $I(\mathbf{s})$  может быть преобразована в  $\varphi(\mathbf{r})$ , т. е.

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int_{V_s} I(\mathbf{s}) \exp - 2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r} dV_s. \quad (51)$$

Поскольку из эксперимента определяется именно интенсивность рассеянных объектом рентгеновских лучей, функция  $\varphi(\mathbf{r})$  несет важную и наиболее полную информацию об исследуемом объекте. Для того чтобы яснее представить физический смысл функции  $\varphi(\mathbf{r})$ , следует ознакомиться с понятием свертки и самосвертки функций. Сверткой называется результат распределения одной функции  $\psi_1(x)$  по закону, задаваемому другой функцией  $\psi_2(x)$  (Вайнштейн, 1963). Математически свертка двух функций выражается с помощью интеграла

$$U(\mathbf{r}) = \int \psi_1(\mathbf{r} - \mathbf{t}) \psi_2(\mathbf{t}) d\mathbf{t}. \quad (52)$$

Пример графического изображения свертки функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$  дан на рис. 8, а. Отметим некоторые свойства свертки. Пусть

$$f_1(\mathbf{k}) = \int \psi_1(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r} d\mathbf{r}, \quad f_2(\mathbf{k}) = \int \psi_2(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r} d\mathbf{r},$$

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \int f_1(\mathbf{k}) \exp - 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r} d\mathbf{k}, \quad \psi_2(\mathbf{r}) = \int f_2(\mathbf{k}) \exp - 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r} d\mathbf{k}.$$

Найдем

$$f_1(\mathbf{k}) f_2(\mathbf{k}) = \iint \psi_1(\mathbf{t}) \psi_2(\mathbf{r} - \mathbf{t}) d\mathbf{t} \exp 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r} d\mathbf{r}.$$

С учетом (52) имеем

$$\int U(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r} d\mathbf{r} = f_1(\mathbf{k}) f_2(\mathbf{k}). \quad (53)$$

Другими словами, трансформанта Фурье от свертки есть произведение трансформант Фурье каждой из функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Осуществляя обратное фурье-преобразование выражения (53), получим

$$U(r) = \int \psi_1(t) \psi_2(r-t) dt = \int f_1(k) f_2(k) \exp - 2\pi i k r d k. \quad (54)$$

Рассмотрим произведение функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$ :

$$\begin{aligned} \psi_1(r) \psi_2(r) &= \int \left[ \int f_1(p) f_2(k-p) dp \right] \exp - 2\pi i k r d k = \\ &= \int U(k) \exp - 2\pi i k r d k. \end{aligned}$$

С помощью обращения интеграла Фурье получим

$$\int \psi_1(r) \psi_2(r) \exp 2\pi i k r d r = \int f_1(p) f_2(k-p) dp = U(k). \quad (55)$$

Следовательно, трансформанта Фурье произведения двух функций есть свертка трансформант каждой из функций. Важным частным случаем является свертка функции  $\psi(x)$  с самой собою, которая называется самосверткой. На рис. 8, б в качестве примера дано графическое изображение самосвертки, из которого видны способ ее построения и основные свойства. Верхняя кривая рис. 8, б изображает периодическое распределение  $\psi(x)$  с двумя максимумами на период. Зафиксируем в некоторой точке  $x_1$  значение  $\psi$  и умножим его на значение  $\psi$  в некоторой точке  $x_1 + t$ . Результат  $\psi(x_1)\psi(x_1+t)$  отложим в виде ординаты в точке  $t$  по оси абсцисс на среднем графике. Всю кривую  $\psi(x_1)\psi(x_1+t)$  воспроизведем, меняя  $t$ , при постоянном  $x_1$ . Прделаем ту же операцию, последовательно выбирая в качестве исходных точек  $x_1$  все возможные значения  $x$  в пределах периода повторяемости по оси абсцисс. После суммирования всех построенных таким способом кривых  $\psi(x_i)\psi(x_i+t)$  получим кривую, изображающую самосвертку функции  $\psi(x)$ . Из рис. 8, б видно, что самосвертка имеет максимумы в точках, которые соответствуют концам векторов, соединяющих максимумы кривой  $\psi(x)$ , отложенных от общего начала координат. Типичным примером самосвертки является рассмотренная выше функция

$\phi(r) = \int \rho(r') \rho(r'+r) dV_{r'}$ . Очевидно, что она принимает большие значения, когда вектор  $r$  соответствует таким расстояниям между точками  $r'$  и  $r'+r$  исходной функции  $\rho(r')$ , в которых эта последняя также имеет большие значения.

В случае периодических структур кристаллических веществ самосвертка функции  $\rho(r)$ , характеризующей распределение электронной плотности в пределах элементарной ячейки, называется функцией Паттерсона:

$$P(t) = \int_V \rho(r) \rho(r+t) dV. \quad (56)$$

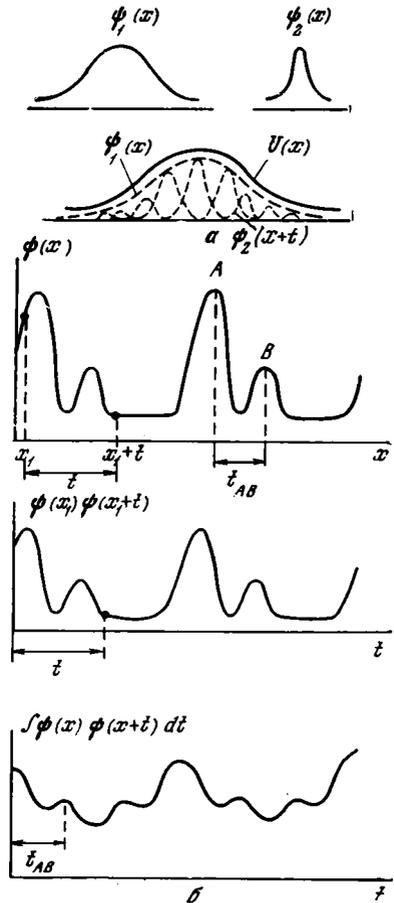


Рис. 8. Пример свертки функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$  и самосвертки функции  $\psi(x)$  (Порай-Кошиц, 1960)

Эта функция является центросимметричной и периодической с такими же периодами повторяемости, как и у электронной плотности. Она определяется суммарным значением произведений электронных плотностей точек, соединяемых вектором  $t$ , при параллельном его переносе в пределах элементарной ячейки.

Максимумы функции  $P(t)$  соответствуют концам всех возможных межатомных векторов в элементарной ячейке структуры, отложенных из общего начала. По этой причине самосвертка электронной плотности является функцией межатомных расстояний. Высота пиков  $P(t)$  пропорциональна произведению рассеивающих способностей пары атомов, соединенных вектором  $t$ , и частоте встречаемости подобных пар. В начале координат при  $t = 0$  функция Паттерсона содержит наиболее мощный максимум, «вес» которого пропорционален сумме квадратов атомных номеров всех атомов элементарной ячейки. Перепишем выражение (54), имея в виду, что  $\psi_1 = \psi_2 = \rho(r)$  характеризует распределение электронной плотности в элементарной ячейке структуры, а  $f_1 = f_2 = F$  — ее структурную амплитуду:

$$P(r) = \int \rho(t) \rho(r-t) dt = \int |F|^2 \exp - 2\pi i sr ds. \quad (57)$$

С другой стороны, согласно (49)

$$\rho(r) = \int_v F \exp - 2\pi i sr ds.$$

Таким образом, если для определения электронной плотности в ячейке структуры необходимо знание структурных амплитуд и их фаз, то для построения функции межатомных расстояний достаточно значений модулей структурных факторов, т. е. квадратов структурных амплитуд.

Важно отметить, что изложенные результаты по свойствам самосвертки существенно не изменятся, если максимумы функции  $\rho(r)$  будут локализованы не в индивидуальных атомах, а в каких-то иных структурных единицах, например молекулах, слоях и т. п. Существенно то, что функция  $\rho(r)$  принимает большие значения только тогда, когда вектор  $r$  соединяет точки, в которых исходная функция  $\rho(r)$  имеет максимально большие значения, выявляя тем самым соответствующие межмолекулярные, межслоевые и т. п. расстояния.

#### МЕТОДЫ РАСЧЕТА ДИФРАКЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ ОТ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Смешанослойные кристаллы можно рассматривать как одномерно-неупорядоченные структуры, в которых с разной степенью порядка в заданном направлении по нормали к слоям чередуются слои разной толщины и разной рассеивающей способности. Рассмотрим подробнее особенности дифракции рентгеновских лучей от подобных структур.

Предположим, что каждый смешанослойный кристалл состоит из  $N$  слоев и  $R$  типов слоев. Рассмотрим единичный слой, для которого выберем ортогональную ячейку с параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c_0$  так, чтобы  $a$  и  $b$  были параллельны плоскости слоя, а  $c_0$  равнялось по величине высоте данного слоя. Выберем общее для слоя начало координат в начале координат какой-либо фиксированной элементарной ячейки. Тогда положение любой  $n$ -й элементарной ячейки, расположенной относительно исходной на  $n_1$  трансляций по оси  $x$  и  $n_2$  трансляций по оси  $y$ , может быть охарактеризовано вектором  $r_n = n_1 a + n_2 b$ . В каждой элементарной ячейке атомы расположены совершенно одинаково, и положение какого-либо  $j$ -го атома можно задать вектором  $r_j$ , проведенным из начала координат ячейки к этому атому, причем  $r_j = x_j a + y_j b + z_j c_0$ , где  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  — относительные (в долях па-

раметров ячейки) координаты  $j$ -го атома в элементарной ячейке. Таким образом, положение произвольного атома в слое определяется суммой векторов  $\mathbf{r}_n$  и  $\mathbf{r}_j$ , а амплитуда рассеянных этим атомом рентгеновских лучей в соответствии с (41) может быть представлена в виде

$$f_j \exp 2\pi i (\mathbf{s}, \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_j).$$

Суммируя полученное выражение по всем атомам в пределах элементарной ячейки и затем по всем элементарным ячейкам в пределах слоя, получим амплитуду рассеяния рентгеновских лучей рассматриваемым единичным слоем

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_j f_j \exp 2\pi i (\mathbf{s}, \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_j).$$

Множитель  $\exp 2\pi i (\mathbf{s}, \mathbf{r}_n)$  не зависит от  $j$  и может быть вынесен за знак суммы  $\sum_j$ :

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \exp 2\pi i (\mathbf{s}, \mathbf{r}_n) \sum_j f_j \exp 2\pi i (\mathbf{s}, \mathbf{r}_j). \quad (58)$$

Удобно вектор  $\mathbf{s}$  задавать в системе координат, определяемой векторами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , которые характеризуют так называемое обратное пространство. Эти векторы взаимны векторам  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  в прямом пространстве. Тогда контрвариантные координаты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  вектора  $\mathbf{s} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$  будут ковариантными в системе координат, задаваемой векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , и равными  $\alpha = (\mathbf{a}, \mathbf{s})$ ,  $\beta = (\mathbf{b}, \mathbf{s})$ ,  $\gamma = (\mathbf{c}, \mathbf{s})$  (Звягин, 1964). В этих условиях  $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1$  и  $\mathbf{a}\mathbf{b}^* = \mathbf{b}\mathbf{a}^* = \mathbf{a}\mathbf{c}^* = \mathbf{c}\mathbf{a}^* = \mathbf{c}\mathbf{b}^* = \mathbf{b}\mathbf{c}^* = 0$ . Тогда

$$\mathbf{r}_n \mathbf{s} = n_1 \alpha + n_2 \beta \quad \text{и} \quad \mathbf{r}_j \mathbf{s} = x_j \alpha + y_j \beta + z_j \gamma. \quad (59)$$

Подставляя полученные скалярные произведения (59) в (58), получим

$$A = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \exp 2\pi i (n_1 \alpha + n_2 \beta) \sum_j f_j \exp 2\pi i (x_j \alpha + y_j \beta + z_j \gamma). \quad (60)$$

Таким образом, амплитуда рассеяния рентгеновских лучей является функцией координат  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  обратного пространства.

Пусть рассматриваемый слой имеет форму прямоугольника со сторонами, параллельными  $a$ ,  $b$  осям элементарных ячеек, по которым расположено  $N_1$  и  $N_2$  таких ячеек.

В выражении (60) первые два сомножителя представляют собой геометрические прогрессии со знаменателями  $\exp 2\pi i \alpha$  и  $\exp 2\pi i \beta$ . В этом случае

$$\sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp 2\pi i \alpha n_1 = \frac{\exp 2\pi i N_1 \alpha - 1}{\exp 2\pi i \alpha - 1} = \frac{\sin \pi N_1 \alpha}{\sin \pi \alpha} \exp -\pi i (N_1 - 1) \alpha.$$

$$\text{Аналогично} \quad \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \exp 2\pi i \beta n_2 = \frac{\sin \pi N_2 \beta}{\sin \pi \beta} \exp -\pi i (N_2 - 1) \beta.$$

Следовательно,

$$A = \frac{\sin \pi N_1 \alpha}{\sin \pi \alpha} \cdot \frac{\sin \pi N_2 \beta}{\sin \pi \beta} \exp -\pi i [(N_1 - 1) \alpha + (N_2 - 1) \beta] \times \\ \times \sum_j f_j \exp 2\pi i (\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j).$$

<sup>1</sup> Отметим следующее важное свойство вектора  $\mathbf{s}$ , когда его контрвариантные координаты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  равны простым целым числам  $h$ ,  $k$ ,  $l$  соответственно. Можно показать, что в этих условиях  $|\mathbf{s}(hkl)| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d(hkl)}$ , где  $d(hkl)$  — расстояние между плоскостями  $(hkl)$  в структуре кристаллического объекта,  $\theta$  — брегговский угол отражения и  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей.

Интенсивность рентгеновских волн, рассеянных атомами слоя, имеет вид

$$I(\alpha\beta\gamma) = \frac{\sin^2\pi N_1\alpha}{\sin^2\pi\alpha} \cdot \frac{\sin^2\pi N_2\beta}{\sin^2\pi\beta} \left| \sum_j f_j \exp 2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j) \right|^2. \quad (61)$$

В этом выражении произведение первых двух сомножителей представляет собой интерференционную функцию, а квадрат модуля суммы — структурный фактор одной элементарной ячейки. Для достаточно больших значений  $N_1$  и  $N_2$  ( $\sim 10^3 - 10^4$ ) интерференционная функция имеет главные максимумы при целых величинах  $\alpha = h$ ,  $\beta = k$ . При других значениях  $\alpha$ ,  $\beta$  эта функция принимает малые значения и поэтому «гасит» интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных отдельным слоем во всех областях обратного пространства, кроме тех, для которых  $\alpha = h$ ,  $\beta = k$ . Другими словами, в обратном пространстве максимумы интенсивности представляют собой стержни, параллельные оси  $c^*$  и проходящие через узлы обратной решетки  $hk$ . Распределение интенсивности вдоль каждого стержня описывается функцией структурного фактора для одной элементарной ячейки. Значение интерференционной функции в этих точках равно квадрату числа всех элементарных ячеек в слое, т. е.  $N_1^2 N_2^2$ . Следовательно, амплитуда рассеяния рентгеновских лучей одним слоем вдоль оси  $c^*$  ( $h, k = 0$ ) будет пропорциональна структурной амплитуде для одной элементарной ячейки и может быть записана в виде

$$F(r^*) = \sum_j K_j f_j \exp 2\pi i r^* z_j, \quad (62)$$

где  $z_j$  — координата  $j$ -го атома в элементарной ячейке по нормали к слоям (в  $\text{\AA}$ );  $K_j$  — число атомов  $j$ -го сорта в элементарной ячейке с координатой  $z_j$  (кратность атома  $j$ -го сорта),  $r^*$  — текущая координата в обратном пространстве вдоль оси  $c^*$  (в  $\text{\AA}^{-1}$ ).

В этих условиях смешанослойный кристалл, содержащий  $N$  слоев, можно рассматривать в виде колонки, параллельной оси  $c^*$  и состоящей из  $N$  элементарных ячеек слоев разных типов с общим базисом. Вычислим интенсивность волн, рассеянных таким кристаллом.

Выберем на нижней поверхности кристалла начало координат и пронумеруем слой снизу вверх. Тогда положение  $k$ -го слоя в кристалле можно задать вектором  $\mathbf{r}_k$ , проведенным из начала координат вдоль нормали к слоям к началу  $k$ -го слоя. Рентгеновские лучи, рассеянные элементарной ячейкой  $k$ -го слоя, будут опережать по фазе лучи, рассеянные элементарной ячейкой, расположенной в начале координат, и их амплитуда равна

$$F_k \exp 2\pi i \left( \frac{k - k_0}{\lambda}, \mathbf{r}_k \right),$$

где  $F_k$  — структурная амплитуда для элементарной ячейки  $k$ -го слоя.

Суммируя это выражение по всем элементарным ячейкам колонки, получим величину амплитуды лучей, дифрагированных всем кристаллом,

$$A = \sum_{k=1}^N F_k \exp 2\pi i \left( \frac{k - k_0}{\lambda}, \mathbf{r}_k \right). \quad (63)$$

Или

$$A = F_1 + F_2 \exp i\varphi_1 + F_3 \exp i(\varphi_1 + \varphi_2) + \dots \\ \dots + F_N \exp i(\varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_{N-1}), \quad (63a)$$

где  $\varphi_1 = 2\pi r^* \xi_1$ ,  $\varphi_2 = 2\pi r^* \xi_2, \dots, \varphi_{N-1} = 2\pi r^* \xi_{N-1}$ .

Здесь  $F_1, F_2, \dots, F_N$  — структурные амплитуды для 1-го, 2-го, ...,  $N$ -го слоев;  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}$  — разности фаз, обусловленные толщинами 1-го, 2-го и т. д. слоев —  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N-1}$ .

Величина интенсивности дифрагированных волн равна

$$\begin{aligned}
 AA^* = & F_1^* F_1 + F_2^* F_2 + \dots + F_N^* F_N + \\
 & + \{ F_1^* F_2 \exp i\varphi_1 + F_2^* F_3 \exp i\varphi_2 + \dots + F_{N-1}^* F_N \exp i\varphi_{N-1} + \\
 & + F_1^* F_3 \exp i(\varphi_1 + \varphi_2) + F_2^* F_4 \exp i(\varphi_2 + \varphi_3) + \\
 & + \dots + F_{N-2}^* F_N \exp i(\varphi_{N-2} + \varphi_{N-1}) + \\
 & + \dots + F_1^* F_N \exp i(\varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_{N-1}) + \text{компл.-сопр.} \}. \quad (64)
 \end{aligned}$$

Комплексно-сопряженная величина, относящаяся к выражению, стоящему в фигурных скобках, свидетельствует о том, что интенсивность рассеяния рентгеновских лучей является величиной действительной. В полученном выражении слагаемые сгруппированы таким образом, что произведения структурных амплитуд, расположенные в первом ряду, относятся к одному и тому же слою, во втором ряду — к соседним слоям, в третьем — разделены одним слоем и т. д. Следовательно, слагаемые первого ряда представляют собой вклад в интенсивность волн, рассеянных отдельными слоями. Слагаемые второго ряда плюс их комплексно-сопряженная величина учитывают вклад в интенсивность волн, рассеянных парами смежных слоев, и характеризуются фазовыми множителями, обусловленными разностью хода между лучами, дифрагированными отдельными слоями в каждой паре и т. д. Наконец, последнее слагаемое плюс его комплексно-сопряженная величина дают вклад в интенсивность волн, дифрагированных крайними слоями кристалла с учетом расстояния между этими слоями. Другими словами, интенсивность рентгеновских лучей вдоль направления  $s^*$  есть интенсивность, с которой рассеивают все слои кристалла независимо друг от друга, плюс интенсивность, обусловленная интерференцией волн, дифрагированных всеми возможными комбинациями из двух слоев в кристалле с учетом расстояния между крайними слоями в каждой комбинации.

Полученное выражение (64) непригодно для расчетов, поскольку неизвестно, какой из  $R$  типов слоев может оказаться на месте 1-го, 2-го, ... ..,  $N$ -го слоя. В том случае, когда характер чередования слоев разных типов в кристалле задан с помощью вероятностных коэффициентов, можно определить среднюю величину интенсивности дифрагированных волн. Рассмотрим вначале структуры, в которых слои разных типов чередуются с фактором ближнего порядка  $S = 1$ . Пусть вероятность того, что слой типа  $s$  окажется на месте слоя с порядковым номером  $q$  ( $q = 1, 2, \dots, N$ ), равна  $w_s$ . Тогда величину интенсивности волн, рассеянных слоем типа  $s$  в положении  $q$ , можно представить в виде произведения  $w_s F_s F_s^*$ . Так как на месте слоя под номером  $q$  может оказаться любой из  $R$  типов слоев с соответствующей этому типу слоя вероятностью, то средняя величина интенсивности волн, рассеянных таким слоем  $q$ , равна

$$\sum_{s=1}^R w_s F_s F_s^* \quad (65)$$

Задание структурной модели смешанослойного кристалла с помощью вероятностных коэффициентов предполагает, что  $w_s$  не зависит от  $q$  и выражение (65) одинаково справедливо для каждого  $q$ , принимающего значения  $1, 2, \dots, N$ . Таким образом, средняя величина интенсивности, с которой все слои кристалла рассеивают рентгеновские лучи независимо друг от друга, определится как

$$N \sum_{s=1}^R w_s F_s F_s^* \quad (66)$$

Теперь вычислим среднюю интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных всеми возможными парами смежных слоев в кристалле с учетом

расстояния между слоями в каждой паре. Пусть вероятность найти в кристалле слой типа  $s$  в положении  $q$  равна  $w_s$ , а вероятность найти слой типа  $t$  при условии, что он следует за слоем типа  $s$  (слой  $t$  находится в положении  $q + 1$ ), равна  $p_{st}$ . Полная вероятность найти пару смежных слоев  $st$ , занимающих соответственно положения  $q$  и  $(q + 1)$ , равна произведению этих вероятностей  $w_s p_{st}$ . Тогда по аналогии со слагаемыми второго ряда в выражении (64) средняя величина вклада в интенсивность волн, дифрагируемых такой парой слоев, имеет вид

$$w_s p_{st} F_s F_t^* \exp i\varphi_s + \text{компл.-сопр.} \quad (67)$$

В положениях  $q$  и  $(q + 1)$  может оказаться любой из  $R$  типов слоев, поэтому средняя величина вклада в интенсивность рассеяния парой слоев  $(q, q + 1)$  равна

$$\sum_{s=1}^R \sum_{t=1}^R w_s p_{st} F_s F_t^* \exp i\varphi_s + \text{компл.-сопр.} \quad (68)$$

В рассматриваемом случае индекс  $q$  может изменяться от 1 до  $(N - 1)$ . Это означает, что в кристалле, состоящем из  $N$  слоев, существует  $(N - 1)$  пар смежных слоев и выражение (68) должно быть справедливо для каждой такой пары.

Таким образом, средняя величина вклада в интенсивность рассеяния всеми парами смежных слоев с учетом их фазовых множителей равна

$$(N - 1) \sum_{s=1}^R \sum_{t=1}^R w_s p_{st} F_s F_t^* \exp i\varphi_s + \text{компл.-сопр.} \quad (69)$$

Аналогичные рассуждения можно провести для двух слоев, разделенных 2, 3, ...,  $(N - 1)$  слоями. В общем случае величина вклада в интенсивность рассеяния, обусловленная интерференцией волн, дифрагируемых двумя слоями типа  $s$  и  $t$ , которые отстоят один от другого на  $n$  слоев (слой  $s$  находится в положении  $q$ , а слой  $t$  — в положении  $q + n$ ), и учитывающая разность хода между отраженными лучами, может быть представлена в виде

$$w_s p_{sh_1} p_{h_1 h_2} \dots p_{h_{n-1} t} F_s F_t^* \exp i(\varphi_s + \varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \dots + \varphi_{h_{n-1}}) + \text{компл.-сопр.}, \quad (70)$$

где  $w_s$  — вероятность найти в кристалле слой типа  $s$ ,  $p_{sh_1}$  — вероятность найти в кристалле слой типа  $h_1$ , следующий за слоем типа  $s$  в заданном направлении по нормали к слоям,  $p_{h_1 h_2}$  — вероятность найти в кристалле слой типа  $h_2$ , следующий за слоем типа  $h_1$ , и т. д.,  $\varphi_s, \varphi_{h_1}, \dots, \varphi_{h_{n-1}}$  — разности фаз, обусловленные толщинами слоев —  $\xi_s, \xi_{h_1}, \dots, \xi_{h_{n-1}}$ .

Здесь произведение вероятностных коэффициентов характеризует в случае  $S = 1$  полную вероятность нахождения последовательности из  $(n + 1)$  слоев в кристалле в заданном направлении по нормали к слоям, а сумма комплексно-сопряженных величин, составленная из произведений структурных амплитуд для крайних слоев, умноженных на фазовый множитель, определяет вклад в интенсивность рассеяния слоями  $s$  и  $t$ , отстоящими один от другого на  $n$  слоев. Очевидно, на месте слоев с порядковыми номерами  $q, (q + 1), \dots, (q + n)$  могут оказаться слой любого типа, с вероятностями, определяемыми коэффициентами для случая  $S = 1$ . Тогда, суммируя (70) по индексам  $s, h_1, h_2, \dots, h_{n-1}$  и  $t$  от 1 до  $R$ , получим выражение

$$\sum_{s=1}^R \sum_{h_1=1}^R \sum_{h_2=1}^R \dots \sum_{h_{n-1}=1}^R \sum_{t=1}^R w_s p_{sh_1} p_{h_1 h_2} \dots p_{h_{n-1} t} F_s F_t^* \exp i(\varphi_s + \varphi_{h_1} + \dots + \varphi_{h_{n-1}}) + \text{компл.-сопр.} \quad (71)$$

для средней величины интенсивности волн, рассеянных двумя слоями, занимающими положения  $q$  и  $(q + n)$ , которое учитывает расстояние между этими слоями.

При фиксированном  $n$  индекс  $q$  может изменяться от 1 до  $(N - n)$ . Это означает, что в кристалле, содержащем  $N$  слоев, существует  $(N - n)$  последовательностей, состоящих из  $(n + 1)$  слоев. Следовательно, формула (71) одинаково справедлива для каждой из  $(N - n)$  последовательности и выражение

$$(N - n) \sum_{s=1}^R \sum_{h_1=1}^R \sum_{h_2=1}^R \dots \sum_{h_{n-1}=1}^R \sum_{t=1}^R w_s p_{sh_1} p_{h_1 h_2} \dots p_{h_{n-1} t} F_s F_t^* \times \\ \times \exp i(\varphi_s + \varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \dots + \varphi_{h_{n-1}}) + \text{компл.-сопр.} \quad (72)$$

учитывает вклад в интенсивность рассеяния, который обусловлен интерференцией волн, дифрагированных каждым двумя слоями в кристалле, отстоящими один от другого на  $n$  слоев, и который характеризуется соответствующими фазовыми множителями.

Индекс  $n$  может принимать значения 1, 2, ...,  $(N - 1)$ . Это свидетельствует о том, что в кристалле, содержащем  $N$  слоев, всегда можно выделить  $(N - 1)$  последовательностей, в которых крайние слои отстоят один от другого на 1 слой,  $(N - 2)$  последовательностей, крайние слои в которых отстоят на 2 слоя и т. д., одну последовательность, в которой крайние слои отстоят на  $(N - 1)$  слоев. Случай  $n = 0$  представляет собой отдельные слои и, как было показано, приводит к выражению (66). Тогда, суммируя (72) по  $n$  от 1 до  $(N - 1)$ , получим

$$\sum_{n=1}^{N-1} (N - n) \sum_{s=1}^R \sum_{h_1=1}^R \sum_{h_2=1}^R \dots \sum_{h_{n-1}=1}^R \sum_{t=1}^R w_s p_{sh_1} p_{h_1 h_2} \dots p_{h_{n-1} t} F_s F_t^* \exp i(\varphi_s + \\ + \varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \dots + \varphi_{h_{n-1}}) + \text{компл.-сопр.} \quad (73)$$

— среднюю величину вклада в интенсивность, обусловленную интерференцией волн, дифрагированных всеми без исключения комбинациями из двух слоев, которые можно выделить в кристалле с учетом фазовых множителей в каждой комбинации.

Таким образом, полное выражение для средней интенсивности волн, рассеянных смешанослойным кристаллом, в котором характер чередования слоев разных типов задан с помощью вероятностных коэффициентов (случай  $S = 1$ ), имеет вид

$$H_1 = N \sum_{s=1}^R w_s F_s F_s^* + \left\{ \sum_{n=1}^{N-1} (N - n) \sum_{s=1}^R \sum_{h_1=1}^R \sum_{h_2=1}^R \dots \sum_{h_{n-1}=1}^R \sum_{t=1}^R w_s p_{sh_1} \times \right. \\ \left. \times p_{h_1 h_2} \dots p_{h_{n-1} t} F_s F_t^* \exp i(\varphi_s + \varphi_{h_1} + \varphi_{h_2} + \dots + \varphi_{h_{n-1}}) + \right. \\ \left. + \text{компл.-сопр.} \right\}. \quad (74)$$

В качестве примера рассмотрим смешанослойную структуру, в которой чередуются два типа слоев —  $A$  и  $B$ . Выпишем слагаемые из формулы (74) для  $n = 0, 1, 2$ .

$$\text{Сумма, содержащая множитель } N, \text{ соответствует } n = 0 \text{ и равна} \\ N(w_A F_A F_A^* + w_B F_B F_B^*). \quad (75)$$

Выражение, стоящее в фигурных скобках формулы (74), при  $n = 1$  дает

$$(N - 1)[w_{A P_{AA}} F_A F_A^* \exp i\varphi_A + w_{A P_{AB}} F_A F_B^* \exp i\varphi_A + w_{B P_{BA}} F_B F_A^* \exp i\varphi_B + \\ + w_{B P_{BB}} F_B F_B^* \exp i\varphi_B + \text{компл.-сопр.}], \quad (76)$$

при  $n = 2$

$$\begin{aligned}
 (N - 2) [w_{A P A A P A A} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + w_{A P A A P A B} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \\
 + \varphi_A) + w_{A P A B P B A} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + w_{A P A B P B B} F_A F_B^* \exp i \times \\
 \times (\varphi_A + \varphi_B) + w_{B P B A P A A} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + w_{B P B A P A B} \times \\
 \times F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + w_{B P B B P B A} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \\
 + w_{B P B B P B B} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \text{компл.-сопр.}] \quad (77)
 \end{aligned}$$

В том случае, когда число типов слоев  $R$  и общее число слоев  $N$  в кристалле малы, слагаемые в формуле (74) можно наглядно представить в виде таблицы, воспользовавшись следующим простым приемом. Запишем в столбик все возможные размещения с повторениями из индексов слоев разных типов по одному, по два и т. д., по  $N$ . Например, размещения с повторениями из слоев типов  $A$  и  $B$  по одному есть сами индексы  $A$  и  $B$ , по два —  $AA$ ,  $AB$ ,  $BA$ ,  $BB$ , по три —  $AAA$ ,  $AAB$ ,  $ABA$ ,  $ABB$ ,  $BAA$ ,  $BAB$ ,  $BBA$ ,  $BBB$  и т. д. (табл. 2). Если число типов слоев три, например  $A$ ,  $B$  и  $C$ , то размещения с повторениями по одному имеют вид  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , по два —  $AA$ ,  $AB$ ,  $AC$ ,  $BA$ ,  $BB$ ,  $BC$ ,  $CA$ ,  $CB$ ,  $CC$  и т. д. (табл. 3).

Порядок записи размещений имеет существенное значение, поскольку позволяет безошибочно составить все размещения с повторениями даже в том случае, когда число индексов слоев в размещении велико. Выберем в качестве последовательности индексов слоев разных типов порядок букв латинского алфавита  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и т. д. Тогда размещение по одному есть последовательность этих индексов. Размещения с повторениями по два образуются в результате последовательного добавления с левой стороны размещений по одному индексов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и т. д. Размещения с повторениями по три можно получить аналогичным способом, прибавляя последовательно индексы  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ... к размещениям по два и т. д. Таким образом, последовательность размещений с повторениями образуется в результате подстановки индексов слоев разных типов, добавляемых поочередно к размещениям по одному, по два и т. д. Проверкой правильности выписанных размещений с повторениями, составленных из  $R$  типов слоев по  $n$ , может служить их число  $R^n$ . Общее число размещений с повторениями, составленное из  $R$  типов слоев по одному, по два и т. д. по  $N$ , подсчитывается по формуле

$$\frac{R(R^N - 1)}{R - 1}.$$

Каждое размещение, полученное указанным выше способом, соответствует одному из слагаемых плюс его комплексно-сопряженной величине в формуле (74). Поэтому после того, как список размещений составлен, легко выписываются отдельные множители каждого слагаемого. В первом столбце табл. 2 и 3 справа от размещений приводится коэффициент  $(N - n)$ . Очевидно, что  $n$  равно нулю для размещений по одному, единице — для размещений по два и т. д., следовательно,  $n$  равно числу, на единицу меньшему числа индексов слоев в размещении.

В следующем столбце выписываются множители интенсивности соответствующих слагаемых в формуле (74). Для размещений по одному их значение равно произведению соответствующей структурной амплитуды слоя на ее комплексно-сопряженную величину. Для остальных размещений выражение для этих множителей составляется из произведения структурной амплитуды крайнего правого слоя и комплексно-сопряженной величины структурной амплитуды крайнего левого слоя, помноженного на соответствующий фазовый множитель; кроме того, к каждому такому выражению добавляется его комплексно-сопряженная величина.

Для каждого размещения фазовый множитель определяется разностью хода между лучами, дифрагированными крайними слоями, обусловленной

Таблица 2

Сомножители слагаемых, сумма которых при данном  $S$  определяет интенсивность рассеяния рентгеновских лучей двухкомпонентным смешанослойным кристаллом

Слоевые последовательности	$N - n$	Произведения структурных амплитуд слоев с учетом фазовых множителей	Произведения коэффициентов, характеризующих вероятности /слоевых последовательностей			
			$S = 0$	$S = 1$	$S = 2$	$S = 3$
$A$ $B$	$N$	$F_A F_A^*$ $F_B F_B^*$	$w_A$ $w_B$	$w_A$ $w_B$	$w_A$ $w_B$	$w_A$ $w_B$
$AA$ $AB$ $BA$ $BB$	$N - 1$	$F_A F_A^* \exp i \varphi_A +$ компл.-сопр. $F_A F_B^* \exp i \varphi_A +$ » $F_B F_A^* \exp i \varphi_B +$ » $F_B F_B^* \exp i \varphi_B +$ »	$w_A w_A$ $w_A w_B$ $w_B w_A$ $w_B w_B$	$w_A^p w_A$ $w_A^p w_B$ $w_B^p w_A$ $w_B^p w_B$	$w_{AA}$ $w_{AB}$ $w_{BA}$ $w_{BB}$	$w_{AA}$ $w_{AB}$ $w_{BA}$ $w_{BB}$
$AAA$ $AAB$ $ABA$ $ABB$ $BAA$ $BAB$ $BBA$ $BBB$	$N - 2$	$F_A F_A^* \exp i (\varphi_A + \varphi_A) +$ компл.-сопр. $F_A F_B^* \exp i (\varphi_A + \varphi_A) +$ » $F_A F_A^* \exp i (\varphi_A + \varphi_B) +$ » $F_A F_B^* \exp i (\varphi_A + \varphi_B) +$ » $F_B F_A^* \exp i (\varphi_B + \varphi_A) +$ » $F_B F_B^* \exp i (\varphi_B + \varphi_A) +$ » $F_B F_A^* \exp i (\varphi_B + \varphi_B) +$ » $F_B F_B^* \exp i (\varphi_B + \varphi_B) +$ »	$w_A w_A w_A$ $w_A w_A w_B$ $w_A w_B w_A$ $w_A w_B w_B$ $w_B w_A w_A$ $w_B w_A w_B$ $w_B w_B w_A$ $w_B w_B w_B$	$w_A^p w_{AA}^p w_{AA}$ $w_A^p w_{AA}^p w_{AB}$ $w_A^p w_{AB}^p w_{BA}$ $w_A^p w_{AB}^p w_{BB}$ $w_B^p w_{BA}^p w_{AA}$ $w_B^p w_{BA}^p w_{AB}$ $w_B^p w_{BB}^p w_{BA}$ $w_B^p w_{BB}^p w_{BB}$	$w_{AA}^p w_{AAA}$ $w_{AA}^p w_{AAB}$ $w_{AB}^p w_{ABA}$ $w_{AB}^p w_{ABB}$ $w_{BA}^p w_{BAA}$ $w_{BA}^p w_{BAB}$ $w_{BB}^p w_{BBA}$ $w_{BB}^p w_{BBB}$	$w_{AAA}$ $w_{AAB}$ $w_{ABA}$ $w_{ABB}$ $w_{BAA}$ $w_{BAB}$ $w_{BBA}$ $w_{BBB}$

Таблица 2 (окончание)

Слоевые последовательности	N - n	Произведения структурных амплитуд слоев с учетом фазовых множителей	Произведения коэффициентов, характеризующих вероятности слоевых последовательностей			
			S = 0	S = 1	S = 2	S = 3
AAAA	N - 3	$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_A) + \text{компл.-сопр.}$	$w_A w_A w_A w_A$	$w_A^p p_{AA}^p p_{AA}^p p_{AA}^p$	$w_{AA}^p p_{AAA}^p p_{AAA}^p$	$w_{AAA}^p p_{AAAA}^p$
AAAB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_A) + \text{»}$	$w_A w_A w_A w_B$	$w_A^p p_{AA}^p p_{AA}^p p_{AB}^p$	$w_{AA}^p p_{AAA}^p p_{AAB}^p$	$w_{AAA}^p p_{AAAB}^p$
AABA		$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_A w_B w_A$	$w_A^p p_{AA}^p p_{AB}^p p_{BA}^p$	$w_{AA}^p p_{AAB}^p p_{ABA}^p$	$w_{AAB}^p p_{AABA}^p$
AABB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_A w_B w_B$	$w_A w_{AA}^p p_{AB}^p p_{BB}^p$	$w_{AA}^p p_{AAB}^p p_{ABB}^p$	$w_{AAB}^p p_{AABB}^p$
ABAA		$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_A w_B w_A w_A$	$w_A^p p_{AB}^p p_{BA}^p p_{AA}^p$	$w_{AB}^p p_{ABA}^p p_{BAA}^p$	$w_{ABA}^p p_{ABAA}^p$
ABAB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_A w_B w_A w_B$	$w_A^p p_{AB}^p p_{BA}^p p_{AB}^p$	$w_{AB}^p p_{ABA}^p p_{BAB}^p$	$w_{ABA}^p p_{ABAB}^p$
ABBA		$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_B w_B w_A$	$w_A^p p_{AB}^p p_{BB}^p p_{BA}^p$	$w_{AB}^p p_{ABB}^p p_{BBA}^p$	$w_{ABB}^p p_{ABBA}^p$
ABBB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_B w_B w_B$	$w_A^p p_{AB}^p p_{BB}^p p_{BB}^p$	$w_{AB}^p p_{ABB}^p p_{BBB}^p$	$w_{ABB}^p p_{ABBB}^p$
BAAA		$F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_A w_A w_A$	$w_B^p p_{BA}^p p_{AA}^p p_{AA}^p$	$w_{BA}^p p_{BAA}^p p_{AAA}^p$	$w_{BAA}^p p_{BAAA}^p$
BAAB		$F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_A w_A w_B$	$w_B^p p_{BA}^p p_{AA}^p p_{AB}^p$	$w_{BA}^p p_{BAA}^p p_{AAB}^p$	$w_{BAA}^p p_{BAAB}^p$
BABA		$F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_B w_A w_B w_A$	$w_B^p p_{BA}^p p_{AB}^p p_{BA}^p$	$w_{BA}^p p_{BAB}^p p_{ABA}^p$	$w_{BAB}^p p_{BABA}^p$
BABB		$F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_B w_A w_B w_B$	$w_B^p p_{BA}^p p_{AB}^p p_{BB}^p$	$w_{BA}^p p_{BAB}^p p_{ABB}^p$	$w_{BAB}^p p_{BABB}^p$
BBAА		$F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_B w_A w_A$	$w_B^p p_{BB}^p p_{BA}^p p_{AA}^p$	$w_{BB}^p p_{BBA}^p p_{BAA}^p$	$w_{BBA}^p p_{BBAA}^p$
BBAB		$F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_B w_A w_B$	$w_B^p p_{BB}^p p_{BA}^p p_{AB}^p$	$w_{BB}^p p_{BBA}^p p_{BAB}^p$	$w_{BBA}^p p_{BBAB}^p$
BVVA		$F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_B) + \text{»}$	$w_B w_B w_B w_A$	$w_B^p p_{BB}^p p_{BB}^p p_{BA}^p$	$w_{BB}^p p_{BBB}^p p_{BBA}^p$	$w_{BBB}^p p_{BBVA}^p$
BVVV		$F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_B) + \text{»}$	$w_B w_B w_B w_B$	$w_B^p p_{BB}^p p_{BB}^p p_{BB}^p$	$w_{BB}^p p_{BBB}^p p_{BBB}^p$	$w_{BBB}^p p_{BVBV}^p$

Таблица 3

Сомножители слагаемых, сумма которых при данном  $S$  определяет интенсивность рассеяния рентгеновских лучей трехкомпонентным смешанослойным кристаллом

Слоевые последовательности	$N - n$	Произведения структурных амплитуд слоев с учетом фазовых множителей	Произведения коэффициентов, характеризующих вероятности слоевых последовательностей		
			$S = 0$	$S = 1$	$S = 2$
$A$	$N$	$F_A F_A^*$	$w_A$	$w_A$	$w_A$
$B$		$F_B F_B^*$	$w_B$	$w_B$	$w_B$
$C$		$F_C F_C^*$	$w_C$	$w_C$	$w_C$
$AA$	$N - 1$	$F_A F_A^* \exp i \varphi_A + \text{компл.-сопр.}$	$w_A w_A$	$w_A P_{AA}$	$w_{AA}$
$AB$		$F_A F_B^* \exp i \varphi_A + \text{»}$	$w_A w_B$	$w_A P_{AB}$	$w_{AB}$
$AC$		$F_A F_C^* \exp i \varphi_A + \text{»}$	$w_A w_C$	$w_A P_{AC}$	$w_{AC}$
$BA$		$F_B F_A^* \exp i \varphi_B + \text{»}$	$w_B w_A$	$w_B P_{BA}$	$w_{BA}$
$BB$		$F_B F_B^* \exp i \varphi_B + \text{»}$	$w_B w_B$	$w_B P_{BB}$	$w_{BB}$
$BC$		$F_B F_C^* \exp i \varphi_B + \text{»}$	$w_B w_C$	$w_B P_{BC}$	$w_{BC}$
$CA$		$F_C F_A^* \exp i \varphi_C + \text{»}$	$w_C w_A$	$w_C P_{CA}$	$w_{CA}$
$CB$		$F_C F_B^* \exp i \varphi_C + \text{»}$	$w_C w_B$	$w_C P_{CB}$	$w_{CB}$
$CC$	$F_C F_C^* \exp i \varphi_C + \text{»}$	$w_C w_C$	$w_C P_{CC}$	$w_{CC}$	

Таблица 3 (продолжение)

Слоевые последовательности	N - n	Произведения структурных амплитуд слоев с учетом фазовых множителей	Произведения коэффициентов, характеризующих вероятности слоевых последовательностей		
			S = 0	S = 1	S = 2
AAA	N - 2	$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + \text{компл. сопр.}$	$w_A w_A w_A$	$w_A^p p_{AA} p_{AA}$	$w_{AA}^p p_{AAA}$
AAB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + \text{»}$	$w_A w_A w_B$	$w_A^p p_{AA} p_{AB}$	$w_{AA}^p p_{AAB}$
AAC		$F_A F_C^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + \text{»}$	$w_A w_A w_C$	$w_A^p p_{AA} p_{AC}$	$w_{AA}^p p_{AAC}$
ABA		$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_B w_A$	$w_A^p p_{AB} p_{BA}$	$w_{AB}^p p_{ABA}$
ABB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_B w_B$	$w_A^p p_{AB} p_{BB}$	$w_{AB}^p p_{ABB}$
ABC		$F_A F_C^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + \text{»}$	$w_A w_B w_C$	$w_A^p p_{AB} p_{BC}$	$w_{AB}^p p_{ABC}$
ACA		$F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_C) + \text{»}$	$w_A w_C w_A$	$w_A^p p_{AC} p_{CA}$	$w_{AC}^p p_{ACA}$
ACB		$F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_C) + \text{»}$	$w_A w_C w_B$	$w_A^p p_{AC} p_{CB}$	$w_{AC}^p p_{ACB}$
ACC		$F_A F_C^* \exp i(\varphi_A + \varphi_C) + \text{»}$	$w_A w_C w_C$	$w_A^p p_{AC} p_{CC}$	$w_{AC}^p p_{ACC}$
BAA		$F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_A w_A$	$w_B^p p_{BA} p_{AA}$	$w_{BA}^p p_{BAA}$
BAB		$F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_A w_B$	$w_B^p p_{BA} p_{AB}$	$w_{BA}^p p_{BAB}$
BAC		$F_B F_C^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + \text{»}$	$w_B w_A w_C$	$w_B^p p_{BA} p_{AC}$	$w_{BA}^p p_{BAC}$
BBA		$F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \text{»}$	$w_B w_B w_A$	$w_B^p p_{BB} p_{BA}$	$w_{BB}^p p_{BBA}$
BBB		$F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \text{»}$	$w_B w_B w_B$	$w_B^p p_{BB} p_{BB}$	$w_{BB}^p p_{BBB}$

Таблица 3 (окончание)

Слоевые последовательности	$N - n$	Произведения структурных амплитуд слоев с учетом фазовых множителей	Произведения коэффициентов, характеризующих вероятности слоевых последовательностей		
			$S = 0$	$S = 1$	$S = 2$
<i>BBC</i>	$N - 2$	$F_B k_C^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \text{компл.-сопр.}$	$w_B w_B w_C$	$w_B p_{BB} p_{BC}$	$w_{BB} p_{BBC}$
<i>BCA</i>		$F_B k_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_C) + \quad \gg$	$w_B w_C w_A$	$w_B p_{BC} p_{CA}$	$w_{BC} p_{BCA}$
<i>BCB</i>		$F_B k_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_C) + \quad \gg$	$w_B w_C w_B$	$w_B p_{BC} p_{CB}$	$w_{BC} p_{BCB}$
<i>BCC</i>		$F_B k_C^* \exp i(\varphi_B + \varphi_C) + \quad \gg$	$w_B w_C w_C$	$w_B p_{BC} p_{CC}$	$w_{BC} p_{BCC}$
<i>CAA</i>		$F_C k_A^* \exp i(\varphi_C + \varphi_A) + \quad \gg$	$w_C w_A w_A$	$w_C p_{CA} p_{AA}$	$w_{CA} p_{CAA}$
<i>CAB</i>		$F_C k_B^* \exp i(\varphi_C + \varphi_A) + \quad \gg$	$w_C w_A w_B$	$w_C p_{CA} p_{AB}$	$w_{CA} p_{CAB}$
<i>CAC</i>		$F_C k_C^* \exp i(\varphi_C + \varphi_A) + \quad \gg$	$w_C w_A w_C$	$w_C p_{CA} p_{AC}$	$w_{CA} p_{CAC}$
<i>CBA</i>		$F_C k_A^* \exp i(\varphi_C + \varphi_B) + \quad \gg$	$w_C w_B w_A$	$w_C p_{CB} p_{BA}$	$w_{CB} p_{CBA}$
<i>CBB</i>		$F_C k_B^* \exp i(\varphi_C + \varphi_B) + \quad \gg$	$w_C w_B w_B$	$w_C p_{CB} p_{BB}$	$w_{CB} p_{CBB}$
<i>CBC</i>		$F_C k_C^* \exp i(\varphi_C + \varphi_B) + \quad \gg$	$w_C w_B w_C$	$w_C p_{CB} p_{BC}$	$w_{CB} p_{CBC}$
<i>CCA</i>		$F_C k_A^* \exp i(\varphi_C + \varphi_C) + \quad \gg$	$w_C w_C w_A$	$w_C p_{CC} p_{CA}$	$w_{CC} p_{CCA}$
<i>CCB</i>		$F_C k_B^* \exp i(\varphi_C + \varphi_C) + \quad \gg$	$w_C w_C w_B$	$w_C p_{CC} p_{CB}$	$w_{CC} p_{CCB}$
<i>CCC</i>	$F_C k_C^* \exp i(\varphi_C + \varphi_C) + \quad \gg$	$w_C w_C w_C$	$w_C p_{CC} p_{CC}$	$w_{CC} p_{CCC}$	

толщинами всех слоев, индексы которых составляют данное размещение, за исключением крайнего правого индекса. Например, для размещения  $ABBA$  выражение для интенсивности волн, рассеянных первым и последним слоем, имеет вид  $F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + \text{компл.-сопр.}$

Далее для каждого размещения составляется произведение из вероятностных коэффициентов, характеризующих вероятность нахождения данной группы слоев в кристалле. Очевидно, что для структур, в которых слои разных типов чередуются с разным фактором ближнего порядка  $S$ , вероятность нахождения одной и той же группы слоев различна. В табл. 2 и 3 приведены произведения вероятностных коэффициентов для некоторых размещений соответственно при  $S = 0, 1, 2, 3$  и  $S = 0, 1, 2$ . Таким образом, в результате перемножения описанных выше сомножителей для каждой строки табл. 2 и 3 и суммирования таких произведений получим выражение для средней интенсивности волн, рассеянных смешанослойным кристаллом при данном  $S$ .

Какиноки и Комура (Kakinoki, Komura, 1952) предложили простое матричное выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от одномерно-неупорядоченных кристаллов в случае  $S = 1$ . В наших обозначениях применительно к смешанослойным структурам оно имеет вид

$$H = N \text{Spur} VW + \left\{ \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{Spur} VW [\Phi P]^n + \text{компл.-сопр.} \right\}, \quad (78)$$

где

$$W = \begin{vmatrix} w_1 & & & \\ & w_2 & & \\ & & \dots & \\ & & & w_R \end{vmatrix}_R \quad \text{— диагональная матрица вероятностей нахождения каждого из } R \text{ типов слоев,}$$

$$V = \begin{vmatrix} F_1 F_1^* & F_2 F_1^* & \dots & F_R F_1^* \\ F_1 F_2^* & F_2 F_2^* & \dots & F_R F_2^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_1 F_R^* & F_2 F_R^* & \dots & F_R F_R^* \end{vmatrix}_R \quad \text{— полная матрица произведений структурных амплитуд для слоев разных типов,}$$

$$P = \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1R} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{R1} & p_{R2} & \dots & p_{RR} \end{vmatrix}_R \quad \text{— полная матрица условных вероятностных коэффициентов в случае } S = 1,$$

$$\Phi = \begin{vmatrix} \exp i\varphi_1 & & & \\ & \exp i\varphi_2 & & \\ & & \dots & \\ & & & \exp i\varphi_R \end{vmatrix}_R \quad \text{— диагональная матрица фазовых множителей.}$$

Все матрицы квадратные и имеют порядок, равный  $R$ .  $\text{Spur}$  — обозначает след матрицы и представляет собой сумму диагональных элементов. Комплексно-сопряженная величина в фигурных скобках имеет вид

$$\sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{Spur} V^* W [\Phi^* P]^n,$$

где

$$V^* = \begin{vmatrix} F_1^* F_1 & F_2^* F_1 & \dots & F_R^* F_1 \\ F_1^* F_2 & F_2^* F_2 & \dots & F_R^* F_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_1^* F_R & F_2^* F_R & \dots & F_R^* F_R \end{vmatrix}_R, \quad \Phi^* = \begin{vmatrix} \exp -i\varphi_1 & & & \\ & \exp -i\varphi_2 & & \\ & & \dots & \\ & & & \exp -i\varphi_R \end{vmatrix}_R.$$

Подстановка приведенных выше матриц в выражение (78) для интенсивности рассеяния непосредственно дает результат, получаемый по формуле (74). В качестве примера вновь рассмотрим частный случай, когда в структуре смешанослойного кристалла чередуются два типа слоев —  $A$  и  $B$ . В этих условиях матрицы имеют вид

$$W = \begin{vmatrix} w_A & \\ & w_B \end{vmatrix}, \quad \Phi = \begin{vmatrix} \exp i\varphi_A & \\ & \exp i\varphi_B \end{vmatrix},$$

$$V = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & F_B F_A^* \\ F_A F_B^* & F_B F_B^* \end{vmatrix}, \quad P = \begin{vmatrix} P_{AA} & P_{AB} \\ P_{BA} & P_{BB} \end{vmatrix}.$$

Перемножим матрицы  $V$  и  $W$ , а также  $\Phi$  и  $P$ .

$$VW = \begin{vmatrix} w_A F_A F_A^* & w_B F_B F_A^* \\ w_A F_A F_B^* & w_B F_B F_B^* \end{vmatrix}, \quad \Phi P = \begin{vmatrix} P_{AA} \exp i\varphi_A & P_{AB} \exp i\varphi_A \\ P_{BA} \exp i\varphi_B & P_{BB} \exp i\varphi_B \end{vmatrix}.$$

Тогда сумма диагональных элементов матрицы  $VW$ , помноженная на число слоев в кристалле

$$N \text{ Spur } VW = N (w_A F_A F_A^* + w_B F_B F_B^*),$$

соответствует  $n = 0$  и тождественно выражению (75).

Вычислим произведение матрицы  $VW$  на матрицу  $\Phi P$  (см. стр. 54). Тогда выражение, стоящее в фигурных скобках формулы (78) для  $n = 1$

$$(N - 1) \text{ Spur } VW \Phi P + \text{компл.-сопр.} = (N - 1) [w_A P_{AA} F_A F_A^* \exp i\varphi_A + w_B P_{BA} F_B F_A^* \exp i\varphi_B + w_A P_{AB} F_A F_B^* \exp i\varphi_A + w_B P_{BB} F_B F_B^* \times \exp i\varphi_B + \text{компл.-сопр.}],$$

совпадает с (76). Помножим теперь матрицу  $VW \Phi P$  на матрицу  $\Phi P$ . Тогда при  $n = 2$  из формулы (78) имеем

$$(N - 2) \text{ Spur } VW [\Phi P]^2 + \text{компл.-сопр.} = (N - 2) [w_A P_{AA} P_{AA} F_A F_A^* \times \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + w_B P_{BA} P_{AA} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + w_A P_{AB} P_{BA} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + w_B P_{BB} P_{BA} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + w_A P_{AA} P_{AB} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + w_B P_{BA} P_{AB} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + w_A P_{AB} P_{BB} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + w_B P_{BB} P_{BB} F_B F_B^* \times \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \text{компл.-сопр.}].$$

Полученное выражение тождественно (77). Можно убедиться в том, что формулы (74) и (78) приводят к одному и тому же результату при любом числе типов слоев  $R$ .

Найдем теперь в матричной форме формулу интенсивности в общем случае дифракции рентгеновских лучей от смешанослойных структур, в которых чередование слоев разных типов осуществляется с произвольным фактором ближнего порядка и описывается с помощью приведенной выше системы вероятностных коэффициентов, характеризующих ту или иную слоевую последовательность при каждом данном  $S$ . Предположим, что в структуре смешанослойного кристалла чередуются два типа слоев —  $A$  и  $B$  с фактором ближнего порядка  $S = 2$ . Очевидно, вклад в интенсивность волн, дифрагированных отдельными слоями, определится, как и в случае  $S = 1$ , слагаемыми, составленными из множителей, которые соответствуют размещениям по одному в табл. 2. Или в матричной форме

$$N \text{ Spur } V_1 W_1 = N (w_A F_A F_A^* + w_B F_B F_B^*), \quad (79)$$

где

$$V_1 = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & F_B F_A^* \\ F_A F_B^* & F_B F_B^* \end{vmatrix}, \quad W_1 = \begin{vmatrix} w_A & \\ & w_B \end{vmatrix}.$$

Цифра 1, стоящая около буквенного обозначения каждой матрицы, представляет собой значение фактора  $S$  и определяет порядок матриц, который в общем случае равен  $R^S$ .

Чтобы с помощью матричного выражения получить слагаемые в табл. 2, которые характеризуются размещениями с повторениями по два в случае  $S = 2$ , мы введем матрицу,

$$W_2 = \begin{vmatrix} w_{AA} & & & \\ & w_{AB} & & \\ & & w_{BA} & \\ & & & w_{BB} \end{vmatrix},$$

каждый диагональный элемент которой представляет собой полную вероятность нахождения в кристалле пары смежных слоев в заданном направлении по нормали к слоям. В этих условиях необходимо подобрать матрицу произведений структурных амплитуд и матрицу фазовых множителей таким образом, чтобы при перемножении их с матрицей  $W_2$  диагональные элементы результирующей матрицы были тождественны слагаемым, которые приведены в табл. 2 для размещений по два. Можно показать, что матрица структурных амплитуд

$$V_2 = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & & & \\ & F_A F_B^* & & \\ & & F_B F_A^* & \\ & & & F_B F_B^* \end{vmatrix}$$

(впоследствии эта матрица окажется полной, но ее диагональные элементы сохранятся) и матрица фазовых множителей

$$\Phi_2^1 = \begin{vmatrix} \exp i\varphi_A & & & \\ & \exp i\varphi_A & & \\ & & \exp i\varphi_B & \\ & & & \exp i\varphi_B \end{vmatrix}$$

при подстановке в выражение

$$(N - 1) \text{Spur } V_2 W_2 \Phi_2^1 + \text{компл.-сопр.} = (N - 1) \{ w_{AA} F_A F_A^* \exp i\varphi_A + \\ + w_{AB} F_A F_B^* \exp i\varphi_A + w_{BA} F_B F_A^* \exp i\varphi_B + w_{BB} F_B F_B^* \exp i\varphi_B + \\ + \text{компл.-сопр.} \} \quad (80)$$

удовлетворяют поставленному условию.

Порядок матриц  $V_2$ ,  $W_2$  и  $\Phi_2^1$  равен  $R^S = 4$ , причем значение фактора ближнего порядка  $S$  указано цифрой 2, стоящей ниже буквенного обозначения каждой матрицы. Кроме того, цифра 2 указывает, что последовательность индексов у элементов матрицы  $W_2$  должна соответствовать последовательности размещения с повторениями по два, приведенными в табл. 2. Порядок элементов матрицы  $\Phi_2^1$  находится следующим образом. Нижняя цифра 2 указывает на то, что вначале необходимо выписать друг под другом размещения с повторениями по два

AA  
AB  
BA  
BB.

При этом верхняя цифра 1 свидетельствует о том, что последовательность индексов у фазовых множителей матрицы  $\Phi_2^1$  должна быть заимствована из буквенных обозначений первого столбца слева.

Для того чтобы найти матричное выражение для интенсивности рассеяния в случае  $S = 2$ , результатом которого будут слагаемые, соответствующие размещениям с повторениями по три в табл. 2, введем матрицу

$$P_2 = \begin{vmatrix} P_{AAA}P_{AAB} & & & \\ & P_{ABA}P_{ABB} & & \\ P_{BAA}P_{BAV} & & & \\ & & P_{BVA}P_{BVB} & \end{vmatrix},$$

у которой элементы, не равные нулю, представляют собой условные вероятности найти в кристалле слой какого-либо типа, следующий за парой смежных слоев в заданном направлении по нормали к слоям. В этих условиях можно подобрать матрицу фазовых множителей в виде

$$\Phi_2^2 = \begin{vmatrix} \exp i\varphi_A & & & \\ & \exp i\varphi_B & & \\ & & \exp i\varphi_A & \\ & & & \exp i\varphi_B \end{vmatrix}.$$

При этом матрица произведения

$$\Phi_2^2 P_2 = \begin{vmatrix} P_{AAA} \exp i\varphi_A & P_{AAB} \exp i\varphi_A & & & & \\ & & P_{ABA} \exp i\varphi_B & P_{ABB} \exp i\varphi_B & & \\ P_{BAA} \exp i\varphi_A & P_{BAV} \exp i\varphi_A & & & & \\ & & P_{BVA} \exp i\varphi_B & P_{BVB} \exp i\varphi_B & & \end{vmatrix}$$

характеризуется тем, что у элементов, не равных нулю, индексы фазовых множителей совпадают с индексом среднего слоя для каждого вероятностного коэффициента.

Цифра 2, стоящая ниже буквенного обозначения матриц  $P_2$  и  $\Phi_2^2$ , обозначает фактор  $S$ , характеризующий их порядок, равный  $R^S = 4$ . Вместе с тем цифра 2 указывает для матрицы  $P_2$  расположение ее элементов. Выпишем из табл. 2 параллельно строкам и столбцам матрицы размещения с повторениями по два

	<i>AA</i>	<i>AB</i>	<i>BA</i>	<i>BB</i>	
<i>AA</i>	<i>AAA</i>	<i>AAB</i>			
<i>AB</i>			<i>ABA</i>	<i>ABB</i>	
<i>BA</i>	<i>BAA</i>	<i>BAV</i>			
<i>BB</i>			<i>BVA</i>	<i>BVB</i>	

Тройные индексы элементов матрицы  $P_2$  образуются только на месте пересечения тех размещений, у которых второй буквенный индекс размещения, параллельного строкам, совпадает с первым буквенным индексом у размещения, параллельного столбцам.

Порядок элементов у матрицы  $\Phi_2^2$  определяется следующим образом. Нижняя цифра 2 свидетельствует о том, что необходимо выписать друг под другом размещения с повторениями по два

*AA*  
*AB*  
*BA*  
*BB*.

Верхняя цифра 2 указывает на то, что индексы фазовых множителей у элементов матрицы должны быть заимствованы из второго столбца слева.

Перемножим теперь матрицы  $W_2\Phi_2^1$  и  $\Phi_2^2 P_2$  (см. стр. 54). Можно видеть, что элементы этой матрицы, отличные от нуля, тождественны произведению вероятностных коэффициентов на фазовые множители, составленным

$$VW\Phi P = \left\| \begin{array}{l} w_{A^3A} F_A I_A^* \exp i\varphi_A + w_{B^3B} F_B I_A^* \exp i\varphi_B + w_{A^2B} F_A I_A^* \exp i\varphi_A + w_{B^2B} F_B I_A^* \exp i\varphi_B \\ w_{A^3A} F_A I_B^* \exp i\varphi_A + w_{B^3B} F_B I_B^* \exp i\varphi_B + w_{A^2B} F_A I_B^* \exp i\varphi_A + w_{B^2B} F_B I_B^* \exp i\varphi_B \end{array} \right\|.$$

$$W_2 \Phi_2^1 \Phi_2^2 P_2 = \left\| \begin{array}{l} w_{AA^3PAAA} \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + w_{AA^2PAAAB} \exp i(\varphi_A + \varphi_A) \\ w_{BA^3PBAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + w_{BA^2PBAB} \exp i(\varphi_B + \varphi_A) \\ w_{AB^3PABA} \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + w_{AB^2PABB} \exp i(\varphi_A + \varphi_B) \\ w_{BB^3PBBA} \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + w_{BB^2PBBB} \exp i(\varphi_B + \varphi_B) \end{array} \right\|$$

$$[\Phi_2^2 P_2]^2 = \left\| \begin{array}{l} P_{AAA} P_{AAA} \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + P_{AAA} P_{AAB} \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + P_{AAB} P_{AAB} \exp i(\varphi_A + \varphi_B) \\ P_{ABA} P_{BAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + P_{ABA} P_{BAB} \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + P_{ABB} P_{BBA} \exp i(\varphi_B + \varphi_B) \\ P_{BAA} P_{AAA} \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + P_{BAA} P_{AAB} \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + P_{BAB} P_{ABA} \exp i(\varphi_A + \varphi_B) \\ P_{BBA} P_{BAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + P_{BBA} P_{BAB} \exp i(\varphi_B + \varphi_A) + P_{BBB} P_{BBA} \exp i(\varphi_B + \varphi_B) \end{array} \right\|.$$

$$W_2 \Phi_2^1 [\Phi_2^2 P_2]^2 = \left\| \begin{array}{l} w_{AA^3PAAA} \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_A) + w_{AA^2PAAA} \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_A) + w_{AA^2PAAAB} \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_B) \\ w_{AB^3PABA} \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_A) + w_{AB^2PABA} \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_A) + w_{AB^2PABB} \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_B) \\ w_{AB^3PAAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_A) + w_{BA^3PAAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_A) + w_{BA^2PABA} \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_B) \\ w_{BB^3PBAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + w_{BB^2PBAA} \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + w_{BB^2PBBA} \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_B) \end{array} \right\|$$

для размещений с повторениями по три (см. табл. 2) для случая  $S = 2$ . В этих условиях матрица структурных амплитуд  $V_2$  может быть дополнена элементами следующим образом:

$$V_2 = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & & F_B F_A^* & \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & \\ & F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* \\ & F_A F_B^* & & F_B F_B^* \end{vmatrix}.$$

Тогда выражение

$$\begin{aligned} (N - 2) \text{Spur } V_2 W_2 \Phi_2^1 \Phi_2^2 P_2 + \text{компл.-сопр.} = \\ = (N - 2) [w_{AAAPAAA} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + w_{BAAPBAA} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \\ + \varphi_A) + w_{AAAPAAV} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A) + w_{BAAPBAV} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \\ + \varphi_A) + w_{ABPBAVA} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + w_{BBPBBVA} F_B F_A^* \exp i \times \\ \times (\varphi_B + \varphi_B) + w_{ABPABVV} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B) + \\ + w_{BBPBBVV} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B) + \text{компл.-сопр.}] \end{aligned} \quad (81)$$

соответствует слагаемым, которые получаются при перемножении сомножителей (см. табл. 2) для размещений с повторениями по три при  $S = 2$ . Следует иметь в виду, что пока матрица  $V_2$  не приняла окончательный вид. Ее оставшиеся элементы будут найдены позднее.

Найдем матричное выражение для интенсивности, которое будет соответствовать слагаемым, составленным для размещений с повторениями по четыре (см. табл. 2) для случая  $S = 2$ . Вычислим произведение  $[\Phi_2^2 P_2]^2$  (см. стр. 54). В результате такого перемножения всякий элемент получившейся матрицы характеризуется следующими особенностями. Во-первых, в каждом произведении вероятностных коэффициентов два последних индекса у первого коэффициента всегда совпадают с двумя первыми индексами второго коэффициента. Во-вторых, индексы фазовых множителей в каждом элементе тождественны совпавшим индексам у вероятностных коэффициентов. Можно убедиться в том, что аналогичная ситуация будет наблюдаться при возведении матрицы  $[\Phi_2^2 P_2]$  в любую целую положительную степень. Если теперь найти произведение матриц  $W_2 \Phi_2^1 [\Phi_2^2 P_2]^2$  (см. стр. 54), то каждый элемент результирующей матрицы соответствует произведению вероятностных коэффициентов на фазовый множитель для каждого приведенного в табл. 2 размещения по четыре в случае  $S = 2$ . Окончательно матрица  $V_2$  имеет вид

$$V_2 = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \end{vmatrix}.$$

При этом выражение для интенсивности

$$\begin{aligned} (N - 3) \text{Spur } V_2 W_2 \Phi_2^1 [\Phi_2^2 P_2]^2 + \text{компл.-сопр.} = \\ = (N - 3) [w_{AAAPAAA} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_A) + \\ + w_{ABPBAVA} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_A) + \\ + w_{BAAPBAA} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_A) + \\ + w_{BBPBBVA} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + w_{A A P A A A P A A B} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_A) + \\
& + w_{A B P R A B A P R V A B} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_A) + \\
& + w_{B A P R V A A P A A B} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_A) + \\
& + w_{B B P R V B A P R V A B} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_A) + \\
& + w_{A A P R A A B P A B A} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_B) + \\
& + w_{A B P R A B B P R V B A} F_A F_A^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_B) + \\
& + w_{B A P R V A B P A B A} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_B) + \\
& + w_{B B P R B B B P R V B A} F_B F_A^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_B) + \\
& + w_{A A P R A A B P A B B} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_A + \varphi_B) + \\
& + w_{A B P R A B B P R V B B} F_A F_B^* \exp i(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_B) + \\
& + w_{B A P R V A B P A B B} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_A + \varphi_B) + \\
& + w_{B B P R B B B P R V B B} F_B F_B^* \exp i(\varphi_B + \varphi_B + \varphi_B) + \text{компл.-сопр.} \quad (82)
\end{aligned}$$

дает слагаемые, которые получаются по данным табл. 2 для размещений с повторениями по четыре. Можно убедиться в том, что

$$(N - 4) \text{Spur } V_2 W_2 \Phi_2^1 [\Phi_2^2 P_2]^3 + \text{компл.-сопр.} \quad (83)$$

тождественно слагаемым, которые находятся с помощью табл. 2 для размещений по пяти и т. д. Складывая выражения (79), (80), (81), (82), (83) и т. д., получим окончательную формулу для интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных смешанослойной структурой, характеризующейся фактором ближнего порядка  $S = 2$ :

$$\begin{aligned}
H_2 = N \text{Spur } V_1 W_1 + \{ & (N - 1) \text{Spur } V_2 W_2 \Phi_2^1 + \\
& + \sum_{n=1}^{N-2} (N - 1 - n) \text{Spur } V_2 W_2 \Phi_2^1 [\Phi_2^2 P_2]^n + \text{компл.-сопр.} \}. \quad (84)
\end{aligned}$$

Необходимо отметить, что полученное выражение справедливо для смешанослойных структур, в которых чередуется любое число различных типов слоев. Например, в том случае, когда в структуре чередуются три типа слоев —  $A$ ,  $B$  и  $C$  с фактором  $S = 2$ , матрицы, входящие в выражение (84), имеют вид

$$V_1 = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_C F_A^* \\ F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_C F_B^* \\ F_A F_C^* & F_B F_C^* & F_C F_C^* \end{vmatrix} \quad W_1 = \begin{vmatrix} w_A & & \\ & w_B & \\ & & w_C \end{vmatrix}$$

$$V_2 = \begin{vmatrix} F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* & F_C F_A^* & F_C F_A^* & F_C F_A^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_C F_B^* & F_C F_B^* & F_C F_B^* \\ F_A F_C^* & F_A F_C^* & F_A F_C^* & F_B F_C^* & F_B F_C^* & F_B F_C^* & F_C F_C^* & F_C F_C^* & F_C F_C^* \\ F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* & F_C F_A^* & F_C F_A^* & F_C F_A^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_C F_B^* & F_C F_B^* & F_C F_B^* \\ F_A F_C^* & F_A F_C^* & F_A F_C^* & F_B F_C^* & F_B F_C^* & F_B F_C^* & F_C F_C^* & F_C F_C^* & F_C F_C^* \\ F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* & F_B F_A^* & F_C F_A^* & F_C F_A^* & F_C F_A^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_C F_B^* & F_C F_B^* & F_C F_B^* \\ F_A F_C^* & F_A F_C^* & F_A F_C^* & F_B F_C^* & F_B F_C^* & F_B F_C^* & F_C F_C^* & F_C F_C^* & F_C F_C^* \end{vmatrix}$$



Здесь матрицы  $V_1$ ,  $W_1$ ,  $V_2$ ,  $W_2$  и  $\Phi_2^1$  тождественны матрицам при  $S = 2$ , а остальные (при условии, что в структуре чередуются слои  $A$  и  $B$ ) имеют вид

$$V_3 = \begin{pmatrix} F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_A F_A^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \\ F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_A F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* & F_B F_B^* \end{pmatrix}$$

$$W_3 = \begin{pmatrix} w_{AAA} & & & & & & & & \\ & w_{AAB} & & & & & & & \\ & & w_{ABA} & & & & & & \\ & & & w_{ABB} & & & & & \\ & & & & w_{BAA} & & & & \\ & & & & & w_{BAB} & & & \\ & & & & & & w_{BBA} & & \\ & & & & & & & w_{BBB} & \end{pmatrix}$$

$$\Phi_3^1 = \begin{pmatrix} \exp i\varphi_A & & & & & & & & \\ & \exp i\varphi_A & & & & & & & \\ & & \exp i\varphi_A & & & & & & \\ & & & \exp i\varphi_A & & & & & \\ & & & & \exp i\varphi_B & & & & \\ & & & & & \exp i\varphi_B & & & \\ & & & & & & \exp i\varphi_B & & \\ & & & & & & & \exp i\varphi_B & \end{pmatrix}$$

$$\Phi_3^2 = \begin{pmatrix} \exp i\varphi_A & & & & & & & & \\ & \exp i\varphi_A & & & & & & & \\ & & \exp i\varphi_B & & & & & & \\ & & & \exp i\varphi_B & & & & & \\ & & & & \exp i\varphi_A & & & & \\ & & & & & \exp i\varphi_A & & & \\ & & & & & & \exp i\varphi_B & & \\ & & & & & & & \exp i\varphi_B & \end{pmatrix}$$

$$\Phi_3^3 = \begin{pmatrix} \exp i\varphi_A & & & & & & & & \\ & \exp i\varphi_B & & & & & & & \\ & & \exp i\varphi_A & & & & & & \\ & & & \exp i\varphi_B & & & & & \\ & & & & \exp i\varphi_A & & & & \\ & & & & & \exp i\varphi_B & & & \\ & & & & & & \exp i\varphi_A & & \\ & & & & & & & \exp i\varphi_B & \end{pmatrix}$$



Предполагалось, что каждый вектор  $t_j$  совпадает с вектором, перпендикулярным слою  $s_j$ . Преимущество данного подхода проявляется в том, что с его помощью можно осуществлять сравнительно простой вывод интерференционных функций от одномерно-неупорядоченных, в частности смешанослойных структур. Дело в том, что при использовании набора межслоевых векторов можно понизить на единицу значение фактора ближнего порядка  $S$ . Действительно, если набор пространственных положений  $S$  соседних слоев оказывает влияние на положение  $(S + 1)$  слоя, то в этой же ситуации  $(S - 1)$  соседние векторы влияют на положение  $S$ -го вектора (рис. 9).

Аллегра (Allegra, 1964) получил следующее матричное выражение для интенсивности, рассеянной бесконечно большим смешанослойным кристаллом, состоящим из слоев разных типов, но одинаковой рассеивающей способности:

$$I = FF^* \Phi(s) = FF^* \left[ 1V \left\{ -\frac{1}{2} E_R + (E_R - Q)^{-1} \right\} \tilde{1} + \text{компл.-сопр.} \right], \quad (88)$$

где  $F$  — структурная амплитуда слоя,  $R$  — число слоев разных типов,  $1$  и  $\tilde{1}$  — единичные векторы  $R$ -го порядка в виде строки и столбца,  $E_R$  — единичная матрица ранга  $R$ ,  $V$  — диагональная матрица ранга  $R$ , у которой элементы  $jj$  есть  $w_j$ ,  $Q$  — квадратная матрица ранга  $R$ , элементы которой  $jk$  есть произведения

$$p_{jk} \exp(-2\pi i t_k s) = p_{jk} \exp(-i\varphi_k).$$

Если выражение (88) внешне выглядит сравнительно простым, то развернутое выражение интерференционной функции  $\Phi(s)$  занимает уже значительный объем. Ниже приводятся выражения  $\Phi(s)$  для двухкомпонентных ( $R = 2$ ,  $S = 1$ , см. формулу (89)) и трехкомпонентных ( $R = 3$ ,  $S = 1$ , см. формулу (90)) систем:

$$\Phi_2(s) = \frac{(\alpha + \beta)(1 - \alpha)(1 - \beta)[1 - \cos(\varphi_1 - \varphi_2)s]}{[2 - (\alpha + \beta)]\{[1 - (\alpha + \beta) + (\alpha^2 + \beta^2 + \alpha\beta)] + [\beta - \alpha - \beta(\alpha + \beta)] \cos \varphi_1 s + [\alpha - \beta - \alpha(\alpha + \beta)] \cos \varphi_2 s - [1 - (\alpha + \beta)] \cos(\varphi_1 + \varphi_2)s + \alpha\beta \cos(\varphi_1 - \varphi_2)s\}}, \quad (89)$$

где  $\alpha = p_{AA}$ ,  $\beta = p_{BB}$ ,  $\varphi_1 = 2\pi c_1$ ,  $\varphi_2 = 2\pi c_2$ ,  $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ ,  $c_1$  и  $c_2$  — высоты межслоевых векторов.

$$\begin{aligned} & 2\{-w_A p_{AA} - w_B p_{BB} - w_C p_{CC} + SA + TB + WC + \\ & + ZD(w_A + w_B A + w_C B - p_{BB} S - p_{CC} T + WD + ZC) \cos \varphi_1 + \\ & + (w_B + w_A A + w_C C - p_{AA} S - p_{CC} W + TD + ZB) \cos \varphi_2 + (w_C + w_A B + \\ & + w_B C - p_{AA} T - p_{BB} W + SD + ZA) \cos \varphi_3 + (S + w_C D - p_{CC} Z) \times \\ & \times \cos(\varphi_1 + \varphi_2) + (-w_A p_{BB} + TC + WB) \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + (T + w_B D - \\ & - p_{BB} Z) \cos(\varphi_1 + \varphi_3) + (-w_A p_{CC} - w_C p_{AA} + SC + WA) \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + \\ & + (W + w_A D - p_{AA} Z) \cos(\varphi_2 + \varphi_3) + (w_C A - p_{CC} S) \cos(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3) + \\ & + (w_C B - p_{BB} T) \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3) + Z \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \} \\ \Phi_3(s) = 1 + & \frac{}{1 + p_{AA}^2 + p_{BB}^2 + p_{CC}^2 + A^2 + B^2 + C^2 + D^2 + \{ (CD - p_{AA} - p_{BB} A - \\ & - p_{CC} B) \cos \varphi_1 + (BD - p_{BB} - p_{AA} C - p_{CC} C) \cos \varphi_2 + (AD - \\ & - p_{CC} p_{AA} B - p_{BB} C) \cos \varphi_3 + (A - p_{CC} D) \cos(\varphi_1 + \varphi_2) + (BC + \\ & + p_{AA} p_{BB}) \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + (B - p_{BB} D) \cos(\varphi_1 + \varphi_3) + (AC + \\ & + p_{AA} p_{CC}) \cos(\varphi_3 - \varphi_1) + (C - p_{AA} D) \cos(\varphi_2 + \varphi_3) + (AB + \\ & + p_{BB} p_{CC}) \cos(\varphi_3 - \varphi_2) + p_{AA} C \cos(\varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_3) + p_{CC} A \cos(\varphi_1 + \\ & + \varphi_2 - \varphi_3) + p_{BB} B \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3) + D \cos(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \}}, \end{aligned} \quad (90)$$

где

$$A = p_{AA} p_{BB} - p_{AB} p_{BA}, \quad D = p_{CB} M + p_{AB} F - p_{BB} B,$$

$$H = p_{AB} p_{CC} - p_{AC} p_{CB}, \quad B = p_{AA} p_{CC} - p_{AC} p_{CA}, \quad L = p_{AB} p_{BC} - p_{AC} p_{BB},$$

$$\begin{aligned}
F &= p_{ВАРСС} - p_{ВСРСА}, C = p_{ВВВРС} - p_{ВСРСВ}, G = p_{ВАРСВ} - p_{ВВВРСА}, \\
M &= p_{ААРВС} - p_{АСРВА}, O = p_{ААРСВ} - p_{АВВРСА}, \\
S &= w_{АРАВ} - w_{АРВВ} + w_{ВРВА} - w_{ВРРА}, \\
T &= w_{ВРВС} - w_{ВРСС} + w_{СРСВ} - w_{СРВВ}, \\
Z &= w_A (C - И - L) + w_B (B - F - M) + w_C (G - O + A), \\
W &= w_{АРАС} - w_{АРСС} + w_{СРСА} - w_{СРРА},
\end{aligned}$$

$\varphi_i = 2\pi s c_i$  ( $c_i$  — высоты чередующихся слоев или значения межслоевых векторов).

Если принять в формуле для  $\Phi_3(s)$ , что  $w_A = p_{ВА} = p_{СА} = p_{АА}$ ,  $w_B = p_{АВ} = p_{СВ} = p_{ВВ}$ ,  $w_C = p_{АС} = p_{ВС} = p_{СС}$ , то выражение (90) будет отвечать случаю  $S = 0$ .

Рис. 9. Понижение фактора  $S$  на единицу в случае использования межслоевых векторов в качестве компонентов смешанослойной структуры.

Горизонтальные линии — отдельные слои кристалла, вертикальные стрелки — межслоевые векторы



Когда  $w_C = 0$ ,  $p_{jC} = p_{Ck} = 0$ , то из (90) получается (89). Наконец, если в выражении (89) положить  $\alpha + \beta = 1$ , то получится хорошо известная формула Хендрикса и Теллера в форме, полученной Брауном и Грин-Келли (Brown, Green-Kelly, 1954):

$$\Phi(r^*) = \frac{2w_A(1-w_A)\sin^2\pi r^*(c_2-c_1)}{1-2w_A(1-w_A)\sin^2\pi r^*(c_2-c_1)-w_A\cos 2\pi r^*c_1-(1-w_A)\cos 2\pi r^*c_2}.$$

Следует иметь в виду, что формулы (89) и (90) можно рассчитывать в тех точках обратного пространства вдоль оси  $c^*$ , в которых  $\Phi(s)$  является непрерывной. Это условие нарушается для таких значений  $s$ , которые удовлетворяют совместным условиям  $sc_i = n_i$ , где  $n_i$  — целые числа, включая нуль. В этих точках обратного пространства  $\Phi(s)$  имеет форму  $\delta$ -пиков, т. е. бесконечно больших и острых максимумов, соответствующих истинным брегговским отражениям. Для того чтобы подсчитать распределение интенсивности, следует  $\Phi(s)$  умножить на  $F^2$ . Во многих случаях, однако, условие идентичности структурных факторов слоев разных типов не выполняется, и более удовлетворительные результаты можно получить, если использовать среднее взвешенное значений  $F_{\text{ср}}^2$  для слоев каждого типа, т. е.

$$F_{\text{ср}}^2 = \sum_{i=1}^R w_i F_i^2.$$

После подстановки значения  $H(s) = \Phi(s)F_{\text{ср}}^2$  в формулу (87) получим дифракционный профиль, который следует далее умножить на лоренц-поляризационный фактор. Хотя выражения (89) и (90) выглядят внешне очень громоздкими, в действительности они легко поддаются расчетам с помощью несложной вычислительной техники. Особенно полезным может быть использование формулы (90), поскольку в настоящее время почти нет данных о дифракционных особенностях трехкомпонентных смешанослойных структур, тогда как существование минералов с подобными структурами не вызывает сомнений. Основные недостатки расчетных формул (89) и (90) состоят в том, что они выведены для случаев бесконечно большого кристалла и идентичности рассеивающих способностей слоев разных типов.

Эффект конечной толщины кристаллов со смешанослойной структурой может быть учтен следующим образом. Как было показано выше, кристалл из  $N$  слоев можно рассматривать в виде перпендикулярной слоям колонки, состоящей из  $N$  элементарных ячеек разных типов с общим базисом  $a, b$ . Пусть ось  $z$  совпадает с осью колонки; выберем общее начало координат для всей колонки в начале координат нижней ячейки и отложим далее по оси  $z$  начала координат всех последующих ячеек, которые по условию имеют разные высоты и рассеивающую способность. В полученной таким образом одномерной нерегулярной решетке каждому  $n$ -му узлу припишем «вес», равный структурной амплитуде  $F$  той ячейки, начало которой совпадает с данным узлом решетки. Расстояния между различными узлами соответствуют разным межслоевым расстояниям в исходном смешанослойном кристалле.

Поскольку формулы типа (42) и (43) характеризуют интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных произвольной совокупностью рассеивающих центров, то, следовательно, они применимы и к данному частному случаю, когда в качестве рассеивающего объекта выступает одномерная нерегулярная решетка. Следовательно,

$$I(s) = \sum_n \sum_{n'} F_n F_{n'}^* \exp 2\pi i (s, \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}) = \\ = i_0 + 2 \sum_m \sum_n F_n F_{n+m} \cos 2\pi s r_m = i_0 + 2 \sum_m i_m \cos 2\pi s r_m. \quad (91)$$

Здесь  $F_n$  — рассеивающая способность  $n$ -го узла решетки, задаваемого вектором  $\mathbf{r}_n$ ,  $\mathbf{r}_m = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}$ ,  $m = n' - n$ ,  $i_m = \sum_n F_n F_{n+m}$ .

Нас интересует распределение интенсивности вдоль оси  $c^*$ , параллельной оси  $z$ , по которой откладываются векторы  $\mathbf{r}_n$  и  $\mathbf{r}_m$ ; поэтому  $s r_m = s z_m$  (вектор  $s$  совпадает с осью  $c^*$ ). Здесь  $z_m$  — расстояние между парой узлов, отделенных  $m$  межузельными (межслоевыми) расстояниями.

Расстояния между узлами могут быть различны, и  $z_m = \sum_i K_{i_m} d_i$ , где межузельное расстояние  $d_i$  повторяется  $K_{i_m}$  раз в  $z_m$  и  $m = \sum_i K_{i_m}$ . Если структурные факторы всех слоев одинаковы, то, как уже упоминалось,  $i_0 = N F^2$ , а  $i_m = F^2 \sigma(z_m)$ , где  $\sigma(z_m)$  — число межузельных (межслоевых) расстояний  $z_m$ .

В этих условиях интерференционная функция рассеивающего объекта равна

$$\Phi(s) = \frac{I(s)}{N F^2} = 1 + \frac{2}{N} \sum_m \sigma(z_m) \cos 2\pi s z_m. \quad (92)$$

В таком виде формула была получена Мак-Юэном (MacEwan, 1958) с помощью методов Фурье-преобразования. Функция  $\Phi(s)$  легко может быть подсчитана для сравнительно небольших  $N$ , если известно относительное содержание чередующихся слоев и их высоты. Мак-Юэн описал общую процедуру необходимых вычислений, которая коротко сводится к следующему. Поскольку  $z_m$  есть межузельные расстояния, включающие  $m$  элементарных межузельных расстояний, причем  $m$  изменяется от 1 до  $(N - 1)$ , то вначале следует составить список возможных межузельных расстояний при каждом  $m$ . При этом следует учесть все возможные комбинации слоев разных типов при каждом данном  $m$ . Например, для  $N = 4$  имеем  $A, B, AA, AB, BB, AAA, AAB, ABV, BBB$ . Снова мы сталкиваемся со случаем уменьшения числа межузельных расстояний на единицу по сравнению с числом рассматриваемых слоев. Далее необходимо вычислить вероятность появления каждого  $z_m$  межузельного расстояния. Прежде всего учтем краевые эффекты, возникающие для кристалла конечного размера.

Если  $\sigma_{\infty}(z_m)$  — вероятность встретить данное  $z_m$  в бесконечно большом кристалле, то для кристалла конечных размеров из  $N$  слоев имеем

$$\sigma_N(z_m) = \frac{\sigma(z_m)}{N} = \frac{N-m}{N} \sigma_{\infty}(z_m).$$

Коэффициент  $\frac{N-m}{N}$  учитывает то обстоятельство, что вероятность обнаружить межслоевое расстояние  $z_m$  уменьшается с увеличением числа слоев, участвующих в формировании этого расстояния. Этот эффект отчетливо виден на рис. 9. Если в кристалле известно число слоев  $N$ , то для случая бесконечно протяженного кристалла, в котором слои  $A$  и  $B$  встречаются с вероятностями  $w_A$  и  $w_B$ , остается вычислить вероятность появления последовательностей из  $(m+1)$  слоев, в которых число  $A$  и  $B$  слоев равно  $N_A$  и  $N_B$  соответственно.

Рассмотрим вначале случай полного беспорядка в чередовании слоев. Известно, что число способов, которыми можно  $N_A$  слоев типа  $A$  и  $N_B$  слоев типа  $B$  разместить в единой слоевой последовательности, равно

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (93)$$

Следовательно, вероятность встретить серии из  $m+1$  слоев с  $N_A + N_B = m+1$  для бесконечного кристалла равна  $\sigma_{\infty}(z_m) = Q w_A^{N_A} w_B^{N_B}$ , а для кристаллов конечных размеров

$$\sigma_N(z_m) = \frac{N-m}{N} Q w_A^{N_A} w_B^{N_B}.$$

Если задать небольшое число слоев в кристалле, то расчет  $\Phi(s)$  может быть выполнен в сравнительно короткий срок без применения вычислительной техники.

В тех случаях, когда предполагается, что в смешанослойной структуре степень порядка отлична от  $S=0$ , то для подсчета  $\sigma(z_m)$  следует использовать процедуру, аналогичную описанной выше. Во всех случаях метод Мак-Юэна был ограничен близостью  $F^2$ -кривых для слоев разных типов. Вместе с тем нельзя не отметить и ряд преимуществ этого метода, состоящих в том, что с его помощью можно проводить расчет для систем с числом компонентов более двух, легко учесть распределение частиц по размерам и простоту вычислительных операций при малых  $N$ . Рейнольдс (Reynolds, 1967) модифицировал метод Мак-Юэна для случая двухкомпонентных неупорядоченных смешанослойных систем ( $S=0$ ), в котором учитывались рассеивающие способности не только отдельных силикатных 2 : 1 слоев, но и межслоевых промежутков разных типов. Необходимость подобной модификации стала совершенно очевидна после того, как Рейнольдс (Reynolds, 1965) ясно продемонстрировал на примере изучения монтмориллонита, насыщенного этиленгликолем, исключительно большой вклад межслоевых молекул этого наполнителя в общую рассеивающую способность монтмориллонитовых слоев. Экспериментальные данные свидетельствовали о том, что вклад в рассеяние от слоев этиленгликоля даже превышает вклад от 2 : 1 слоев в области сравнительно небольших углов  $\theta$  ( $<5^\circ$ ). В этих условиях естественно ожидать, что даже при полной адекватности задаваемой модели смешанослойной структуры изучаемым минералам будут наблюдаться значительные отклонения в значениях межплоскостных расстояний (не говоря уже об интенсивностях) базальных отражений на рассчитанных и экспериментальных дифрактограммах.

Сущность внесенных Рейнольдсом корректив состоит в том, что он выделил в смешанослойных структурах, состоящих из 2 : 1 слоев, разделенных двумя типами межслоевых промежутков, три структурных элемента — 2 : 1 слои и два типа межслоев  $A$  и  $B$  (рис. 10).

Предполагая центросимметричность каждого структурного элемента, удобно начало координат каждого из них выбрать в их центрах симметрии, т. е. в точках, делящих высоту каждого структурного элемента пополам. Обозначим через  $F_C, F_A, F_B$  структурные амплитуды 2:1 слоя и межслоевого материала в межслоях  $A$  и  $B$  соответственно, а через  $D_A$  и  $D_B$  — суммарные толщины  $A + C$  (слоя + межслой  $A$ ) и  $B + C$  (слоя + межслой  $B$ ) соответственно. Пусть кристалл состоит из  $N$  слоев и  $w_A, w_B$  пропорциональны содержанию  $A$  и  $B$  слоев соответственно. Если для такой модели выделить колонку элементарных ячеек и по оси  $z$  отметить их начала координат, то снова будем иметь одномерную нерегулярную решетку из узлов  $A, B, C$ , каждый из которых характеризуется соответствующими рассеивающими способностями. Особенности этой решетки состоят в том, что в ней не встречаются рядом одноименные узлы; каждый узел  $A$ ,

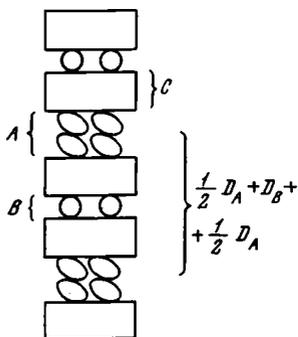


Рис. 10. Структурные элементы в смешанослойном кристалле иллит — монтмориллонит  
 $A, B$  и  $C$  — структурные элементы монтмориллонитового, иллитового межслоев и 2:1 слоя соответственно

так же как и  $B$ , всегда имеет с обеих сторон соседей из узлов  $C$ , отстоящих от  $A$  (или  $B$ ) на равных расстояниях. В этих условиях все возможные  $z_m$  следует разбить на шесть групп в зависимости от того, с какого узла начинается и на каком заканчивается рассматриваемое междузельное расстояние. Очевидно, что возможны  $z_{AA}(m), z_{BB}(m), z_{AB}(m), z_{AC}(m), z_{BC}(m), z_{CC}(m)$ . Вероятность появления междузельного расстояния каждого типа при данном  $m$  обозначим через  $\sigma_{AA}(m), \sigma_{BB}(m)$  и т. д. Вклад в общую рассеивающую способность двух узлов, соединенных данным расстоянием  $z_{ij}(m)$  ( $i, j = A, B, C$ ), пропорционален произведению их структурных амплитуд. В общем случае одна из структурных амплитуд должна быть комплексно-сопряженной другой, но для данной конкретной модели смешанослойного кристалла все  $F$  — действительные числа. В этих условиях выражение (91) для интенсивности  $I(s)$  рентгеновских лучей, рассеянных рассматриваемой одномерно-нерегулярной решеткой, можно представить в виде

$$I(s) = i_0 + F_A^2 M_1 + F_B^2 M_2 + F_A F_B M_3 + F_A F_C M_4 + F_B F_C M_5 + F_C^2 M_6, \quad (94)$$

где  $M_1 = \sum \sigma_{AA}(m) \cos 2\pi s z_{AA}(m)$ ,  $M_2 = \sum \sigma_{BB}(m) \cos 2\pi s z_{BB}(m)$  и т. д. — интерференционные функции, отвечающие суммированию по междузельным расстояниям типа  $A - A, B - B$  и т. д. Поскольку рассматривается полностью неупорядоченная смешанослойная структура, то способ расчета  $\sigma_{ij}$  в основном аналогичен описанному выше, однако некоторые комментарии по этому поводу все же необходимы. При подсчете  $\sigma_{AA}(m)$  или  $\sigma_{BB}(m)$  надо учесть, что последовательность узлов должна начинаться и оканчиваться узлом (слоем) одного и того же типа. Поэтому при подсчете  $Q$  по формуле (93) из общего числа слоев в рассматриваемой последовательности, ограниченной на концах межслоями  $A$ , следует исключить два слоя  $A$  как фиксированные. Тогда

$$\sigma_{AA}(m) = \frac{(n_A + n_B - 2)!}{(n_A - 2)! n_B!} w_A^{n_A} w_B^{n_B} \frac{(N - n_A - n_B)}{N} \quad (95)$$

и

$$z_{AA}(m) = (n_A - 1)D_A + n_B D_B, \quad m + 1 = 2(n_A + n_B).$$

Подобные выражения получим для  $\sigma_{BB}$  и  $z_{BB}$ . Вероятность  $\sigma_{AA}(m)$  нахождения межслоевого расстояния  $z_{AA}(m)$  удобно связать с вероятностями нахождения межузельных расстояний  $z_{AC}(m+1) = z_{AA} + D_A/2 = z_{CA}(m+1)$  и  $z_{CC}(m+2) = z_{AA} + D_A$ , которые, как это видно на рис. 11, также равны  $\sigma_{AA}$ . Отсюда

$$M'_4 = \sum \sigma_{AC} \cos 2\pi z_{AC} s = 2 \sum \sigma_{AA} \cos 2\pi s \left( z_{AA} + \frac{D_A}{2} \right),$$

$$M''_6 = \sum \sigma_{CC} \cos 2\pi z_{CC} s = \sum \sigma_{AA} \cos 2\pi s (z_{AA} + D_A).$$

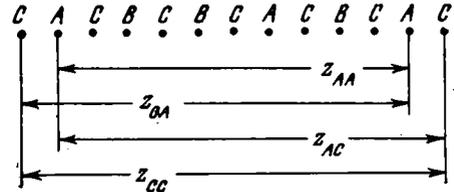
Аналогично

$$M'_5 = \sum \sigma_{BC} \cos 2\pi z_{BC} s = 2 \sum \sigma_{BB} \cos 2\pi s \left( z_{BB} + \frac{D_B}{2} \right),$$

$$M''_6 = \sum \sigma_{CC} \cos 2\pi z_{CC} s = \sum \sigma_{BB} \cos 2\pi s (z_{BB} + D_B).$$

Если рассматривается межузельное (межслоевое) расстояние  $AB$ , при подсчете величины  $Q$  следует исключить из рассмотрения один слой  $A$  и один слой  $B$  как фиксированные на концах рассматриваемой серии слоев.

Рис. 11. Одномерно-неупорядоченная решетка, схематично изображающая чередование слоев и межслоевых расстояний разных типов  $\blacksquare$ .  $A, B, C$  — узлы решетки, являющиеся центрами симметрии монтмориллонитовых, иллитовых межслоев и 2:1 слоев соответственно;  $z_{AA}, z_{BB}$  и т. д. — межузельные расстояния



Поэтому

$$\sigma_{AB}(m) = \frac{(n_A + n_B - 2)!}{(n_A - 1)! (n_B - 1)!} w_A^{n_A} w_B^{n_B} \frac{N - n_A - n_B}{N} \quad (96)$$

и

$$z_{AB}(m) = \left( n_A - \frac{1}{2} \right) D_A + \left( n_B - \frac{1}{2} \right) D_B.$$

Вероятность  $\sigma_{AB}(m)$  встретить межузельное расстояние  $z_{AB}(m)$  снова свяжем с соседним межузельным расстоянием  $z_{CC}(m+2) = z_{AB}(m) + \frac{1}{2} D_A + \frac{1}{2} D_B$  и включим соответствующее слагаемое в интерференционную функцию  $M_6$  в виде

$$M'''_6 = \sum \sigma_{CC} \cos 2\pi z_{CC} s = \sum \sigma_{AB} \cos 2\pi s \left( z_{AB} + \frac{1}{2} D_A + \frac{1}{2} D_B \right),$$

причем  $M_6 = M'_6 + M''_6 + M'''_6$ . Наконец, межузельные расстояния  $C - A$  и  $C - B$  связаны с  $z_{AB}(m)$  той же вероятностью  $\sigma_{AB}(m)$ , если  $z_{CA}(m+1) = z_{AB}(m) + \frac{1}{2} D_A$  и  $z_{CB}(m+1) = z_{AB}(m) + \frac{1}{2} D_B$ .

Тогда

$$M''_4 = \sum \sigma_{AB} \cos 2\pi s \left( z_{AB} + \frac{D_A}{2} \right),$$

$$M''_5 = \sum \sigma_{AB} \cos 2\pi s \left( z_{AB} + \frac{D_B}{2} \right).$$

При этом  $M_4 = M'_4 + M''_4$ ,  $M_5 = M'_5 + M''_5$ .

Нулевой член выражения (94), отражающий вклад в интенсивность от отдельных структурных единиц  $A, B, C$ , когда узловые расстояния равны

нулю, можно представить в виде

$$i_0 = \frac{F_A^2 w_A (N-1)}{2N} + \frac{I_B^2 w_B (N-1)}{2N} + \frac{F_C^2 w_C}{2}.$$

Появление коэффициента  $1/2$  объясняется тем, что в выражении (94) был опущен множитель 2 по сравнению с (92).

Таким образом, при выполнении описанного расчета можно получить распределение интенсивности вдоль оси  $c^*$  с учетом рассеивающих способностей всех структурных элементов, участвующих в формировании смешанослойных кристаллов. Однако имеются следующие серьезные ограничения метода: расчет можно проводить лишь для полностью неупорядоченных структур, число переслаивающихся компонентов не должно превышать двух, обсчету могут подвергаться модели, состоящие только из 2 : 1 слоев, нельзя учесть возможность распределения частиц по размерам в природных образцах.

Рейнольдс и Хауэр (Reynolds, Hower, 1970) вновь расширили возможности метода, применив следующий простой искусственный прием: в модели смешанослойной структуры иллит — монтмориллонит выделялась в качестве самостоятельного структурного компонента совокупность 2 : 1 слоев и межслоев разных типов. Например, для определения дифракционных эффектов от смешанослойных структур, в которых чередование иллитовых и монтмориллонитовых межслоев осуществляется с фактором  $S = 1$ , при  $w_i > w_m$  и  $p_{mm} = 0$ , удобно в качестве структурного компонента выбрать 2 : 1 слой, к которому с одной стороны примыкает слюдистый межслой (К-катионы), а к другой — монтмориллонитовый (двойной глицириновый слой). Обозначим его «им». Тогда в качестве второго компонента следует выбрать слой иллита («и»). Если задать статистически неупорядоченное чередование ( $S = 0$ ) этих компонентов, то фактическим его результатом будет чередование слоев слюды и монтмориллонита с максимально возможной в рамках  $S = 1$  степенью порядка. Если  $w_m > w_i$ , то вторым компонентом следует выбрать слой монтмориллонитового типа.

Таким образом, Рейнольдсу и Хауэру удалось в рамках неупорядоченного чередования задаваемых ими структурных элементов получать дифракционные эффекты от смешанослойных кристаллов иллит — монтмориллонит, чередование слоев в структурах которых определяется фактором  $S = 1$ . Кроме того, эти авторы, очевидно, впервые добились максимального соответствия рассчитанных дифракционных кривых экспериментальным, полученным для природных объектов.

Дело в том, что до этого Мак-Юэном с соавторами (1965) рекомендовалось находить профиль рассчитанных дифракционных линий при помощи умножения интерференционной функции непосредственно на значения  $F^2$  и лоренц-поляризационный фактор. Экспериментальные условия съемки образца при этом полностью игнорировались. Рейнольдс и Хауэр, приняв в соответствии с рекомендациями К्लюга и Александра (Klug, Alexander, 1954) в качестве инструментальной кривой гауссову функцию, рассчитывали профили дифракционных кривых  $I(2\theta)$  по формуле

$$I_{2\theta} = \sum_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} I'_{2\theta+\varepsilon} e^{-k^2\varepsilon^2} \Delta\varepsilon, \quad (97)$$

где  $I'_{2\theta}$  — значение интенсивности,  $\varepsilon$  — переменная, выраженная в тех же единицах, что и  $\theta$ ,  $\theta$  — угол брегговского отражения,  $k$  — константа полуширины линий (подбирается эмпирически).

Это позволило им осуществить переход от распределения интенсивности в обратном пространстве к ее распределению в условиях реального эксперимента.

Своеобразный и перспективный, хотя пока еще не имеющий практического значения, метод разработан Россом (Ross, 1968). Его подход принципиально отличается от всех описанных выше тем, что не включает в рассмотрение ни структурного фактора, ни интерференционной функции. Задача определения интенсивности рассеянных волн решается непосредственно с помощью формулы самого общего типа (42), справедливой для любой произвольной совокупности атомов в объекте. Поэтому в качестве исходных данных необходимо задать размеры и форму исследуемого смешанослойного кристалла, общее число слоев разных типов и их конкретную последовательность в анализируемом кристалле. Предполагается, что геометрия атомного распределения в пределах слоя каждого типа, т. е.  $z$ -координаты атомов, а также их рассеивающая способность известны. Таким образом, смешанослойный кристалл рассматривается в рамках одной большой элементарной ячейки, представляющей собой колонку элементарных ячеек отдельных слоев с общим базисом и с высотой кристалла, в которой известны  $z$ -координаты и рассеивающие способности каждого из заселяющих сверхъячейку атомов. В этих условиях расчет дифракционных эффектов можно проводить по формуле

$$G(s) = \sum_{m=1}^M f_m \exp 2\pi i s z_m, \quad (98)$$

где  $G(s)$  — структурная амплитуда, квадрат которой пропорционален интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных исследуемым кристаллом из  $M$  атомов в точках обратного пространства. Координата  $s$  вдоль оси  $c^*$  может принимать любые значения, т. е. является непрерывной,  $z_m$  — координата  $m$ -го атома в кристалле с рассеивающей способностью  $f_m$ .

Строго говоря, профиль дифракционных кривых  $G(s)$  нельзя непосредственно сравнивать с экспериментальными дифрактограммами, так как не учтены инструментальные поправки. Однако на данном этапе развития метода в этом нет необходимости.

Итак, с помощью формулы (98) можно получить профиль дифракционных кривых непосредственно от атомных моделей смешанослойных кристаллов. Росс провел соответствующие расчеты для кристаллов мусковит — монтмориллонит. Все 2 : 1 слои считались идентичными, и  $z$ -координаты их атомов были заимствованы из результатов уточнения кристаллической структуры мусковита. Монтмориллонитовые межслои были заполнены двумя слоями молекул  $H_2O$ , в центре между которыми размещалось 0,33 катиона K на ячейку слоя.

Предполагалось, что все кристаллы содержат 30 слоев, из которых  $N$  являются монтмориллонитовыми, а ( $30 - N$ ) — мусковитовыми. Расчет дифракционных профилей осуществлялся для 23 случаев при изменении  $N$  от 0 до 30. Для каждой конкретной последовательности слоев при данном  $N$  предполагался полный беспорядок в чередовании слоев разных типов, для реализации которого при заданном числе  $N$  монтмориллонитовых слоев проводилась случайная выборка  $N$  номеров из совокупности чисел от 1 до 30. Монтмориллонитовые слои размещались в общей последовательности слоев в смешанослойном кристалле в соответствии с номерами, которые были выбраны описанным выше способом. Затем определялись  $z$ -координаты всех имеющихся в кристалле атомов и по формуле (98) проводился расчет  $G(s)$ . Полученные результаты приведены на рис. 12, на котором при каждом данном  $N$  точками отмечены значения межплоскостных расстояний  $d \simeq 1/s$  дифракционных максимумов, зарегистрированных на соответствующей кривой  $G(s)$ . На левой оси ординат отмечены индексы  $00l$  при значениях  $d(00l)$  чистого мусковита ( $N = 0$ ), на правой — чистого монтмориллонита ( $N = 30$ ). Линии, соединяющие точки на правой и левой осях ординат, отражают «миграцию» пиков при изменении  $N$  от 0 до 30 и называются миграционными.

Существенным для понимания природы дифракционных эффектов от смешанослойных структур является тот факт, что при каждом данном  $N$  в узкой области значений  $s$  наблюдается не один, а целая серия близко расположенных максимумов, интенсивность которых в общем уменьшается по мере удаления от миграционной прямой. На рис. 12 видно, что при увеличении  $N$  от 0 до 15 и при уменьшении  $N$  от 30 до 15 происходит расщепление единичных максимумов на серии максимумов с параллельным увеличением их полуширины. По мере приближения  $N$  к 15 число расщепленных пиков при малой их интенсивности возрастает, особенно в тех случаях, когда миграционная прямая соединяет наиболее различающиеся по величине значения  $d(00l)$  конечных компонентов. В этой области выявляется наибольшее число слабых и диффузных максимумов (см. рис. 12).

В качестве примера на рис. 13 приведен фрагмент кривой  $|G(s)|$  при  $N = 9$ . Естественно, что случайное расположение слоев монтмориллонита среди  $(30 - N)$  слоев мусковита в одном кристалле не исчерпывает всего многообразия других столь же случайных последовательностей из тех же  $N$  слоев монтмориллонита и  $(30 - N)$  слоев мусковита. Каждая последовательность слоев в кристалле будет характеризоваться собственным спектром максимумов на кривой  $G^2(s)$ , не похожим в деталях на распределение максимумов функции  $G^2(s)$  остальных последовательностей. Если набор возможных последовательностей слоев (при данном  $N$ ) реализуется в разных кристаллах одного и того же образца, то результирующая кривая  $G_p^2(s)$  будет представлять собой среднее от сложения всех  $G^2(s)$  индивидуальных частиц. При этом максимумы и минимумы каждой  $G^2(s)$ , накладываясь один на другой, сглаживают результирующую кривую  $G_p^2(s)$ , усиливая интенсивность при тех значениях  $s$ , при которых наиболее часто проявлялись максимумы на индивидуальных  $G^2(s)$ .

Распределение интенсивности, описываемое результирующей кривой  $G_p^2(s)$ , должно быть адекватно наблюдаемому в экспериментальных услови-

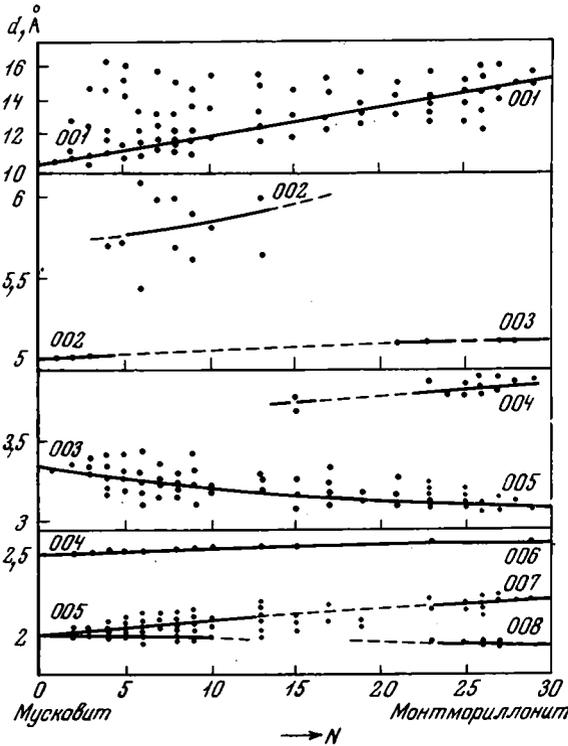
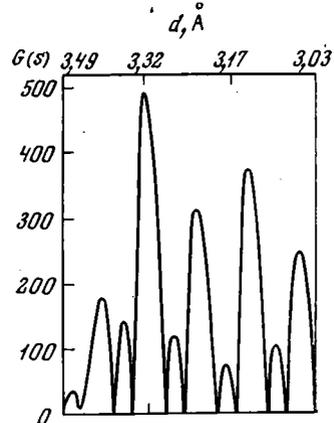


Рис. 12. Миграционные кривые для неупорядоченных смешанослойных кристаллов мусковит — монтмориллонит (Ross, 1968)

Объяснение в тексте

Рис. 13. Фрагмент кривой  $|G(s)|$  для смешанослойного кристалла мусковит — монтмориллонит



ях от полностью неупорядоченных смешанослойных минералов, иллит — монтмориллонит, частицы которых содержат постоянное число монтмориллонитовых межслоев, распределенных в каждой частице по закону случая.

В целом метод Росса вскрывает физическую сущность тех эффектов, которые уже в значительно снивелированной форме проявляются в анализируемых нами дифракционных кривых распределения интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных совокупностью смешанослойных частиц с неизвестными структурными характеристиками.

Возможно, что в будущем удастся, используя современную вычислительную технику, предусмотреть все возможные переменные, характеризующие частицы природных смешанослойных минералов, и тогда будут получены наиболее объективные сведения о тонких структурных особенностях этих минералов.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Обсуждение различных методов структурного анализа смешанослойных минералов до сих пор ограничивалось в основном описанием различных математических приемов и способов расчета дифракционных картин от моделей, на которые в зависимости от возможностей метода накладывались определенные ограничения. Однако без рассмотрения конкретных результатов, получаемых с помощью каждого метода, трудно предвидеть заранее, какие из этих ограничений действительно несущественны и не оказывают заметного влияния на дифракционные эффекты от анализируемых смешанослойных структур, а какие являются слишком жесткими и приводят к сильному искажению дифракционных картин. Наиболее отчетливо достоинства, недостатки и возможности каждого из рассмотренных выше методов проявляются при сравнении результатов, полученных с их помощью для моделей смешанослойных структур, которые либо полностью идентичны, либо не отличаются типом, содержанием и порядком чередования переслаивающихся компонентов. Очевидно, в условиях тех возможностей, которые открываются в связи с использованием современной вычислительной техники, предпочтение следует отдать методу, с помощью которого можно получить результаты, в наибольшей степени соответствующие наблюдаемым в условиях реального эксперимента. В то же время очень важно, чтобы метод обладал большой степенью свободы в выборе различных параметров, характеризующих тонкие структурные особенности смешанослойных кристаллов. Выполнение этого условия обеспечит возможность самого широкого и систематического моделирования смешанослойных структур, что в свою очередь позволит установить зависимость между характерными дифракционными признаками и обусловившими их особенностями структуры. Наиболее универсальным мог бы стать метод, который позволит производить расчет дифракционных кривых от смешанослойных кристаллов при выполнении следующих условий.

1. Кристаллы могут иметь любую толщину (возможно задание распределения частиц по размерам по любому закону).
2. В кристаллах может чередоваться произвольное число компонентов, содержание каждого из которых изменяется от 0 до 100%.
3. Необходимо иметь возможность задавать любой закон чередования произвольного числа переслаивающихся в смешанослойном кристалле компонентов, т. е. предусмотреть возможность чередования слоев разных типов с любым фактором ближнего порядка  $S$ .

4. При расчете с максимально доступной степенью точности и достоверности должны учитываться рассеивающие способности всех структурных компонентов анализируемых смешанослойных кристаллов.

5. Необходим наиболее полный учет всех инструментальных факторов, так как только в этих условиях можно добиться хорошего соответствия рассчитанных дифракционных картин экспериментальным.

Пока еще нет метода, который бы в полной мере отвечал всем перечисленным выше требованиям. В действительности, однако, может оказаться, что не все условия должны одинаково строго выполняться. Для того, чтобы в какой-то степени оценить значимость каждого из них, рассмотрим некоторые конкретные результаты, полученные с помощью различных методов по расчету дифракционных картин для сходных смешанослойных структур.

На рис. 14 и 15 изображены дифракционные кривые, полученные тремя методами для неупорядоченных смешанослойных структур типа биотит — хлорит и биотит — вермикулит. Кривые, рассчитанные по методу Хендрикса — Теллера для бесконечно большого кристалла и по методу Мак-Юэна (Мак-Юэн и др., 1965) для кристаллов из пяти слоев (см. рис. 14), представляют интерференционные функции, поскольку в этих методах игнорируются различия в рассеивающих способностях чередующихся структурных компонентов. На рис. 15 приведены дифракционные кривые, полученные с учетом конечной толщины кристалла ( $N = 20$ ) и рассеивающей способности слоев каждого типа. Расчет этих кривых осуществлялся по формулам (86) и (87) с учетом лоренц-поляризационного фактора для монокристалла.

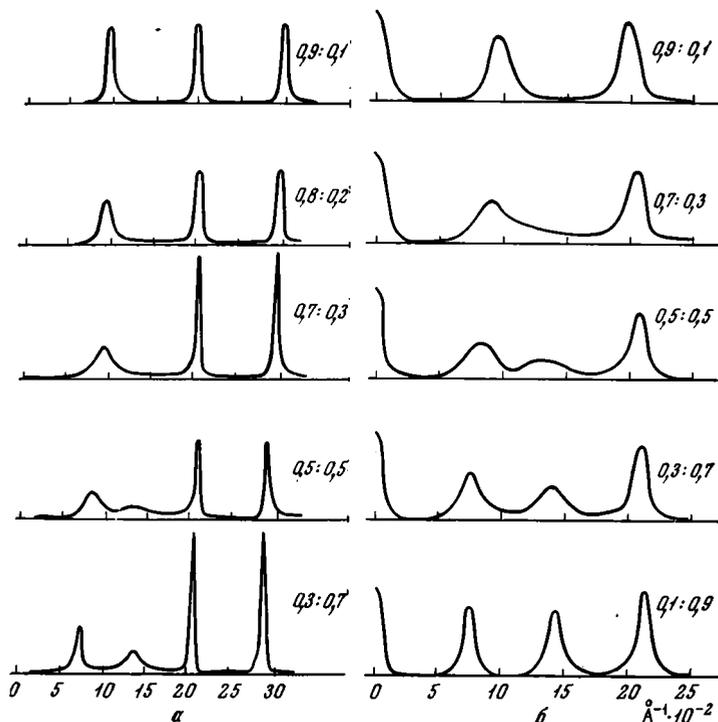
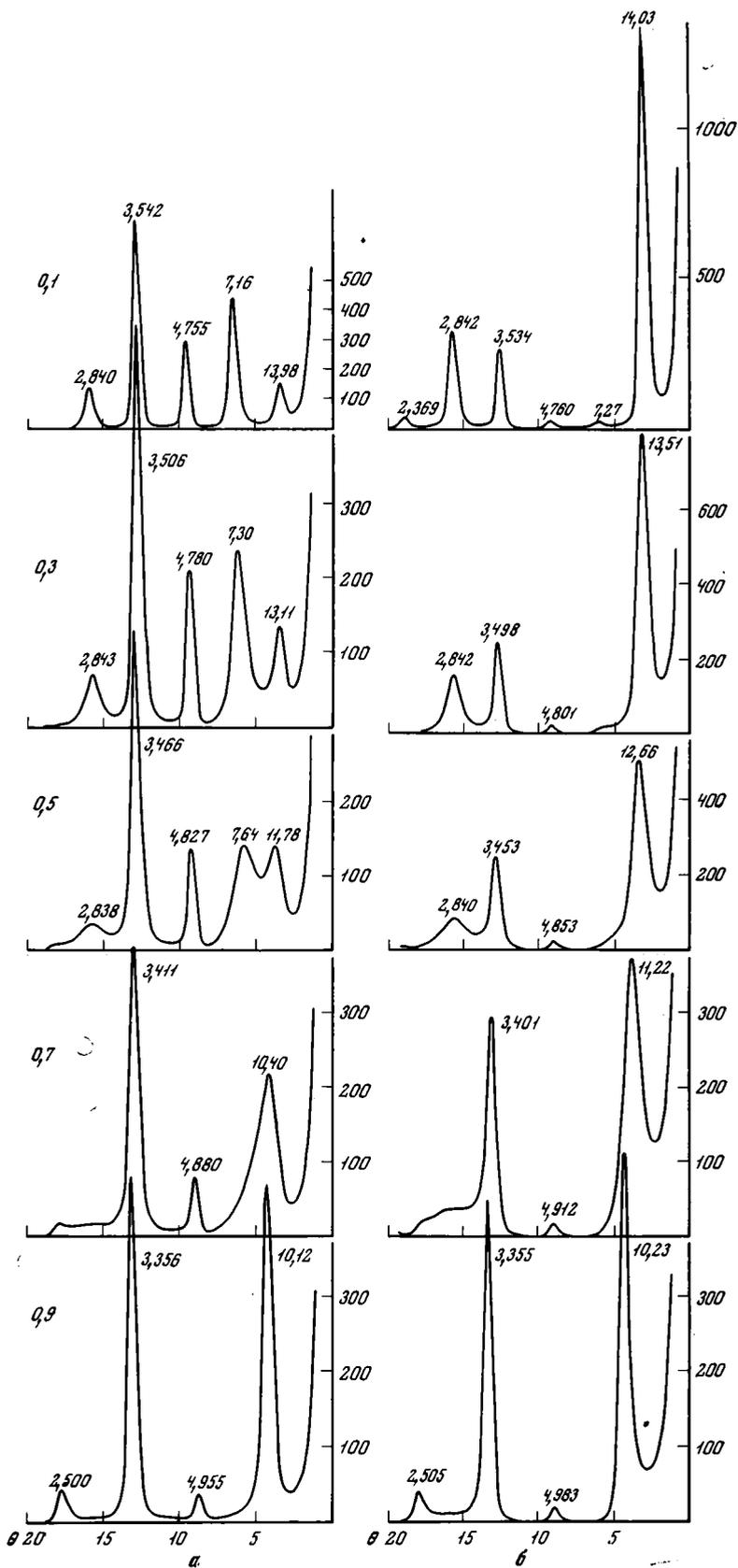


Рис. 14. Интерференционные функции для смешанослойной системы с неупорядоченным чередованием 10 и 14 Å слоев

Рассчитанные: а — для бесконечно больших кристаллов (метод Хендрикса — Теллера); б — для кристаллов, состоящих из пяти слоев (метод Мак-Юэна)

Рис. 15. Рассчитанные дифракционные кривые для неупорядоченных смешанослойных структур биотит — хлорит (а) и биотит — вермикулит (б) при  $S = 0$ . Значения  $w_0$  приведены слева от кривых



Уже простое сравнение кривых, полученных для одной и той же структурной модели разными методами, выявляет их резкое различие по положению, высоте и форме регистрируемых дифракционных максимумов.

Интересно отметить, что значения межплоскостных расстояний, измеренные по максимумам интерференционных кривых, для заданной модели смешанослойной структуры не зависят существенно от толщины кристалла. Действительно, как это видно из табл. 4, значения межплоскостных расстояний соответствующих максимумов, полученные с помощью методов Мак-Юэна и Хендрикса — Теллера, практически одинаковы. Учет рассеивающей способности хлоритовых и слюдистых слоев внес незначительные коррективы в величины  $d$  сравниваемых дифракционных максимумов.

Таблица 4

Расчет дифракционных картин от полностью неупорядоченных смешанослойных структур с чередующимися 10 и 14 Å компонентами (приведены значения  $d$  дифракционных максимумов в Å)

$w_{10} : w_{14}$	По методу		По формулам (86), (87)	
	Мак-Юэна	Хендрикса — Теллера	биотит — хлорит	биотит — вермикулит
0,9 : 0,1	10,1 — 4,95	10,2 — 4,95	10,1 — 4,95	10,23 — 4,983
0,7 : 0,3	10,96 — 4,83	10,86 — 4,82	10,4 — 4,88	11,22 — 4,912
0,5 : 0,5	12,03 7,55 4,78	11,96 7,56 4,75	11,78 7,69 4,83	12,66 — 4,853
0,3 : 0,7	12,97 7,05 4,69	13,32 7,25 4,74	13,1 7,30 4,78	13,50 — 4,801

Несколько иная картина выявилась в случае смешанослойных структур биотит — вермикулит, для которых значения межплоскостных расстояний базальных отражений в малоугловой области на рассчитанных дифракционных кривых заметно отличаются от значений  $d$ , полученных в первых трех случаях (см. табл. 4).

Кривые, приведенные на рис. 15, мало похожи, хотя они получены для одних и тех же содержаний 10 и 14 Å слоев при их неупорядоченном чередовании в кристаллах одинаковой толщины. Дело в том, что одни кривые были рассчитаны для структур, в которых чередуются слюдистые и хлоритовые слои, а другие — для структур, в которых чередуются слюдистые и вермикулитовые слои. Преимущества полных дифракционных картин, которые можно непосредственно сравнивать с экспериментальными дифрактограммами как по значениям межплоскостных расстояний, так и по интенсивности наблюдаемых базальных отражений, выступают здесь вполне отчетливо.

Интересно сравнить результаты расчетов дифракционных кривых от частично упорядоченных смешанослойных систем. Снова была выбрана модель из чередующихся 10 и 14 Å слоев, для которой Меринг (Mering, 1949) и затем Мак-Юэн и Амил (MacEwan, Amil, 1959) рассчитали интерференционные функции при  $w_A = w_B = 0,5$  и разных значениях  $p_{AA}$  (буква  $A$  соответствует 10 Å,  $B$  — 14 Å слою). Для подобных расчетов метод Хендрикса — Теллера оказался непригоден, так как его возможности ограничены случаем  $S = 0$ . Для тех же структурных моделей по формулам (86) и (87) были рассчитаны полные дифракционные кривые с учетом рассеивающей способности слоев каждого типа. Вновь в качестве 14 Å компонентов были выбраны в одном случае хлоритовые, а в другом — вермикулитовые слои. Фрагменты полученных разными методами дифракционных кривых приведены на рисунках 16 и 17, а измеренные по максимумам этих кривых значения  $d$  даны в табл. 5. На рисунках хорошо

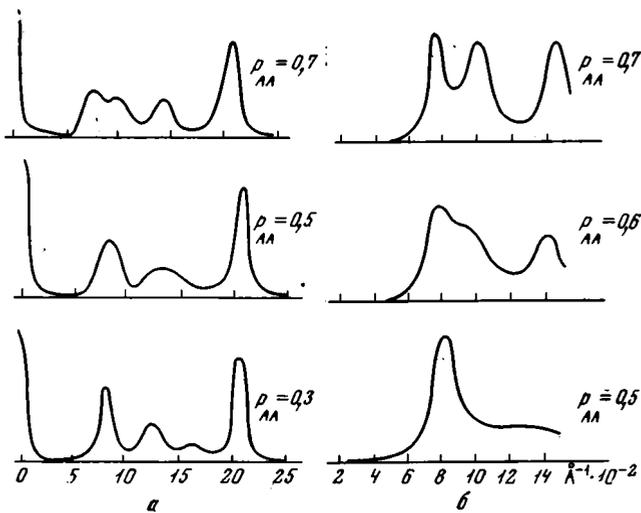


Рис. 16. Интерференционные функции для смешанослойных кристаллов, состоящих из равного числа 10 (А) и 14 Å (В) слоев, которые чередуются с разной степенью упорядоченности

Рассчитанные: а — по методу Мак-Юэна; б — по методу Меринга (Мак-Юэн и др., 1965)

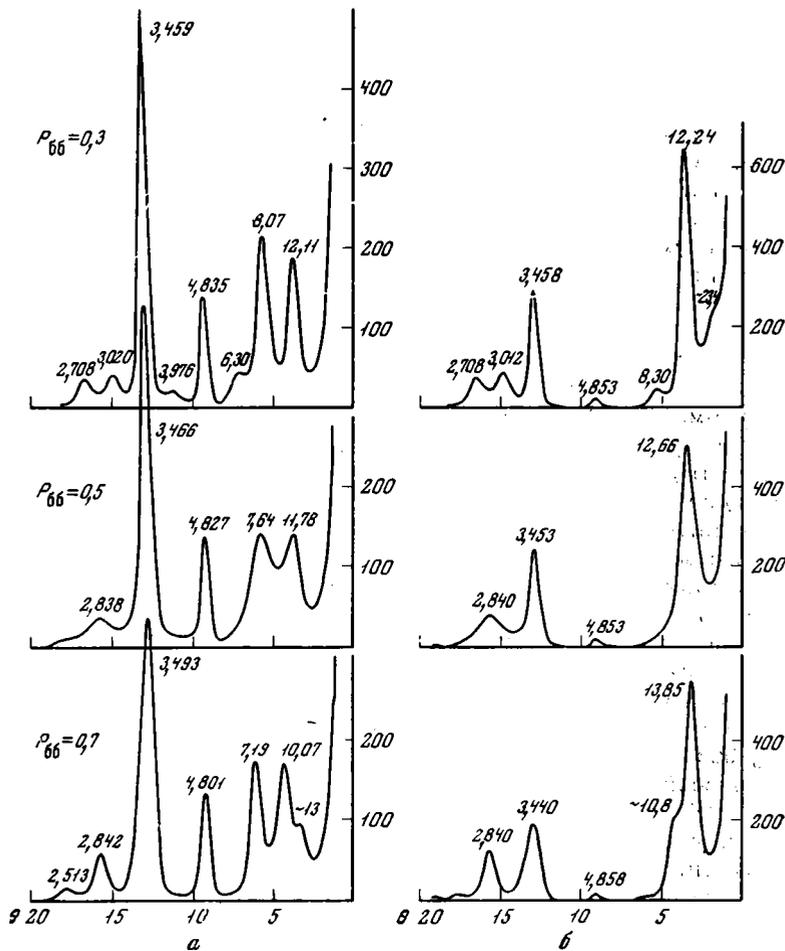


Рис. 17. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур биотит — хлорит (а) и биотит — вермикулит (б) с разной степенью порядка — беспорядка при  $S = 1$  и  $w_6 = 0,5$

видно, что общий характер изменения дифракционных кривых, рассчитанных Мак-Юэном, Амилом и Мерингом, при переходе от частичного порядка к полному беспорядку и затем к сегрегации 10 Å слоев в общем сходен с изменениями дифракционных кривых, полученных для смешанослойных структур биотит — хлорит. Незначительная разница наблюдается и в величинах межплоскостных расстояний соответствующих максимумов, определенных с помощью сравниваемых методов (см. табл. 5).

Таблица 5

Расчет дифракционных картин от смешанослойных структур с равным содержанием 10 и 14 Å компонентов, но с разным порядком их чередования (приведены значения  $d$  дифракционных максимумов в Å)

РАА	По методу Мак-Юэна	По формулам (86), (87)			
		биотит — хлорит		биотит — вермикулит	
0,7	13,15 10,2 6,88 4,76	13,0 10,1 7,19 4,80	13,85 10,8	— 4,858	
0,5	12,03 — 7,55 4,78	11,78 — 7,69 4,83	12,66 —	— 4,853	
0,3	12,03 7,87 6,13 4,78	12,11 8,07 6,30 4,83	23,4 12,24 8,30 4,853		

В то же время даже внешний вид дифракционных картин, полученных для смешанослойных структур биотит — хлорит и биотит — вермикулит (см. рис. 17), существенно различен.

Эти данные подчеркивают большую роль состава и строения межслойных промежутков смешанослойных структур при формировании тех или иных особенностей их дифракционных картин.

Сравним теперь результаты, полученные с помощью различных методов для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит. В табл. 6 приведены значения межплоскостных расстояний ( $d > 5 \text{ Å}$ ) дифракционных максимумов для полностью неупорядоченных смешанослойных структур иллит — монтмориллонит, насыщенных молекулами этиленгликоля, с переменным соотношением иллитовых и монтмориллонитовых слоев ( $w_i : w_m$ ). Расчет проводился либо для бесконечно больших кристаллов, либо для кристаллов, состоящих из 20 слоев.

В табл. 6 также приведены значения  $d$ , измеренные на рассчитанных дифрактограммах в случае максимально возможной при  $S = 1$  степени порядка, т. е. при условии, что  $w_i > w_m$  и  $p_{mm} = 0$  или  $w_m > w_i$  и  $p_{ii} = 0$ . Эти данные получены с помощью только трех методов, указанных в табл. 6. Наиболее существенные отличия в значениях  $d$  наблюдаются по результатам, полученным Сезари и др. (Cesari a. o., 1965), особенно для первого малоуглового максимума при  $S = 0$ . Например, по данным Рейнольдса и Хауэра, а также и нашим, при содержании иллитовых слоев  $w_i = 0,20$  значение  $d$  этого максимума равно 9,91 и 9,87 Å соответственно, тогда как Сезари с соавторами приводят значение 9,57 Å. Столь же заметно расхождение в значениях  $d$  и для случая  $S = 1$ . Вместе с тем имеется очень близкое соответствие между данными Рейнольдса и Хауэра и расчетами, выполненными с помощью формул (86), (87). Это можно было ожидать, поскольку оба метода учитывают конечную толщину кристаллов, рассеивающую способность слоев разных типов и инструментальные факторы.

На рис. 18, заимствованном из статьи Рейнольдса (Reynolds, 1967), видна разница в распределении интенсивностей на дифракционных кривых, рассчитанных для одной и той же смешанослойной структуры методами Хендрикса — Теллера, Мак-Юэна и Рейнольдса. Из этого рисунка видно, как велик вклад структурного фактора слоев разных типов и инструментальных поправок в особенности распределения интенсивности

Таблица 6

Расчет дифракционных картин смешанослойных структур иллит — монтмориллонит  
(приведены значения  $d$  дифракционных максимумов в Å)

$w_H$	Reynolds, Hower (1970)		По формулам (86), (87)		Cesari a. o. (1965)		Хендрикс — Теллер (Reynolds, 1967)		Мак-Юэн (Reynolds, 1967)	
Чередование слоев разных типов при $S = 0$										
0	10,18	5,02								
0,10	10,04	5,06	10,04	5,06						
0,20	9,91	5,15	9,87	5,14	9,57	5,12				
0,30	9,43	5,26	9,76	5,25	9,35	5,22	9,55	5,24	9,63	5,25
0,40	9,37	5,34	9,37	5,33	9,12	5,34				
0,60	8,92	5,48	8,93	5,44						
0,70			8,77	5,51			8,77	5,52	8,88	5,52
0,80	8,69	5,58	8,64	5,56						
1,00	8,50	5,61								

$w_H$	Reynolds, Hower (1970)		По формулам (86), (87)		Cesari a. o. (1965)					
Чередование слоев разных типов с максимально возможным порядком при $S = 1$										
0		10,18	5,02							
0,10		10,0	5,08		9,96	5,07				
0,20		9,72	5,20	12,43	9,67	5,17	11,7	9,47	5,24	
0,30		9,44	5,29	12,9	9,37	5,26	12,65	9,30	5,27	
0,40	13,34	9,22	5,34	13,2	9,17	5,32	13,08	9,13	5,33	
0,50				13,5	8,99	5,37				
0,60	14,22	8,95	5,45	14,2	8,88	5,43				
0,70				15,3	8,79	5,49				
0,80	16,35	8,71	5,55	16,43	8,65	5,55				
0,90				16,86	8,55	5,59				
1,00	16,91	8,50	5,61							

на соответствующих дифракционных кривых. Сильный максимум с  $d = 9,4$  Å на дифракционной кривой, рассчитанной по формулам Рейнольдса, выглядит еле заметным в интерференционных функциях Хендрикса — Теллера и Мак-Юэна. Вместе с тем на рис. 18 приведена дифракционная кривая, рассчитанная по формулам (86) и (87). Совпадение этой кривой с дифракционной картиной, полученной Рейнольдсом, более удовлетворительное.

Рейнольдс и Хауэр (Reynolds, Hower, 1970) провели также расчеты дифракционных кривых для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит, насыщенных этиленгликолем, при разных  $w_H$ :  $w_M$  и двух значениях фактора ближнего порядка —  $S = 0$  и  $S = 1$  при максимально возможной упорядоченности в чередовании слоев разных типов. Хотя здесь и не приводятся полностью данные Рейнольдса и Хауэра, следует отметить, что для всех рассмотренных ими законов чередования иллитовых и монтмориллонитовых межслоев получены дифракционные кривые, очень близкие к наблюдаемым экспериментально. Вместе с тем метод Рейнольдса и Хауэра обладает тем существенным недостатком, что он разработан только для двухкомпонентных смешанослойных систем, а реализован пока лишь для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит в частных случаях  $S = 0$  и максимальной степени порядка при данном  $S$ . С его помощью не просто задавать промежуточные способы чередования слоев даже двухкомпонентных структур, особенно в случаях  $S \geq 2$ .

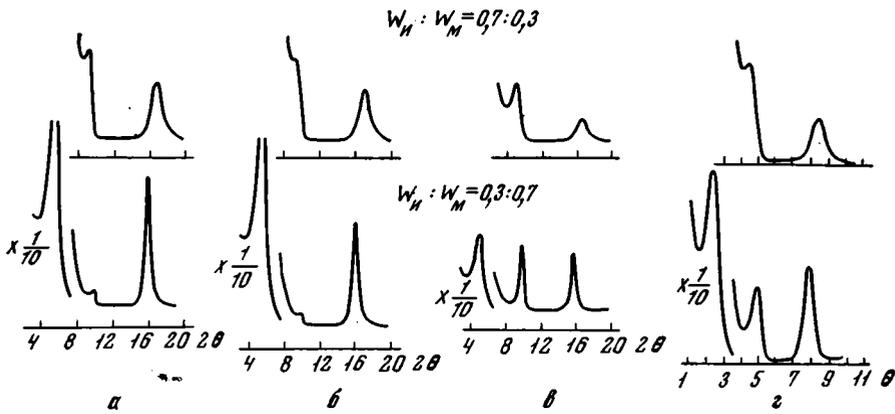


Рис. 18. Дифракционные эффекты, полученные разными методами для неупорядоченных смешанослойных структур иллит — монтмориллонит (с этиленгликолем)

Кривые рассчитаны: а, б, в — по методам Хендрикса — Теллера, Мак-Юэна и Рейнольдса (Reynolds, 1967) соответственно; з — по формулам (86) и (87)

Рассмотрим более подробно вопрос о том, как влияют на особенности дифракционных картин смешанослойных структур рассеивающие способности иллитовых и монтмориллонитовых слоев. На рис. 19 слева приведены кривые изменения значений межплоскостных расстояний базальных отражений в зависимости от  $w_M$  для смешанослойных структур монтмориллонит — иллит при  $S = 0$ . Эти кривые были получены Мак-Юэном с соавторами (1965) из анализа интерференционных функций, рассчитанных без учета рассеивающих способностей слоев. Справа на рис. 19 приведены аналогичные кривые, построенные в результате измерения  $d$  базальных отражений на дифракционных картинах, полученных с помощью формул (86) и (87). Из сравнения приведенных на рис. 19 зависимостей  $d$  от  $w_M$  непосредственно видны те отличия, которые обусловлены разной рассеивающей способностью иллитовых и монтмориллонитовых слоев. Прежде всего выяснилось, что в области значений  $w_M$  от 0,15 до 0,45 на дифракционных картинах смешанослойных минералов монтмориллонит — иллит не должны наблюдаться отражения с  $d$  в области 3,1—3,3 и 5,1—5,4 Å. Кроме того, в интервале  $w_M$  от 0,4 до 0,7 отражение с  $d$  в области 17,8—18,4 Å по мере уменьшения  $w_M$  смещается в сторону малых углов  $\theta$ .

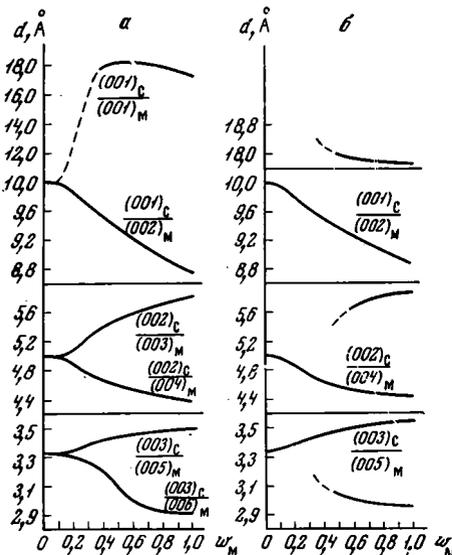


Рис. 19. Кривые изменения значений  $d$  базальных отражений для неупорядоченных ( $S = 0$ ) смешанослойных структур иллит — монтмориллонит в зависимости от содержания монтмориллонитовых слоев  $w_M$

Построенные: а — по методу Мак-Юэна (с чередующимися 10 и 17,5 Å слоями); б — по формулам (86) и (87) (с чередующимися 10 и 17,78 Å слоями)

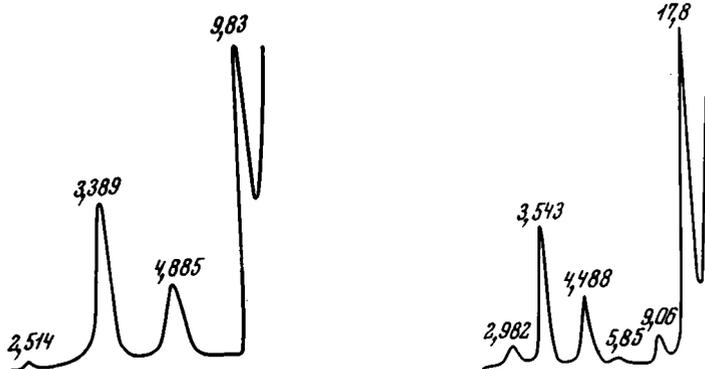


Рис. 20. Дифракционная кривая, рассчитанная для смешанослойной структуры иллит — монтмориллонит при  $S = 0$  и  $w_M = 0,8$  (для насыщенного глицерином состояния)

Рис. 21. Дифракционная кривая, рассчитанная для смешанослойной структуры монтмориллонит — иллит при  $S = 0$  и  $w_M = 0,2$  (для насыщенного глицерином состояния)

Из рис. 19 также следует, что при  $w_M \leq 0,1$  значения базальных отражений для смешанослойных структур очень близки к значениям  $d$  иллита. По этой причине идентификация минералов с  $w_M \leq 0,1$  представляет серьезные трудности. Не исключено, что многие 10 Å слюдяные минералы, дифракционные картины которых не изменяются при насыщении глицерином, в действительности содержат единичные монтмориллонитовые межслоевые промежутки. Однако смешанослойные минералы с

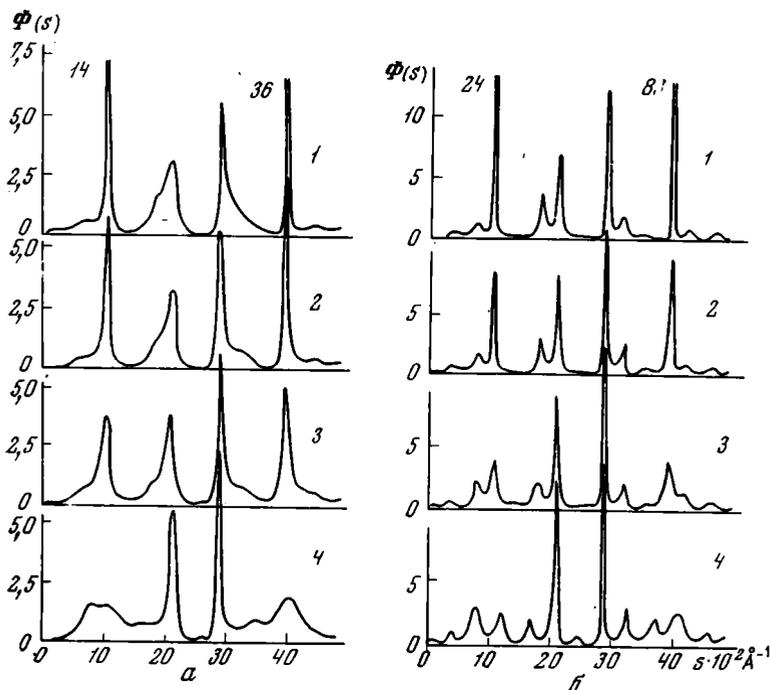


Рис. 22. Интерференционные функции для трехкомпонентных неупорядоченных и частично упорядоченных смешанослойных структур (Cesari, Allerga, 1967)

Рассчитанные: а — при  $S = 0$ ; б — случай максимального порядка при  $S = 1$ . Соотношение  $w_M$ :  $w_M : w_M'$  равно: 1 — 0,65 : 0,35 : 0; 2 — 0,65 : 0,28 : 0,07; 3 — 0,6 : 0,25 : 0,15; 4 — 0,45 : 0,2 : 0,35

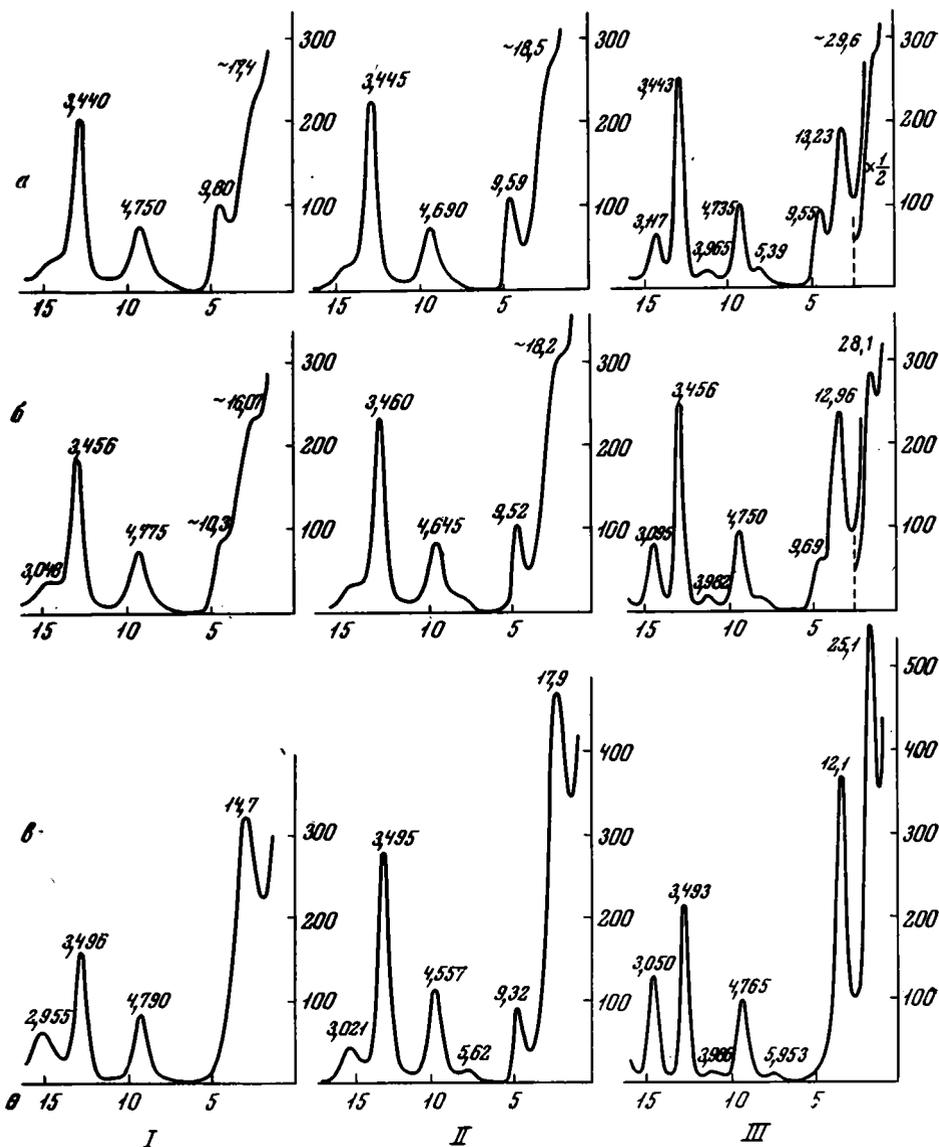


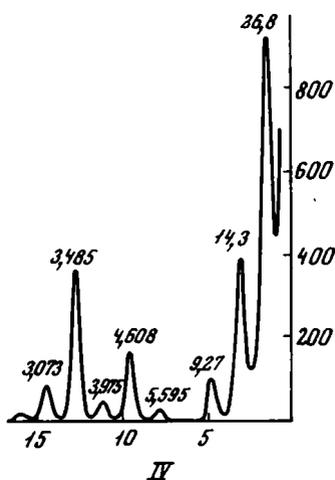
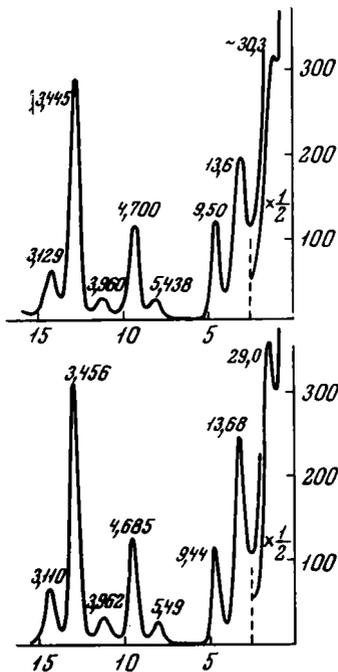
Рис. 23. Дифракционные кривые, рассчитанные для двух- и трехкомпонентных смешанослойных структур, образованных 10 Å слюдястыми и 17,78 и 14,4 Å монтмориллонитовыми слоями

I, II — при  $S = 0$ ; III, IV — максимально возможная степень порядка при  $S = 1$ ;  $w_{II} : w_{III} : w_{IV}$  равно: Ia, IIIa — 0,65 : 0,28 : 0,07; Ib, IIIb — 0,60 : 0,25 : 0,15; Ic, IIIc — 0,45 : 0,20 : 0,35; IIa, IVa — 0,65 : 0,35 : 0; IIb, IVb — 0,60 : 0,40 : 0; IIc, IVc — 0,45 : 0,55 : 0

с  $w_m > 0,1$  уже сравнительно легко диагностируются по смещению отражения  $(001)_c / (002)_m$  в сторону больших углов  $\theta$ .

В качестве примера на рис. 20 приведена дифракционная кривая для смешанослойной структуры иллит — монтмориллонит, рассчитанная при  $S = 0$  и  $w_{II} : w_m = 0,8 : 0,2$ . Смешанослойные минералы с данным соотношением компонентов очень широко распространены среди гидрослюд осадочных пород.

Еще более сложно отличить смешанослойные минералы монтмориллонит — иллит с  $w_{II} < 0,1$  от чистых монтмориллонитов. Даже при  $w_{II} : w_m = 0,2 : 0,8$  ( $S = 0$ ), как это видно на рис. 21, правильная расшифровка дифракционной кривой из-за экспериментальных погрешно-



IV

самое грубое сопоставление высот этих максимумов лишено всякого смысла. Кроме того, анализ полученных данных показывает, что в действительности даже незначительное содержание 14 Å слоев оказывает заметное влияние как на положение базальных отражений, так и на интенсивность и качество их разрешения в дифракционных кривых. Например, присутствие только 7% 14,4 Å слоев в смешанослойной структуре отчетливо фиксируется в соответствующих изменениях дифракционной картины по сравнению с дифрактограммой от структуры, в которой 14,4 Å слои заменены на 17,78 Å. В частности, для двух описываемых структур при  $w_n = 0,65$  и  $S = 0$  соответствующие кривые Ia и IIa на рис. 23 характеризуются разными значениями  $d$  базального отражения в области  $\theta \approx 4,5^\circ$ . В случае максимально возможного при  $S = 1$  порядка для структур с аналогичным соотношением переслаивающихся компонентов значения  $d$  базальных отражений на кривых IIIa и IVa также заметно отличаются.

С увеличением содержания 14 Å слоев до 15% дифракционные кривые Iб и IIIб (см. рис. 23), рассчитанные для трехкомпонентных структур, уже

стей при измерении значений  $d$  может оказаться затруднительной.

До настоящего времени нет расчетов полных дифракционных картин для трехкомпонентных смешанослойных структур. По-видимому, единственной пока является работа Сезари и Аллегра (Cesari, Allegra, 1967), в которой построены интерференционные функции  $\Phi(s)$  для бесконечно больших смешанослойных кристаллов, в которых чередуются 10, 14 и 18 Å слои. Последние для краткости обозначим буквами и, м, м'. Расчет проводился для трех разных содержаний переслаивающихся компонентов  $w_n : w_m : w_{m'}$  и двух разных способах их чередования. Кривые  $\Phi(s)$  приведены на рис. 22, на котором видно, что влияние 14 Å слоев на интерференционную функцию смешанослойного кристалла, содержащего в основном 10 и 18 Å слои, начинает сказываться лишь при их концентрациях свыше 15–20%.

Для тех же параметров, которые использовали Сезари и Аллегра, но с учетом рассеивающих способностей слоев каждого типа, с помощью формул (86) и (87) были получены полные дифракционные картины от смешанослойных кристаллов, в которых чередуются 10 Å слюдяные и 17,78 и 14,4 Å монтмориллонитовые слои (рис. 23). Предполагалось, что 17,78 и 14,4 Å структурные компоненты образованы 2 : 1 слоями с примыкающими к ним соответственно двойными и одинарными слоями молекул глицерина (способ задания структурных моделей смешанослойных кристаллов подробно описан в гл. III).

Из сравнения рисунков 22 и 23 видно, что для одних и тех же структурных моделей число и положение максимумов на интерференционной и полной дифракционной кривых примерно одинаково, хотя даже

практически несопоставимы с дифрактограммами IIб и IVб, полученными для двухкомпонентных смешанослойных моделей, все отличие которых от упомянутых выше состоит в замене 14,4 Å слоев на 17,78 Å.

Мы не рассматриваем здесь влияние размеров смешанослойных кристаллов на особенности их дифрактограмм, а лишь отметим, что для практического использования пригодны только те методы, которые позволяют учитывать конечные размеры смешанослойных кристаллов.

Приведенный фактический материал свидетельствует о том, что при благоприятных условиях с помощью почти всех рассмотренных методов с той или иной степенью приближения можно оценить тип и содержание чередующихся слоев в двухкомпонентных смешанослойных минералах. Однако при этом могут быть получены очень грубые, а иногда и неверные результаты. Главная причина заключается в том, что для многих из этих методов нет объективных критериев проверки достоверности получаемых с их помощью результатов.

Таким объективным критерием может быть только полное соответствие расчетной дифракционной кривой с экспериментальной дифрактограммой. С этой точки зрения среди всех методов выделяется метод Рейнольдса — Хауэра, но и он ограничен пока в своих возможностях и в полученных результатах — проанализированы лишь некоторые случаи чередования слоев в смешанослойных структурах иллит — монтмориллонит. По этой причине ниже будут использоваться результаты расчета дифракционных картин по формулам (86) и (87), поскольку в этом случае в большей степени удовлетворяются перечисленные выше требования.

#### ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

До сих пор рассматривались методы, которые позволяют с той или иной степенью детальности получать информацию о дифракционных эффектах для заранее заданных моделей смешанослойных кристаллов. Совершенно очевидно, что какими бы совершенными ни были эти методы, они не в состоянии охватить всего многообразия форм проявления смешанослойности в природных минералах. В этой связи большое значение приобретают так называемые прямые методы, с помощью которых информацию о структурных особенностях смешанослойных кристаллов можно получить в результате анализа только экспериментальных дифракционных данных, без привлечения каких бы то ни было дополнительных гипотез и предположений о типе чередующихся компонентов, их относительном содержании, способе чередования и т. п. Возможность идентификации смешанослойных минералов прямыми методами была отмечена Мерингом (Mering, 1949). Реализация этой возможности воплотилась в исключительно эффективном методе, предложенном Ю. С. Дьяконовым (1961, 1962а, б). Для расчета по этому методу в качестве исходных данных требуются только значения экспериментальных межплоскостных расстояний и интенсивностей базальных отражений, характеризующих исследуемый смешанослойный минерал. Ю. С. Дьяконов (1961) использовал общие формулы типа (50) и (51), справедливые для любого объекта, и раскрыл их смысл применительно к анализу смешанослойных кристаллов. Выше отмечалось, что для базальных отражений от смешанослойных кристаллов выполняется соотношение  $sg = sz$ . Тогда формулу (51) с учетом (50) можно переписать в виде

$$\varphi'(z) = \int_0^{\infty} I(s) \cos 2\pi sz ds = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(z') \rho(z' + z) dz', \quad (99)$$

где  $I(s)$  — интенсивность базальных отражений, исправленная на лоренц-поляризационный фактор,  $\rho(z)$  — проекция электронной плотно-

сти на ось  $z$ , нормальную к слоям,  $\varphi'(z)$  представляет самосвертку электронной плотности кристалла, спроектированной на ось  $z$ .

$\varphi'(z)$  имеет максимумы, когда при наложении  $\rho(z')$  на  $\rho(z' + z)$  величина  $z$  равна межслоевому расстоянию. Это — главные максимумы функции  $\varphi'(z)$ . Наряду с ними  $\varphi'(z)$  содержит и побочные максимумы. Анализ положения и высот главных максимумов несет наиболее полную информацию о том, какие слои, в каком количестве и каким способом чередуются в исследуемом смешанослойном минерале. Для практических

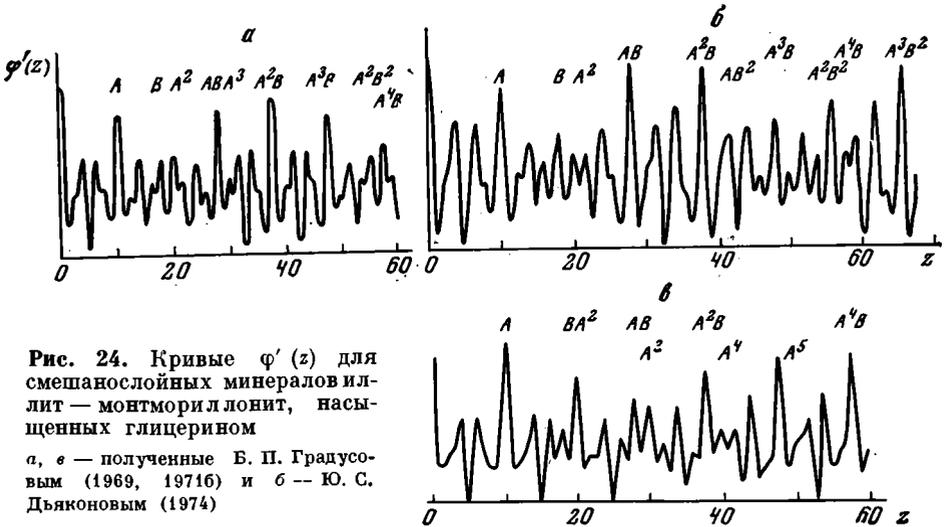


Рис. 24. Кривые  $\varphi'(z)$  для смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, насыщенных глицерином

$a, e$  — полученные Б. П. Градусовым (1969, 19716) и  $б$  — Ю. С. Дьяконовым (1974)

целей в связи с достаточно высокой локализацией дифракционных максимумов в узкой угловой области рассеяния формулу (99) можно представить в виде

$$\varphi'(z) = \sum_i I_i(s) \cos 2\pi s_i z, \quad (100)$$

где  $I_i$  — интегральная интенсивность  $i$ -го базального отражения. Суммирование проводится по всем базальным рефлексам. В качестве примера на рис. 24 приведен ряд функций  $\varphi'(z)$ , построенных для смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, насыщенных глицерином. Видно, что во всех случаях сочетания слоев типа  $BB$  не реализуются. В условиях  $w_A > w_B$  это означает, что иллитовые и монтмориллонитовые слои в структурах рассматриваемых минералов чередуются по меньшей мере с максимально возможной при  $S = 1$  степенью порядка.

Мак-Юэн (MacEwan, 1956) предложил свой вариант прямого метода фурье-преобразования, который нашел сравнительно широкое применение в работах в основном зарубежных исследователей. Его формула имеет следующий вид:

$$\omega(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \Phi(\mu) \cos \mu z d\mu, \quad (101)$$

где  $\omega(z)$  — функция, характеризующая вероятность нахождения в исследуемом кристалле межслоевых расстояний  $z$ ,  $\Phi(\mu) = \frac{\bar{I}_l(\mu)}{F^2}$  — интерференционная функция,  $\bar{I}_l$  — средняя интенсивность рассеяния, приходящаяся на один слой и исправленная на лоренц-поляризационный фактор,  $F^2$  — структурный фактор слоя,  $\mu = 2\pi s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ .

Ю. С. Дьяконов показал некорректность как формулы (101), так и ее вывода. Дело в том, что функция  $\Phi(\mu)$  не может обратиться в нуль на бесконечности, поэтому интеграл в формуле (101) не сходится. Практически использование формулы Мак-Юэна становится возможным в силу того, что, как правило, экспериментально удается зарегистрировать отражения лишь в ограниченной области углов  $\theta$ , и ряд по необходимости обрывается. Однако недостатки метода этим не ограничиваются. Формула (101) выведена на основании предположения о том, что все слои смешанослойных кристаллов имеют одинаковую рассеивающую способность, что заведомо неверно. Кроме того, на практике определение  $F^2$  при некоторых значениях  $\mu$ , особенно в области очень малых и очень больших значений  $F^2$ , может привести к большим ошибкам в определении  $\Phi(\mu)$ . Мак-Юэн (Mac-Ewan, 1958) и Ю. С. Дьяконов (1962б) отметили, что когда высоты чередующихся слоев  $d_i$  таковы, что  $n_i/d_i = s'$  ( $n_i$  — простые целые числа), то интерференционная функция становится периодической с периодом, равным  $s'$ , и имеет центр симметрии при  $s'/2$ . По этой причине в выражении (92) межслоевое расстояние  $z$  можно заменить на  $kd'$ , где  $d'$  — величина, целое число раз укладывающаяся в каждой из  $d_i$ .

Тогда

$$\Phi(s) = \frac{1}{2} + \sum_k \sigma_k \cos 2\pi s k d'. \quad (102)$$

Поскольку  $\Phi(s)$  является периодической, то коэффициенты ряда Фурье легко находятся по формуле

$$\sigma_k(z) = \frac{2}{s'} \int_0^{s'/2} \Phi(s) \cos 2\pi k \frac{s}{s'} ds, \quad (103)$$

где  $\sigma_k(z)$  характеризует вероятность нахождения в кристалле межслоевого расстояния  $z = kd'$ . Снова предполагается, что в кристалле чередуются слои разной высоты, но одинаковой рассеивающей способности. Формула (103) по форме идентична формуле Мак-Юэна (101) с тем лишь отличием, что интегрирование в (103) ведется от нуля не до  $\infty$ , а до  $s'/2$ , что, как отметил Ю. С. Дьяконов, сразу придает формуле (103) вполне определенный смысл. Действительно, если  $\Phi(s)$  является периодической функцией, то в расчет надо включать не весь набор зарегистрированных в эксперименте базальных отражений, как это обычно пытаются делать на практике, а только те из них, которые имеют  $d \geq 2d'$ , поскольку суммирование в (103) надо вести до  $s'/2$ . Искажение результатов при использовании формулы (101), т. е. при использовании всего набора базальных отражений в условиях, когда  $\Phi(s)$  является периодической, будет тем больше, чем в большей степени отличается полупериод  $\Phi(s)$  от интервала, в котором были зарегистрированы использованные при вычислении (103) отражения.

Если для высот чередующихся слоев отсутствует  $d'$ , то  $\Phi(s)$  не будет периодической функцией. Но так как она является определенной и непрерывной в интервале  $0 < s < 2/\lambda$ , то и в этом случае  $\Phi(s)$  все же можно с некоторым приближением разложить в ряд Фурье с последующим определением коэффициентов этого ряда. Период повторяемости  $\Phi(s)$  при этом более или менее произволен, и результат применения формул (101) и (103) будет практически одинаков.

Связь между функциями  $\omega(z)$  и  $\varphi'(z)$  была подробно проанализирована Ю. С. Дьяконовым (1974) для случая смешанослойных структур, содержащих слои разных типов, но одинаковой рассеивающей способности. Подставим в (99) выражение (42а):

$$\varphi'(z) = \int_0^{\infty} I(s) \cos 2\pi s z ds = \int_{-\infty}^{\infty} I(s) \exp 2\pi i s z ds = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(s) F^2(s) \exp 2\pi i s z ds.$$

В полученном соотношении  $\varphi'(z)$  представляет собой трансформанту Фурье от произведения двух функций  $\Phi(s)$  и  $F^2(s)$ . Согласно (55) трансформанта произведения двух функций есть свертка трансформант каждой из функций:

$$\varphi'(z) = \int_0^{\infty} P(z-t)\omega(t)dt = \int_0^{\infty} P(t)\omega(z-t)dt, \quad (104)$$

где

$$\omega(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(s) \exp 2\pi i s t ds = \int_0^{\infty} \Phi(s) \cos 2\pi s t ds,$$

$P(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F^2(s) \exp 2\pi i s t ds$  — одномерная функция Патерсона.

Таким образом,  $\varphi'(z)$  является сверткой  $\omega(z)$  с одномерной функцией Патерсона.

Подставим теперь выражение для интерференционной функции (92) в (101):

$$\omega(z) = \int_0^{\infty} \sum_m \sigma(z_m) \cos 2\pi s z \cos 2\pi s z_m ds = \sum_m \sigma(z_m) \int_0^{\infty} \cos 2\pi s z_m \cos 2\pi s z ds. \quad (105)$$

В полученном выражении интеграл равен нулю, за исключением значений  $z = z_m$ , для которых  $\omega = \sigma(z_m)$ .

С другой стороны, при подстановке (105) в выражение (104) получим

$$\varphi'(z) = \int_0^{\infty} P(z-t) \sum_m \sigma(z_m) dt \int_0^{\infty} \cos 2\pi s z_m \cos 2\pi s t ds.$$

Следовательно, в точках  $z = z_m$   $\varphi'(z) = \sigma(z_m) P(0)$ , где  $P(0)$  — нулевой максимум функции Патерсона. Таким образом, на кривых  $\omega(z)$  и  $\varphi'(z)$  высоты главных максимумов при одинаковых  $z_m$  отличаются друг от друга на постоянный множитель  $P(0)$ .

Таким образом, метод Ю. С. Дьяконова является объективно наиболее достоверным и максимально информативным. По сравнению с ним метод Мак-Юэна не несет какой-либо новой информации об исследуемой смешанослойной структуре объекта, а его применение сопряжено с целым рядом дополнительных трудностей, основные из которых были отмечены выше.

## МОДЕЛИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДЛЯ НИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

Выше было показано, что с помощью вероятностных коэффициентов можно достаточно полно описать способ чередования слоев разных типов в одномерно-неупорядоченных смешанослойных кристаллах. Для каждого заданного вероятностного закона распределения слоев в общей последовательности из  $N$  слоев можно с помощью формул (62), (86) и (87) получать дифракционные картины, в принципе аналогичные наблюдаемым экспериментально. В этих условиях открывается благоприятная возможность систематически и целенаправленно изучать дифракционные эффекты, обусловленные изменением какого-либо одного или нескольких параметров смешанослойной структуры. Например, для смешанослойной системы из чередующихся при  $S = 1$  слоев  $A$  и  $B$  можно при каждом данном  $w_A : w_B$  менять второй независимый вероятностный параметр от 0 до 1 (при  $w_A > w_B$  таким параметром будет  $p_{BA}$ ). При заданном  $w_A$  ( $w_A > w_B$ ) и  $p_{BA}$  переменное значение коэффициента  $p_{BAA}$  позволяет оценить дифракционные эффекты при чередовании  $A$  и  $B$  слоев с фактором ближнего порядка  $S = 2$ . Влияние разной рассеивающей способности чередующихся компонентов легко выявить из сравнения дифракционных кривых, рассчитанных, например, для моделей структур слюда — хлорит и слюда — вермикулит, в которых содержание и способ чередования слоев одинаковы, но различаются состав и строение, а следовательно, и структурные амплитуды хлоритовых и вермикулитовых пакетов. Можно рассчитывать также дифракционные кривые от трех и более компонентных систем с произвольным фактором  $S$ . Таким образом, получение рассчитанных дифракционных картин дает возможность изучать дифракционные эффекты от различных моделей смешанослойных структур, не ожидая, пока природа подарит нам объекты, характеризующиеся всем спектром различий в числе и свойствах компонентов, способах их чередования и т. п.

Очень важно то, что для смешанослойных структур, содержащих монтмориллонитовые межслои (к таким относится абсолютное большинство смешанослойных образований), можно рассчитывать дифракционные кривые при одних и тех же вероятностных параметрах, но в разном состоянии межслоевых промежутков монтмориллонитового типа (заполненных молекулами органических жидкостей, воды с определенным типом обменного катиона, обезвоженных и т. п.). Соответствие экспериментальных дифрактограмм, полученных при разных структурных состояниях смешанослойного минерала, дифракционным кривым, рассчитанным для моделей, у которых при постоянном значении вероятностных коэффициентов изменялись только рассеивающая способность и высота монтмориллонитовых межслоев (в соответствии с видом применяемой обработки), является как бы результатом серии независимых экспериментов, подтверждающих правильность выбранной модели.

В целом систематический анализ дифракционных картин для разных состояний структуры позволит выявить дифракционные критерии, по которым можно устанавливать различные смешанослойные минералы.

В соответствии с распределением в природе в первую очередь представляет интерес проанализировать дифракционные эффекты от моделей смешанослойных структур типа иллит — монтмориллонит, хлорит — монтмориллонит, биотит — вермикулит и т. п. Еще более существенно установить дифракционные особенности смешанослойных структур, содержащих каолиновые слои, поскольку до настоящего времени этот вопрос практически не исследован. Вместе с тем удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм возможно лишь при условии, если исходная модель идентична структуре исследуемого смешанослойного минерала не только по числу, содержанию и характеру чередования структурных компонентов, но и по более тонким деталям их кристаллохимического строения. Однако до сих пор при описании смешанослойных структур мы оперировали целыми структурными элементами — слоями и межслоями, игнорируя их фактический состав и строение. В этих условиях прежде всего необходимо обсудить практические способы задания структурных моделей, конкретизировать представления о составе и строении элементарных ячеек чередующихся в смешанослойном кристалле структурных компонентов, рассмотреть вопрос о том, как объективно правильное выбирать эти ячейки и т. д.

### МОДЕЛИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

В случае смешанослойных минералов, в которых 2 : 1 слои разделены различными межслоевыми промежутками, задание структурных моделей не вызывает серьезных затруднений. Выберем начало координат для слоев разных типов в плоскости  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров. Можно считать, что для всех трехэтажных слоев эти поверхности близки по составу и рассеивающей способности. Тогда каждый участвующий в переслаивании компонент будет задан как совокупность 2 : 1 слоя плюс межслоевой материал. Если рассматривать смешанослойный кристалл снизу вверх в проекции на нормаль к слоям, то центры  $O_{\text{баз}}$ , образующие нижние поверхности 2 : 1 слоев, окажутся теми идентичными точками на проекции, расстояния между которыми будут определяться толщинами различных типов слоев. При таком выборе начала координат всегда нижняя поверхность кристалла начинается с поверхности атомов  $O_{\text{баз}}$  тетраэдрической сетки, а верхняя — заканчивается межслоевым материалом последнего слоя. К сожалению, неизвестно, примыкает ли межслоевой материал к обеим поверхностям кристалла или кристалл оканчивается на поверхности атомов  $O_{\text{баз}}$  тетраэдрических сеток. Нами был выбран «асимметричный» вариант расположения межслоевого вещества, когда оно находится лишь на одной поверхности кристалла, в то время как другая образована поверхностью атомов  $O_{\text{баз}}$  тетраэдрической сетки 2 : 1 слоя. Ошибки, обусловленные некорректным учетом рассеяния от материала, расположенного на внешних поверхностях кристалла, при достаточно большом числе слоев  $N$  незначительны, особенно если учесть относительно слабую рассеивающую способность межслоевого вещества.

Теперь для данного  $S$  и  $R$  достаточно привести значения независимых вероятностных коэффициентов (см. гл. I), чтобы охарактеризовать рассматриваемую модель смешанослойной структуры.

Более сложная ситуация возникает при рассмотрении моделей смешанослойных структур, образованных 1 : 1 и 2 : 1 слоями. Можно представить несколько вариантов структурных моделей для рассматриваемых образований, отличающихся характером связей между 2 : 1 и 1 : 1 слоями и последовательностью тетраэдрических и октаэдрических сеток у 1 : 1 слоев в заданном направлении вдоль нормали к слоям.

**М о д е л ь I.** Предположим, что в пределах каждого кристалла смешанослойной структуры все 1 : 1 слои эквивалентны в отношении последова-



рыми могут располагаться молекулы  $H_2O$ , глицерина и т. д. В предельном случае, когда нарушаются все водородные связи, в смешанослойной структуре будут чередоваться «галлуазитовые» и монтмориллонитовые слои. Начало координат ячеек всех трех слоев удобно выбирать так же, как и в предыдущей модели,— на поверхности атомов  $O_{\text{баз}}$  тетраэдрических сеток.

**М о д е л ь III.** В данной модели допускается неэквивалентность 1 : 1 слоев в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток в заданном направлении вдоль нормали к слоям. Иначе говоря, эти слои в пределах одного кристалла могут быть взаимно перевернуты. Однако, как и в случае модели I, в рассматриваемой модели водородные связи сохраняются не только между двумя соседними каолинитовыми слоями, но и между базальными ОН-группами 1 : 1 слоя и атомами  $O_{\text{баз}}$  примыкающего к нему 2 : 1 слоя. Для того чтобы в этой модели оперировать с минимальным числом типов слоев, необходимо выбрать начало координат ячеек в плоскости октаэдрических катионов 2 : 1 и 1 : 1 слоев. С некоторым приближением можно полагать, что состав и число октаэдрических катионов в случае Al-содержащих 2 : 1 и 1 : 1 слоев в проекции на ось  $c^*$  будут одинаковыми. Модель III смешанослойной структуры при данном выборе начала координат ячеек можно рассматривать как состоящую из трех компонентов, обозначенных на рис. 25 (модели IIIа, б, в) буквами А, В и С. Буквами А и В обозначены взаимно перевернутые 7 Å структурные компоненты, составленные одной тетраэдрической и двумя половинками октаэдрических сеток. Компонент С образован двумя «разрезанными» пополам и противоположным образом ориентированными 2 : 1 слоями, разделенными разбухающим промежутком, к которому с двух сторон примыкают тетраэдрические сетки двух половинок 2 : 1 слоев. На рис. 25 видно, что идентичные точки по нормали к слоям, соответствующие плоскостям октаэдрических катионов, могут отстоять одна от другой либо на толщину каолинитового слоя (компоненты А и В), либо на толщину монтмориллонитового слоя (компонент С). Таким образом, в рассматриваемой структурной модели чередуются два межслоевых вектора, один из которых соответствует компонентам А и В, а другой — компоненту С.

При выборе начала координат ячеек в центре октаэдров внешние поверхности смешанослойного кристалла всегда оканчиваются плоскостями октаэдрических катионов. Очевидно, у природных минералов такая ситуация не реализуется. Там не менее для моделей, у которых общее число слоев  $N$  достаточно велико, ошибки, обусловленные некорректным выбором начала координат, незначительны.

В данной модели водородные связи между 1 : 1 и соседними 2 : 1 слоями (как и в случае модели I) реализуются при любом сочетании компонентов А, В и С. Однако в такой модели всегда отсутствуют сочетания типа ВА, приводящие к формированию одноэтажных гидраргиллитоподобных слоев (см. рис. 25, модель IIIа). Если других ограничений нет, то, как видно на рис. 25, в модели IIIа наряду с монтмориллонитовыми слоями встречаются: перевернутые один по отношению к другому каолинитовые слои; смежные перевернутые пары 1 : 1 слоев,  $O_{\text{баз}}$  плоскости которых разделены разбухающими межслоевыми промежутками; пиррофиллитовые слои, атомы  $O_{\text{баз}}$  которых образуют водородные связи с примыкающими сверху и снизу ОН-группами 1 : 1 слоев. Если запрещены сочетания АВ, то в такой модели отсутствуют пиррофиллитовые слои (см. рис. 25, IIIб). Наконец, если в структуре отсутствуют сочетания ВСА, то это означает, что в ней не встречаются два перевернутых 1 : 1 слоя, между тетраэдрическими сетками которых располагается межслоевой материал (см. рис. 25, IIIв).

Таким образом, все модели IIIа,б,в существенно различны, так как содержат разные типы слоев (каолинитовые, монтмориллонитовые, пиро-

филлитовые). Однако расстояние между идентичными точками (проекциями октаэдрических катионов на ось  $z$  по нормали к слоям) во всех случаях характеризуется только двумя величинами, равными высоте каолинитового и монтмориллонитового слоев.

Если допустить в моделях IIIа,б,в нарушение водородных связей, то наряду с перечисленными типами слоев в каждом варианте модели III будут участвовать «галлуазитовые» слои.

Сравнение описанных выше моделей I—III показывает, что наиболее оправданной с общих кристаллохимических позиций является модель I, которая и использовалась в дальнейшем при расчете дифракционных картин от смешанослойных структур, содержащих 1 : 1 и 2 : 1 слои.

**М о д е л ь IV.** Предполагается, что в рассматриваемой смешанослойной структуре чередуются три типа слоев: каолинитовые, монтмориллонитовые и слюдяные. Кроме того, в заданном направлении по нормали к слоям сохраняется идентичность 1 : 1 слоев в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток, а также имеются водородные связи между ОН-поверхностями каолинитовых слоев и атомами  $O_{баз}$  1 : 1 и 2 : 1 слоев. В этом случае начало координат ячеек для разных типов слоев удобно выбрать на поверхности  $O_{баз}$ .

### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Одной из существенных характеристик смешанослойных кристаллов является их толщина, определяемая общим числом содержащихся в кристалле слоев разных типов. Для того чтобы задавать модели смешанослойных структур по возможности близкими к реальным и правильно интерпретировать наблюдаемые дифракционные эффекты, необходимо выяснить влияние размеров кристаллов на их дифракционные особенности.

Хендрикс, Теллер, Аллегра и другие исследователи (Hendricks, Teller, 1942; Brown, MacEwan, 1951; McEwan, 1955; Allegra, 1961, 1964; Cesari, Allegra, 1967) разрабатывали методы анализа смешанослойных структур для бесконечно больших кристаллов. В действительности хорошо известно, что глинистые, в том числе смешанослойные, минералы представлены исключительно тонкодисперсными частицами. Рекс (Rex, 1965) показал, что частицы некоторых аутигенных слюд имеют толщину до 100 Å; встречены также и более тонкие частицы, вероятно, состоящие из двух-трех элементарных слоев. Возможно, что многие монтмориллонитовые минералы характеризуются частицами, толщины которых также 50—100 Å.

Из общей теории дифракции рентгеновских лучей на малых кристаллах хорошо известно, что с уменьшением их размеров должно происходить уширение дифракционных максимумов, а в случае двумерной дифракции — их смещение из положений, определяемых уравнением Вульфа — Брегга (Джеймс, 1950). С другой стороны, Мак-Юэн и Амил (MacEwan, Amil, 1959) сравнивали результаты расчета интерференционных функций для смешанослойных кристаллов конечных и бесконечно больших размеров. Они отметили, что: а) положение дифракционных максимумов не меняется при изменении толщины кристаллов от 50 до 170 Å; б) положения дифракционных максимумов, полученные при расчете дифракционных кривых для пятислойного и бесконечно толстого кристаллов, отличаются очень незначительно; в) уменьшение толщины кристаллов приводит главным образом к уширению дифракционных максимумов. Правда, в работе Мак-Юэна и Амила анализировалась только интерференционная функция и роль рассеивающей способности составляющих кристалл слоев не учитывалась, но после подобных результатов трудно все же было предвидеть, каков в действительности окажется эффект малой толщины

частиц, насколько сильным будет его влияние на значения экспериментально наблюдаемых межплоскостных расстояний базальных отражений. Ясность в этот исключительно важный в практическом и теоретическом отношении вопрос была внесена Россом (Ross, 1968). Этот автор, как уже отмечалось, отошел от стандартного подхода к решению задачи о рассеянии рентгеновских лучей кристаллическими веществами, при котором отдельно подсчитывались структурный фактор элементарной ячейки и интерференционная функция. Росс задавал размеры и форму модельного кристалла и одновременно координаты всех атомов, которые содержатся в его объеме. Затем он применял общие формулы типа (41, 98), справедливые для произвольной совокупности атомов, и производил расчет дифракционных профилей в зависимости от толщины кристалла.

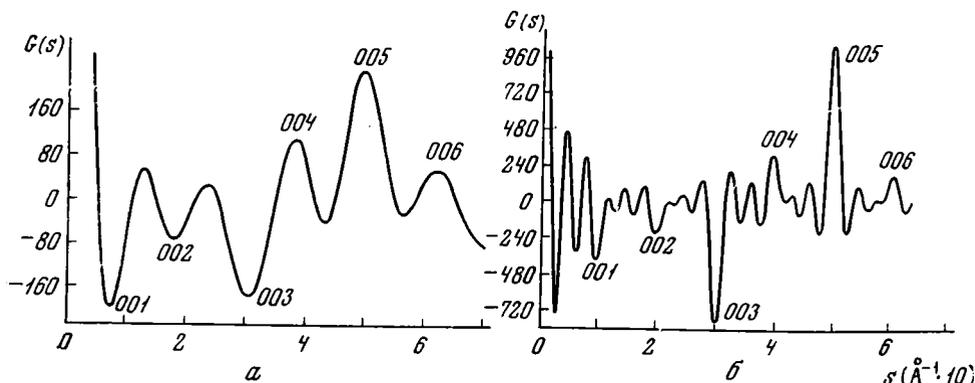


Рис. 26. Кривые  $G(s)$ , рассчитанные для кристаллов мусковита, состоящих из двух (а) и шести (б) 10 Å слоев (Ross, 1968)

Из слоистых силикатов в качестве объектов исследования были выбраны мусковит  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ , биотит  $(K, Na)(Fe, Mg)_3(Si_3Al)O_{10} \cdot (OH)_2$  и монтмориллонит  $K_{0,33}Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . Для расчета использовались  $z$ -координаты атомов, заимствованные из результатов структурного уточнения этих минералов. Дифракционные профили  $G(s)$  были подсчитаны для кристаллов, состоящих из 1, 2, 3, . . . 10, 20, 30 слоев. Полученные данные приведены в табл. 7; на рис. 26 в качестве примера даны кривые  $G(s)$  для кристаллов мусковита, содержащих два и шесть 2 : 1 слоев. Данные табл. 7 заставляют по-новому взглянуть на интерпретацию экспериментальных дифракционных картин.

До сих пор считалось твердо установленным, что всякое отступление от целочисленной серии базальных отражений на дифрактограмме того или иного глинистого минерала является свидетельством его смешанослойной природы. В действительности, как это видно из табл. 7, дифрактограмма структурно совершенного мусковита с идеальным химическим составом при толщине кристаллов в 100 Å будет характеризоваться такими же «кажущимися» значениями межплоскостных расстояний  $d$ , которые, вообще говоря, свойственны! и смешанослойным структурам.

Еще более резким может оказаться смещение базального отражения (001) монтмориллонита в сторону малых углов при очень тонких кристаллах последнего. Например, при толщине частиц  $\sim 100$  Å и истинном периоде повторяемости, равном 15,40 Å, на дифрактограмме монтмориллонита будет проявляться отражение (001) с  $d = 15,86$  Å. Другими словами, измеренные по базальным отражениям межплоскостные расстояния могут не соответствовать истинным межплоскостным расстояниям в исследуемой структуре минерала, если частицы последнего малы по величине. И только для кристаллов с числом слоев

Таблица 7

«Кажущиеся» значения межплоскостных расстояний  $d'$  (в Å), измеренные по дифракционным кривым от тонких кристаллов биотита, мусковита, монтмориллонита (Ross, 1968)

$N$	$d'$ (001)	$2d'$ (002)	$3d'$ (003)	$4d'$ (004)	$5d'$ (005)
<b>Биотит</b>					
2	12,797	8,893	9,871	10,434	10,061
4	10,792	9,522	9,971	10,134	10,017
6	10,375	9,706	9,998	10,064	10,007
10	10,142	9,862	9,996	10,024	10,002
30	10,016	9,980	9,999	—	—
<b>Мусковит</b>					
2	13,769	11,115	9,810	10,518	10,042
4	11,134	10,399	9,895	10,192	10,011
6	10,610	10,212	9,981	10,102	10,004
10	10,266	10,089	9,993	10,042	10,002
30	10,034	10,010	9,999	10,005	10,000
<b>Монтмориллонит</b>					
2	18,790	16,079	15,197	14,786	15,615
4	16,143	15,600	15,345	15,193	15,447
6	15,723	15,493	15,375	15,299	15,421
10	15,513	15,434	15,391	15,360	15,407
30	15,412	15,404	15,399	15,396	15,401

свыше 20 эффект смещения базальных отражений от их береговых положений мало заметен. Следует отметить также, что с увеличением порядка отражения  $l$  разница в рассчитанных и истинных значениях  $d$  (00 $l$ ) существенно уменьшается. Из приведенных результатов можно сделать два существенных вывода, имеющих непосредственное отношение к анализу смешанослойных минералов. Во-первых, необходимо уметь отличать эффекты малой толщины кристалла от эффектов, обусловленных смещением слоев разных типов в пределах одного кристалла. Для этого необходимо выяснить основные факторы, влияющие на величину и направление (увеличение или уменьшение угла  $\theta$ ) смещения базальных отражений с уменьшением толщины кристаллов. Во-вторых, ясно, что дифрактограммы смешанослойных минералов из-за дисперсности их частиц характеризуются наложенными дифракционными эффектами, что усложняет и без того нелегкую задачу их идентификации. Во всяком случае, при попытках получить соответствие рассчитанных дифракционных кривых экспериментальным несомненно необходимо учитывать толщину частиц исследуемых минералов.

**СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
В РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЯХ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР.  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ,  
РАССЕЯННЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ**

Модели смешанослойных структур наполняются конкретным содержанием только после того, как будут заданы состав и строение тех индивидуальных компонентов, чередование которых образует рассматриваемую структуру. Для этого необходимо знать характер распределения атомов по кристаллографическим позициям слоев и межслоев разных типов, и прежде всего в проекции на нормаль к слоям. Другими словами, необходимо знать

число и  $z$ -координаты атомов каждого сорта, приходящихся на элементарную ячейку рассматриваемого структурного компонента.

Строго говоря, постановка такой задачи заведомо неправомерна, если учитывать структурную и химическую неоднородность смешанослойных минералов (возможную полярность 2 : 1 слоев в отношении замещения Si на Al в тетраэдрах, гетерогенность катионного состава октаэдров в разных 2 : 1 слоях и т. д.). Поэтому при описании моделей смешанослойных структур речь может идти лишь о некоторых усредненных характеристиках состава и строения слоев и межслоев разных типов. Эти характеристики могут быть сравнительно легко извлечены из данных о химическом составе того или иного смешанослойного минерала, если известны природа и содержание переслаивающихся компонентов. К этому вопросу мы еще вернемся при обсуждении кристаллохимических особенностей природных смешанослойных образований. Однако в данном случае нас интересует задача определения состава и строения структурных компонентов в смешанослойных моделях, которая может быть существенно упрощена и унифицирована по сравнению с аналогичной задачей для природных образцов. Имеются в виду такие модели, которые предназначены только для получения дифракционных эффектов от смешанослойных структур, но не для анализа их кристаллохимической специфики. В этом случае информация о численных значениях  $z$ -координат атомов каждого типа слоя и межслоя с учетом особенностей их состава может быть заимствована из результатов уточнения структур минералов, состоящих из слоев и межслоев рассматриваемого типа. Обоснованность такого решения задачи подтверждается всем имеющимся в настоящее время опытом структурных исследований слоистых силикатов, в частности глинистых минералов. Он убедительно свидетельствует о том, что в своих главных особенностях строение 2 : 1 и 1 : 1 слоев практически одинаково, если содержащие их структуры характеризуются близким составом и, что менее важно, одинаковым типом связи между слоями. Прежде всего предполагалось, что анионный каркас каждого типа слоя во всех смешанослойных кристаллах всегда один и тот же, причем ячейка 2 : 1 слоев содержит  $O_{20}(OH)_4$ , 1 : 1 слоев —  $O_{10}(OH)_8$ , хлоритовых пакетов —  $O_{20}(OH)_{16}$ . Поскольку рассеивающие способности Si и Al очень близки, то можно все тетраэдрические позиции в ячейке заселять катионами Si. Аналогично можно пренебречь разницей в рассеивающих способностях Al и Mg. Поэтому в диоктаэдрических монтмориллонитах и иллитах не обязательно учитывать возможное замещение Mg на Al в октаэдрах и все четыре октаэдрические позиции (на ячейку) заселять катионами Al. Напротив, в триоктаэдрических минералах все шесть приходящихся на ячейку октаэдров можно заселять катионами Mg. Проблема при определении катионного состава октаэдров возникает в случае, когда требуется учесть возможное присутствие катионов Fe. Сделать это всегда трудно, даже если известен химический состав исследуемого образца. Как правило, приходится ограничиваться лишь очень грубыми и приближенными оценками. Определение  $z$ -координат атомов межслоевого материала не вызывает особых затруднений. Более сложно и далеко не всегда достоверно удается установить состав межслоевого материала. Хорошо известно, что число межслоевых катионов в слюдах, приходящихся на элементарную ячейку, может варьировать от образца к образцу в очень широких пределах, столь же переменным может быть состав и строение гидроокисных слоев в хлоритах и т. п. В этих условиях приходится ограничиваться усредненными характеристиками, что, естественно, может явиться одним из источников погрешностей, искажающих расчетное распределение интенсивности от рассматриваемой модели по сравнению с реальным. Тем не менее, основываясь на имеющихся в настоящее время общих кристаллохимических закономерностях строения слоистых силикатов (Звягин, 1964; Bailey, 1966; Drits, 1969) и конкретных результатах их структурного определения, можно с доста-

точно хорошим приближением так задать состав и строение структурных элементов для моделей смешанослойной структуры, чтобы они были близки к реальным структурам минералов. В табл. 8 приводятся данные об анионном и катионном составе и  $z$ -координатах атомов хлоритовых, вермикулитовых, биотитовых и мусковитовых слоев, которые использовались в дальнейшем в качестве компонентов для различных моделей смешанослойных структур.

Таблица 8

Значения  $z$ -координат и кратностей атомов для элементарной ячейки хлорита, биотита, вермикулита и мусковита  
(высоты элементарных ячеек обозначены через  $\xi$ )

Хлорит, $\xi = 14,2 \text{ \AA}$		Вермикулит, $\xi = 14,2 \text{ \AA}$		Биотит, $\xi = 10,0 \text{ \AA}$		Мусковит, $\xi = 10,0 \text{ \AA}$	
Состав	$z (\text{ \AA})$	Состав	$(z, \text{ \AA})$	Состав	$z (\text{ \AA})$	Состав	$z (\text{ \AA})$
6 O	0	6 O	0	6 O	0	6 O	0
4 Si	0,552	4 Si	0,57	4 Si	0,58	4 Si	0,58
6 O	2,25	6 O	2,23	6 O	2,24	6 O	2,24
5 Mg, 1Fe	3,315	5 Mg, 1Fe	3,32	5 Mg, 1Fe	3,29	4 Al	3,29
6 O	4,38	6 O	4,42	6 O	4,34	6 O	4,34
4 Si	6,078	4 Si	6,08	4 Si	6,00	4 Si	6,00
6 O	6,63	6 O	6,65	6 O	6,58	6 O	6,58
6 O	9,39	4,5 O	9,24	0,8 K	8,29	0,8 K	8,29
5 Mg, 1Fe	10,41	5 Mg, 1Fe	10,42				
6 O	11,43	4,5 O	11,60				

Для того чтобы проанализировать особенности распределения интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных индивидуальными слоями разной природы, на основании данных табл. 8 и с помощью формулы (62) были рассчитаны  $|F|^2$ -кривые для каждого типа слоя. Рассмотрим сначала, как рассеивают рентгеновские лучи отдельные слои каолинита, начало элементарных ячеек которых помещалось либо в центры  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров, либо в центры октаэдрических катионов.

При выборе начала координат ячейки на поверхности  $O_{\text{баз}}$  (слой  $A'$  на рис. 25) значения  $z$ -координат атомов отсчитывались в направлении от тетраэдрической сетки к октаэдрической до OH-групп того же самого слоя. При выборе начала координат ячейки в центре октаэдров  $z$ -координаты атомов отсчитывались в одном случае от октаэдрической сетки в направ-

Таблица 9

Значения  $z$ -координат и кратностей атомов для элементарной ячейки каолинита для разных случаев выбора начала координат

Начало координат в $O_{\text{баз}}$		Начало координат в центре октаэдрической сетки			
Состав	$z (\text{ \AA})$	Компонент A		Компонент B	
		Состав	$z (\text{ \AA})$	Состав	$z (\text{ \AA})$
6 O	0	2 Al	0	2 Al	0
4 Si	0,58	6 OH	1,0	4 O, 2 OH	1,11
4 O, 2 OH	2,20	6 O	3,84	4 Si	2,73
4 Al	3,31	4 Si	4,42	6 O	3,31
6 OH	4,31	4 O, 2 OH	6,04	6 OH	6,15
		2 Al	7,15	2 Al	7,15

лении к тетраэдрической сетке того же самого слоя и оканчивались на ОН-группах следующего слоя (компонент  $B$ ), а в другом — от октаэдрической сетки одного слоя в направлении к тетраэдрической сетке другого слоя (компонент  $A$ )<sup>1</sup> (см. рис. 25). В выражении (62) текущая координата обратного пространства  $r^*$  заменялась значениями  $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ , и все кривые  $|F|^2$  были построены в функции брегговского угла отражения для  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения с  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$  (рис. 27). Значения  $z$ -координат и кратностей атомов для элементарной ячейки каолинита заимствованы из работы В. А. Дрица и А. А. Кашаева (1960) и приведены в табл. 9 для разных случаев выбора начала координат.

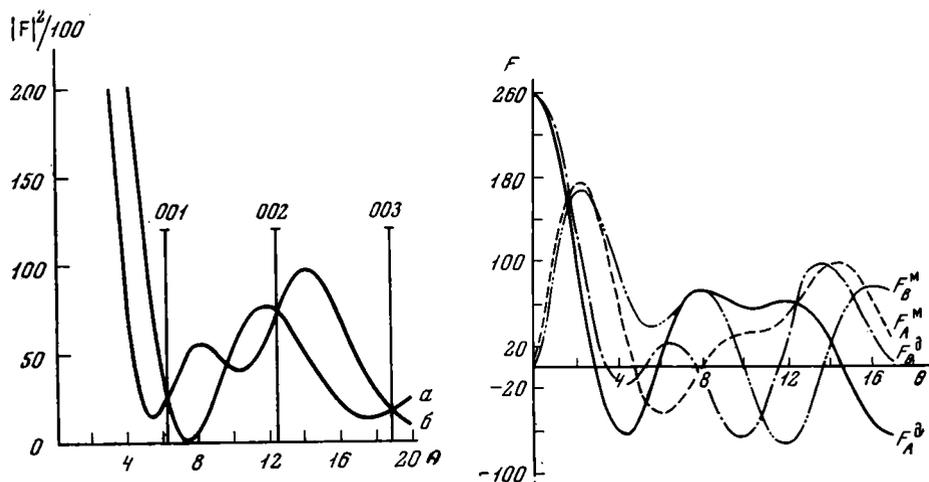


Рис. 27.  $|F|^2$ -кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей вдоль оси  $c^*$  в функции брегговского угла отражения  $\theta$  для элементарной ячейки каолинита при выборе начала координат

$a$  — в центре атомов  $\text{O}_{\text{баз}}$  тетраэдров;  $b$  — в центре октаэдрических катионов

Рис. 28. Кривые изменения значений действительных  $F_A^D, F_B^D$  и мнимых  $F_A^M, F_B^M$  составляющих структурных амплитуд для  $7 \text{ \AA}$  компонентов  $A$  и  $B$  в зависимости от угла отражения  $\theta$

На рис. 27 видно, что распределение интенсивности для  $7 \text{ \AA}$  структурных компонентов  $A$  и  $B$  при выборе начала координат в центре октаэдров является тождественным (кривая  $b$ ) и существенно отличается от распределения интенсивности для  $7 \text{ \AA}$  слоя при выборе начала координат на поверхности  $\text{O}_{\text{баз}}$  (кривая  $a$ ). Однако для компонентов  $A$  и  $B$  значения действительных и мнимых составляющих структурных амплитуд существенно различны. На рис. 28 приведены кривые изменения значений действительных  $F_A^D, F_B^D$  и мнимых  $F_B^M, F_A^M$  частей структурных амплитуд для  $7 \text{ \AA}$  компонентов  $A$  и  $B$  в зависимости от угла отражения  $\theta$  для  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Следует отдавать себе ясный отчет в том, что если в элементарной ячейке положение слоев строго зафиксировано, то при расчете структурного фактора безразлично, где поместить начало отсчета координат атомов в пределах такой ячейки. Например, если в элементарную ячейку каолинита включены все атомы одного и того же  $1:1$  слоя, то распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных такой

<sup>1</sup> В дальнейшем для любого компонента смешанослойной структуры  $z$ -координаты всех атомов при любом выборе начала координат имели всегда положительные значения в пределах ячейки.

ячейкой, будет одним и тем же независимо от начала координат. Иными словами, если относительное положение атомов в ячейке того или иного минерала фиксировано, то в ее пределах начало координат можно выбирать где угодно. Ситуация существенно изменится, если переместить элементарную ячейку в структуре так, чтобы в ней взаимное расположение атомов по сравнению с предыдущим было иным. Например, в рассмотренном выше случае, когда содержимое ячейки каолинита охватывало атомы двух смежных 1 : 1 слоев, резко изменялось распределение  $|F|^2$ -кривой (см. рис. 27). Вместе с тем видно, что интенсивность рассеянных волн в точках обратного пространства, соответствующих истинным значениям брегговских углов отражения каолинита, не должна зависеть от выбора начала координат элементарной ячейки каолинита, т. е. не должна

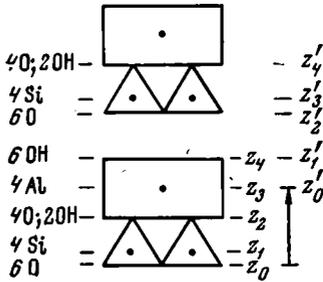


Рис. 29. Схематическое изображение каолиновых слоев и  $z$ -координат атомов при разном выборе элементарных ячеек

Стрелкой показаны направление и величина смещения начала координат одной ячейки по отношению к другой

зависеть от того, какой именно конкретный участок структуры будет ею охвачен. Действительно, кривые  $a$  и  $b$  имеют одинаковые значения при углах  $\theta$ , соответствующих положениям базальных отражений, обозначенных индексами  $00l$  (см. рис. 27).

Обоснуем справедливость высказанных положений, используя в качестве примера каолинит. Рассмотрим выражение (62) применительно к интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных элементарной ячейкой каолинита, в состав которой входят все атомы одного и того же слоя. Если начало координат ячейки совпадает с положением атомов  $O_{баз}$  (рис. 29), то

$$F(r^*) = \sum_{j=0}^4 K_{j/f} \exp 2\pi i z_j r^* \quad (106)$$

Если начало отсчета атомов сместить на величину  $z_3$  в положительном направлении оси  $c_0$  без изменения относительного положения атомов, то

$$F(r^*) = \sum_{j=0}^4 K_{j/f} \exp 2\pi i (z_j - z_3) r^* \quad (107)$$

Действительные и мнимые компоненты  $F(r^*)$  в выражениях (106) и (107) по-разному зависят от  $r^*$ , но в обоих случаях при данном  $r^*$  произведение  $F(r^*) F^*(r^*)$  равно одной и той же величине. Сместим теперь ячейку таким образом, как показано на рис. 29. Новые координаты атомов связаны со старыми соотношениями

$$z'_1 = z_4 - z_3, \quad z'_2 = c - z_3, \quad z'_3 = c + z_1 - z_3, \quad z'_4 = c + z_2 - z_3.$$

Тогда

$$\begin{aligned} F'(r^*) &= \sum_{j=0}^4 K_{j/f} \exp 2\pi i z'_j r^* = \\ &= \exp(-2\pi i z_3 r^*) \left\{ \sum_{j=0}^3 K_{j/f} \exp 2\pi i (c + z_j) r^* + K_{4/f} \exp 2\pi i z_4 r^* \right\}. \end{aligned}$$

Если в этом выражении положить  $cr^* = l$ , где  $l$  — любые целые числа, то множитель  $\exp 2\pi icr^*$  окажется равен единице и

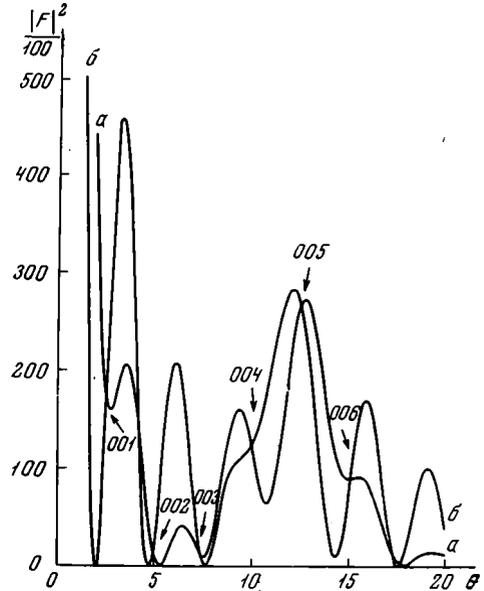
$$F'(r^*) = \exp(-2\pi iz_3 r^*) \sum_{j=0}^4 K_{jf} \exp 2\pi iz_j r^*$$

будет аналогично выражению (107). Отсюда следует, что значения  $|F|^2$  и  $|F'|^2$  совпадают при  $r^* = 1/d = l/c$ . Так как для каолинита  $c = 7,15 \text{ \AA}$ , то естественно совпадение кривых  $a$  и  $b$  в точках с  $l = 7,15 r^*$ .

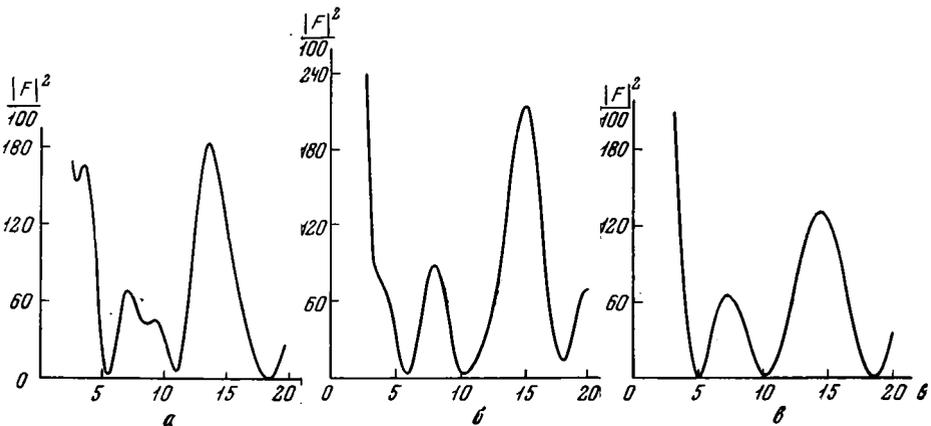
Распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных монтмориллонитом, межслоевые промежутки которого заполнены молекулами этиленгликоля, при разном выборе начала координат ячейки изучали Теттенхорст и Рейнольдс (Tettenhorst, Reynolds, 1971).

На рис. 30 видно, что при разном выборе начала координат ячейки монтмориллонита — на поверхности  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров и в центре октаэдрических сеток — кривые  $|F|^2$ , как и для каолинита (см. рис. 27), существенно различны (при данном выборе начала координат ячейки монтмориллонита значения  $z$ -координат атомов отсчитывались по нормали к слоям в одном заданном направлении). Индексами  $00l$  на рис. 30 отмечены

**Рис. 30.**  $|F|^2$ -кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей вдоль оси  $c^*$  в функции брегговского угла отражения ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) для ячейки монтмориллонита, межслоевые промежутки которого заполнены молекулами глицерина  
 $a$  — начало координат в центре атомов  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров;  $b$  — начало координат в центре октаэдрических катионов



**Рис. 31.**  $|F|^2$ -кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей вдоль оси  $c^*$  в функции брегговского угла отражения для ячейки монтмориллонита, межслоевые промежутки которого  
 $a$  — заполнены молекулами этиленгликоля;  $b$  — катионами магния;  $c$  — обезвожены



порядки отражения при соответствующих углах  $\theta$  для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, которые должны наблюдаться от кристаллов монтмориллонита с  $N \rightarrow \infty$ . Были также построены кривые распределения интенсивности в функции брегговского угла  $\theta$  для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения для ячейки монтмориллонита, межслоевые промежутки которого заполнены молекулами этиленгликоля, катионами Mg и  $\text{H}_2\text{O}$  и обезвожены (рис. 31). Аналогичные кривые  $|F|^2$  были построены для ячеек хлоритовых, биотитовых, вермикулитовых и мусковитовых слоев (рис. 32). Во всех этих случаях начало координат ячейки помещалось в нижние  $\text{O}_{\text{баз}}$  соответствующих 2 : 1 слоев. Значения координат и кратностей атомов в элементарных ячейках хлорита, биотита, вермикулита, мусковита и монтмориллонита с различным состоянием межслоевого промежутка приведены в табл. 8 и 10.

Вопрос о выборе начала координат элементарных ячеек имеет большое значение для получения достоверной информации о характере дифракционных эффектов от моделей кристаллов. Дело в том, что, как показали Теттенхорст и Рейнольдс (Tettenhorst, Reynolds, 1971), значения межплоскостных расстояний базальных отражений монтмориллонита на рассчитанных для этого минерала дифракционных кривых в случае малой толщины кристалла зависят от выбора начала координат элементарной ячейки. В частности, с уменьшением числа слоев в кристаллах монтмориллонита значения  $d(001)$  и  $d(002)$ , измеренные по расчетным дифракционным максимумам, возрастают при выборе начала координат ячейки в центре межслоевого промежутка и уменьшаются при выборе начала координат ячейки в центре октаэдра 2 : 1 слоя.

Нами были рассчитаны дифракционные кривые для кристаллов каолинита, содержащих 4, 6, 8, 10, 15, 30, 50 и 100 слоев при разном выборе

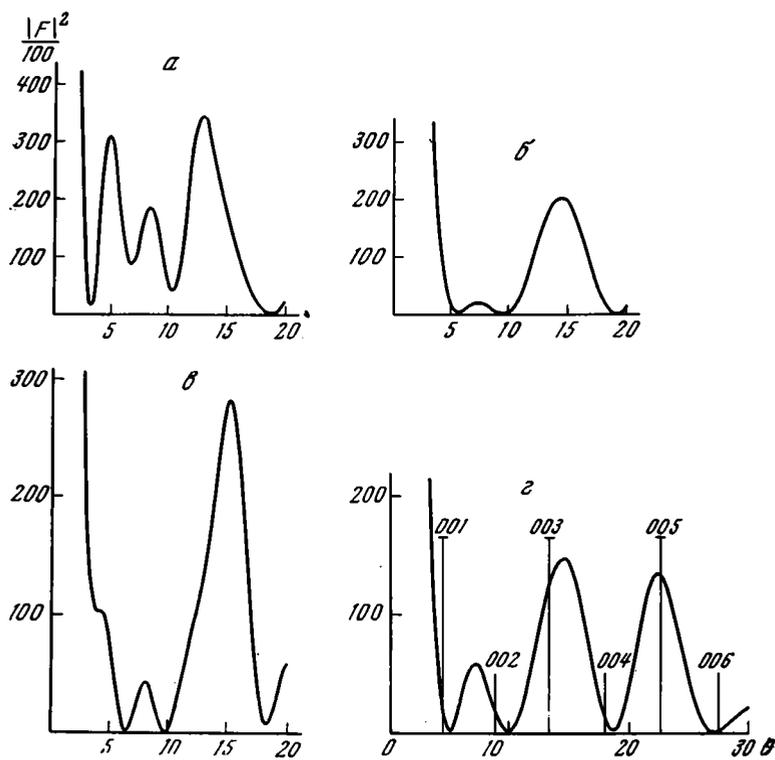


Рис. 32.  $|F|^2$ -кривые распределения интенсивности рентгеновских лучей вдоль оси  $c^*$  в функции брегговского угла отражения для ячейки хлорита (а), биотита (б), вермикулита (в) и мусковита (г)

Значения  $z$ -координат и кратностей атомов для элементарной ячейки монтмориллонита, межслоевой промежуток которого заполнен молекулами глицерина, этиленгликоля, катионами Mg и обезвожен (высоты элементарных ячеек обозначены через  $\xi$ )

Монтмориллонит							
с глицерином, $\xi = 17,78 \text{ \AA}$		с этиленгликолем, $\xi = 16,86 \text{ \AA}$		с катионами Mg, $\xi = 14,33 \text{ \AA}$		обезвоженный, $\xi = 9,6-9,9 \text{ \AA}$	
Состав	$z (\text{ \AA})$	Состав	$z (\text{ \AA})$	Состав	$z (\text{ \AA})$	Состав	$z (\text{ \AA})$
6 O	0	6 O	0	6 O	0	6 O	0
4 Si	0,58	3 Si, 1 Al	0,57	4 Si	0,57	4 Si	0,58
6 O	2,24	4 O, 2 OH	2,21	6 O	2,23	6 O	2,24
4 Al	3,29	3,54 Al	3,27	4 Al	3,32	4 Al	3,29
		0,16 Fe					
6 O	4,34	0,33 Mg		6 O	4,42	6 O	4,34
4 Si	6,00	4 O, 2 OH	4,33	4 Si	6,08	4 Si	6,00
6 O	6,58	3 Si, 1 Al	5,97	6 O	6,65	6 O	6,58
2,25 OH, 2,25 C	9,74	6 O	6,54				
2,25 OH, 2,25 C	10,54	1,7 H <sub>2</sub> C—OH	9,39	4,5 H <sub>2</sub> O	9,31		
0,3 Na	12,18	1,7 H <sub>2</sub> C—OH	10,34	1 Mg	10,49		
2,25 OH, 2,25 C	13,82	0,2 Ca	11,21				
2,25 OH, 2,25 C	14,62	0,8 H <sub>2</sub> O		4,5 H <sub>2</sub> O	11,67		

начала координат. Полученные результаты приведены на рис. 33 в виде кривых зависимости рассчитанных значений  $d(001)$  и  $d(002)$  от числа слоев  $N$  в кристаллах каолинита. Пунктирные линии соответствуют кристаллам, у которых начало координат ячеек выбрано в центре октаэдрической сетки, сплошные — кристаллам, у которых начало координат выбрано в  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров. Точность определения положений (001) и (002) отражений на рассчитанных дифракционных кривых равна  $0,005^\circ$ , что соответствует отклонениям измеряемых значений межплоскостных расстояний для  $d(001)$   $0,006 \text{ \AA}$  и для  $d(002)$   $0,001 \text{ \AA}$ . На рис. 33 видно, что для тонких кристаллов, у которых начало координат ячейки выбрано на поверхности  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров, значения  $d(001)$  и  $d(002)$  увеличиваются относительно истинных величин с уменьшением числа слоев  $N$ , в то время как для кристаллов, у которых начало координат ячейки было выбрано в центре октаэдрических сеток, значения межплоскостных расстояний уменьшаются. При  $N > 50$  для (001) и  $N > 20$  для (002) отражений каолинита пунктирная и сплошная кривые практически совпадают при значениях  $7,15$  и  $3,575 \text{ \AA}$  соответственно.

В связи с этим возникает вопрос, как в действительности рассеивают рентгеновские лучи тонкие кристаллы каолинита? Очевидно, более близкими к реальным являются дифракционные кривые, рассчитанные при выборе начала координат ячейки на поверхности атомов  $O_{\text{баз}}$  каолинитовых слоев, поскольку в этом случае рассеивают все атомы кристалла, в то время как при выборе начала координат ячейки в центре октаэдрических сеток внешние поверхности кристалла «оборваны» на октаэдрических катионах и не учитывается вклад в рассеяние от недостроенных частей крайних слоев кристалла. Следовательно, при рассеянии рентгеновских лучей очень тонкими кристаллами каолинита ( $N \leq 10$ ) отражения  $d(001)$  и  $d(002)$  должны быть смещены в сторону малых углов. Причем эти смещения таковы, что на дифракционной картине должна наблюдаться нецелочисленная серия базальных отражений. Поэтому дифракционные эффекты, обусловленные малой толщиной кристаллов каолинита,

следует отличать от эффектов, возникающих при дифракции от смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит. К этому вопросу мы вернемся при обсуждении дифракционных картин от смешанослойных структур, содержащих каолиновые слои.

Значения межплоскостных расстояний базальных отражений от тонких кристаллов смешанослойных структур также должны зависеть, при прочих равных условиях, от их толщины. В качестве примера были рассчитаны дифракционные картины для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит, в разбухающих межслоевых промежутках которых находятся молекулы глицерина, при  $S = 0$  и  $w_k = 0,5$  и при  $S = 1$ ,

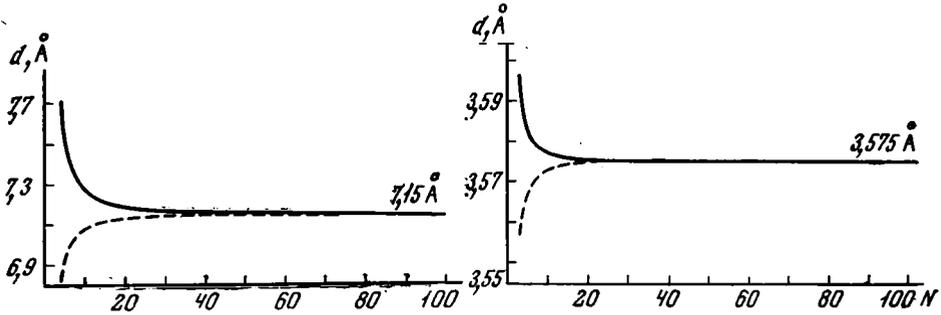


Рис. 33. Кривые изменения значения  $d$  (001) и  $d$  (002) в зависимости от числа слоев  $N$  в кристалле каолинита

Объяснение в тексте

$w_k = 0,5$  и  $p_{mm} = 0$  (индекс «к» обозначает каолиновые, а «м» — монтмориллонитовые слои). Расчет проводился при выборе начала координат для каолинового и монтмориллонитового компонентов в центре октаэдрических сеток и на поверхности  $O_{баз}$  для кристаллов, содержащих 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50 и 100 слоев. Полученные результаты приведены на рис. 34 для отражений с межплоскостными расстояниями в области 8,0—8,8 Å. На рисунке видно, что если начало координат выбрано на поверхности  $O_{баз}$  (сплошные кривые), то с увеличением толщины кристалла значение анализируемого межплоскостного расстояния уменьшается. Наоборот, при выборе начала координат в центре октаэдров (пунктирные кривые) значение  $d$  с увеличением числа слоев увеличивается. При  $N = 100$  значения  $d$  совпадают независимо от выбора начала координат ячеек.

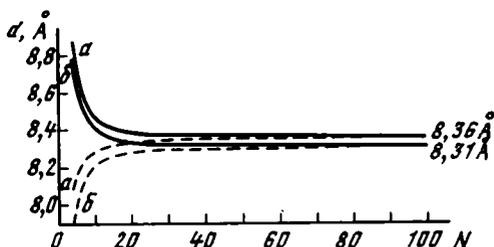
При выборе начала координат в центре октаэдров в рассеянии участвуют не все атомы кристалла. По этой причине более близкими к реальным являются дифракционные картины, рассчитанные при выборе начала координат ячеек на поверхности атомов  $O_{баз}$  тетраэдров. Это тем более вероятно, что характер изменения  $d$  в зависимости от толщины кристалла при данном выборе начала координат для чистого каолинита и смешанослойных каолинит — монтмориллонит одинаков (см. рис. 33 и 34).

Наиболее резкое отклонение наблюдаемых значений от истинных имеет место при  $N < 10$  (см. рис. 34). При  $N = 20$  отклонение от истинного значения  $d$  составляет 0,03—0,04 Å, что соответствует ошибкам в измерении угла  $\theta$  порядка 0,02—0,03° для области анализируемых значений  $d$ . На основании полученных данных расчеты дифракционных кривых, на результаты которых не будут накладываться эффекты, связанные с малой толщиной кристаллов, можно проводить при  $N \geq 20$ , так как ошибки того же порядка возникают при экспериментальном определении положения рефлексов в этой области значений  $d$ . Положение базального отражения в области  $d$ , равного 3,3—3,7 Å, почти не зависит от числа слоев  $N$  при толщине кристалла, большей 50 Å.

Таким образом, полученные результаты показывают, что для тонких кристаллов выбор начала координат ячеек не является произвольным. В то же время столь же очевидно, что при сравнении расчетных дифракционных картин с экспериментальными следует учитывать толщину индивидуальных кристаллов исследуемого образца.

Остается выяснить, почему с уменьшением размера частиц происходит смещение дифракционных максимумов из положений, определяемых условием брегговской дифракции, в каком направлении должно происходить это смещение, является ли оно одинаковым для всех отражений и т. п. Наконец, важно установить, какие возможности имеются для того, чтобы отличать дифракционные эффекты, связанные с тонкодисперсностью исследуемых частиц, от эффектов, обусловленных смещением в пределах одного кристалла слоев разных типов.

Рис. 34. Кривые изменения значений  $d$  отражения  $(001)_K/(002)_M$ , выявленного на рассчитанных дифракционных кривых для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит в насыщенном глицеринном состоянии в зависимости от числа слоев  $N$  в кристаллах



$a$  — при  $S = 0,5$  и  $w_K = 0,5$ ;  $b$  — при  $S = 1$ ,  $w_K = 0,5$  и  $p_{MM} = 0$ . Пунктирные линии соответствуют кристаллам, у которых начало координат выбрано в центре октаэдрических катионов, сплошные — кристаллам, у которых начало координат выбрано в центре атомов  $O_{\text{баз}}$  тетраэдров

Хорошо известно, что распределение интенсивности рентгеновских лучей, дифрагируемых кристаллическими веществами, пропорционально произведению непрерывной функции квадрата модуля структурной амплитуды на интерференционную функцию. Основными факторами, влияющими на вид интерференционной функции, являются форма и размеры кристалла. Для бесконечно большого кристалла она обращается в нуль во всех точках обратного пространства, за исключением тех, которые совпадают с узлами обратной решетки при целых  $hkl$ . Однако с уменьшением размеров кристалла максимумы интерференционной функции расширяются, причем этот эффект обычно представляют как расширение узлов обратной решетки.

Рассмотрим подробнее роль интерференционной функции на примере плоскопараллельного прямоугольного кристалла из  $N$  слоев, размеры которого вдоль осей  $X$  и  $Y$  намного больше, чем вдоль оси  $Z$ . Согласно (61) амплитуда рассеяния одним слоем, размеры которого в плоскости достаточно велики, равна  $N_1 N_2 F$ , где  $F$  — структурная амплитуда элементарной ячейки слоя, а  $N_1$  и  $N_2$  — числа ячеек, определяющих размеры слоя вдоль осей  $X$  и  $Y$ . По этой причине анализируемый кристалл можно рассматривать в виде колонки параллельной нормали к слоям, составленной  $N$  элементарными ячейками одинаковой высоты  $s$  и рассеивающей способности  $F$ . Положение  $n$ -й ячейки характеризуется вектором  $r_n = ns$ . Амплитуда рассеяния таким кристаллом пропорциональна

$$F \sum_{n=0}^{N-1} \exp 2\pi i r_n s = F \sum \exp 2\pi i n \gamma = F \frac{\sin \pi N \gamma}{\sin \pi \gamma} \exp - \pi i (N - 1) \gamma.$$

Здесь  $s = \gamma c^*$ . Соответственно интенсивность рассеяния может быть представлена в виде

$$I(\gamma) = F^2 \Phi(\gamma) = F^2 \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma}. \quad (108)$$

Из выражения (108) видно, что интерференционная функция зависит от числа составляющих кристалл элементарных ячеек, но не от их конкретных параметров или высоты кристалла. Аргумент  $\gamma$  функции  $\Phi$  выражен в долях периода обратной решетки  $c^*$ . В начале координат величина  $\Phi(0) = N^2$ . При  $\gamma = n/N$  ( $n$  — целое число, не равное нулю)  $\Phi(\gamma) = 0$ , а при  $\gamma = \frac{n+1/2}{N}$  эта функция принимает максимальные значения, величина которых убывает с увеличением  $n$ . Очевидно, что число максимумов функции  $\Phi(\gamma)$  в интервале  $\gamma$  от 0 до 1 равно  $N - 1$ . Полуширина максимумов интерференционной функции в долях параметра  $c^*$  равна  $1/N$ . Поскольку функция  $\Phi(\gamma)$  имеет центры симметрии при  $\gamma = 0$  и  $1/2$ , для ее построения достаточен интервал  $0 \leq \gamma \leq 1/2$ .

Гювен (Güven, 1974) предложил для численных расчетов и графических изображений использовать нормированную интерференционную функцию  $\frac{\Phi(\gamma)}{N^2}$ , величина которой при  $\gamma = 0$  всегда равна единице независимо от  $N$ . На рис. 35, заимствованном из работы Гювена, даны кривые  $\frac{\Phi(\gamma)}{N^2}$  для разных значений  $N$ . Как это видно на рисунке, с уменьшением  $N$  растет полуширина максимумов функции. Итак, при малых  $N$  узлы обратной решетки плоскопараллельного кристалла вытянуты вдоль оси  $c^*$ . Для нас существенно то, что положения основных интерференционных максимумов, расположенных в узлах обратной решетки, не зависят от  $N$ .

В то же время, как это следует из расчетов, проведенных по методам Хендрикса — Теллера и Мак-Юэна, положения максимумов на интерференционных кривых, рассчитанных для смешанослойных структур,

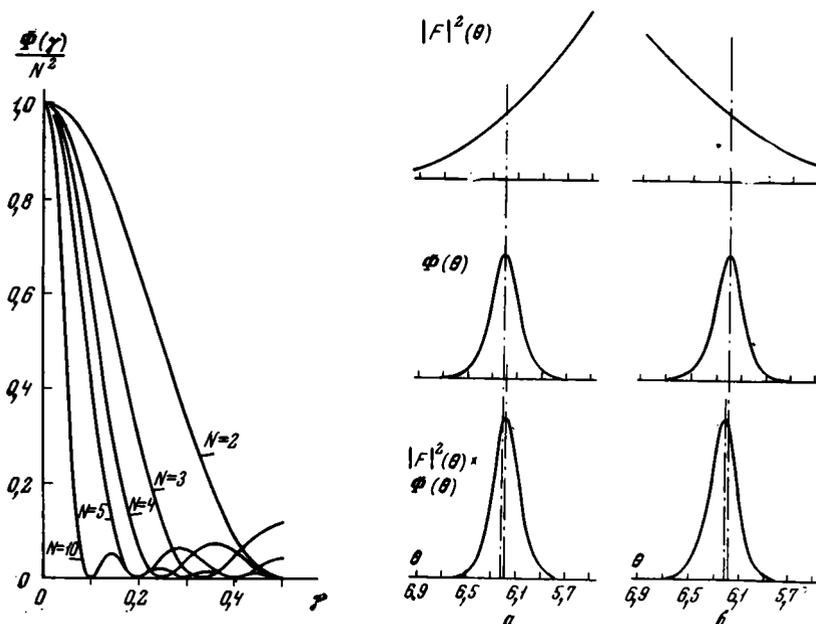


Рис. 35. Нормированные интерференционные функции  $\frac{\Phi(\gamma)}{N^2}$  для разного числа слоев  $N$  в кристалле (Güven, 1974)

Рис. 36. Фрагменты  $|F|^2$ -кривых для каолинитового слоя при разном выборе начала координат ( $a$  — в центре  $O_{\text{баз}}$ ,  $b$  — в центре октаэдрической сетки), интерференционных функций  $\Phi(\theta)$  и профиль результирующего дифракционного максимума  $|F|^2 \times \Phi(\theta)$

также не зависят существенно от размеров кристаллов. Действительно, значения межплоскостных расстояний, измеренных по максимумам интерференционной функции  $\Phi(s)$  для бесконечно большого смешанослойного кристалла и кристалла, состоящего всего из пяти слоев, практически совпадают при одинаковом числе и способе чередования переслаивающихся компонентов (см. табл. 4, 5). Естественно, что с уменьшением толщины смешанослойного кристалла происходит уширение пиков на интерференционных кривых, но оно, как и в случае однородных периодических структур, является симметричным.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что от размера рассеивающих частиц зависит главным образом форма, но не положение максимумов интерференционной функции. Следовательно, основная причина смещения дифракционных отражений при уменьшении толщины частиц связана со вторым сомножителем, определяющим, наряду с интерференционной функцией, величину и характер распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей, а именно со структурным фактором. Рассмотрим подробнее рис. 36. На нем вверху изображены фрагменты  $|F|^2$ -кривых, рассчитанных для каолинита в небольшом интервале углов рассеяния вблизи положения базального отражения (001). Слева показан ход  $|F|^2$ -кривой при выборе начала координат ячейки каолинита в  $O_{\text{баз}} 1:1$  слоев, а справа — в центре октаэдров этих слоев. Под каждым фрагментом  $|F|^2$ -кривой симметрично относительно центра узла обратной решетки 001 в произвольном масштабе приведены «размытые» максимумы интерференционной функции  $\Phi(\theta)$ . Внизу помещены максимумы, являющиеся результатом умножения  $|F|^2$  на соответствующие значения  $\Phi(\theta)$ . Фактически эти пики и являются теми отражениями, которые с незначительными изменениями, связанными с учетом инструментальных факторов, регистрируются в экспериментальных дифракционных картинах. Значения  $|F|^2$  на кривой *a* (начало координат ячейки выбрано в  $O_{\text{баз}} 1:1$  слоев) в небольшой области углов  $\theta$  около истинного положения отражения (001) при  $\theta = 6,19^\circ$  характеризуются тем, что их величины для  $\theta < 6,19^\circ$  существенно выше, чем для  $\theta > 6,19^\circ$  (см. рис. 27). Естественно, что в этих условиях наложение  $|F|^2$ -кривой на максимум интерференционной функции приведет к его смещению в сторону малых углов. Чем больше будет размыт максимум  $\Phi(\theta)$  интерференционной функции и чем круче будет подъем кривой  $|F|^2$  при уменьшении угла  $\theta$ , тем больше будет величина смещения дифракционного отражения. Аналогичное распределение значений  $|F|^2$ -кривой *a* около истинного отражения (002) каолинита при  $\theta = 12,45^\circ$  также сместит интерференционный максимум в сторону меньших углов  $\theta$ . Напротив, относительно положения базального отражения (003) значения  $|F|^2$ -кривой *a* уменьшаются в сторону малых и увеличиваются в сторону больших углов  $\theta$  (см. рис. 27).

Таким образом, при данном выборе начала координат с уменьшением толщины кристаллов должно происходить увеличение значений  $d(001)$  и  $d(002)$ , а также уменьшение  $d(003)$  относительно их истинных величин. Результаты расчета дифракционных картин подтверждают этот вывод. Противоположная ситуация наблюдается для  $|F|^2$ -кривой *b* (начало координат выбрано в центре октаэдрической сетки). На рис. 27 видно, что около истинных положений базальных отражений (001) и (002) значения  $|F|^2$ -кривой *b* выше в области больших углов  $\theta$  по сравнению с областью меньших значений  $\theta$ . Относительно положения (003) значение  $|F|^2$ -кривой *b*, наоборот, меньше в области больших углов  $\theta$ . Следовательно, при таком выборе начала координат значения  $d(001)$  и  $d(002)$  для тонких кристаллов будут меньше, а  $d(003)$  больше истинных величин. Это положение также подтверждается соответствующими расчетами.

Рассмотрение  $|F|^2$ -кривых для насыщенного глицерином монтмориллонита при разном выборе начала координат ячейки также позволяет предсказать направление смещений базальных отражений (00*l*) с умень-

шением толщины кристаллов. В частности, при выборе начала координат на поверхности  $O_{\text{баз}}$  для тонких кристаллов, как это видно на рис. 30, должны быть увеличены значения  $d(001)$ ,  $d(002)$ ,  $d(003)$  и т. д.

Росс (Ross, 1968), как уже упоминалось, решил вопрос о влиянии размеров частиц на дифракционную картину без использования представлений о структурных факторах или интерференционных функциях. Его результаты вполне достоверны, поскольку при расчетах по формуле (98) были несущественны вопросы выбора начала координат ячеек, форма максимумов интерференционных функций и т. д. В этой связи интересно проверить справедливость изложенных выше положений, сопоставив их с фактическим материалом Росса. Как видно из табл. 7, с уменьшением размеров частиц мусковита происходит смещение отражений (001), (002), (004) в сторону малых углов, тогда как отражения (003) и (006) смещены в сторону больших углов относительно положений истинно береговых отражений. В то же время анализ  $|F|^2$ -кривой мусковита, приведенной на рис. 32,  $g$  и полученной при выборе начала координат ячейки в  $O_{\text{баз}}$  2 : 1 слоя, позволяет предсказать те же направления смещений базальных отражений, какие должны реально наблюдаться от очень тонких частиц минерала. На рис. 32,  $g$  вертикальными линиями отмечены положения отражений (00*l*) мусковита и видно, что относительно этих положений значения  $|F|^2$ -кривой увеличиваются в сторону малых углов для (001), (002) и (004) и уменьшаются для (003) и (006) отражений. Значения  $|F|^2$ -кривой почти не изменяются как в большей, так и в меньшей области углов  $\theta$  относительно положения базального отражения (005). По этой причине, как показывают данные табл. 7, значение  $d(005)$  не должно зависеть от толщины кристаллов. Итак, если начало координат ячейки любого слоистого силиката совместить с  $O_{\text{баз}}$  (строго говоря, существовало только, чтобы все атомы одного и того же слоя + прилегающего межслоя размещались в пределах выбранной ячейки) и рассчитать затем  $|F|^2$ -кривую, то можно заранее предсказать, каково будет влияние размеров частиц этого минерала на измеряемые в эксперименте значения  $d(00l)$ . Этот вывод весьма существен при решении вопроса о том, с чем связано появление нецелочисленной серии базальных отражений: с малым размером частиц или эффектом смешанослойности.

С этой точки зрения полезными могут оказаться  $|F|^2$ -кривые, рассчитанные для отдельных слоев разных минералов (см. рис. 31—32). При их использовании, однако, надо иметь в виду, что они справедливы постольку, поскольку катионный состав октаэдров в исследуемом объекте соответствует составу катионов (главным образом по содержанию Fe), при котором проводился расчет  $F^2$ -кривых. Попытаемся обсудить те правила, которыми следует руководствоваться при изучении эффектов, связанных с появлением на дифрактограммах нецелочисленных серий базальных отражений. В первую очередь желательно получить информацию о размерах частиц исследуемого объекта прямыми электронно-оптическими методами. Если это неосуществимо, то следует использовать известные способы воздействия на образцы (насыщение органическими жидкостями, различными катионами, прокаливание и т. п.), с помощью которых без разрушения минерала можно изменить структурное состояние его межслоевых промежутков. Если в результате каких-либо обработок дифракционная картина изменилась в соответствии с видом обработки, то эффект смешанослойности не вызывает, по-видимому, особых сомнений. Если же исследуемый образец не содержит лабильных межслоевых промежутков, т. е. дифракционная картина остается неизменной при любых воздействиях на образец, то анализ следует проводить в двух направлениях. Во-первых, нужно определить, к какому из глинистых минералов относится исследуемый образец; затем сопоставить характер смещений базальных отражений, наблюдаемых на дифрактограмме образца, с направлениями смещений, которые должны ожидаться для этого минерала при условии

очень малой толщины его частиц. Если ожидаемые направления не совпадают с экспериментально установленными, то вновь предпочтение надо отдать смешанослойности, особенно если наблюдаемые данные не противоречат такому предположению. Если же направления смещений базальных отражений находятся в соответствии с характером изменения  $F^2$ -кривой для данного минерала, то, признавая роль малой толщины частиц, все же нужно провести анализ значений  $d$  и  $l$  базальных отражений с позиций возможной смешанослойной природы образца. Не исключено, что оба эти эффекта действуют и проявляются одновременно. Проиллюстрируем сказанное несколькими гипотетическими примерами. Рассмотрим две дифрактограммы, на одной из которых зарегистрированы отражения с межплоскостными расстояниями 7,3; 3,46 и 2,38 Å, а на другой — 7,30; 3,60 и 2,32 Å при  $d(060) = 1,49$  Å. Естественно первый случай связать с проявлением смешанослойной природы образца, в структуре которого чередуются 7 Å каолинитовые и 10 Å слюдяные слои. Во-втором случае, как это видно на рис. 33, эффект нецелочисленности базальных отражений обусловлен тонкодисперсностью частиц каолинита. Аналогично, если имеются две дифрактограммы, в одной из которых зарегистрированы отражения с  $d$ , равными 10,4; 4,90; 3,40 и 2,55 Å, а в другой — 10,6; 5,10; 3,327 и 2,525 Å, то вновь ясно, что в первом случае образец имеет смешанослойную структуру слюда — хлорит, тогда как во втором он представлен чистым мусковитом с толщиной частиц около 60 Å. К сожалению, имеется еще очень мало экспериментального материала по изучению дифракционных эффектов от тонких частиц глинистых, в особенности смешанослойных минералов. Здесь можно упомянуть, что Рекс (Rex, 1965), изучая аутигенную слюду с толщиной частиц 50—100 Å, определил из дифрактограммы значение  $d(001) = 10,4$  Å. Рейнольдс (Reynolds, 1968) получил соответствие между рассчитанными и экспериментально измеренными межплоскостными расстояниями базальных отражений для серии образцов иллитов, имеющих разную толщину частиц.

Рейнольдс и Хауэр (Reynolds, Hower, 1970) лучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм получили для кристаллов, состоящих всего из 8—20 слоев. В практике работы рентгеновской лаборатории Геологического института АН СССР очень часто встречаются тонкодисперсные монтмориллониты, которые после насыщения глицирином содержат на дифракционной кривой нецелочисленную серию базальных отражений, причем значение межплоскостного расстояния первого очень широкого базального рефлекса достигало 21 Å. После прокаливания нерациональность межплоскостных расстояний сохранялась, но не находила объяснения в смешанослойной природе образцов. По-видимому, в данном случае проявляется эффект малой толщины частиц монтмориллонита. Наконец, следует упомянуть недавнюю работу Теттенхорста и Роберсона (Tettenhorst, Roberson, 1973), в которой анализировалась зависимость значений  $d(00l)$ , измеренных по дифрактограммам, от толщины кристаллов монтмориллонита. Выяснилось, что все исследованные образцы монтмориллонитов характеризуются нецелочисленной серией базальных отражений, которую только отчасти можно объяснить малой толщиной частиц. Среди прочих факторов авторы отметили неоднородность состава разных монтмориллонитов, возможность смешанослойной природы некоторых образцов и разного распределения их частиц по размерам.

Приведенные данные подчеркивают, что только в результате тщательного и детального изучения тонких особенностей, проявляющихся в экспериментальных дифрактограммах, можно получить достоверную информацию о структуре исследуемого объекта.

**ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ,  
ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР  
ИЛЛИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ ПРИ  $S=0,1$  И 2**

Для различных вариантов смешанослойных структур иллит — монтмориллонит были рассчитаны полные дифракционные картины в функции угла рассеяния  $\theta$  в области от 0 до  $20^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ . В качестве инструментальной функции был использован профиль линии первого базального рефлекса триклинного каолинита. Получены две серии дифракционных кривых: одна при использовании лоренц-поляризационного фактора для монокристалла, вторая — для порошка. Значения независимых вероятностных коэффициентов изменялись с интервалом 0,1 в следующих пределах: для  $w_{и}$  от 0,1 до 0,9 и  $p_{мм}$  от 0 до 1 при  $w_{м} \leq w_{и}$  и  $p_{ии}$  от 0 до 1 при  $w_{м} > w_{и}$  (здесь и ниже индекс «и» обозначает иллитовый, а «м» — монтмориллонитовый компонент). Расчет осуществлялся для случая, когда разбухающие межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина или этиленгликоля. Анализ смешанослойных структур, насыщенных молекулами органических жидкостей, наиболее благоприятен, так как в этих условиях достигается максимальная однородность состава монтмориллонитовых межслоевых промежутков и их высоты не зависят существенно от влажности и типа обменных катионов. Принималось, что в насыщенном глицеринном состоянии толщина всех монтмориллонитовых слоев равна  $17,78 \text{ \AA}$ , а этиленгликолем —  $16,86 \text{ \AA}$ . Начало координат для ячеек слюдистого и монтмориллонитового компонентов помещалось в  $O_{баз} 2:1$  слоев. Число слоев в кристалле принималось равным 20.

Рассмотрим дифракционные особенности смешанослойных кристаллов иллит — монтмориллонит при каждом фиксированном значении  $w_{и}:w_{м}$  в зависимости от  $p_{мм}$ , если  $w_{и} > w_{м}$ , и от  $p_{ии}$ , если  $w_{и} < w_{м}$ . Отметим, что приведенные на рис. 38—48 дифракционные кривые построены при использовании монокристалльного лоренц-поляризационного фактора. Условимся так же обозначать базальные отражения, выявляемые на дифракционных кривых смешанослойных структур, с помощью отношения индексов базальных отражений иллита и монтмориллонита. Если, например, анализируемый рефлекс расположен в области значений  $\theta$  (или  $d$ ) между отражениями (001) иллита и (002) монтмориллонита, то он будет обозначен следующим образом:  $(001)_{и}/(002)_{м}$ . Для краткости в ряде случаев иллитовые слои будут обозначаться буквой *A*, а монтмориллонитовые — буквой *B*. Схематично изменения межплоскостных расстояний базальных отражений, выявленные для каждого данного  $w_{и}:w_{м}$  на рассчитанных дифракционных кривых, нанесены в зависимости от  $p_{мм}$  или  $p_{ии}$  на рис. 37.

$w_{и}:w_{м} = 0,5:0,5$  (рис. 38). Рассмотрим изменения на дифракционных кривых смешанослойных структур при переходе от строго упорядоченного чередования слюдистых и монтмориллонитовых слоев ( $p_{мм} = 0$ ) до их полностью неупорядоченного переслаивания ( $p_{мм} = 0,5$ ) и затем сегрегации ( $p_{мм} \rightarrow 1,0$ ) (см. рис. 38). Поскольку содержание иллитовых и монтмориллонитовых слоев одинаково, то при  $p_{мм} = p_{ии} = 0$  возникнет однородная и периодическая структура с чередованием слоев по закону *ABAB* . . . , характеризующаяся единой элементарной ячейкой, высотой  $d(001) = d_{и}(001) + d_{м}(001)$ . Дифракционные кривые от этой структуры, аналогичной структуре ректорита, характеризуются целочисленной серией узких и симметричных максимумов с  $d(001)$ , равным  $27,78 \text{ \AA}$  в случае комплекса с глицерином и  $26,86 \text{ \AA}$  — с этиленгликолем. По мере увеличения  $p_{мм}$  от 0 до 0,3 в случае смешанослойной структуры, в которой монтмориллонитовые межслои насыщены глицерином, основные изменения происходят лишь с первыми двумя базальными отражениями ( $\theta < 4^\circ$ ) (рис. 38, *a*). Они смещаются навстречу друг другу, в связи с

чем уменьшается межплоскостное расстояние первого отражения от 27,8 до 26,5 Å, тогда как значение  $d$  второго отражения увеличивается от 13,9 до 14,8 Å. Кроме того, параллельно ухудшается разрешение этих рефлексов, падает их интенсивность и, наконец, при  $p_{MM} = 0,4$  они не проявляются (см. рис. 38, а). В этих условиях примечательно, что все остальные сильные рефлексы с  $\theta > 4^\circ$ , которые были зарегистрированы на дифракционной кривой при  $p_{MM} = 0$ , практически не смещаются вплоть до  $p_{MM} = 0,4$ , хотя уменьшаются их интенсивность и они становятся более размытыми. В интервале  $p_{MM}$  от 0,4 до 0,5, т. е. при переходе к полному беспорядку в чередовании слоев, появляется отражение с  $d = 17,9$  Å, и нецелочисленность значений межплоскостных расстояний всей серии базальных отражений проявляется здесь наиболее отчетливо. Снова отметим неизменность положения максимума  $(002)_M/(001)_H$ , сохранившегося фактически от  $p_{MM} = 0$ . В случае смешанослойных структур, в которых монтмориллонитовые межслои насыщены этиленгликолем, переход от  $p_{MM} = 0$  к  $p_{MM} = 0,5$  характеризуется в общем теми же закономерностями, что и в первом случае (см. рис. 38, б). С увеличением  $p_{MM}$  появляется все более заметная нецелочисленность базальных отражений главным образом за счет сближения первых двух малоугловых рефлексов навстречу друг другу, происходит ослабление их интенсивности и контрастности. При  $p_{MM} = 0,5$  вместо двух присутствует уже одиночный рефлекс с  $d = 16,6$  Å. Остальные рефлексы при этом лишь слегка изменяют свои положения. Сильным, узким и симметричным независимо от величины  $p_{MM}$  остается рефлекс  $(005)_M/(003)_H$  с  $d = 3,358$  Å. Это объясняется близостью  $d_H(003) = 3,33$  Å и  $d_M(005) = 3,37$  Å. В этих условиях совершенно очевидно, что рефлекс  $(005)_M/(003)_H$  будет сильным и острым при любых  $w_H : w_M$  и  $p_{MM}$ .

Обнаруженные изменения дифракционных кривых при переходе от  $p_{MM} = 0$  к  $p_{MM} = w_M = 0,5$  отражают помимо естественного нарушения целочисленности базальных отражений более сильное влияние на дифракционные эффекты монтмориллонитового компонента по сравнению со слюдястым. По мере увеличения  $p_{MM}$  в слоевой последовательности все больше появляется пар, троек, четверок и т. д. как монтмориллонитовых, так и слюдястых однотипных слоев. Значительный вклад монтмориллонитовых слоев в область рассеяния с  $\theta \sim 2,5^\circ$  ( $d \sim 17-18$  Å) является основной причиной, по которой отражения  $(001)$  и  $(002)$  ректоритовой структуры при увеличении  $p_{MM}$  сближаются за счет их смещения в сторону этого значения  $\theta$ . Исчезновение рассматриваемой пары отражений при  $p_{MM} = 0,4$  легко объяснить с учетом результатов Росса (Ross, 1968), который показал, что если в кристалле в равных количествах чередуются слои с высотами  $d_1$  и  $d_2$ , заметно отличающимися по величине, то на диф-

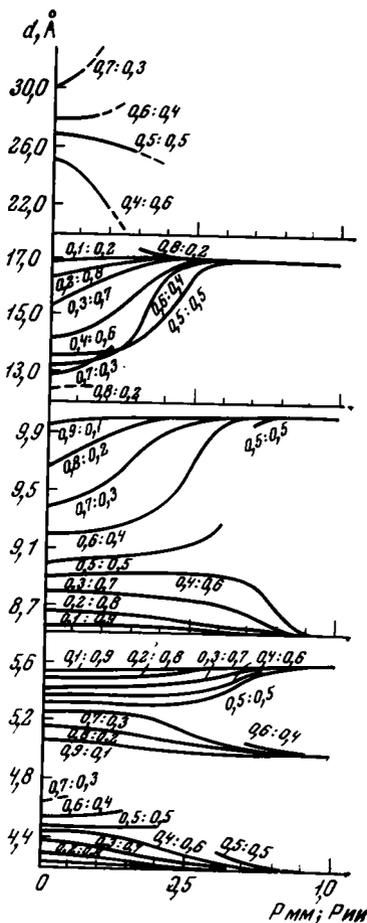


Рис. 37. Зависимость значений  $d$  от  $p_{HH}$  при  $w_M > w_H$  и от  $p_{MM}$  при  $w_H > w_M$  для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями, при  $S = 1$

рациональной кривой в области значений межплоскостных расстояний от  $d_1$  до  $d_2$  вместо одиночных отражений будет присутствовать большое число слабых максимумов, которые проявляются в рассматриваемом интервале углов  $\theta$  только в виде фона повышенной интенсивности. В случае смешанослойных структур иллит — монтмориллонит в области углов рассеяния  $\theta < 4^\circ$  в качестве основных чередующихся структурных компонентов разной высоты можно рассматривать слои  $B$  и сочетания  $AB$ . Несоизмеримость их высот и обуславливает появление фонового рассеяния рентгеновских лучей повышенной интенсивности в интервале углов  $\theta$  от  $1,5$  до  $3,5^\circ$  (см. рис. 38, а,  $p_{MM} = 0,4$ ). У структур иллит — монтмориллонит, насыщенных глицерином, при переходе в область сегрегации появившийся

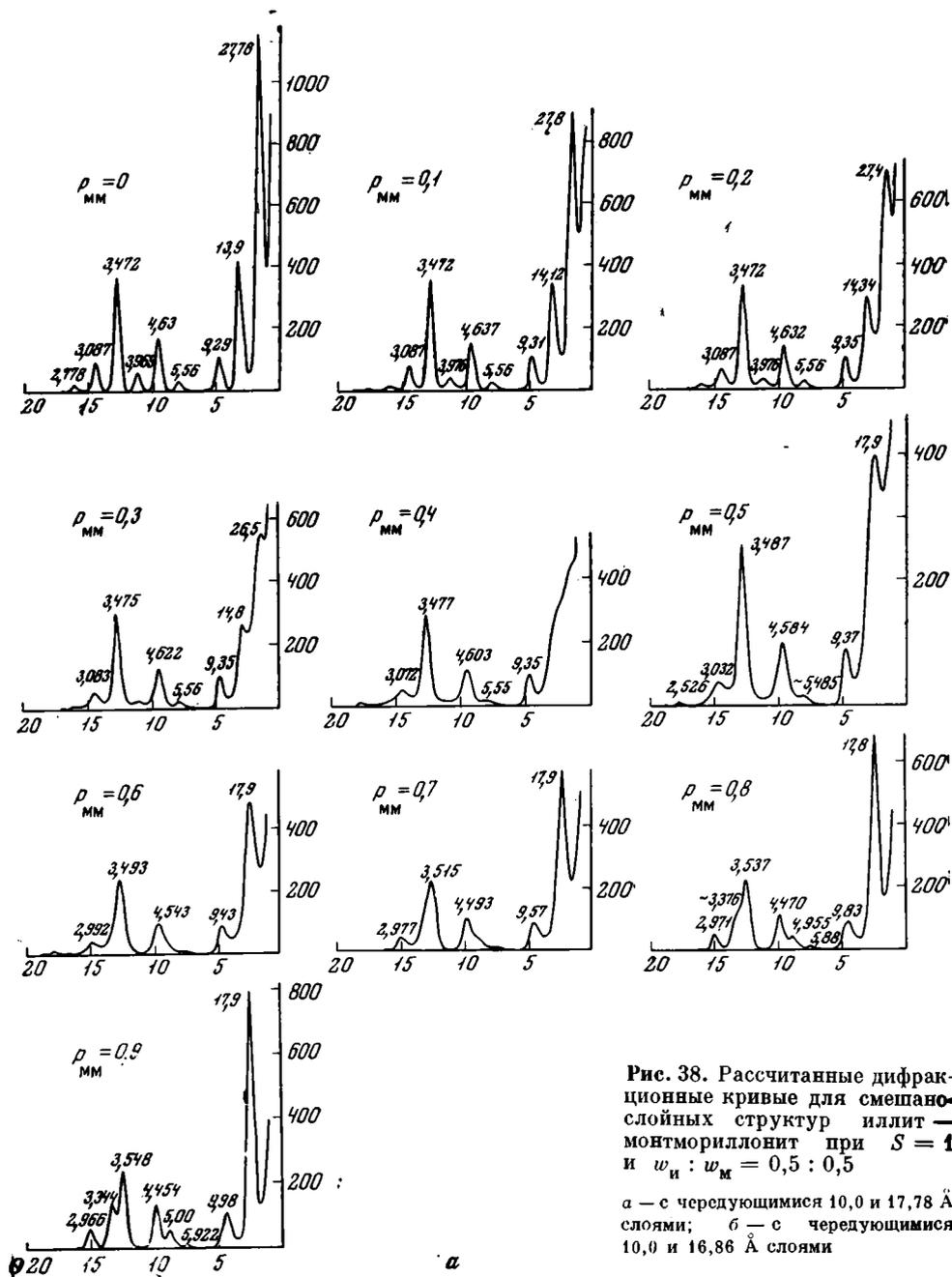
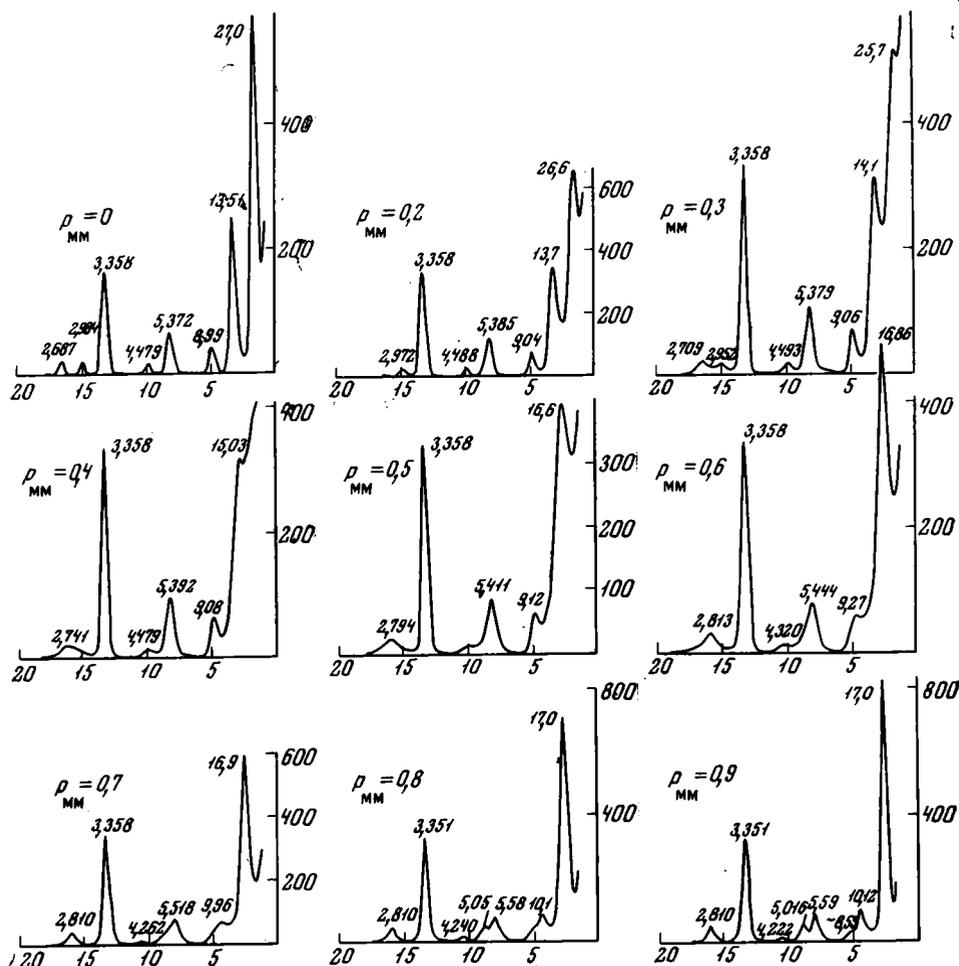


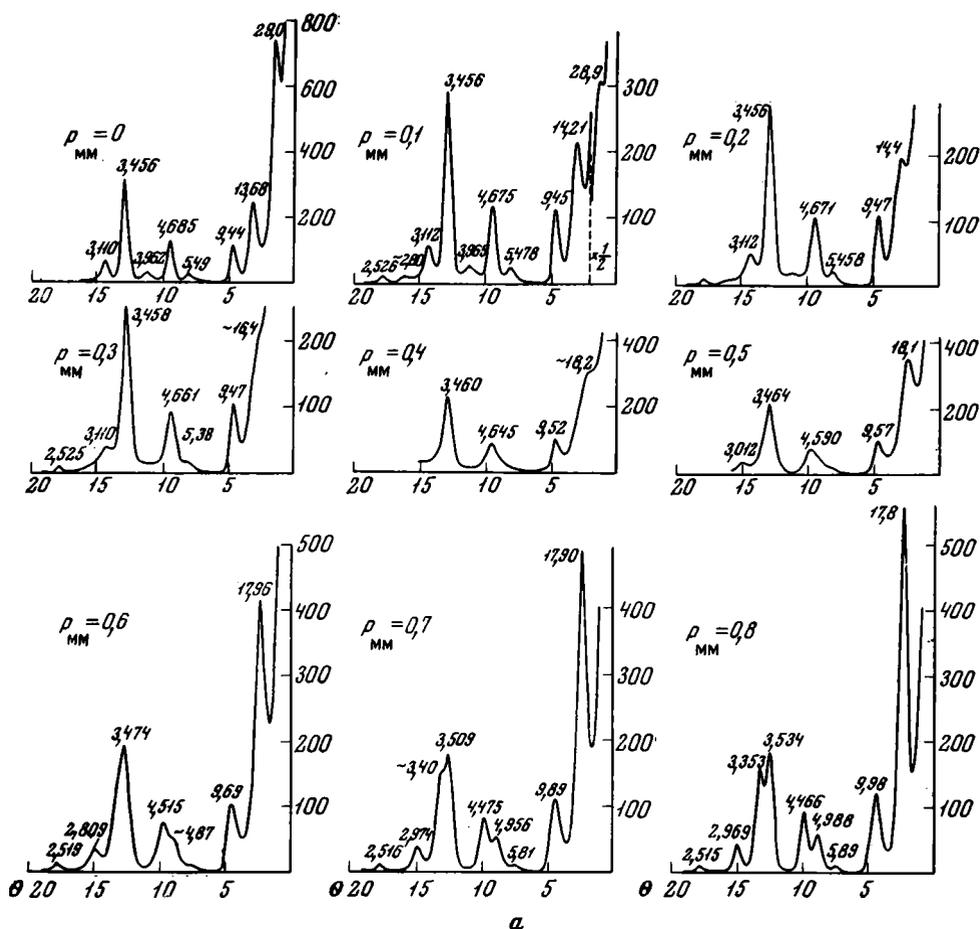
Рис. 38. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_n : w_m = 0,5 : 0,5$

а — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями

ся уже при  $p_{\text{MM}} = 0,5$  рефлекс с  $d = 17,9 \text{ \AA}$  не изменяет своего положения вплоть до  $p_{\text{MM}} = 0,9$ , но становится все более сильным по интенсивности, узким и симметричным по форме (см. рис. 38, а). Усиливающаяся сегрегация слюдястых слоев проявляется в смещении отражения в области углов  $\theta \sim 4,7-4,6^\circ$  от  $d = 9,37 \text{ \AA}$  при  $p_{\text{MM}} = 0,5$  до  $d = 9,98 \text{ \AA}$  при  $p_{\text{MM}} = 0,9$ . У сильного отражения с  $d = 3,487 \text{ \AA}$  при  $p_{\text{MM}} = 0,5$  сегрегация слоев вызывает вначале появление асимметрии со стороны больших углов  $\theta$ , а затем при  $p_{\text{MM}} = 0,8$  от него отделяется рефлекс с  $d = 3,34 \text{ \AA}$ . В целом можно отметить, что при интерпретации дифракционных кривых с  $p_{\text{MM}} = 0,8$  и  $0,9$  могут возникнуть определенные трудности. В первом случае дифракционную кривую (см. рис. 38, а) можно ошибочно принять за дифрактограмму от смеси монтмориллонита и смешанослойной фазы иллит — монтмориллонит, в которой при  $S = 0$   $w_{\text{H}} : w_{\text{M}} = 0,8 : 0,2$  (см. рис. 20). При  $p_{\text{MM}} = 0,9$  дифракционная кривая практически не отличается от дифрактограммы механической смеси иллита и монтмориллонита. Еще сложнее вывить разницу между механической смесью и сегрегированными до  $p_{\text{MM}} \geq 0,8$  смешанослойными структурами иллит — монтмориллонит, если последние будут насыщены этиленгликолем (см. рис. 38, б).  $w_{\text{H}} : w_{\text{M}} = 0,6 : 0,4$  (рис. 39). Обсуждение дифракционных кривых снова начнем со случая смешанослойных структур, насыщенных глицерином (см. рис. 39, а). При  $p_{\text{MM}} = 0$  тенденция к упорядоченному чередованию



слюдистых и монтмориллонитовых слоев выражена совершенно отчетливо наличием сравнительно сильного максимума с  $d = 29 \text{ \AA}$  и серией большого числа других базальных отражений. Однако нецелочисленность значений межплоскостных расстояний этих отражений и резко ухудшенная контрастность со стороны малых углов первого базального рефлекса указывают на отсутствие строгой периодичности в последовательности слоев *A* и *B*. Это естественно, поскольку при  $w_{и} > w_{м}$  условие  $\rho_{мм} = 0$  означает лишь то, что в структуре не встречаются рядом два монтмориллонитовых слоя. Поэтому общую слоевую последовательность в смешанослойном кристалле при  $w_{и} : w_{м} = 0,6 : 0,4$  и  $\rho_{мм} = 0$  можно охарактеризовать как результат неупорядоченного чередования двух структурных компонентов — слоевых пар *AB* и оставшихся «неспаренными» слюдистых слоев *A*. Преимущественное содержание в структуре пар слоев *AB* обеспечило появление на дифракционной кривой всех тех отражений, которые наблюдались на рассчитанной дифрактограмме при  $w_{и} = w_{м}$  и  $\rho_{мм} = 0$ . Изменение значений межплоскостных расстояний базальных отражений по сравнению с  $d(00l)$  ректорита произошло в соответствии с повышенным содержанием слюдистых слоев и легко объясняется с позиций упомянутого выше чередования слоевых пар *AB* и слоев *A*. Действительно, наблюдаемые смещения базальных отражений можно схематично изобразить как  $(003)_р \rightarrow (001)_и$ ,  $(006)_р \rightarrow (002)_и$ ,  $(007)_р \rightarrow (003)_и$  и  $(008)_р \rightarrow (003)_и$ , где индексы «р», «и» соответствуют ректоритовой и иллитовой структурам. Стрелки указывают, что во всех случаях отражения сместились в ту сторону, где должны располагаться  $(00l)$  отражения иллита. При увеличении беспо-



рядка в чередовании слоев разных типов вновь заметно проявляется преобладающая роль монтмориллонитовых слоев в общей картине рассеяния рентгеновских лучей в области углов  $\theta < 4^\circ$ . По мере увеличения  $p_{MM}$  происходит смещение двух малоугловых отражений в сторону  $\theta \sim 2,5^\circ$ , но уже при  $p_{MM} = 0,2$  на дифракционной кривой исчезает первый из них, а при  $p_{MM} = 0,3$  та же участь постигает второй (см. рис. 39, а). Вместо них в случае  $S = 0$  ( $p_{MM} = 0,4$ ) появляется плохо выделяющийся со стороны малых углов диффузный максимум с  $d \sim 18,2$  Å (см. рис. 39, а). Кроме того, увеличение  $p_{MM}$  приводит к уменьшению интенсивности и уширению всех слабых отражений с  $d \sim 5,49; 3,96; 3,10$  Å. Показательно, что при данном  $w_M : w_{MM}$  положение сильных отражений в области углов рассеяния  $\theta > 4^\circ$  очень мало зависит от степени упорядоченности в интервале  $p_{MM}$  от 0 до 0,3. В случае  $S = 0$  происходит незначительное смещение отражения

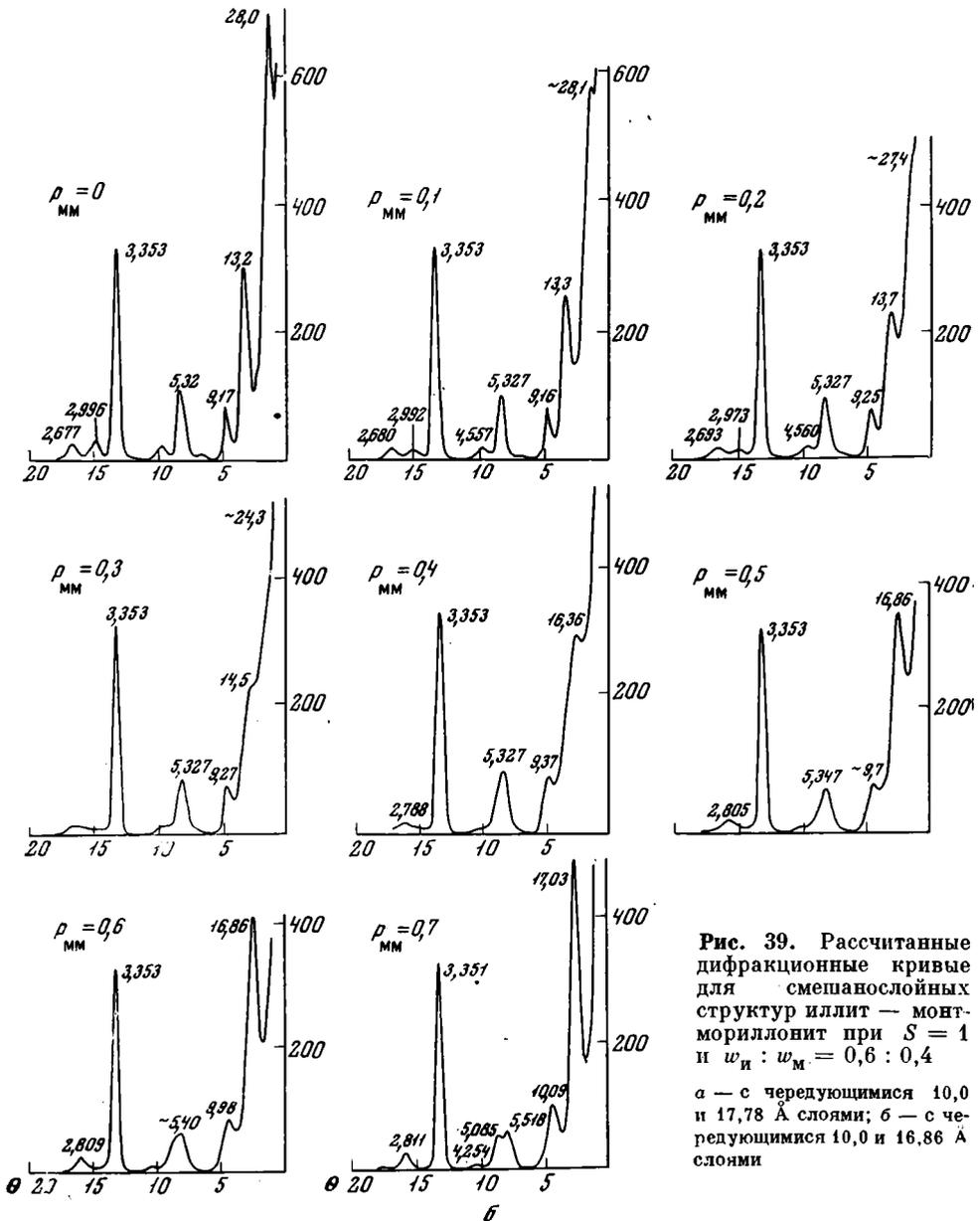
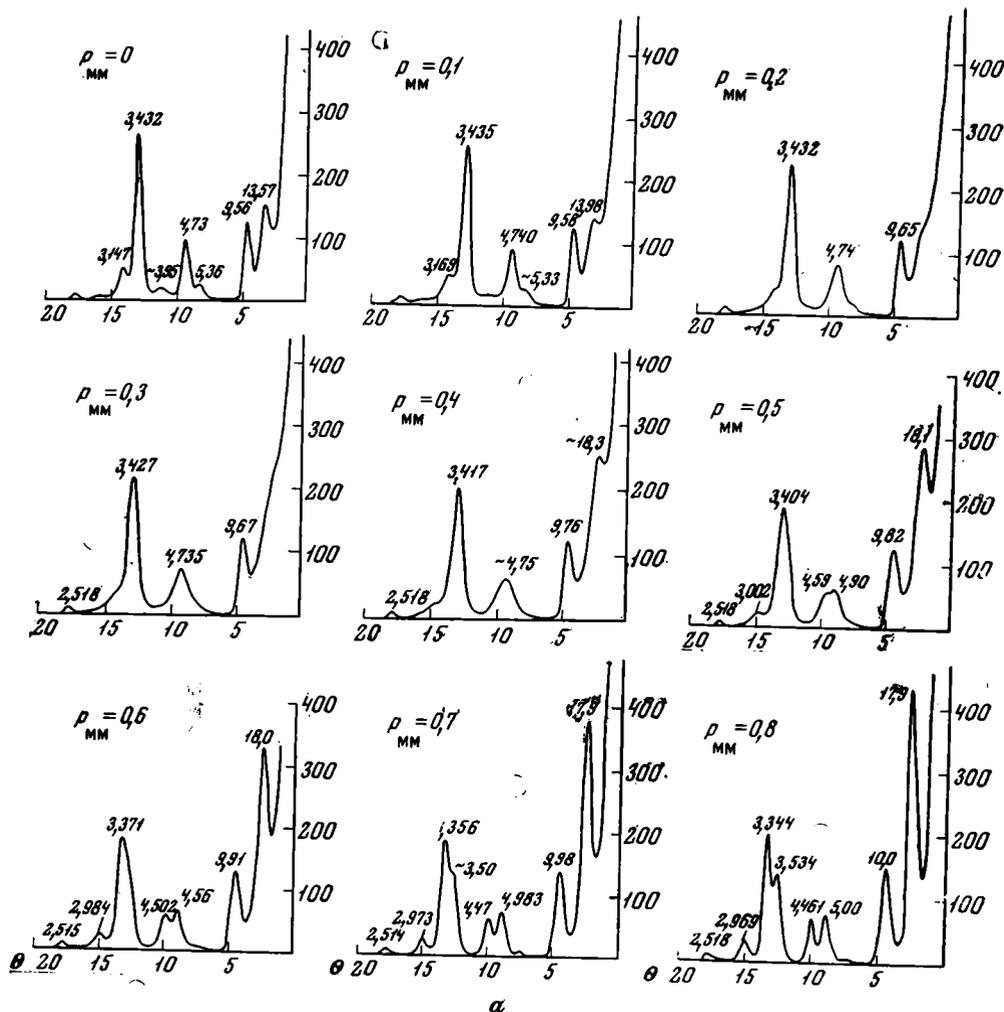


Рис. 39. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_M : w_{MM} = 0,6 : 0,4$

а — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями



$(002)_M/(001)_H$  в сторону малых и отражения  $(004)_M/(002)_H$  в сторону больших углов  $\theta$ .

Увеличение  $\rho_{MM}$  от 0,4 до 0,6 приводит ко все более четкому выделению отражения с  $d \sim 18 \text{ \AA}$  (со стороны малоугловой области) и росту его интенсивности. Параллельно происходит увеличение значений межплоскостных расстояний у отражений  $(002)_M/(001)_H$  и  $(005)_M/(003)_H$ , заметно проявляется асимметрия рефлекса в области  $\theta = 8-10^\circ$  (см. рис. 39, а). При  $\rho_{MM} = 0,7$  и особенно в случае  $\rho_{MM} = 0,8$  уже очень трудно отличать смешанослойные кристаллы от механической смеси двух фаз. При  $w_M = w_H$  признаки смешанослойной природы структуры исчезали при более высоких  $\rho_{MM}$ .

В случае смешанослойных структур, у которых монтмориллонитовые межслой заполнены молекулами этиленгликоля (см. рис. 39, б), с увеличением  $\rho_{MM}$  от 0 до 0,4 изменения дифракционных кривых происходят в основном в малоугловой области ( $\theta < 5^\circ$ ), так как положение сильных отражений с  $d = 3,353$  и  $5,327 \text{ \AA}$  не зависит от  $\rho_{MM}$ .

В отличие от дифрактограмм смешанослойных структур с глицериновым комплексом в рассматриваемых кривых положение отражения  $(002)_M/(001)_H$  уже не остается неизменным при увеличении  $\rho_{MM}$ , а смещается в

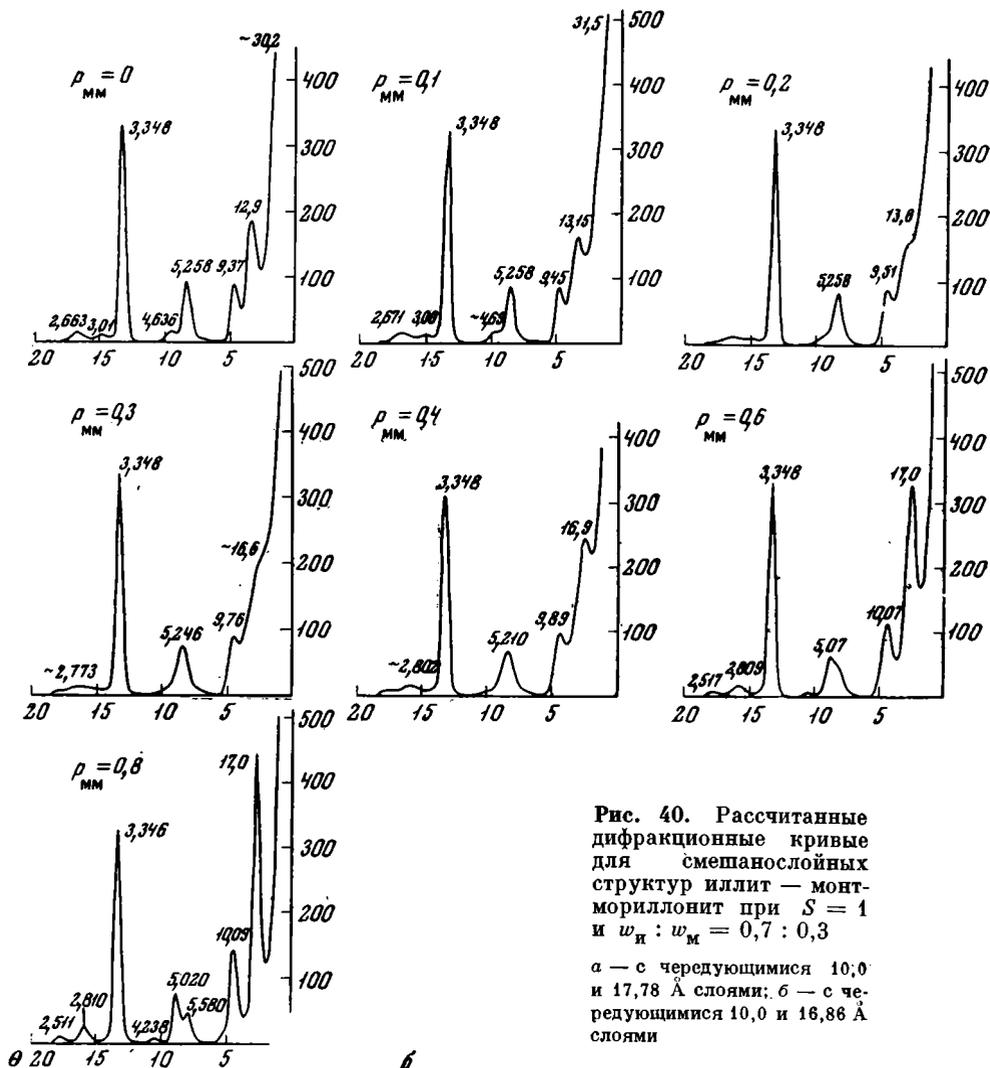


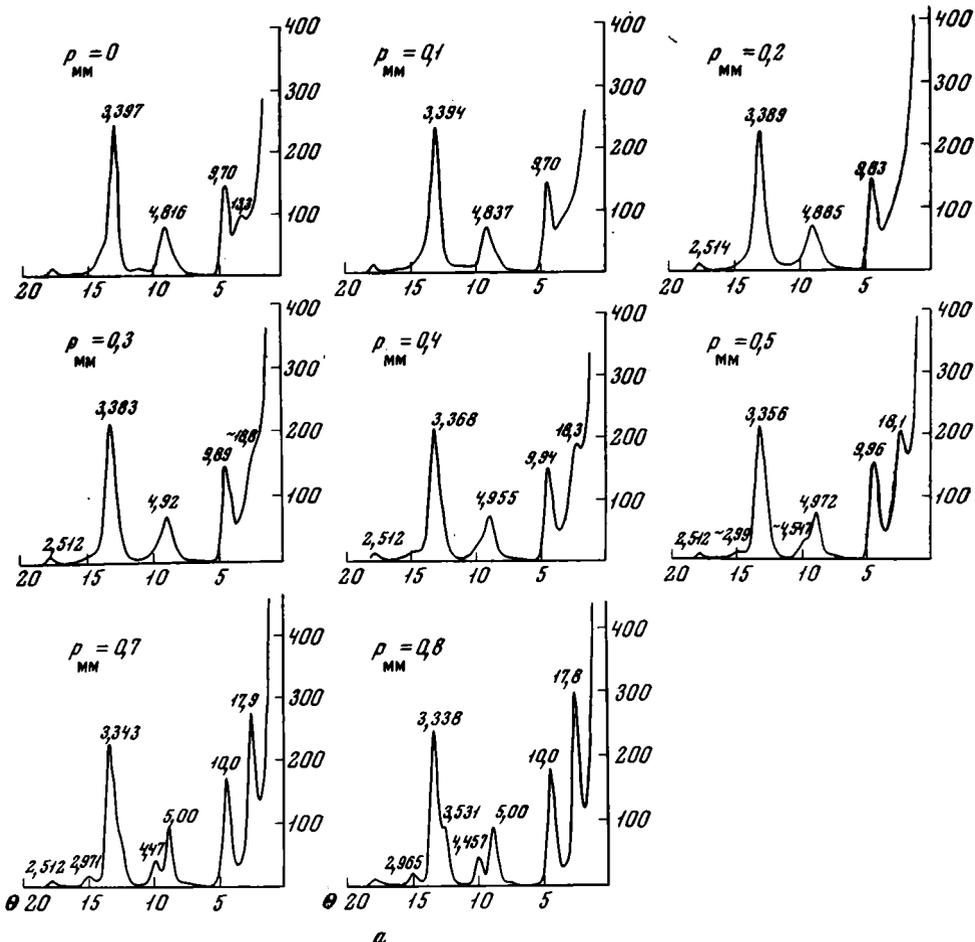
Рис. 40. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_n : w_m = 0,7 : 0,3$

$a$  — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями;  $b$  — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями

сторону малых углов так, что в результате соответствующее ему значение  $d$  увеличивается от 9,17 Å при  $p_{MM} = 0$  до 9,37 Å при  $p_{MM} = 0,4$ .

Тенденция слоев разного типа к сегрегации ( $p_{MM} > 0,4$ ) фиксируется в дифракционных картинах, во-первых, по плохой контрастности первого малоуглового отражения (измеренное для него значение  $d$  не информативно, так как равно  $d(001)$  чистой монтмориллонитовой фазы); во-вторых, по значениям межплоскостных расстояний второго малоуглового отражения, которые изменяются от 9,37 Å ( $p_{MM} = 0,4$ ) до 9,7 Å ( $p_{MM} = 0,5$ ) и обуславливают нецелочисленность всей серии базальных отражений. Трудности в интерпретации дифракционных кривых возникают при значениях  $p_{MM} \geq 0,6$ .

$w_n : w_m = 0,7 : 0,3$ , глицериновый комплекс (рис. 40). При  $p_{MM} = 0$  на дифракционной кривой присутствует то же число базальных отражений, что и на кривых при  $w_n : w_m$ , равном 0,6 : 0,4 и 0,5 : 0,5 с  $p_{MM} = 0$ . Исключением является практическое отсутствие сверхрефлекса, на месте которого отмечается лишь едва заметный перегиб в распределении интенсивности при значении угла  $\theta \sim 1,5^\circ$  ( $d \sim 31$  Å). Снова полученные данные можно интерпретировать как результат неупорядоченного чередования слоев  $A$  и пар слоев  $AB$ . Преобладающий вклад пар  $AB$  в общую



a

дифракционную кривую проявляется в том, что она содержит лишь отражения с межплоскостными расстояниями, близкими к  $\frac{d_p(001)}{n}$ . Присутствие «неспаренных» слюистых слоев обуславливает еще большее, чем при  $w_n : w_m = 0,6 : 0,4$ , но в тех же направлениях смещение этих базальных отражений.

Кроме того, можно отметить размытость и невысокую контрастность отражений с  $d = 13,57; 5,36; 3,95; 3,147$  Å. Характерно, что положение отражения  $(007)_p$  с  $d = 3,96$  Å не меняется с увеличением  $w_n$ . По-видимому, это результат отсутствия «взаимодействия» между данным рефлексом и отражениями  $(002)$  и  $(003)$  иллита, обусловленный большой разницей характеризующих их значений межплоскостных расстояний. Переход от максимально возможного при  $S = 1$  порядка к полному беспорядку в чередовании слюистых и монтмориллонитовых межслоев сопровождается постепенным ухудшением качества разрешения и далее полным исчезновением малоуглового отражения с  $\theta \sim 3,2^\circ$  (см. рис. 40, a). Параллельно «расплываются» отражения с  $d = 5,36$  и  $3,147$  Å, сливаясь и обуславливая асимметрию сильных отражений  $(004)_m/(002)_n$  и  $(005)_m/(003)_n$ . При значениях  $\rho_{MM}$ , равных 0,2 и 0,3, рассчитанные дифрактограммы содержат только три сильных асимметричных отражения при  $\theta \sim 4,7; 9,4$  и  $13^\circ$  и, кроме того, повышенную «фоновую» интенсивность рентгеновских лучей в области  $\theta \sim 2-3^\circ$  (см. рис. 40, a). Тенденция слюистых и монтмориллонитовых слоев к сегрегации проявляется на дифракционных картинах при  $\rho_{MM} > w_m$  в том, что постепенно с ростом  $\rho_{MM}$  происходит более отчетливое «расщепление» одиночных рефлексов на двойные, с положе-

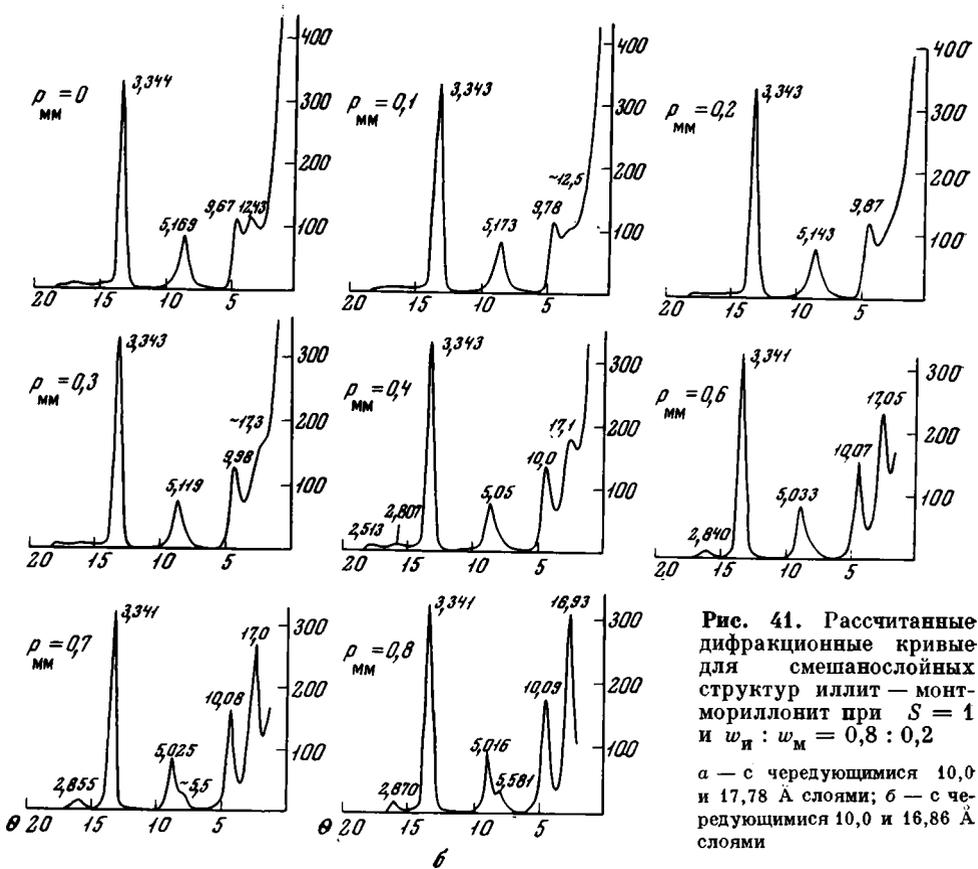


Рис. 41. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_{\text{и}} : w_{\text{м}} = 0,8 : 0,2$

а — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями

ниями, близкими к отражениям чистых фаз иллита и монтмориллонита. Отметим, однако, следующие характерные признаки, дифракционных кривых, связанные с описываемыми изменениями в порядке чередования слоев разного типа. Во-первых, при  $\rho_{\text{MM}} = 0,4$  величина межплоскостного расстояния первого базального отражения, равная  $\sim 18,3$  Å, заметно больше, чем  $d_{\text{м}}(001) = 17,78$  Å. С ростом  $\rho_{\text{MM}}$  наблюдается не только более четкое выявление этого отражения, но и постепенное смещение его к положению, характерному для  $(001)_{\text{м}}$ . Во-вторых, изменение  $\rho_{\text{MM}}$  от 0,3 до 0,6 сопровождается заметным уширением сильного отражения  $(005)_{\text{м}} / (003)_{\text{и}}$  и смещением его в сторону больших углов  $\theta$ . При  $\rho_{\text{MM}} \geq 0,7$  происходит расщепление отражения на два, и при данном уровне сегрегации, по-видимому, невозможно различить дифракционные картины сегрегированных смешанослойных структур и механической смеси чистых фаз.

На дифракционных кривых от смешанослойных структур, у которых межслой заполнены молекулами этиленгликоля, основные изменения при увеличении  $\rho_{\text{MM}}$  от 0 до 0,3 связаны с уменьшением интенсивности и затем полным исчезновением отражения с  $\theta \sim 3,5^\circ$ , а также отражений с  $d = 4,63; 3,01$  и  $2,66$  Å (см. рис. 40, б). Заметно увеличение значения  $d$  у отражения  $(002)_{\text{м}} / (001)_{\text{и}}$  от  $9,37$  Å при  $\rho_{\text{MM}} = 0$  до  $9,76$  Å при  $\rho_{\text{MM}} = 0,3$ . Проявление сегрегации слоев разных типов в смешанослойной структуре, по-видимому, можно устанавливать только по широкому отражению  $(003)_{\text{м}} / (002)_{\text{и}}$ , расщепление которого на два отражения при  $\rho_{\text{MM}} \geq 0,7$  практически уже исключает такую возможность.

$w_{\text{и}} : w_{\text{м}} = 0,8 : 0,2$ , глицериновый комплекс (рис. 41, а). Проявление максимально возможной при  $S = 1$  упорядоченности, при которой рядом

не встречаются два монтмориллонитовых слоя, находит свое слабое отражение на дифракционной кривой в виде очень неконтрастного отражения с  $d = 13,3 \text{ \AA}$  и заметной асимметрии двух остальных сильных отражений с межплоскостными расстояниями, равными  $4,816$  и  $3,397 \text{ \AA}$  (см. рис. 41, а). Асимметричное распределение интенсивности у этих отражений является результатом остаточного влияния на общую дифракционную картину  $AB$  пар слоев (еще при  $w_n : w_m = 0,75 : 0,25$  и  $p_{mm} = 0$  на месте каждого асимметричного максимума проявляются два разделных отражения, одно из которых обусловлено относительно частым повторением в общей слоевой последовательности  $AB$  пар слоев). С увеличением беспорядка в чередовании слоев на дифракционных кривых исчезает малоугловой рефлекс, а также упомянутая асимметрия отражений с  $d$ , равными  $4,88$  и  $3,39 \text{ \AA}$  (см. рис. 41, а). Параллельно происходит последовательное смещение отражения  $(004)_m / (002)_n$  в область малых углов, что отражается в изменении значений  $d$  от  $4,816 \text{ \AA}$  ( $p_{mm} = 0$ ) до  $4,885 \text{ \AA}$  ( $p_{mm} = 0,2$ ). Незначительное содержание монтмориллонитовых слоев приводит к менее резким изменениям дифракционной картины при увеличении  $p_{mm} > 0,2$  по сравнению со случаем  $w_n : w_m = 0,7 : 0,3$ . Последовательное повышение степени сегрегации слоев отражается на дифракционных кривых в появлении, начиная с  $p_{mm} = 0,4$ , вначале слабого, а затем все более интенсивного отражения в области  $\theta \sim 2,3 - 2,5^\circ$ . Характерно аномально высокое значение межплоскостного расстояния этого отражения, равного  $18,3 \text{ \AA}$  при  $p_{mm} = 0,4$ , которое постепенно уменьшается до «нормального монтмориллонитового» значения  $17,8 \text{ \AA}$  при  $p_{mm} = 0,8$ .

Другим признаком, отличающим дифракционные кривые механической смеси от сегрегированных смешанослойных структур, является хорошо выраженная асимметричная форма отражения  $(003)_n / (005)_m$  ( $d \sim 3,34 - 3,38 \text{ \AA}$ ), сохраняющаяся вплоть до  $p_{mm} = 0,8$  (см. рис. 41, а). Существенно отметить, что при сегрегации слоев разных типов, определяемой значениями  $p_{mm} \sim 0,4 - 0,5$ , на дифракционных кривых содержатся отражения с межплоскостными расстояниями, которые незначительно отличаются от  $d(00l)$  мономинерального иллита (см. рис. 41, а). При  $p_{mm} \sim 0,6$  значения  $d$  практически совпадают с  $d(00l)$  иллита. Это очень осложняет возможность достоверной интерпретации подобного рода сегрегированных смешанослойных структур.

Дифракционные кривые смешанослойных структур, содержащих в межслоях молекулы этиленгликоля, информативны только в интервале  $p_{mm}$  от 0 до 0,4. При  $p_{mm} \geq 0,4$  дифракционные картины можно неправильно интерпретировать как смесь иллита с небольшой примесью монтмориллонита, полагая, что из-за малого содержания последнего на дифракционной картине выявляется его только наиболее сильный рефлекс  $(001)$  (см. рис. 41, б).

$w_n : w_m = 0,9 : 0,1$  (см. рис. 37). Влияние слоев монтмориллонита в смешанослойной структуре при  $p_{mm}$  от 0 до 0,4 проявляется лишь в слабо заметной нецелочисленности базальных отражений, которые очень близки по значениям к  $d(00l)$  чистого иллита.

$w_n : w_m = 0,4 : 0,6$ , глицериновый комплекс (рис. 42, а). При  $p_{ni} = 0$  тенденция к упорядоченности в чередовании слоев разных типов проявляется на дифракционной кривой большим числом базальных отражений и прежде всего наличием сверхрефлекса в области малых углов  $\theta$  с  $d \sim 26 \text{ \AA}$ . Нецелочисленность базальных отражений свидетельствует об отсутствии строгой периодичности в чередовании слоев  $A$  и  $B$ . При  $w_m > w_n$  и  $p_{ni} = 0$  слоевую последовательность можно представить как результат полностью неупорядоченного чередования слоевых пар  $AB$  и «неспаренных» монтмориллонитовых слоев  $B$ . В этих условиях направление смещений базальных отражений по сравнению с их положениями на дифрактограмме ректоритовой структуры определяется количеством монтмориллонитовых слоев, «неспаренных» со слюдистыми слоями. Схематич-

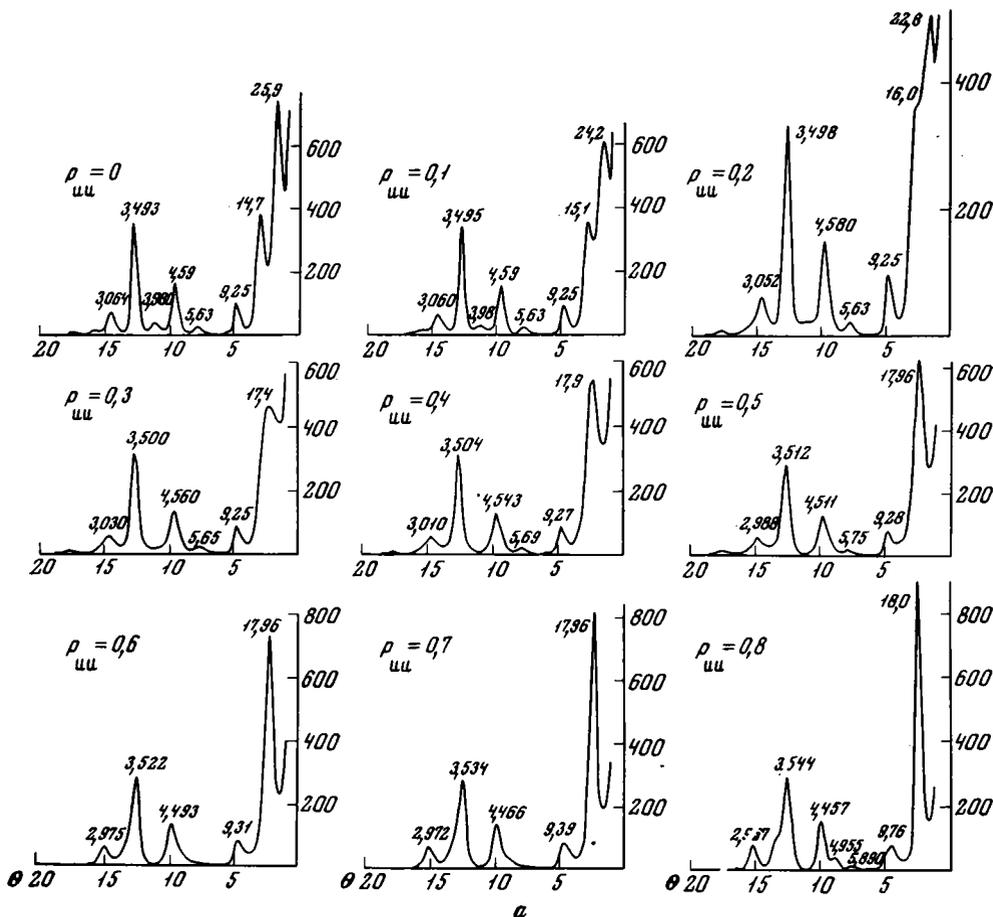
по смещения максимумов на исследуемой дифракционной кривой можно выравнять с помощью индексов ректоритовой и монтмориллонитовой фаз следующим образом:  $(001)_p \rightarrow (001)_m$ ,  $(002)_p \rightarrow (001)_m$ ,  $(005)_p \rightarrow (003)_m$ ,  $(006)_p \rightarrow (004)_m$ ,  $(008)_p \rightarrow (005)_m$ ,  $(009)_p \rightarrow (006)_m$ . Особенно заметны изменения в положении первых двух базальных отражений, причем межплоскостное расстояние первого из них уменьшилось, а второго — увеличилось по сравнению соответственно с  $d(001)$  и  $d(002)$  ректоритовой структуры. Увеличение беспорядка в чередовании слюдистых и монтмориллонитовых слоев в первую очередь наиболее заметно отражается на характере распределения интенсивности рентгеновских лучей в малоугловой области дифракционного спектра ( $\theta < 4^\circ$ ). Увеличение  $r_{ни}$  означает увеличение числа серий из однотипных как слюдистых, так и монтмориллонитовых слоев. Высокая рассеивающая способность последних в угловой области  $\theta \sim 2,5^\circ$ , которая уже отмечалась, оказывает существенное влияние на положение первых двух базальных отражений. Последние с ростом  $r_{ни}$  смещаются навстречу одно к другому параллельно, с быстрым ухудшением качества разрешения того из них, для которого  $\theta > 2,7^\circ$ .

Уже при  $r_{ни} = 0,2$  отчетливо виден лишь один рефлекс с  $d \sim 22,8 \text{ \AA}$ , который после  $r_{ни} \geq 0,3$  замещается на «монтмориллонитовый» максимум с  $\theta \sim 2,5^\circ$ . Вновь следует признать, что положение рефлексов, расположенных в области углов рассеяния  $\theta > 4^\circ$ , почти не зависит от  $r_{ни}$  в интервале от 0 до 0,4. Изменяются лишь интенсивность и профиль этих отражений (см. рис. 42, а).

Дифракционные картины смешанослойных структур, содержащих молекулы этиленгликоля, также мало чувствительны в области  $\theta > 4^\circ$  к вариациям  $r_{ни}$  вплоть до полного беспорядка в чередовании слюдистых и монтмориллонитовых слоев. Основные изменения при увеличении  $r_{ни}$  от 0 до 0,4 происходят в малоугловой области (см. рис. 42, б), причем уже в случае  $r_{ни} = 0,3$  вместо двух возникает одиночный рефлекс с  $d = 15,9 \text{ \AA}$ , который при дальнейшем увеличении  $r_{ни}$  смещается в сторону малых углов, пока соответствующее ему межплоскостное расстояние не станет равным  $16,9 \text{ \AA}$ . Переход от неупорядоченного чередования слоев разных типов к их последовательно увеличивающейся сегрегации вначале приводит к появлению дифракционных картин, внешне мало отличающихся от чисто монтмориллонитовых. Например, при  $r_{ни} = 0,6$  только форма отражения с  $\theta$  в области  $4\text{--}5^\circ$  отличает дифракционную картину от дифрактограммы монтмориллонита.

Наконец, когда  $r_{ни} \geq 0,8$ , лишь прецизионный анализ положений и формы рефлексов, расположенных в области  $\theta$  от  $3,5$  до  $9,5^\circ$ , позволит выявить смешанослойную природу объекта.

$w_n : w_m = 0,3 : 0,7$ , этиленгликолевый комплекс (см. рис. 43, а). При  $r_{ни} = 0$  эффект неупорядоченного чередования сочетаний из  $AB$  слоев с «неспаренными» монтмориллонитовыми слоями приводит к дальнейшему смещению по сравнению со случаем  $w_n : w_m = 0,4 : 0,6$  и  $r_{ни} = 0$  первых двух малоугловых отражений навстречу одно другому. В результате они характеризуются межплоскостными расстояниями, равными  $22,3$  и  $15,3 \text{ \AA}$ , значения которых, с одной стороны, подчеркивают наличие тенденции к упорядоченности в чередовании слоев разных типов (присутствие сверхрефлекса), а с другой — обуславливают нецелочисленность всей серии базальных отражений. Уже после  $r_{ни} = 0,1$  на дифракционной кривой в области  $\theta < 4^\circ$  остается только один рефлекс с  $d = 15,84 \text{ \AA}$ , который с ростом беспорядка в структуре смещается в сторону малых углов и в случае  $S = 0$  ( $r_{ни} = w_n = 0,3$ ) занимает положение с  $d = 16,67 \text{ \AA}$ . При этом дифракционная кривая носит ярко выраженный «монтмориллонитовый» характер (см. рис. 43, а). Лишь незначительное отступление от целочисленной серии базальных отражений позволяет распознавать наличие в кристаллах объекта слоев разных типов. Следует отметить, что в интервалах значений  $r_{ни}$  от 0,3 до 0,7 нет заметных изменений



в дифракционных кривых. Однако после  $\rho_{\text{шл}} \geq 0,8$  дифракционные кривые становятся очень сходными с дифрактограммами механической смеси двух фаз.

В случае смешанослойных структур, содержащих молекулы глицерина (см. рис. 43, б), «монтмориллонитовый» характер дифракционных кривых проявляется уже с  $\rho_{\text{шл}} = 0,1$ , хотя смешанослойная природа объекта легко устанавливается по отсутствию строгой целочисленности базальных отражений. Дальнейшее увеличение беспорядка в чередовании слоев и переход к сегрегации вызывает лишь крайне незначительные изменения в положении рефлексов. В основных своих чертах дифракционные кривые в интервале  $\rho_{\text{шл}}$  от 0,1 до 0,6 почти повторяют одна другую, и лишь после  $\rho_{\text{шл}} \geq 0,6$  начинает проявляться влияние сегрегированных слоев иллита. Анализ профиля отражений с  $d$ , равными 9,17; 4,46 и 3,54 Å, может позволить установить наличие смешанослойности при сегрегации слоев вплоть до  $\rho_{\text{шл}} = 0,9$  (см. рис. 43, б). С этой точки зрения изучение смешанослойных структур, насыщенных глицерином, более перспективно по сравнению с анализом этиленгликолевого комплекса.

$w_{\text{шл}} : w_{\text{м}} = 0,2 : 0,8$ , глицериновый комплекс (рис. 44, а). Внешний вид всех дифракционных кривых независимо от величины  $\rho_{\text{шл}}$  одинаков, хотя нецелочисленность базальных отражений все еще проявляется. С ростом  $\rho_{\text{шл}}$  от 0 до 0,8 в сторону больших углов смещается отражение  $(004)_{\text{м}}/(002)_{\text{шл}}$  с изменением  $d$  от 4,50 (при  $\rho_{\text{шл}} = 0$ ) до 4,45 Å (при  $\rho_{\text{шл}} = 0,8$ ). Начиная с  $\rho_{\text{шл}} \geq 0,6$  на дифракционных кривых в форме «шлейфов», обусловли-

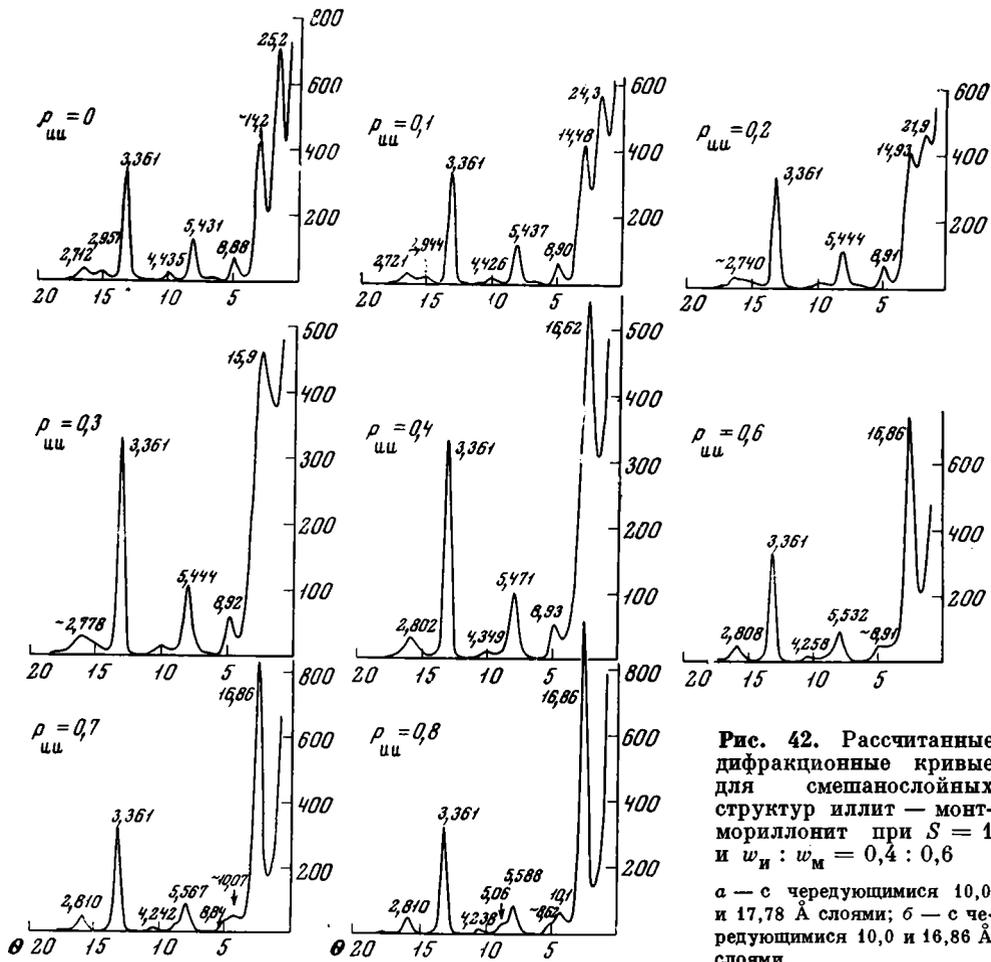


Рис. 42. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_{и} : w_{м} = 0,4 : 0,6$   
 а — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями

б

вающих асимметричный профиль отражений  $(002)_{м}/(001)_{и}$ ,  $(004)_{м}/(002)_{и}$  и  $(005)_{м}/(003)_{и}$ , проявляется сегрегация иллитовых слоев. Вряд ли можно оценивать величину  $p_{ии}$  из анализа экспериментальных кривых при данном отношении  $w_{и} : w_{м}$ . Еще более затруднительно это сделать из анализа дифракционных кривых смешанослойных структур, насыщенных этиленгликолем (см. рис. 44, б).

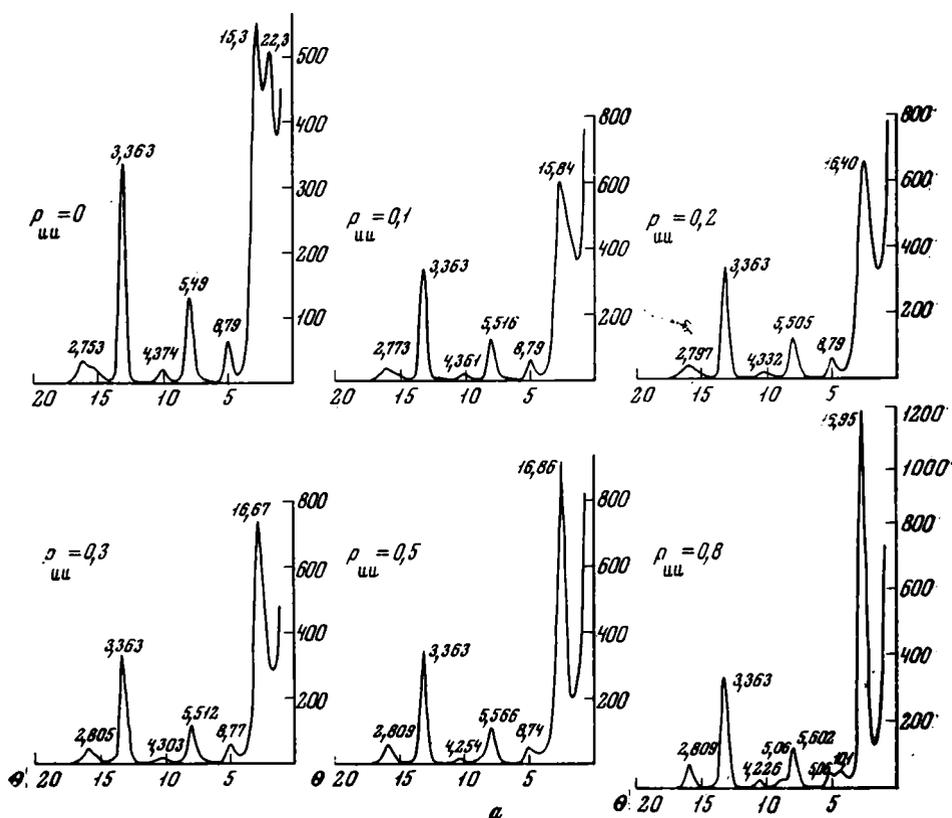
$w_{и} : w_{м} = 0,1 : 0,9$  (см. рис. 37). Дифракционные картины идентичны независимо от  $p_{ии}$ . По нецелочисленности серии базальных отражений в лучшем случае можно лишь установить смешанослойную природу объекта, но не величину  $p_{ии}$ .

На основе проведенного выше подробного описания дифракционных эффектов, свойственных всем возможным при  $S = 1$  смешанослойным структурам иллит—монтмориллонит, можно установить некоторые общие и наиболее характерные закономерности изменений дифракционных кривых в зависимости от  $w_{и} : w_{м}$  и  $p_{мм}$  (или  $p_{ии}$ ), которые могут оказаться полезными при рентгеноструктурной расшифровке природных объектов.

Уже неоднократно отмечалось, что в случае смешанослойных структур, содержащих в монтмориллонитовых межслоях молекулы глицерина, положение максимумов на дифракционных кривых в области углов  $\theta > 4^\circ$  почти не зависит от степени порядка — беспорядка в чередовании слоев разных типов. Рассмотрим подробнее два предельных случая: один, когда реализуется максимально возможный при  $S = 1$  порядок в чередовании слюдястых и монтмориллонитовых слоев, и другой, когда отсутствует

какой-либо порядок в их чередовании и  $S = 0$ . Сравним для этих случаев характер изменения межплоскостных расстояний у отражений, расположенных в области углов  $\theta > 4^\circ$ , в зависимости от  $w_m$  для смешанослойных структур с глицериновым комплексом. На рис. 45 приведены интересные нас данные; видно, что для отражения  $(005)_m/(003)_n$  увеличение межплоскостного расстояния с ростом  $w_m$  происходит одинаково как в случае максимального порядка, так и в случае полного беспорядка в чередовании слоев. Очень близко расположены одна к другой и кривые, отображающие зависимость межплоскостных расстояний отражения  $(002)_m/(001)_n$  от  $w_m$  для обоих упомянутых случаев. Таким образом, можно сделать заключение, что значения межплоскостных расстояний отражений  $(002)_m/(001)_n$  и  $(005)_m/(003)_n$ , расположенных в области углов  $\theta > 4^\circ$ , позволяют достаточно надежно оценивать отношение  $w_n : w_m$  независимо от того, с какой степенью порядка — беспорядка чередуются слюдитые и монтмориллонитовые слои. Из рассмотрения пока исключаются случаи, когда  $w_n < r_{ин}$  и  $w_m < r_{мм}$ .

Несколько менее пригодны для определения  $w_n : w_m$  дифракционные кривые от смешанослойных структур, насыщенных этиленгликолем. Как видно на рис. 45, кривые, отображающие зависимость величины межплоскостного расстояния рефлекса  $(002)_m/(001)_n$ , существенно различаются для случаев  $S = 0$  и  $S = 1$ , когда либо  $r_{мм}$ , либо  $r_{ин}$  равны нулю. Хотя значения межплоскостных расстояний отражения  $(005)_m/(003)_n$  не зависят от характера чередования иллитовых и монтмориллонитовых слоев, они столь же мало зависят и от содержания  $w_m$ . Поэтому единственным приемлемым для оценки  $w_m : w_n$  является рефлекс  $(003)_m/(002)_n$ , значение  $d$  которого зависит только от содержания  $w_m$  (см. рис. 45). Общий вывод заключается в том, что значения межплоскостных расстояний рефлексов, для которых углы  $\theta > 4^\circ$ , несут информацию о содержа-



нии слюдистых и монтмориллонитовых слоев в смешанослойной структуре с любым законом чередования этих слоев от полного беспорядка до полного при  $S = 1$  порядка.

Надежность результатов увеличится, если анализ проводится по дифракционным кривым от смешанослойных структур, насыщенных как глицерином, так и этиленгликолем. Следующий этап состоит в том, чтобы для найденного  $w_m$ :  $w_m$  определить конкретный статистический закон чередования слюдистых и монтмориллонитовых слоев. Вновь рассмотрим предельные случаи полного беспорядка при  $S = 0$  и полного порядка при  $S = 1$  в переслаивании структурных компонентов разных типов, и основное внимание при этом сосредоточим на характере изменения дифракционных кривых в области углов рассеяния  $\theta < 4^\circ$ . На рис. 45 приведены кривые, показывающие, при каких  $w_m$  появляются малоугловые отражения и какие им соответствуют межплоскостные расстояния в зависимости от характера чередования слоев. В случае смешанослойной структуры, содержащей в монтмориллонитовых межслоях молекулы глицерина, как это видно на рис. 45, при  $S = 0$  первый малоугловой рефлекс появляется

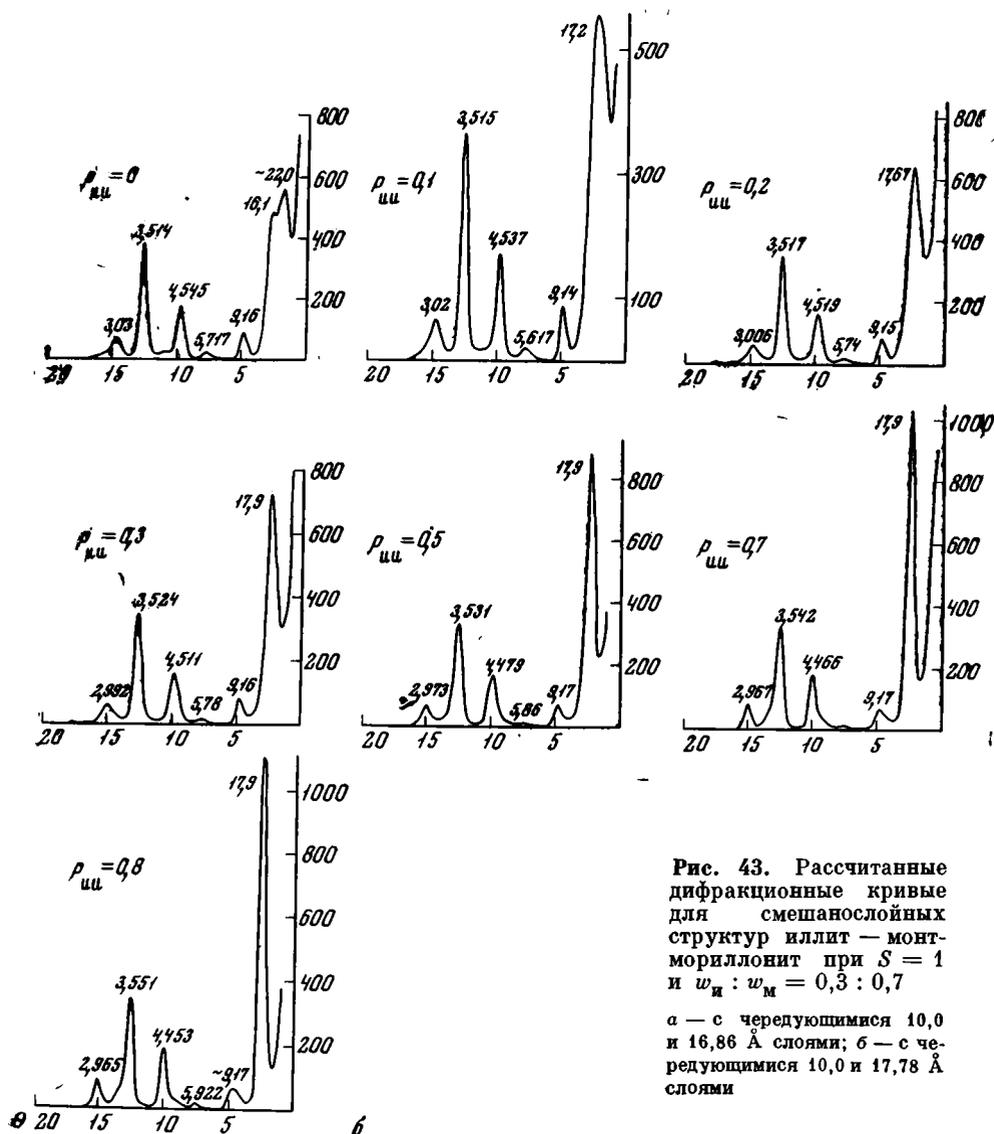


Рис. 43. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_m$ :  $w_m = 0,3 : 0,7$   
 а — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями; б — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями

на дифракционной кривой только тогда, когда содержание монтморилло-нитовых слоев превышает 40%. Характерны anomalно высокие значения  $d$  этого отражения при  $w_m = 0,4-0,5$ . В интервале значений  $w_m$  от 0,5 до 0,9 величина межплоскостного расстояния анализируемого рефлекса остается неизменной.

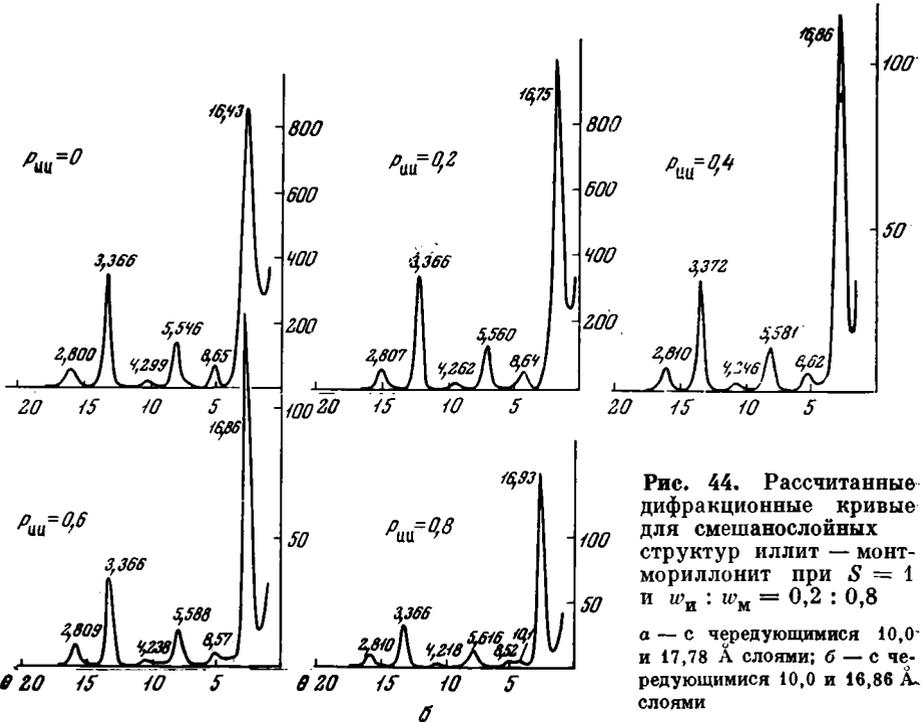
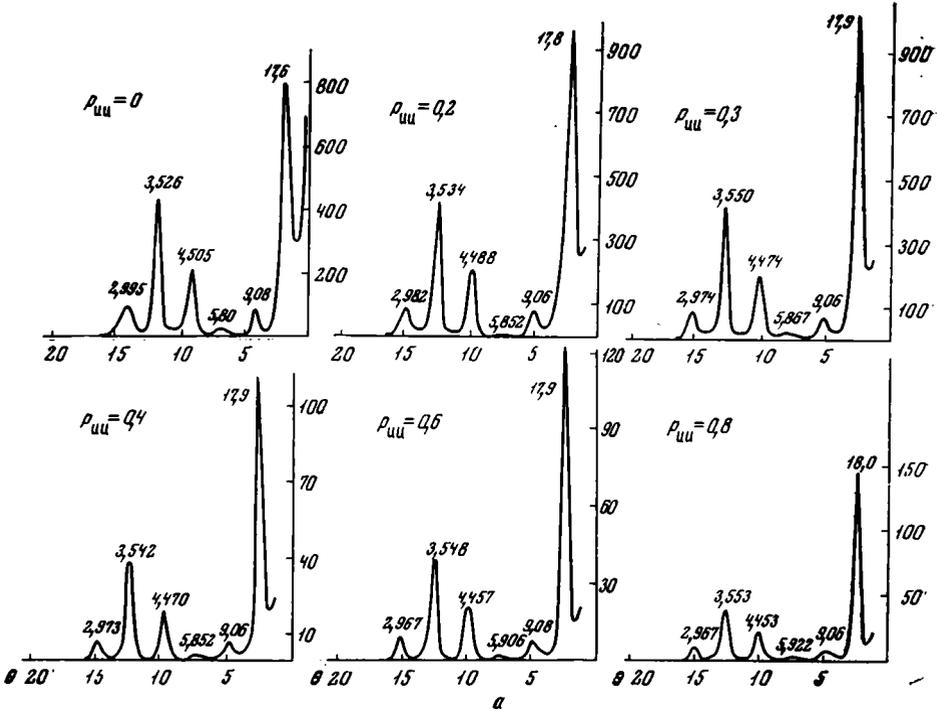


Рис. 44. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_{иц} : w_m = 0,2 : 0,8$   
 а — с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 10,0 и 16,86 Å слоями

В аналогичных условиях на дифракционных кривых от смешанослойных структур, содержащих в монтмориллонитовых межслоях молекулы этиленгликоля, первый малоугловой рефлекс появляется при  $w_m \geq 0,3$ , причем во всем интервале значений  $w_m$ , начиная с 0,3, положение этого отражения практически не меняется. Таким образом, дифракционные кривые от полностью неупорядоченных смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $w_m < 0,3$ —0,4 содержат базальные отражения только в области углов  $\theta > 4^\circ$ . При содержании монтмориллонитовых слоев, превышающих 30% в случае этиленгликолевого и 40% в случае глицеринового комплексов, смешанослойные структуры имеют дифракционные кривые, на которых проявляются базальные отражения с  $\theta < 2,6^\circ$ . Следовательно, в дифракционных картинах от неупорядоченных смешанослойных структур иллит — монтмориллонит, образующих комплекс с этиленгликолем или глицерином, всегда будет свободной от максимумов область углов  $\theta$  от  $4,5$  до  $2,6^\circ$ .

Совершенно иная картина наблюдается в случае смешанослойных структур, для которых либо  $r_{mm}$ , либо  $r_{ni}$  равно нулю. На рис. 45 видно, что в интервале значений  $w_m$  от 0,3 до 0,7 на дифракционных кривых должен присутствовать сверхрефлекс, значение межплоскостного расстояния которого изменяется от 30—31 Å ( $w_m = 0,3$ ) до 22—23 Å ( $w_m = 0,7$ ).

Кроме того, на дифракционных кривых от смешанослойных структур, содержащих 20—80% монтмориллонитовых слоев, присутствуют отражения как раз в той области углов  $\theta$ , которая исключалась для рефлексов в случае полностью неупорядоченных структур иллит — монтмориллонит (во всех случаях имеется в виду, что монтмориллонитовые межслои заполнены молекулами этиленгликоля или глицерина). Наглядно область существования малоугловых базальных отражений на дифракционных кривых от смешанослойных структур с максимально возможной при  $S = 1$  степенью порядка в чередовании разных слоев видна из рис. 45. Снова приходим к выводу, что при известном  $w_n : w_m$  несложно выявить смешанослойные структуры, для которых выполняется условие, что либо  $r_{mm}$ , либо  $r_{ni}$  равно нулю. Для определения всех промежуточных способов чередования иллитовых и монтмориллонитовых слоев очень полезным может оказаться рис. 37, на котором с помощью соответствующих кривых при каждом данном  $w_n : w_m$  прослежено изменение межплоскостных расстояний всех отражений, наблюдаемых на дифракционных кривых в зависимости от  $r_{mm}$ , если  $w_n > w_m$ , или от  $r_{ni}$ , если  $w_m > w_n$ . Рис. 37 построен для случая смешанослойных кристаллов, насыщенных этиленгликолем. Особенно чувствительным к изменению порядка в чередовании слоев является положение сверхрефлекса; даже отсутствие этого отражения при известном  $w_n : w_m$  несет информацию о возможной степени беспорядка в анализируемой смешанослойной структуре. Вновь отметим, что более достоверными будут результаты сравнения дифракционных кривых от смешанослойных структур, насыщенных как этиленгликолем, так и гли-

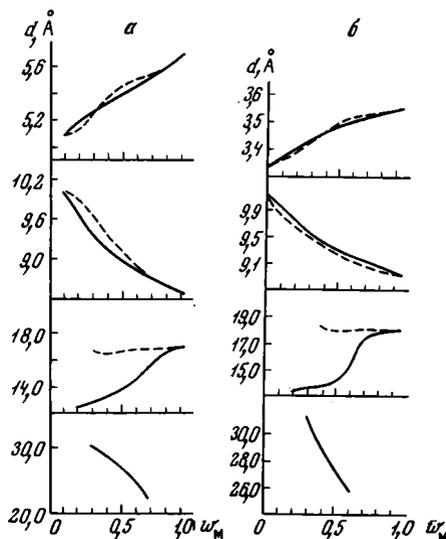


Рис. 45. Зависимость значений  $d$  от  $w_m$  для смешанослойных структур при  $S = 0$  (пунктирные линии) и при  $S = 1$  с максимально возможной степенью порядка (сплошные линии)

*a* — для 10,0 и 16,86 Å слоев; *b* — для 10,0 и 17,78 Å слоев

перином. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что одного сопоставления значений межплоскостных расстояний базальных отражений на экспериментальных и расчетных дифрактограммах явно недостаточно для надежного и однозначного определения величин  $\rho_{\text{мм}}$  ( $w_{\text{и}} > w_{\text{м}}$ ) или  $\rho_{\text{ии}}$  ( $w_{\text{м}} > w_{\text{и}}$ ). Выше было показано, сколь богатая информация содержится в таких тонких особенностях дифракционных кривых, как форма рефлексов, их интенсивность, контрастность и т. п. В этой связи очевидна практическая значимость рассчитанных дифракционных кривых, приведенных на рис. 38—44. Основные трудности в интерпретации смешанослойных структур, у которых способ чередования слоев ограничен условием того, что  $w_{\text{м}} > \rho_{\text{мм}}$  и  $w_{\text{и}} > \rho_{\text{ии}}$ , возникают при малых содержаниях монтмориллонитовых и особенно слюдястых слоев. Например, при  $w_{\text{и}} : w_{\text{м}} = 0,2 : 0,8$  практически очень трудно из дифракционной кривой оценить значение  $\rho_{\text{ии}}$  для анализируемой смешанослойной структуры. Когда  $w_{\text{м}} \geq 0,9$ , становится трудно различать дифрактограммы смешанослойной и чисто монтмориллонитовой фаз.

Анализ особенностей дифракционных кривых от смешанослойных структур, в которых в той или иной степени реализуется сегрегация слюдястых и монтмориллонитовых слоев, свидетельствует о том, что для их успешной расшифровки необходимо предъявлять жесткие требования к технике проведения эксперимента. Последняя должна обеспечить высокое разрешение всех дифракционных максимумов, точное измерение их интенсивностей, межплоскостных расстояний и т. п. Только в этих условиях можно выявлять те эффекты второго порядка, которыми различаются дифракционные кривые смешанослойных структур с сильно сегрегированными однотипными слоями от дифрактограмм смеси чистых фаз иллита и монтмориллонита. Столь же трудно выявлять степень сегрегации однотипных слоев и при  $w_{\text{м}} > 0,5$  даже при незначительном превышении величины  $\rho_{\text{мм}}$  над содержанием монтмориллонитовых слоев. Например, для случая  $w_{\text{и}} : w_{\text{м}} = 0,3 : 0,7$  межплоскостные расстояния отражений на дифракционных кривых практически не меняются при изменении  $\rho_{\text{ии}}$  от 0,3 до 0,6. Таким образом, очевидна необходимость прецизионного изучения всех особенностей дифракционных кривых, включая асимметрию рефлексов, качество их разрешения, степень отклонения от целочисленности и т. п. Последующее сопоставление выявленных на экспериментальных дифрактограммах отличительных признаков с особенностями рассчитанных дифракционных кривых позволит более обоснованно и надежно установить вероятностные параметры, характеризующие ту или иную смешанослойную структуру.

Три дополнительных фактора — малая толщина кристаллов, вариации химического состава и чередование слоев с фактором ближнего порядка  $S > 1$  — могут оказать весьма заметное влияние на особенности дифракционных картин от смешанослойных структур. Все приведенные выше дифракционные кривые рассчитаны для достаточно больших размеров кристаллов ( $N = 20$ ), при которых нецелочисленность базальных отражений была обусловлена только смешанослойной природой модельных объектов. В действительности может оказаться, что индивидуальные кристаллы смешанослойных минералов имеют толщину 50—100 Å. В этих условиях несоответствие экспериментальных и рассчитанных дифракционных кривых будет непреодолимым, если не принять во внимание эффект малой толщины кристаллов. Последний приводит как к размытию дифракционных максимумов, так и к их смещению из положений, определяемых интерференционной функцией бесконечно протяженного кристалла.

Опыт расчета дифракционных кривых для кристаллов разной толщины показывает, что наиболее заметные изменения в положениях максимумов происходят при сравнительно малых углах рассеяния ( $\theta < 5^\circ$ ), причем, как правило, все максимумы, расположенные в этой области углов, с уменьшением числа слоев в кристаллах смещаются в одну сто-

рону — уменьшения  $\theta$  и увеличения характеризующих их межплоскостных расстояний. Отсюда вытекают практические рекомендации по установлению дифракционного эффекта малой толщины кристаллов объекта. Если на экспериментальной дифрактограмме межплоскостные расстояния отражений, расположенных в области углов  $\theta > 4^\circ$ , удовлетворительно совпадают со значениями  $d$  соответствующих отражений на рассчитанных дифракционных кривых, но заметна разница этих величин для малоугловых рефлексов, то следует провести расчет дифракционных эффектов при меньшем числе слоев в кристалле. Естественно, что при этом предварительно должны быть точно установлены высоты чередующихся компонентов.

Вариации химического состава могут быть заметны на дифракционных кривых смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, насыщенных молекулами органических жидкостей, в основном только в тех случаях, когда они связаны с изменением степени железистости октаэдров 2 : 1 слоев и с вариациями числа и природы катионов, заселяющих межслой слюдяного типа. Результаты химического анализа и значения  $d$  (060) могут помочь правильно оценить катионный состав октаэдров и в случае необходимости внести соответствующие коррективы в значения  $F^2$  чередующихся структурных компонентов.

В первой главе при обсуждении способов задания модельных смешанослойных структур с помощью вероятностных коэффициентов было показано, что чередование слоев разных типов с фактором ближнего порядка  $S = 2$  включает как частный случай чередование слоев при  $S = 1$ . Идеальные структурные модели с фактором  $S = 2$  энергетически предпочтительнее, чем структуры, у которых те же слои, с тем же их содержанием чередуются при  $S = 1$ . По той же причине можно ожидать, что смешанослойные минералы, образование которых происходило в равновесных термодинамических условиях, будут состоять из кристаллов со структурным контролем, распространяющимся более чем на один соседний слой. С другой стороны, в настоящее время описаны только две-три находки смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, для которых установлен фактор  $S = 2$  (Sato, Kizaki, 1972; Дьяконов, 1974). Подобная ситуация возникла либо из-за ограниченной распространенности в природе смешанослойных структур с  $S = 2$ , либо из-за отсутствия дифракционных критериев, с помощью которых можно было бы надежно идентифицировать подобные минералы. В этой связи представляется целесообразным обсудить на конкретных примерах дифракционные эффекты, возникающие от модельных структур иллит — монтмориллонит, чередование слоев в которых подчиняется фактору  $S = 2$ . Выявленные при систематическом анализе характерные особенности дифракционных картин от структур рассматриваемого типа, очевидно, будут способствовать их успешной диагностике. При выборе вероятностных параметров для характеристики смешанослойных структур принималось во внимание, что в рамках  $S = 1$  стремление к энергетической устойчивости осуществляется в случае  $w_A > w_B$  при  $p_{ВВ} = 0$ . Поэтому целесообразно рассматривать лишь те варианты структурных моделей с  $S = 2$ , для которых при  $w_A > w_B$  условие  $p_{ВВ} = 0$  выполняется автоматически. В первую очередь обсудим дифракционные эффекты от структур иллит — монтмориллонит, насыщенных глицерином, с максимально возможной при  $S = 2$  степенью порядка и  $w_n > w_m$ . В зависимости от  $w_n$  эти структуры подразделяются на две группы. В первой из них  $w_n > 0,67$  и  $p_{мм} = 0$  (см. рис. 3). Наиболее естественно чередование слоев  $A$  и  $B$  с максимально возможным при  $S = 2$  порядком реализуется при их переслаивании по закону  $ABAAB$ , т. е. с отношением  $w_n : w_m = 2 : 1$ . Дифракционная картина от такой структуры должна содержать целочисленную серию базальных отражений с  $d(001) = 37,78 \text{ \AA}$ . В действительности, как это видно на рис. 4б, значения межплоскостных расстояний, измеренные по максимумам рас-

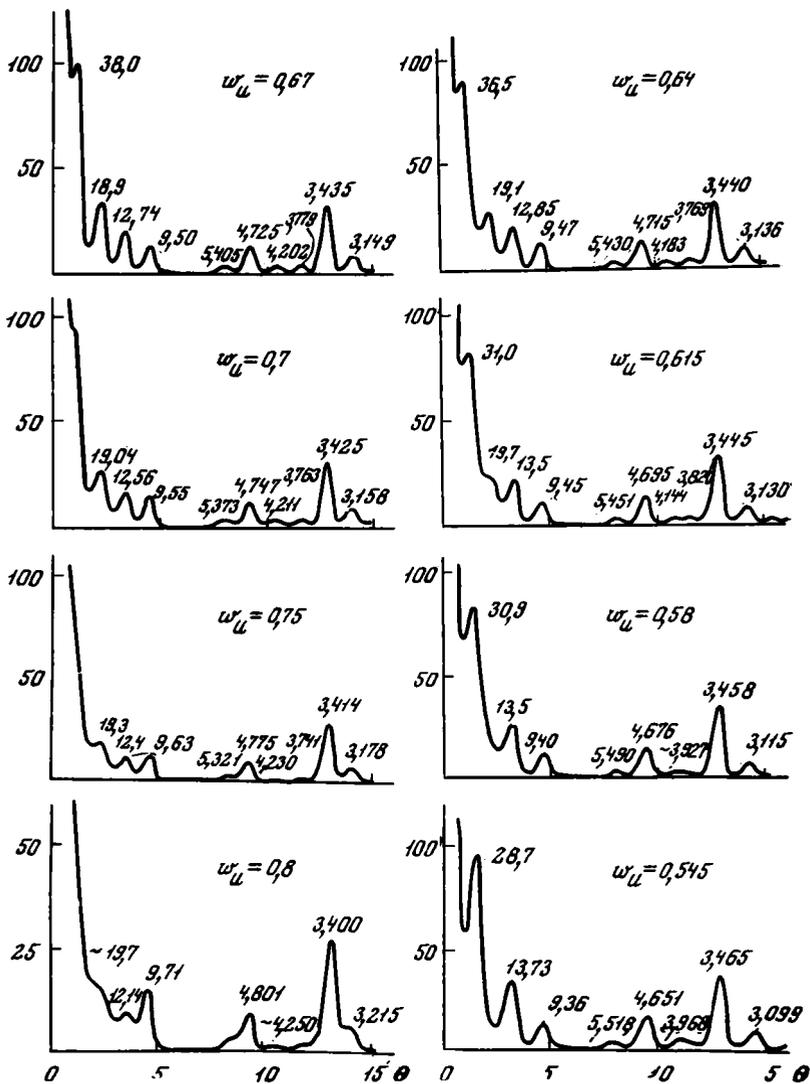


Рис. 46. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит с чередующимися 10 и 17,78 Å слоями с максимально возможной степенью порядка при  $S = 2$

считанной дифракционной кривой, заметно отличаются от ожидаемых  $\frac{37,78}{1}$  Å, особенно в малоугловой области. Объясняется это следующим.

Из свойств интерференционной функции следует, что полуширина ее максимумов вдоль оси  $c^*$  обратно пропорциональна не высоте кристалла, а числу повторяющихся в нем структурных единиц, в данном случае троек — из двух иллитовых и одного монтмориллонитового слоев. Поскольку все расчеты проводились для кристаллов, состоящих из 20 слоев, то для рассматриваемой упорядоченной структуры максимумы интерференционной функции  $\Phi$  оказались расширены так, как если бы кристалл состоял только из семи слоев. Как было показано выше, уширение максимумов функции  $\Phi$  приводит к смещению отражений из положений  $00l$  на кривой  $F^2\Phi$ . Это обстоятельство всегда надо иметь в виду, когда анализируются структуры с большими периодами повторяемости.

Следующей характерной особенностью дифракционной кривой от упорядоченной структуры с  $\omega_U = 0,67$  является то, что по соотношению ин-

тенсивностей и значениям межплоскостных расстояний наиболее сильных дифракционных максимумов, расположенных в области углов  $\theta > 5^\circ$ , она незначительно отличается от участка дифракционной кривой, рассчитанной для структуры с тем же отношением  $w_n : w_m$ , но максимально возможной степенью порядка при  $S = 1$ .

Для структур с максимально возможной при  $S = 2$  степенью порядка и  $w_n > 0,67$  чередование слоев можно охарактеризовать как полностью неупорядоченное распределение троек слоев  $AAB$  со слоями  $A$ . Соответственно по мере увеличения  $w_n$  (по сравнению с  $0,67$ ) в смешанослойных структурах растет беспорядок в распределении монтмориллонитовых слоев, который ограничивается требованием того, чтобы они были разделены по меньшей мере двумя иллитовыми межслоями. Уменьшение степени упорядоченности структур сопровождается нарушением целочисленности дифракционных максимумов, которое происходит таким образом, что эти максимумы по мере роста  $w_n$  все в большей степени смещаются в сторону соответствующих положений базальных рефлексов иллита. Эти эффекты отчетливо видны на рис. 46, на котором приведены рассчитанные дифракционные кривые для максимально упорядоченных при  $S = 2$  структур иллит — монтмориллонит с  $w_n = 0,7; 0,75; 0,8$ . Нецелочисленность базальных рефлексов выступает вполне отчетливо уже для структур с  $w_n = 0,7$ . При  $w_n = 0,75$  на дифрактограмме исчезает малоугловой рефлекс с  $d \simeq 38 \text{ \AA}$ , размыт максимум с  $d = 19,3 \text{ \AA}$ , исчезающе малую интенсивность имеют диффузные отражения с  $d = 4,21$  и  $3,76 \text{ \AA}$  (см. рис. 46).

Главные отличительные особенности дифракционных кривых, рассчитанных для структур с  $w_n > 0,67$  и максимально возможным порядком при  $S = 1$  и  $S = 2$ , заключаются в следующем. Во-первых, дифрактограммы структур с  $S = 2$  содержат малоугловой максимум с  $d \simeq 19 - 20 \text{ \AA}$ . Во-вторых, показательно положение базального рефлекса в области  $\theta \simeq 3 - 4^\circ$ . По мере изменения  $w_n$  от  $0,67$  до  $0,85$  значение  $d$  этого отражения уменьшается от  $12,74$  до  $12,0 \text{ \AA}$  в случае структур с  $S = 2$  и от  $13,6$  до  $13,1 \text{ \AA}$  в случае структур с  $S = 1$ . Наконец, отметим, что положение базальных рефлексов в области  $\theta = 4,5$  и  $13^\circ$  не зависит от  $S$  и целиком определяется значением  $w_n$ .

Вторая группа структур с максимально возможной при  $S = 2$  степенью порядка характеризуется значениями  $0,67 > w_n > 0,5$ . Чередование слоев разных типов в таких структурах можно представить как неупорядоченное распределение троек  $AAB$  и пар  $AB$  слоев, в котором отсутствуют сочетания  $AAA$ . Естественно поэтому, что при уменьшении  $w_n$  по сравнению с  $0,67$  на дифракционных кривых отражения смещаются в сторону базальных рефлексов ректорита, положения которых они достигают при  $w_n = 0,5$ . Таким образом, степень нарушения целочисленности базальных отражений с уменьшением  $w_n$  от  $0,67$  вначале увеличивается, а затем вновь уменьшается до нуля по мере приближения  $w_n$  к  $0,5$ . Обращает на себя внимание очень большое сходство общего характера распределения интенсивностей в области  $\theta > 3^\circ$  на всех рассчитанных дифрактограммах независимо от  $w_n$ . Снова приходим к выводу, что диагностическое значение для установления  $S$  имеет малоугловая часть дифрактограмм (см. рис. 46).

Проследим теперь за изменениями дифракционных картин, которые произойдут, если на анализируемые структуры не налагать условия максимально возможной при данном  $S$  степени порядка. Для характеристики способа чередования слоев разных типов в структурах с  $0,5 < w_n < 0,67$  и  $S = 2$  следует в качестве еще одного независимого параметра выбрать коэффициент  $p_{иии}$ . Как показывает анализ дифракционных кривых, лишь эффекты второго порядка, не выявляемые в обычных экспериментальных условиях, различают структуры с  $w_n \leq 0,55$ ,  $S = 2$  и значениями  $p_{иии}$  в интервале от  $0$  до  $1$  от структур с  $w_n \leq 0,55$  и максимально возможной при  $S = 1$  степени порядка.

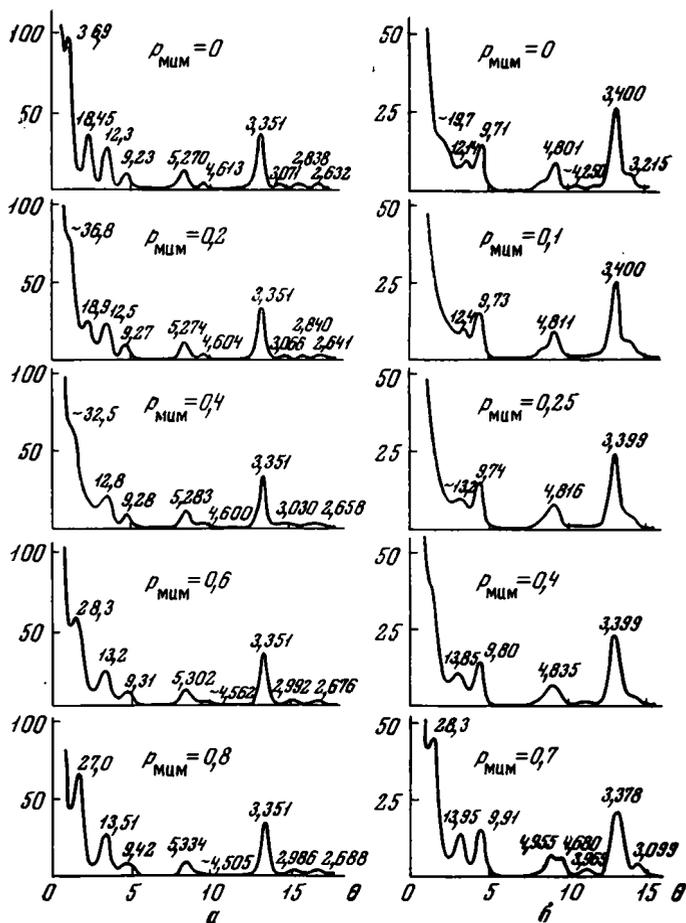


Рис. 47. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит с разной степенью порядка — беспорядка при  $S = 2$

$w_{\text{и}}$  :  $w_{\text{м}}$  равно: а — 0,67 : 0,33 для чередующихся 10 и 16,86 Å слоев; б — 0,8 : 0,2 для чередующихся 10 и 17,78 Å слоев

В практическом отношении более важен случай структур, у которых  $w_{\text{и}} \approx 0,55-0,6$ . Они достаточно часто встречаются в природе и характеризуются не вполне строгой целочисленностью базальных отражений. Существенно в этих условиях выяснить дифракционные особенности, характерные для каждого конкретного способа чередования иллитовых и монтмориллонитовых слоев. Отметим, что при данном  $w_{\text{и}}$  общий характер распределения интенсивности на всех дифрактограммах очень близок к ректоритовому. Поскольку положение рефлексов в областях  $\theta$ , равных 4—5 и 13,5—14° не зависит от  $S$ , то значение их межплоскостных расстояний можно использовать для точного определения  $w_{\text{и}}$ . Далее следует сопоставить экспериментальные дифрактограммы с рассчитанной для структуры с данным  $w_{\text{и}}$  и максимально возможной при  $S = 1$  степенью порядка. Если на экспериментальной дифрактограмме положения первого и второго базальных отражений ( $\theta < 4^\circ$ ) смещены относительно положений максимумов на рассчитанной дифракционной кривой соответственно в меньшую и большую область углов  $\theta$ , то в структуре минерала, вероятно, осуществляется чередование слоев с тенденцией к максимально возможной при  $S = 2$  степени порядка. Если же, напротив, максимумы наблюдаемых малоугловых отражений смещены относительно рассчитанных соответ-

ственно в большую и меньшую область  $\theta$ , то это отражает тенденцию к беспорядку в чередовании иллитовых и ректоритовых компонентов. Если на экспериментальной дифрактограмме значения межплоскостных расстояний большинства рефлексов, кроме тех, положение которых не зависит от  $S$ , близки к  $d(00l)$  ректорита, то можно заключить, что чередование слоев осуществляется с  $S = 2$  и  $p_{\text{иии}} + p_{\text{мим}} > 1$ . Последнее означает наличие в кристаллах сегрегированных зон из иллитовых и ректоритовых слоев.

Значительно проще устанавливать способ чередования иллитовых и монтмориллонитовых слоев в структурах, у которых  $w_{\text{и}} > 0,6$ . В качестве примера на рис. 47, а приведена серия рассчитанных дифрактограмм для структур иллит — монтмориллонит, разбухающие межслои которых заполнены молекулами этиленгликоля и  $w_{\text{и}} = 0,67$ . Переход от структур с максимально возможным при  $S = 2$  порядком ( $p_{\text{иии}} = 0$ ) к неупорядоченному чередованию иллитового и ректоритового компонентов ( $S = 1$ ,  $p_{\text{иии}} = p_{\text{ии}}$ ) сопровождается на дифракционных кривых ослаблением и последующим исчезновением первого малоуглового рефлекса с  $d \simeq 37 - 32 \text{ \AA}$  и смещением второго максимума в сторону малых углов  $\theta$  (см. рис. 47, а). Сегрегация иллитовых и ректоритовых компонентов при дальнейшем увеличении  $p_{\text{иии}}$  приводит к появлению на дифрактограммах малоуглового рефлекса с  $d \simeq 28 - 27 \text{ \AA}$ . Максимумы на дифракционных кривых от таких структур ( $p_{\text{иии}} > p_{\text{ии}}$ ) характеризуются межплоскостными расстояниями, близкими к ректоритовым при аномально высоком значении  $d$  рефлекса, расположенного в области  $\theta \simeq 4,5^\circ$  (см. рис. 47, а).

В том случае, когда  $w_{\text{и}} : w_{\text{м}} = 0,7 : 0,3$  и  $p_{\text{мим}} = 0$ , при  $S = 2$  в качестве независимого переменного следует использовать коэффициент  $p_{\text{мим}}$ . Дифракционные кривые, рассчитанные для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит, находящихся в насыщенном глицеринном состоянии, при разных  $p_{\text{мим}}$  приведены на рис. 48, б. Максимально возможный при  $S = 2$  порядок в чередовании иллитовых и монтмориллонитовых слоев почти по закону АВААВ реализуется при  $p_{\text{мим}} = 0$ , что находит свое отражение в появлении на дифракционной картине набора почти целочисленной серии базальных отражений с межплоскостными расстояниями, близкими к  $d(00l) = \frac{37,8}{l} \text{ \AA}$ . Рост разупорядоченности структуры

при увеличении  $p_{\text{мим}}$  от 0 до 0,43 сопровождается все большим нарушением периодичности из троек слоев ААВ. Соответственно на дифракционной кривой при  $p_{\text{мим}} = 0,2$  исчезло малоугловое отражение с  $d = 39 \text{ \AA}$ ; стали очень диффузными и едва разрешимыми сравнительно слабые и при  $p_{\text{мим}} = 0$  отражения с  $d = 4,21; 3,76 \text{ \AA}$  и т. д. Однако положение всех сильных дифракционных максимумов практически не изменилось, хотя заметно ухудшилось разрешение первых двух рефлексов, расположенных в области  $\theta$  от 3 до  $5^\circ$ . При  $p_{\text{мим}} = 0,4$  вновь осталось прежним положение рефлексов, для которых углы рассеяния  $\theta > 4^\circ$ , но резко сместился в область малых углов первый малоугловой рефлекс; при этом характеризующее его значение  $d$  увеличилось от 12,74 ( $p_{\text{мим}} = 0,2$ ) до 13,5  $\text{\AA}$ . Поскольку при  $p_{\text{мим}} = p_{\text{им}} = 0,43$  реализуется чередование слоев с фактором  $S = 1$ , то естественно, что кривая с  $p_{\text{мим}} = 0,4$  очень близка к дифракционной картине, приведенной на рис. 40, а для  $S = 1$ ,  $w_{\text{и}} : w_{\text{м}} = 0,7 : 0,3$ ,  $p_{\text{мим}} = 0$ . В частности, на этой кривой вместо двух слабых и диффузных отражений с  $d = 4,2$  и 3,8  $\text{\AA}$ , наблюдавшихся на дифракционной кривой при  $p_{\text{мим}} = 0,2$ , в этой области  $\theta$  появился, как и в случае  $S = 1$ , одиночный рефлекс с  $d \sim 3,95 \text{ \AA}$ , отражающий частую встречаемость в структуре АВ пар слоев.

Переход из области максимально допустимого при  $S = 2$  беспорядка в чередовании АВ и А структурных компонентов к их сегрегации, осуществляемый при увеличении  $p_{\text{мим}}$  от 0,43 до 1,0, сопровождается заметным изменением дифракционной кривой во всей области углов рассеяния. Прежде всего усиливается интенсивность и разрешение первого базального

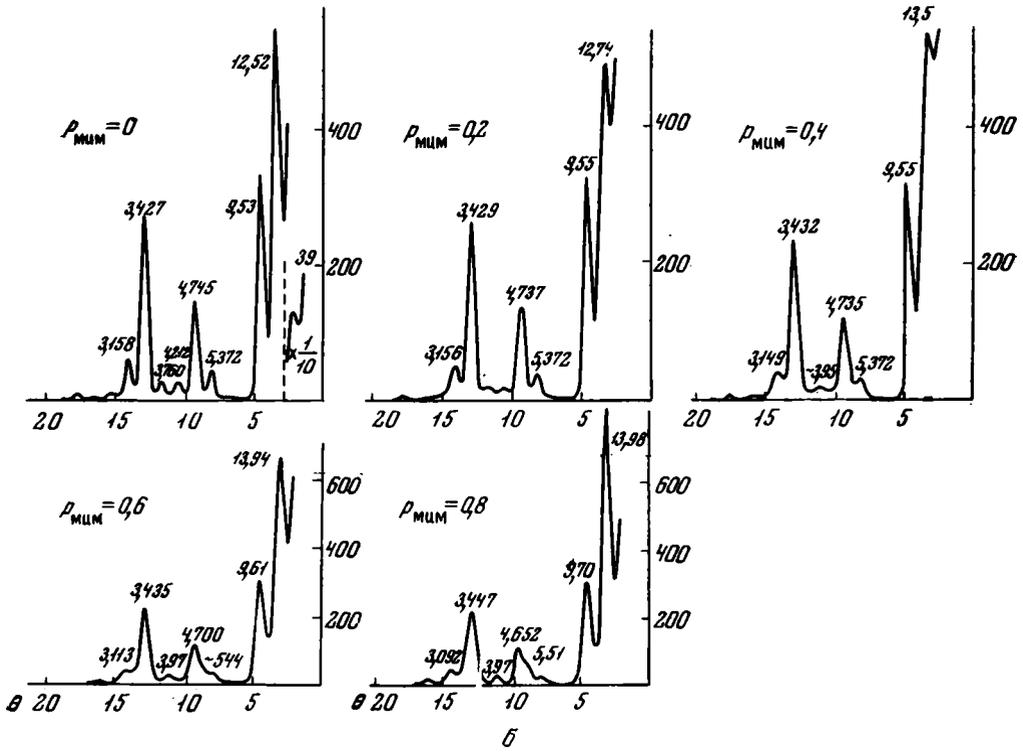
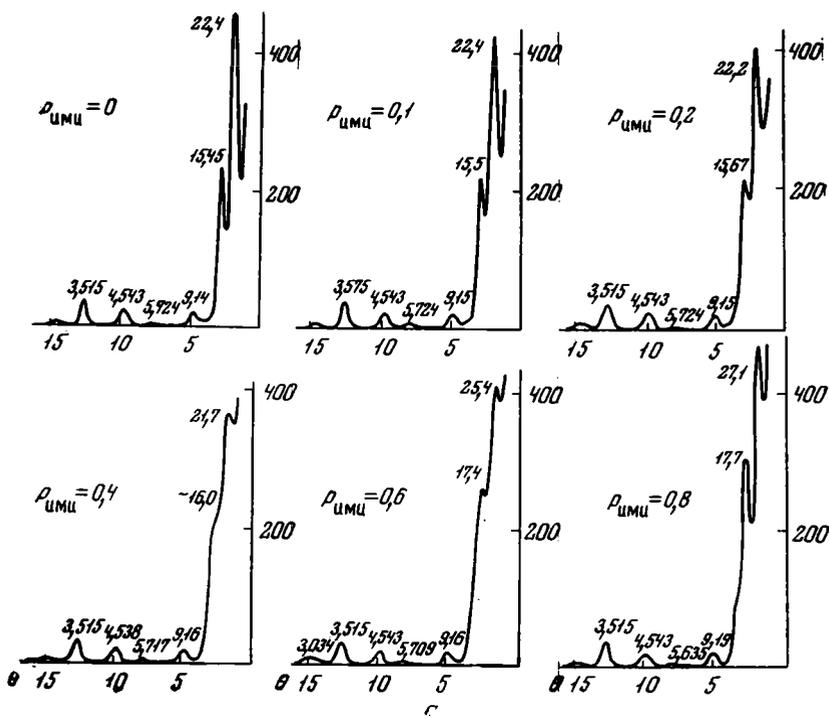


Рис. 48. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит с чередующимися 10,0 и 17,78 Å слоями при  $S = 2$   
 а —  $w_H : w_M = 0,3 : 0,7$ ,  $\rho_{UMU} = 0$ ; б —  $w_H : w_M = 0,7 : 0,3$ ,  $\rho_{MUM} = 0$

отражения с  $d = 27 \text{ \AA}$  в результате появления в структуре сегрегированных зон, в которых слои разных типов чередуются по закону *АВАВ*. Смещение остальных базальных отражений с увеличением  $p_{\text{мин}}$  происходит в соответствии с тем все возрастающим вкладом, который вносят в общий характер рассеянных рентгеновских лучей упомянутые зоны *АВАВ* с периодом  $27,8 \text{ \AA}$ . В то же время сегрегация иллитовых слоев приводит к заметному смещению в область малых углов рефлексов, расположенного при  $\theta \sim 4,7^\circ$ . Характерно, что величина межплоскостного расстояния этого рефлекса, равная  $9,55 \text{ \AA}$ , не изменялась при вариациях значения  $p_{\text{мин}}$  от 0 до 0,43, но при  $p_{\text{мин}} = 0,6$  величина  $d$  этого рефлекса уже равна  $9,61 \text{ \AA}$ , а при  $p_{\text{мин}} = 0,8-9,70 \text{ \AA}$  (см. рис. 48, б).

Примечательны дифракционные эффекты у смешанослойных структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы глицерина или этиленгликоля, при  $w_{\text{и}} \simeq 0,75-0,83$  и  $S = 2$ . На рис. 47, б приведена серия дифрактограмм, рассчитанная для структур с глицериновым комплексом и  $w_{\text{и}} = 0,8$  при изменении значений  $p_{\text{мин}}$  от 0 до 0,8. Все дифрактограммы в области  $\theta > 4^\circ$  похожи на дифракционные кривые от гидрослюды или полностью неупорядоченных смешанослойных структур иллит — монтмориллонит, содержащих 10—20% разбухающих межслоев. Переход от полного беспорядка в чередовании иллитового и ректоритового компонентов ( $S = 1$ ,  $p_{\text{мин}} = p_{\text{им}}$ ) к максимально возможному при  $S = 2$  порядку ( $p_{\text{мин}} = 0$ ) приводит к тому, что на дифракционных кривых все более контрастным и интенсивным становится малоугловой рефлекс, расположенный в области  $\theta \sim 3,5^\circ$  (см. рис. 47, б).

Следует отметить, что в случае смешанослойных структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы этиленгликоля, отмеченный малоугловой рефлекс при прочих равных условиях проявляется со значительно большей интенсивностью и контрастностью. По этой причине смешанослойные минералы со значениями  $w_{\text{и}} \simeq 0,78-0,85$  и  $S = 2$  более эффективно можно выявлять, используя комплекс этиленгликоля.

Как видно на рис. 47, б, несмотря на очень высокое содержание в рассматриваемых структурах иллитового компонента, увеличение значений  $p_{\text{мин}}$  от 0,25 ( $S = 1$ ) до 0,4 уже приводит к появлению в области малых углов сравнительно сильных «ректоритовых» рефлексов с  $d = 30,7$  и  $13,85 \text{ \AA}$ . По мере дальнейшего увеличения  $p_{\text{мин}}$  эти два рефлекса становятся еще интенсивнее и их значения  $d$  последовательно приближаются к  $d(001)$  и  $d(002)$  ректорита.

Таким образом, основные отличительные особенности дифракционных кривых от структур иллит — монтмориллонит с  $w_{\text{и}} > w_{\text{м}}$  и  $S = 2$  состоят в следующем. На дифракционных картинах, отражающих переход от структур с максимально возможной при  $S = 2$  степенью порядка к структурам с полностью неупорядоченным чередованием иллитового и ректоритового компонентов различаются рефлексы, чувствительные и нечувствительные к способу взаимного расположения различных слоев. Первые по мере увеличения упорядоченности в распределении монтмориллонитовых слоев в рамках  $S = 2$  все в большей степени смещаются в сторону отражений  $00l$ , которые наблюдались бы от упорядоченной структуры *АВААВ*... Положение вторых не зависит от  $S$  и определяется только величиной  $w_{\text{и}}$ . Для структур с  $w_{\text{и}} > 0,75$  и  $S = 2$  характерна дифракционная картина слюдистого типа, на которой, однако, присутствует дополнительный максимум в области  $\theta = 3-4^\circ$ .

Смешанослойные структуры с ярко выраженной тенденцией к сегрегации иллитового и ректоритового компонентов характеризуются, с одной стороны, смещением упомянутых выше нечувствительных рефлексов к положениям  $00l$  иллита, а с другой — наличием на дифрактограмме отражений с  $d$ , очень близкими к  $d(00l)$  ректорита.

Ниже будет показано, что среди природных смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит очень редки структуры, у которых

$w_m > w_n$  и  $p_{ни} = 0$ . По этой причине расчет дифракционных кривых от смешанослойных структур с  $w_m > w_n$ ,  $p_{ни} = 0$  и  $S = 2$  был проведен только для случая  $w_m = 0,7$ . На рис. 48, а эти дифракционные кривые отражают те изменения, которые происходят в смешанослойной структуре в зависимости от величины  $p_{ими}$ . В случае, когда  $p_{ими} = 0$ , структура характеризуется максимально возможной при  $S = 2$  степенью порядка, и чередование монтмориллонитовых (тип В) и иллитовых (тип А) слоев осуществляется по закону, близкому к  $BVAVVA...$  И действительно, на дифракционной кривой регистрируется близкая к целочисленной серия базальных отражений. Характерно, что в области  $\theta > 4^\circ$  выявляются только те дифракционные максимумы, значения  $d$  которых близки к  $d(00l)$  чистого монтмориллонита. По мере увеличения  $p_{ими}$  от 0 до 0,4 происходит разупорядочение структуры за счет уменьшения сочетаний типа  $ABV$  и все более частого появления сочетаний типа  $AVAV$  и  $BVVV$ . При  $p_{ими} = 0,43$  чередование слоев в структуре осуществляется фактически в рамках требований ближнего порядка с  $S = 1$ , так как в этом случае  $p_{ими} = p_{ни}$  (при  $S = 1$ ,  $p_{ни} = w_n / w_m \approx 0,43$ ). Переход от максимально возможного при  $S = 2$  порядка к допустимому при том же  $S$  беспорядку в чередовании слоев разного типа сопровождается исчезновением первого базального отражения с  $d \approx 45 \text{ \AA}$ , смещением навстречу друг другу двух малоугловых базальных отражений, расположенных в области  $\theta$  от  $1,5$  до  $3^\circ$ , с параллельным ухудшением качества их разрешения. Особенно резко ухудшается контраст у рефлекса с  $d \sim 15,5-16,0 \text{ \AA}$ , который при  $p_{ими} = 0,4$  уже практически не разрешается (см. рис. 48, а). Характерно, что распределение интенсивности и положение базальных отражений, расположенных в области  $\theta > 4^\circ$ , остаются практически одними и тем же независимо от значения  $p_{ими}$ . Дальнейшее увеличение  $p_{ими}$  от 0,43 до 1,0 сопровождается переходом от допустимого при  $S = 2$  беспорядка в чередовании слоев разных типов (случай  $S = 1$ ,  $p_{ни} = 0$ ) к своеобразной сегрегации, при которой растут слоевые зоны, образованные либо парами слоев  $AB$ , либо индивидуальными слоями  $B$ . Соответственно на дифракционных кривых в малоугловой области все более четко проявляются отражения с межплоскостными расстояниями в области  $25-28 \text{ \AA}$  ( $10 + 17,8 \text{ \AA}$ ) и  $17,4-17,7 \text{ \AA}$ . Вновь положение рефлексов с  $\theta > 4^\circ$ , так же как и распределение их интенсивностей, в очень малой степени зависит от величины  $p_{ими}$ .

Таким образом, дифракционные кривые от моделей смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при  $w_m : w_n = 0,7 : 0,3$  и  $S = 2$  в насыщенном молекулами глицерина состоянии существенно отличаются от дифракционных кривых смешанослойных структур с тем же  $w_n : w_m = 0,3 : 0,7$ , но  $S = 1$ . При этом основные изменения дифракционного спектра происходят исключительно в узкой малоугловой области с  $\theta < 3^\circ$ .

Полученные результаты показывают, что идентификация смешанослойных структур с  $S = 2$  не является сложной по крайней мере в области от максимально возможного при  $S = 2$  порядка до допустимого при данном структурном контроле беспорядка в чередовании слоев разных типов. С помощью рис. 45 по величине межплоскостного расстояния, измеренного для базального рефлекса, расположенного в области  $\theta$  от  $4$  до  $5^\circ$ , достаточно точно определяется  $w_n : w_m$  независимо от величины  $S$ . Если положения остальных, главным образом малоугловых базальных отражений, зарегистрированных на экспериментальной дифрактограмме, не соответствуют положениям максимумов ни на одной из рассчитанных при данном  $w_n : w_m$  и  $S = 1$  дифракционных кривых, то естественно ожидать, что в анализируемой структуре чередование слоев осуществляется с фактором  $S > 1$ . Следует, однако, иметь в виду, что все сказанное относится только к статистически однородным смешанослойным минералам (см. гл. V). Как всегда, интерпретация дифракционных эффектов в случае

сегрегированных структур вызывает наибольшие затруднения. Например, в случае  $w_x : w_m = 0,3 : 0,7$  и  $p_{\text{MM}} = 0,8$  наблюдаемую дифракционную картину сложно отличить от механической смеси чистого ректорита и монтмориллонита (рис. 48, а).

### ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ХЛОРИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ ПРИ $S=0$ И 1

Для смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит были рассчитаны полные дифракционные кривые при тех же условиях, при каких проводился расчет дифракционных кривых в случае смешанослойных моделей иллит — монтмориллонит. Дифракционные кривые получены для случая, когда в смешанослойных структурах все разбухающие межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина. Принималось, что толщина хлоритовых пакетов равна 14,2, а монтмориллонитовых — 17,78 Å.

Рассмотрим дифракционные особенности смешанослойных кристаллов хлорит — монтмориллонит при каждом фиксированном значении  $w_x : w_m$  в зависимости от  $p_{\text{MM}}$ , если  $w_x \geq w_m$ , и от  $p_{\text{XX}}$ , если  $w_m \geq w_x$ . Отметим, что приведенные на рис. 49—51 кривые построены при использовании монокристалльного лоренц-поляризационного фактора.

$w_x : w_m = 0,5 : 0,5$  (рис. 49). Рассмотрим изменения дифракционных кривых при переходе от строгого порядка в чередовании хлоритовых и монтмориллонитовых слоев к их полностью неупорядоченному переслаиванию. Дифракционная картина от однородной и периодической структуры, соответствующей структуре корренсита (Lippmann, 1956), для которой выполняется условие  $p_{\text{XX}} = p_{\text{MM}} = 0$ , содержит целочисленную серию базальных отражений  $(00l)$  с  $d(001) = 32,0$  Å (см. рис. 49). Для нее характерно отсутствие или по крайней мере очень слабая интенсивность рефлексов с индексами  $(003)_\text{K}$  и  $(008)_\text{K}$  (индекс «к» — корренсит). Наиболее чутко на появление беспорядка в чередовании хлоритовых и монтморилло-

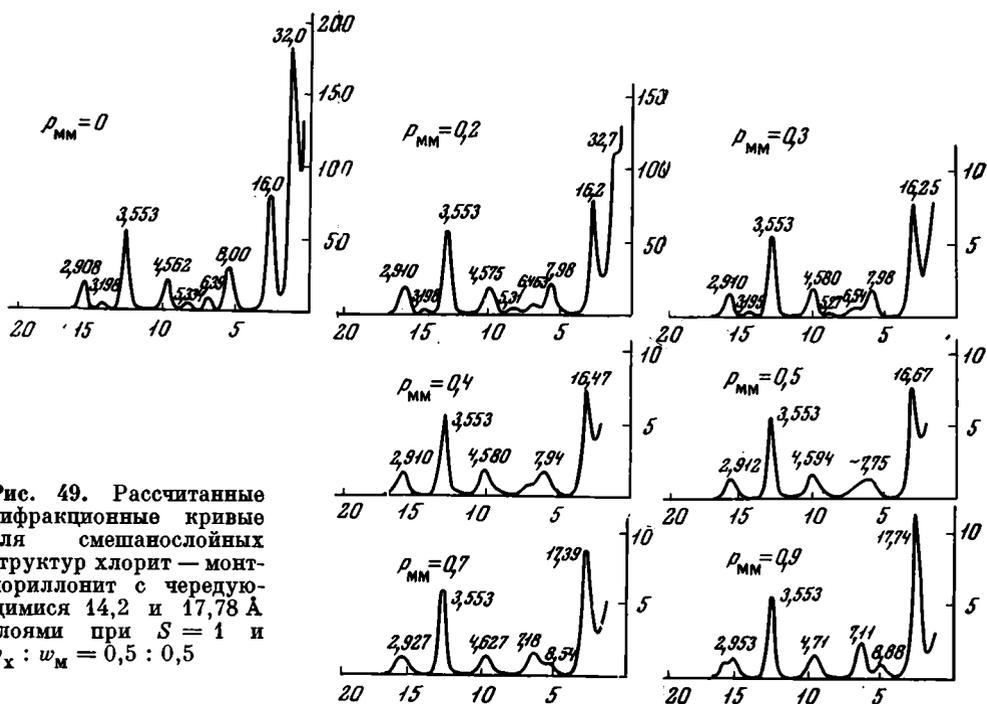


Рис. 49. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит с чередующимися 14,2 и 17,78 Å слоями при  $S = 1$  и  $w_x : w_m = 0,5 : 0,5$

нитовых слоев реагирует первый малоугловой рефлекс с  $d = 32-33 \text{ \AA}$ . По мере изменения  $p_{\text{мм}}$  от 0 до 0,2 резко ухудшается разрешение и падает интенсивность этого рефлекса, а при  $p_{\text{мм}} > 0,25$  он полностью сливается с фоновым рассеянием (см. рис. 49). Для дифракционных кривых, полученных от смешанослойных структур разной степени упорядоченности, характерно неизменное положение рефлекса с  $d = 2,91 \text{ \AA}$ . В интервале значений  $p_{\text{мм}}$  от 0 до 0,5, т. е. от полного порядка до полного беспорядка в чередовании слоев, значение  $d$  этого рефлекса не зависит от  $p_{\text{мм}}$  и, следовательно, целиком определяется отношением  $w_{\text{х}} : w_{\text{м}} = 1 : 1$ . В указанном интервале порядка — беспорядка в чередовании слоев величина  $p_{\text{мм}}$  определяет, с одной стороны, положение наиболее сильного малоуглового рефлекса с  $d = 16-17 \text{ \AA}$ , а с другой — число и форму отражений в области углов  $\theta$  от  $4$  до  $7^\circ$ .

Действительно, как видно на рис. 49, при увеличении  $p_{\text{мм}}$  происходит последовательное смещение в сторону малых углов  $\theta$  отражения  $(002)_{\text{к}}/(001)_{\text{м}}$  от положения корренситового рефлекса  $(002)_{\text{к}}$  при  $p_{\text{мм}} = 0$  до положения монтмориллонитового рефлекса  $(001)$  при  $p_{\text{мм}} \rightarrow 1$ . По величине межплоскостного расстояния этого рефлекса можно определить величину  $p_{\text{мм}}$ , если известно  $w_{\text{х}} : w_{\text{м}}$ . Такое поведение анализируемого рефлекса определяется высокой рассеивающей способностью монтмориллонитовых слоев в направлении  $(001)_{\text{м}}$ , число сочетаний которых из пар, троек и т. д. непрерывно возрастает в структуре по мере увеличения  $p_{\text{мм}}$ .

С диагностической точки зрения также показательное поведение отражений в области углов  $\theta$  от  $4$  до  $7^\circ$ . На рис. 49 видно, что по мере увеличения  $p_{\text{мм}}$  от 0 до 0,4 рефлекс  $(005)_{\text{к}}$  уширяется, смещаясь по направлению к положению отражения  $(002)_{\text{х}}$ . Это приводит ко все большему слиянию этого рефлекса с отражением  $(004)_{\text{к}}$ .

В случае  $S = 0$  на дифракционной кривой в рассматриваемой области углов регистрируется один широкий и асимметричный со стороны больших углов  $\theta$  рефлекс с  $d = 7,75 \text{ \AA}$ . Таким образом, переход к структуре с полностью неупорядоченным чередованием хлоритовых и монтмориллонитовых слоев завершился исчезновением на дифракционной кривой всех сравнительно слабых рефлексов корренсита и ярко выраженной нецелочисленностью оставшихся, как правило, широких базальных отражений. Исключение составляет острый и симметричный рефлекс с  $d = 3,55 \text{ \AA}$ . Это понятно, так как  $d(004)$  хлорита и  $d(005)$  монтмориллонита, насыщенного глицерином, равны  $3,550 \text{ \AA}$  и  $3,556 \text{ \AA}$  соответственно. Естественно, что положение и профиль этого рефлекса будут индифферентны к вариациям значений  $w_{\text{х}} : w_{\text{м}}$  и  $p_{\text{мм}}$ .

Переход к сегрегированным структурам отражается в следующих характерных изменениях дифракционной картины. Во-первых, с ростом  $p_{\text{мм}}$  продолжается смещение первого базального отражения с изменением характеризующей его величины межплоскостного расстояния от  $16,67$  ( $S = 0$ ) до  $17,78 \text{ \AA}$  ( $p_{\text{мм}} \rightarrow 1$ ). Во-вторых, широкий и асимметричный максимум с  $d = 7,75 \text{ \AA}$  при  $p_{\text{мм}} = w_{\text{м}} = 0,5$  становится симметричным при  $p_{\text{мм}} = 0,55$ , затем асимметричным уже со стороны малых углов ( $p_{\text{мм}} = 0,6$ ) и, наконец, разделяется на два рефлекса, близких по положению к отражениям  $(002)_{\text{х}}$  и  $(002)_{\text{м}}$ . И хотя по внешней форме дифракционные кривые от смешанослойных структур с  $p_{\text{мм}} = 0,7-0,9$  близки к дифракционным кривым от механических смесей монтмориллонита и хлорита, нецелочисленность серий базальных отражений все же позволяет различать первые от вторых. Существенную помощь в этом может оказать анализ формы регистрируемых отражений. Смешанослойные структуры с очень высокой степенью сегрегации  $p_{\text{мм}} = 0,9$ , по-видимому, практически невозможно отличить от механических смесей хлорита и монтмориллонита.

$w_{\text{х}} : w_{\text{м}} = 0,6 : 0,4$  (рис. 50, а). Дифракционная кривая от рассматриваемой структуры при  $p_{\text{мм}} = 0$  содержит практически тот же набор ба-

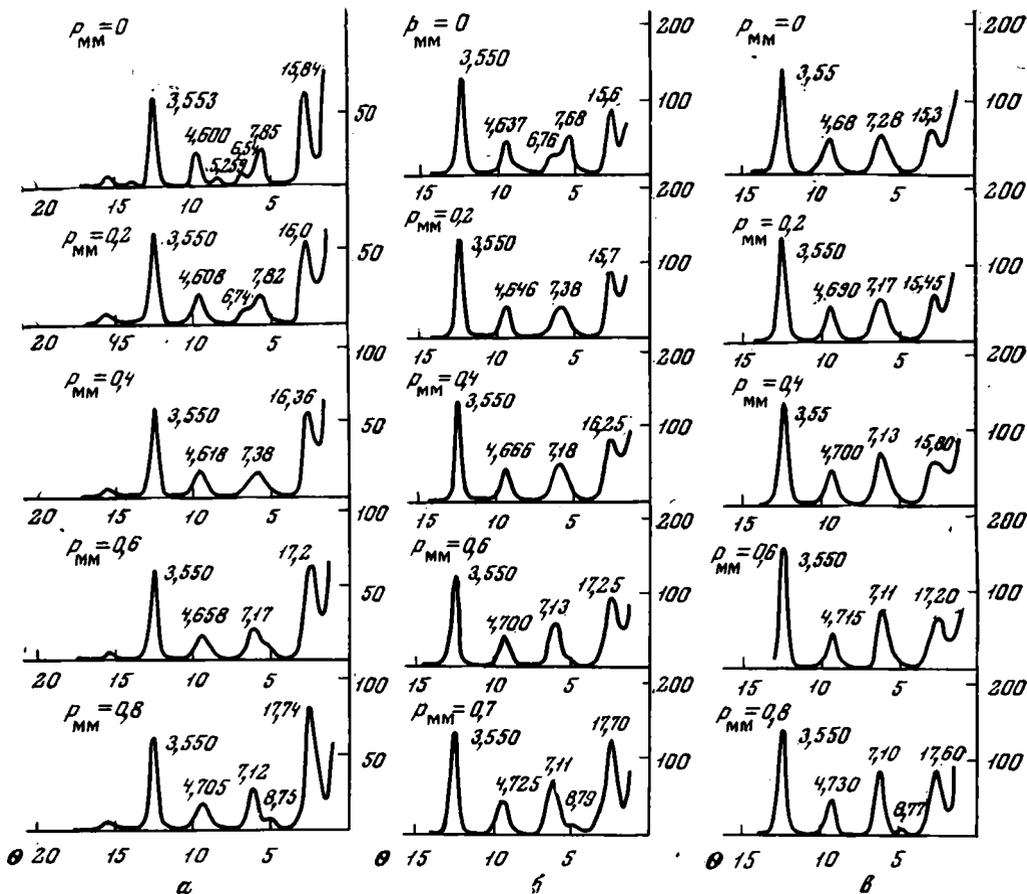


Рис. 50. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит с чередующимися 14,2 и 17,78 Å слоями при  $S=1$   
 $w_x : w_m$  равно: а — 0,6 : 0,4; б — 0,7 : 0,3; в — 0,8 : 0,2

зальных отражений, что и в случае структуры корренсита. Это связано с высокой частотой повторяемости пар слоев  $AB$ . Тем не менее частичная разупорядоченность структуры оказала существенное влияние как на положение рефлексов, зарегистрированных на дифракционной кривой, так и на качество их разрешения (см. рис. 50, а). Прежде всего отсутствует целочисленность базальных отражений; едва заметно выделяется со стороны малых углов первый базальный максимум с  $d = 33,2$  Å. Уже при появлении сравнительно небольшого беспорядка в чередовании хлоритовых и монтмориллонитовых слоев ( $p_{MM} \approx 0,1$ ) на дифракционной кривой отсутствуют рефлексы при  $\theta < 2^\circ$ . В соответствии с преобладанием хлоритовых пакетов в анализируемой смешанослойной структуре на дифракционной кривой при  $p_{MM} = 0$  все отражения сместились от положений  $(00l)_K$  к положениям  $(00l)_X$  по схеме  $(002)_K \rightarrow (001)_X$ ,  $(004)_K \rightarrow (002)_X$ ,  $(005)_K \rightarrow (002)_X$ ,  $(007)_K \rightarrow (005)_X$ . Ясно, что межплоскостные расстояния первых двух рефлексов уменьшились, а двух других — увеличились (см. рис. 49 и 50, а). Вновь положение рефлекса с  $d = 2,897$  Å практически определяется только отношением  $w_x : w_m$  и не зависит от значения  $p_{MM}$ , в интервале его изменения от 0 до  $p_{MM} = w_m = 0,4$ .

Последовательный переход от структур с максимально возможным порядком к полностью неупорядоченным и затем сегрегированным структурам по существу сопровождается теми же эффектами, которые

отмечены для случая  $w_x : w_m = 1 : 1$ . Во-первых, с ростом  $p_{mm}$  от 0 до 1 происходит последовательное смещение самого сильного малоуглового отражения с увеличением  $d$  от 15,84 Å ( $p_{mm} = 0$ ) до 16,36 Å ( $p_{mm} = w_m$ ) и затем до 17,78 Å ( $p_{mm} \rightarrow 1$ ). Во-вторых, в области  $\theta = 5-7,5^\circ$  рефлексы с  $d = 6,54$  и 7,85 Å в случае структуры с  $p_{mm} = 0$  при увеличении  $p_{mm}$  смещаются навстречу друг другу, сливаясь в один рефлекс при  $p_{mm} = 0,3$ , который имеет «шлейф» повышенной интенсивности со стороны больших углов  $\theta$ . Асимметричная форма рефлекса исчезает на дифракционной кривой, полученной для структуры с  $S = 0$ . По мере увеличения степени сегрегации однотипных слоев на дифракционной кривой в рассматриваемой области  $\theta$  симметричный рефлекс с  $d = 7,38$  Å ( $S = 0$ ) вначале становится асимметричным со стороны малых углов ( $p_{mm} = 0,6$ ), а затем расщепляется на два отражения с  $d$ , близкими к  $d$  (002) хлорита и монтмориллонита соответственно. Снова возникают трудности при интерпретации дифракционных кривых от смешанослойных структур с высокой степенью сегрегации хлоритовых и монтмориллонитовых слоев.

$w_x : w_m = 0,7 : 0,3$  (см. рис. 50, б). В случае максимально возможного при  $S = 1$  порядка в чередовании слоев разных типов, когда  $p_{mm} = 0$ , на дифракционной кривой исчезли практически все слабые корренситовые отражения; еще более отчетливо, чем при  $w_x : w_m = 0,6 : 0,4$ , проявилась нецелочисленность базальных отражений. Последние в соответствии с преобладанием хлоритового компонента оказались смещенными в направлении отражений (00*l*) хлорита. Переход от упорядоченных ( $p_{mm} = 0$ ) к неупорядоченным ( $p_{mm} = w_m$ ) структурам сопровождается смещением первого базального отражения в область малых углов и слиянием двух максимумов, расположенных в области углов  $\theta = 4-7^\circ$ , в результате которого возникает один широкий и почти симметричный рефлекс с  $d = 7,18$  Å. Вместе с тем при интерпретации дифракционной кривой от неупорядоченной смешанослойной структуры с данным  $w_x : w_m$  следует проявлять осторожность, чтобы не пропустить наличия в исследуемом объекте самостоятельных 7,2 или 14,4 Å фаз типа серпентинов, каолинитов или хлоритов. Еще более сложная ситуация возникает при анализе дифракционных кривых от структур со сравнительно высокой сегрегацией однотипных слоев. Уже при  $p_{mm} = 0,7$  исключительно трудно различать дифракционные эффекты от сегрегированных смешанослойных структур и механических смесей соответствующих компонентов.

$w_x : w_m = 0,8 : 0,2$  (см. рис. 50, в). Даже в случае  $p_{mm} = 0$  дифракционная кривая от смешанослойной структуры очень близка к дифрактограмме хлорита. Хотя аномально высокое значение межплоскостного расстояния первого базального отражения (15,3 Å) и не строгая целочисленность остальных рефлексов позволяют легко выявить наличие смешанослойной фазы, но уже совсем не просто установить ее мономинеральность и отсутствие в образце примеси 7 и 14 Å фаз. Аналогичная ситуация существует при анализе всех смешанослойных структур, характеризуемых значениями  $p_{mm}$  от 0 до 0,6 (см. рис. 50, в). Дифракционные кривые от сегрегированных смешанослойных структур с  $p_{mm} > 0,6$  почти не отличаются от дифрактограмм смесей соответствующих компонентов.

$w_x : w_m = 0,9 : 0,1$ . Наличие смешанослойной фазы при изменениях  $p_{mm}$  от 0 до 0,7 легко фиксируется по повышенному значению межплоскостного расстояния первого базального рефлекса. Однако одновременное присутствие в образце в качестве самостоятельных фаз хлорита, серпентина и т. д. может быть обнаружено лишь в некоторых особенно благоприятных условиях.

$w_x : w_m = 0,4 : 0,6$  (рис. 51, а). В случае смешанослойной структуры с максимально возможной степенью порядка, когда  $p_{xx} = 0$ , на дифракционной кривой содержится тот же набор базальных отражений, что и в случае корренсита. Однако эти рефлексы оказались смещены в направлении соответствующих (00*l*) отражений монтмориллонита по схеме:

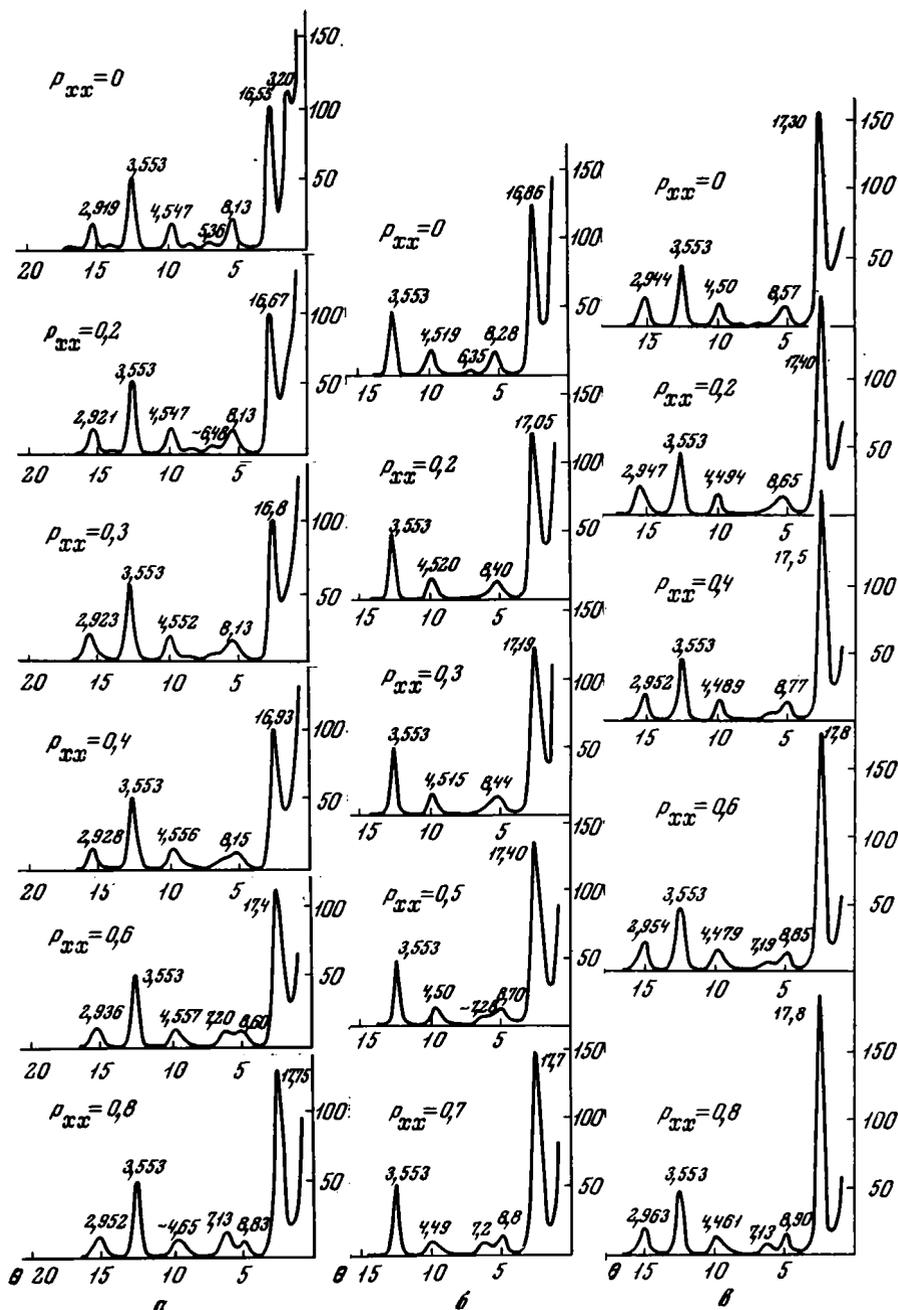


Рис. 51. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит с чередующимися 14,2 и 17,78 Å слоями при  $S = 1$

$w_x : w_M$  равно: а — 0,4 : 0,6; б — 0,3 : 0,7; в — 0,2 : 0,8

$(002)_K \rightarrow (001)_M$ ,  $(004)_K \rightarrow (002)_M$ ,  $(005)_K \rightarrow (003)_M$ ,  $(006)_K \rightarrow (003)_M$ . В результате возникла нецелочисленность наблюдаемой серии дифракционных максимумов. Увеличение  $\rho_{MM}$  от 0 до 1 приводит к постепенному увеличению межплоскостного расстояния от 16,55 до 17,75 Å базального отражения  $(001)_M / (002)_K$  за счет его смещения в область малых углов  $\theta$ .

Как и в предыдущих случаях, пара рефлексов, расположенных в области углов  $\theta$  от 4,5 до 7,5°, с ростом  $\rho_{xx}$  постепенно сливается, образуя

исключительно широкий и асимметричный рефлекс с  $d = 8,15 \text{ \AA}$  в случае  $S = 0$  (см. рис. 51, а). Появление сегрегированных структур отражается на дифракционных кривых в расщеплении этого рефлекса на два отражения, которые по мере приближения  $p_{xx} \rightarrow 1$  стремятся к положениям рефлексов  $(002)_x$  и  $(002)_m$  соответственно.

При  $p_{xx} \geq 0,8$  дифракционные кривые от смешанослойных структур уже практически неотличимы от дифрактограмм механических смесей хлорита и монтмориллонита.

$w_x : w_m = 0,3 : 0,7$  (см. рис. 51, б). Внешний вид, т. е. число, форма и интенсивность базальных отражений, на дифракционных кривых практически один и тот же для всей серии смешанослойных структур, характеризуемых значениями  $p_{xx}$  от 0 до  $w_x = 0,3$ . Межплоскостные расстояния регистрируемых дифракционных максимумов с ростом  $p_{xx}$  изменяются в соответствии со все более ощутимым вкладом монтмориллонитовых слоев в общую картину рассеяния рентгеновских лучей. Наиболее заметно увеличиваются значения  $d$  двух первых базальных отражений, приближаясь соответственно к значениям  $d(001)$  и  $d(002)$  монтмориллонита.

В случае сегрегированных структур увеличение  $p_{xx}$  вызывает наиболее заметное изменение дифракционных кривых в области углов  $\theta$  от  $4,5$  до  $7,5^\circ$ , в которой единый при  $S = 0$  рефлекс с  $d = 8,44 \text{ \AA}$  вначале становится асимметричным со стороны больших углов  $\theta$ , а затем расщепляется на два, как обычно происходит при сегрегации.

$w_x : w_m = 0,2 : 0,8$  (см. рис. 51, в). Дифракционные кривые смешанослойных структур, для которых  $p_{xx}$  изменяется от 0 до 0,2, можно отличить от дифракционных кривых чистого монтмориллонита главным образом по нецелочисленной серии регистрируемых базальных отражений и прежде всего потому, что значения  $d$  первых двух рефлексов заметно меньше  $d(001)$  и  $d(002)$  монтмориллонита. Если бы нецелочисленность была обусловлена малой толщиной частиц монтмориллонита, то значение  $d$  первого рефлекса было бы больше, чем  $17,8 \text{ \AA}$ . В случае дифракционных кривых от сегрегированных структур лишь анализ профиля линий может позволить отличить их от дифракционных кривых монтмориллонита с примесью хлорита. Ситуация еще более осложнится, если в образце, помимо смешанослойных минералов, присутствуют чистые фазы монтмориллонита и хлорита.

$w_x : w_m = 0,1 : 0,9$ . Только в случае мономинеральности объекта при прецизионном измерении межплоскостных расстояний базальных отражений с параллельным анализом их формы можно рассчитывать на выявление смешанослойной природы объекта.

Проведенный анализ дифракционных картин от различных смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит позволяет сделать ряд общих замечаний, связанных с их интерпретацией. Наиболее надежно могут быть установлены смешанослойные структуры, для которых  $p_{mm} \leq w_m$ , если  $w_x > w_m$ , и  $p_{xx} \leq w_x$ , если  $w_m > w_x$ . При одинаковом способе чередования слоев дифракционно легче выявляются структуры, у которых  $w_x \gg w_m$  по сравнению с теми, для которых  $w_m \gg w_x$ . Для структур, у которых способ чередования слоев разных типов варьирует от полного при  $S = 1$  порядка до полного беспорядка, отношение  $w_x : w_m$  следует оценивать по положению рефлекса с  $d$  в области  $2,85 - 2,96 \text{ \AA}$ . Основные трудности в интерпретации дифракционных картин возникают в случае сегрегированных смешанослойных структур, особенно если в состав анализируемого образца в качестве независимых компонентов входят хлорит и (или) монтмориллонит.

**ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ,  
ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР  
КАОЛИНИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ ПРИ  $S=0$  И 1**

Полные дифракционные картины для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит были рассчитаны в функции брегговского угла рассеяния при тех же условиях, при которых рассчитывались дифракционные кривые в случае смешанослойных моделей иллит — монтмориллонит.

Значения независимых вероятностных коэффициентов изменялись с интервалом 0,1 в следующих пределах: для  $w_k$  от 0,1 до 0,9, для  $p_{mm}$  от 0 до 1 при условии, что  $w_m \leq w_k$ , и  $p_{kk}$  от 0 до 1 при  $w_m \geq w_k$  (здесь и в дальнейшем  $k$  — каолинитовые,  $m$  — монтмориллонитовые слои). Расчет осуществлялся для случаев, когда разбухающие межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина, этиленгликоля или обезвожены (последнее состояние соответствует природным образцам, прокаленным при 300—350° С). Так же как и в случае иллит-монтмориллонитовых структур, анализ смешанослойных кристаллов каолинит — монтмориллонит в насыщенном глицерином, этиленгликолем и обезвоженном состояниях обусловлен тем, что в этих случаях достигается максимальная однородность межслоевых промежутков монтмориллонитового типа и их толщины не зависят существенно от влажности и типа обменных катионов. При этом увеличивается вероятность установления адекватного соответствия между моделью и объектом. Принималось, что в насыщенном глицерином состоянии толщина всех монтмориллонитовых слоев в кристалле равна 17,78 Å, в насыщенном этиленгликолем — 16,86 Å, а в обезвоженном — 9,6 или 9,9 Å. Расчет проводился для кристаллов, состоящих из 20 слоев.

Рассмотрим вначале случай полностью неупорядоченного чередования слоев разных типов ( $S = 0$ ), для которого выполняются соотношения

$$p_{kk} = p_{mk} = w_k, \quad p_{mm} = p_{km} = w_m.$$

На рис. 52 приведены полные дифракционные кривые, рассчитанные для некоторых неупорядоченных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит.

Обсудим вначале характер изменения межплоскостных расстояний базальных отражений на рассчитанных дифрактограммах неупорядоченных смешанослойных структур в насыщенном глицерином, этиленгликолем и обезвоженном состояниях в зависимости от содержания монтмориллонитовых слоев  $w_m$ . Наиболее чувствительными к изменению соотношения  $w_k : w_m$  являются отражения, регистрируемые в области значений  $d$ , равных 7,15—9,6 Å и 3,20—3,57 Å, для которых на рис. 53 даны кривые изменения значений  $d$  в зависимости от  $w_m$  для разных состояний монтмориллонитовых слоев. Пунктирные кривые соответствуют значениям  $d$ , которые должны наблюдаться от смешанослойных структур, насыщенных глицерином, штрихпунктирные кривые — от структур, насыщенных этиленгликолем, а сплошные кривые — от структур в обезвоженном состоянии. Около каждой кривой проставлены значения порядков отражения от «чистых» компонентов, характеризующие тот или иной базальный рефлекс от неупорядоченной смешанослойной фазы. Значения  $d$  в колонке I на левой оси ординат соответствуют отражениям  $(001)_k/(002)_m$  для насыщенного глицерином, этиленгликолем и  $(001)_k/(001)_m$  для обезвоженного состояний. Значения  $d$  в колонке I на первой оси ординат соответствуют отражениям  $(002)_k/(005)_m$  для насыщенного глицерином, этиленгликолем и  $(002)_k/(003)_m$  для обезвоженного состояний. В зависимости от высоты монтмориллонитового слоя в обезвоженном состоянии — 9,6 или 9,9 Å — необходимо использовать значения  $d$ , приведенные в колонках I и II.

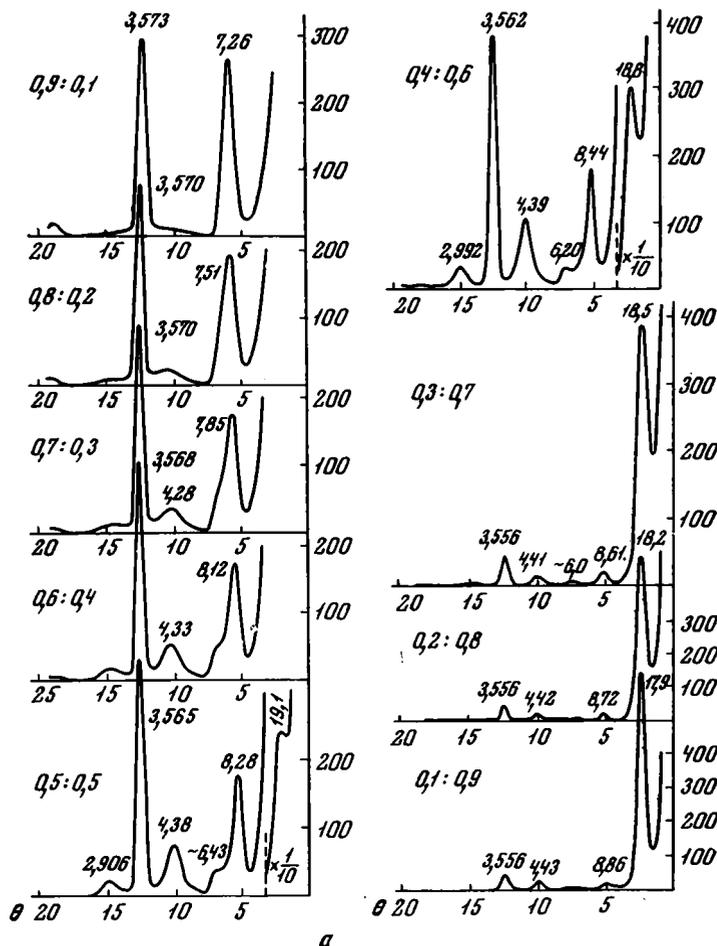
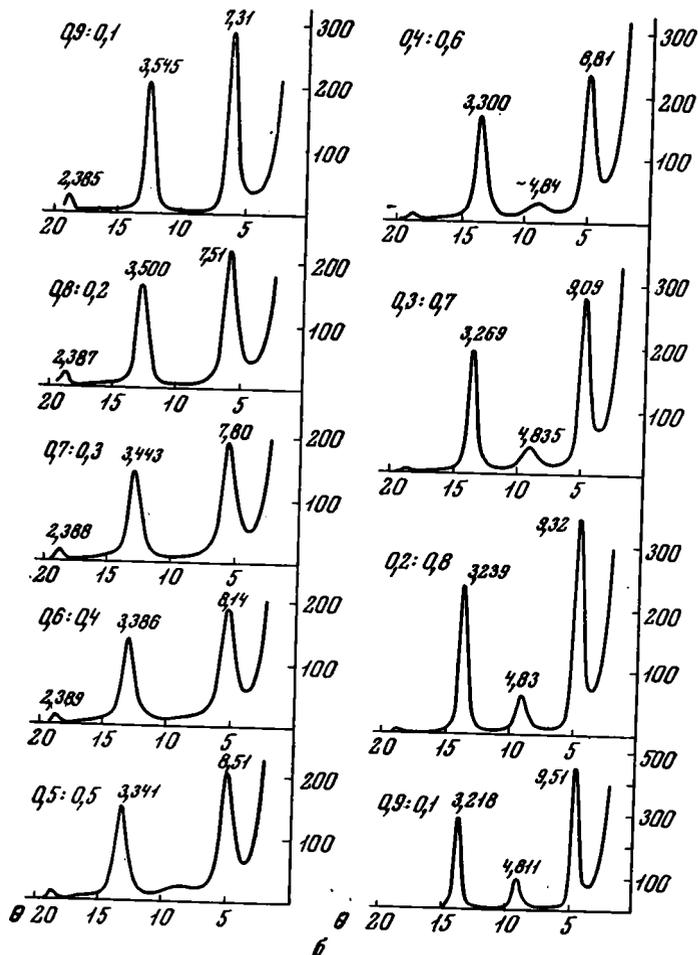


Рис. 52. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит при  $S = 0$

а — с чередующимися 7,15 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 7,15 и 9,6 Å слоями.  
 Слева от кривых приведено соотношение  $w_K : w_M$

Характерной особенностью дифракционных картин при неупорядоченном чередовании каолинитовых и монтмориллонитовых слоев является то, что при изменении  $w_M$  от 0 до 0,4 значения  $d$  для первого наблюдаемого базального отражения практически одинаковы для насыщенного глицерином и обезвоженного состояний смешанослойной структуры (пунктирная кривая  $(001)_K/(002)_M$  и сплошная кривая  $(001)_K/(001)_M$  в области  $w_M$  от 0 до 0,4 на рис. 53 почти совпадают). Таким образом, дифракционные кривые насыщенного глицерином и прокаленных при 300—350°С образцов с  $w_M \leq 0,4$  должны отличаться в основном положением базального отражения в области  $d = 3,38—3,57$  Å.

Из рис. 53 следует, что при  $w_M \leq 0,2$  дифракционные кривые для насыщенного этиленгликолем и обезвоженного состояний смешанослойной структуры должны быть близки одна к другой [соответствующие кривые  $(001)_K/(002)_M$  и  $(001)_K/(001)_M$ , а также кривые  $(002)_K/(005)_M$  и  $(002)_K/(003)_M$  для области  $w_M \leq 0,2$  практически совпадают]. Другой, весьма важной особенностью, характерной, вообще говоря, для всех дифракционных картин от смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит в насыщенном глицерином состоянии, является наличие отражения



с  $d = 3,56-3,57$  Å, значение которого практически не зависит от соотношения каолинитовых и монтмориллонитовых слоев (пунктирная линия  $(002)_K/(005)_M$  на рис. 53 параллельна оси абсцисс). Такая зависимость величины межплоскостного расстояния отражения  $(002)_K/(005)_M$  от  $w_m$  очевидна, поскольку значения  $d(002)_K = 3,575$  Å и  $d(005)_M = 3,556$  Å, соответствующие отражениям от «чистых» компонентов, чрезвычайно близки один к другому.

Характер распределения интенсивности рентгеновских лучей в дифракционных спектрах неупорядоченных смешанослойных структур отличается внешней простотой и выразительностью. Например, дифракционные кривые обезвоженных смешанослойных структур (см. рис. 52, б) при  $w_m$ , изменяющемся от 0,1 до 0,5, содержат только два базальных отражения во всем угловом интервале спектра вплоть до  $\theta < 18^\circ$  и внешне не отличаются от дифрактограмм каолинита. В то же время при  $w_m > 0,5$  все дифракционные кривые содержат три базальных отражения в названном интервале углов и внешне очень похожи на дифрактограммы иллита (см. рис. 52, б). На рис. 52, а видно, что на дифракционных кривых смешанослойных структур, находящихся в насыщенном глицерине состоянии, по мере увеличения  $w_m$  от 0,1 до 0,4 на фоне сильного и симметричного отражения с  $d = 3,57$  Å, положение которого не меняется, происходит постепенное увеличение асимметрии в форме профиля другого сильного базального отражения, расположенного в области  $\theta \sim 6^\circ$ . Кроме того, начиная с  $w_m \sim 0,2-0,3$  на дифракционном спектре появля-

ется вначале очень диффузный и слабый максимум с  $d \sim 4,3 \text{ \AA}$ , который, однако, при дальнейшем увеличении  $w_m$  становится все более интенсивным, узким и симметричным. В целом же внешний вид дифрактограмм смешанослойных структур с  $w_m \approx 0,2-0,4$  изменяется очень мало.

Другой тип дифракционных кривых выявляется при  $w_m = 0,5-0,6$ ; они отличаются прежде всего тем, что в области углов  $\theta \sim 2-2,5^\circ$  имеется малококонтрастный рефлекс с аномально высоким значением межплоскостного расстояния, заметно превышающего  $d(001)$  монтмориллонита (см. рис. 52, а). Наконец, при  $w_m > 0,5$  по внешнему виду все дифракционные картины от неупорядоченных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит очень похожи на дифрактограммы монтмориллонита.

В целом анализ дифракционных картин в случае  $S = 0$  показывает, что при уменьшении содержания одного из компонентов, участвующих в переслаивании, значения межплоскостных расстояний, соотношение интенсивностей и профиль линий базальных отражений приближаются к дифракционной картине доминирующего в структуре компонента. Наоборот, при выравнивании соотношения  $w_k : w_m$  базальные отражения на дифракционных картинах уширяются, а значения  $d$  составляют нецелочисленную серию. Исключение составляет отражение с  $d = 3,56-3,57 \text{ \AA}$  на дифракционных кривых для смешанослойных структур, насыщенных глицерином.

При интерпретации дифрактограмм от смешанослойных минералов, образованных каолинитовыми и монтмориллонитовыми слоями, в некоторых случаях могут возникнуть затруднения. Например, на рис. 52, а видно, что для смешанослойных структур, в которых содержание монтмориллонитовых слоев не превышает 10% ( $w_m = 0,1$ ), дифракционная кривая для насыщенного глицерином состояния структуры близка к дифракционной кривой мономинерального каолинита как по значениям межплоскостных расстояний, так и по соотношению интенсивностей базальных отражений. Однако в обезвоженном состоянии на рассчитанной дифракционной кривой для такой структуры (см. рис. 52, б) значения межплоскостных расстояний базальных отражений 7,31 и 3,545  $\text{\AA}$  уже существенно отличаются от целочисленной серии, причем изменение значения 3,57  $\text{\AA}$  для насыщенного глицерином состояния структуры до 3,545  $\text{\AA}$  для обезвоженного состояния может служить диагностическим критерием, указывающим на наличие смешанослойной фазы каолинит — монтмориллонит с  $w_m \approx 0,1$ . В связи с тем, что в практике рентгеновского фазового анализа обычно применяют прокаливание препаратов при  $550^\circ \text{ C}$ , при котором каолинитовые слои разрушаются, возможно, что по этой причине рассматриваемые смешанослойные образования не были встречены до последнего времени.

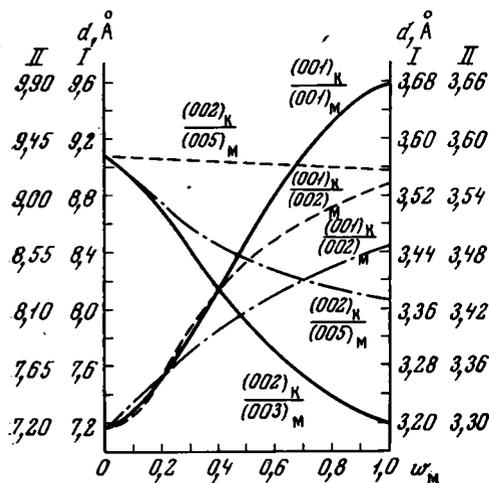


Рис. 53. Кривые изменения значений  $d$  двух базальных отражений, выявленных на рассчитанных дифракционных кривых от неупорядоченных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит в насыщенном глицерином (пунктирные линии), этиленгликолем (штрихпунктирные линии) и обезвоженном (сплошные линии) состоянии в зависимости от содержания монтмориллонитовых слоев  $w_m$

Кроме того, трудности в интерпретации дифракционных картин могут возникнуть в случае неупорядоченных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит с малым содержанием каолинистых слоев. На рис. 52 можно видеть, что рассчитанные дифракционные кривые для структуры при  $S = 0$  и  $w_K : w_M = 0,1 : 0,9$  в насыщенном глицеринном и обезвоженном состояниях очень близки к соответствующим дифракционным кривым чистого монтмориллонита. Очевидно, что лишь прецизионные измерения экспериментальных значений межплоскостных расстояний базальных отражений и их интенсивностей позволят установить в каждом конкретном случае смешанослойную структуру каолинит — монтмориллонит с  $w_K \leq 0,1$ .

Наконец, следует подчеркнуть, что сравнение рассчитанных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний базальных отражений необходимо проводить по крайней мере для двух состояний монтмориллонитовых межслоевых промежутков — насыщенных глицеринном и обезвоженных. Если нецелочисленная серия базальных отражений обусловлена малой толщиной кристаллов мономинерального каолинита (например, 7,36 и 3,57 Å при  $N = 7$ , см. рис. 33), то указанные обработки не должны влиять на положение дифракционных максимумов. В случае смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит с  $w_M = 0,15$ , для которого в насыщенном глицеринном состоянии (см. рис. 53) наблюдаются аналогичные значения межплоскостных расстояний, рефлекс с  $d = 3,57$  Å должен сместиться в область больших углов  $\theta$  после прокаливания образца при 300—350° С, причем из рисунка следует, что значение  $d$  будет равно 3,52—3,54 Å.

На дифракционных кривых от метагаллуазитов отражения с  $d = 7,3$  — 7,4 Å можно принять за отражения от смешанослойной фазы каолинит — монтмориллонит. Если прокалывать такой образец до 550° С, то точная диагностика исследуемого минерала окажется практически невозможной из-за «аморфизации» 1 : 1 слоев. Поэтому необходимо проводить нагревание образцов только до 300—350° С. В этом случае метагаллуазит характеризуется значением  $d(001) = 7,15$  Å, тогда как на дифракционной кривой от смешанослойного минерала значение  $d$  первого базального отражения будет больше 7,2 Å. Это обстоятельство может служить диагностическим признаком, отличающим метагаллуазиты от смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит.

Еще одним дополнительным способом, позволяющим выявлять смешанослойные минералы каолинит — монтмориллонит, является насыщение образцов катионами Mg. При этом на дифракционной кривой должны наблюдаться отражения с  $d$ , близкими к межплоскостным расстояниям каолинита.

Таким образом, анализ дифракционных кривых, рассчитанных для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит с фактором ближнего порядка  $S = 0$ , показывает, что они содержат определенные дифракционные эффекты, по которым можно определять соотношение слоев разных типов в исследуемых объектах.

Рассмотрим характерные особенности дифракционных кривых от смешанослойных структур, в которых чередование каолинистых и монтмориллонитовых слоев определяется фактором  $S = 1$ . Полные дифракционные картины, рассчитанные для некоторых смешанослойных структур в насыщенном глицеринном и обезвоженном состояниях, показаны на рис. 54—58. Обсудим подробнее зависимость дифракционных эффектов от характера чередования слоев разного типа при  $S = 1$  в смешанослойных структурах каолинит — монтмориллонит, насыщенных глицеринном. На рис. 59, а приведены кривые изменения значений  $d$  в зависимости от  $\rho_{MM}$  при фиксированных  $w_K : w_M$  для максимумов, которые были обнаружены на дифракционных кривых, рассчитанных с  $w_K \geq 0,5$ . Около каждой кривой указаны соотношения каолинистых и монтмориллонито-

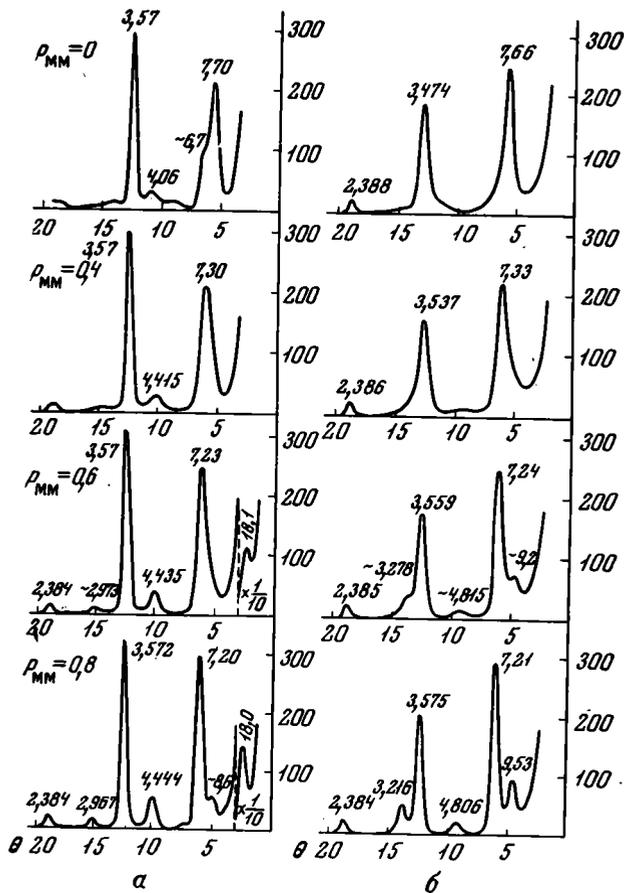


Рис. 54. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_K : w_M = 0,8 : 0,2$

а — с чередующимися 7,15 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 7,15 и 9,6 Å слоями

вых слоев  $w_K : w_M$ . Кроме того, на рис. 59, а проведена кривая  $S = 0$ , соответствующая изменению величины межплоскостного расстояния отражения  $(001)_K / (002)_M$  в зависимости от  $w_M$  в случае полностью неупорядоченных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит. Она начинается при  $p_{MM} = 0$  со значения  $d(001) = 7,15$  Å каолинита и заканчивается при  $p_{MM} = 1,0$  значением  $d(002) = 8,89$  Å монтмориллонита. Пересечение этой кривой с каждой кривой постоянного  $w_K : w_M$  происходит при значении координаты по оси абсцисс, равной  $p_{MM} = w_M$ . Поэтому точки пересечения кривой  $S = 0$  с кривыми постоянного  $w_K : w_M$  фиксируют случай  $S = 0$  для данного значения  $w_M$ . Следовательно, все точки слева от кривой  $S = 0$  соответствуют случаям разной степени упорядоченности в чередовании слоев разного типа, а все точки справа — случаям разной степени сегрегации однотипных слоев. Анализ рис. 59, а показывает, что при каждом данном соотношении  $w_K : w_M$  дифракционная картина существенно меняется при переходе от полного беспорядка ( $S = 0$  и  $w_M = p_{MM}$ ) к чередованию слоев с тенденцией к упорядоченности ( $w_M > p_{MM} \geq 0$ ).

Отметим некоторые характерные дифракционные эффекты, связанные с таким переходом, анализируя отражения с  $d$  в области 6—28 Å как наиболее чувствительные к изменениям в порядке чередования разных типов слоев. Прежде всего, при увеличении упорядоченности в чередовании

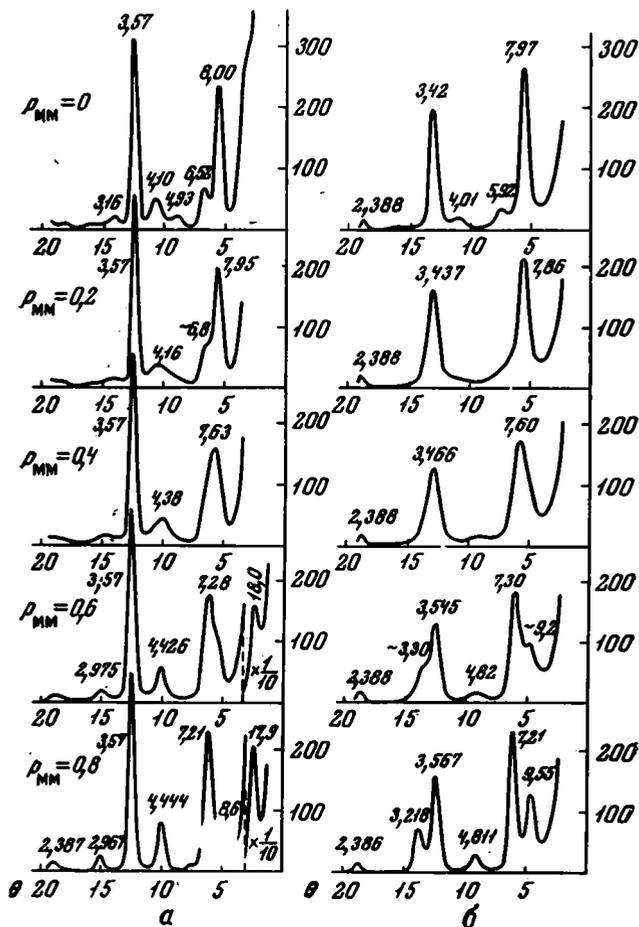


Рис. 55. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит при  $S=1$  и  $w_K : w_M = 0,7 : 0,3$

а — с чередующимися 7,15 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 7,15 и 9,6 Å слоями

слоев при данном  $w_M$ , т. е. при  $p_{MM} \rightarrow 0$ , слабо изменяется значение  $d$  сильного отражения в области 7,2—8,4 Å, выявлявшегося при  $w_M = p_{MM}$ . Действительно, на рис. 59, а видно, что кривые изменения  $d$  в этой области при  $w_K = 0,9; 0,7; 0,6$  и  $0,5$  почти параллельны оси абсцисс (слева от точек пересечения кривых постоянного  $w_K : w_M$  с кривой  $S = 0$ ). Заметное возрастание  $d$  для  $w_K = 0,8$  происходит лишь при незначительном отклонении  $p_{MM}$  от  $w_M$  и при дальнейшем уменьшении  $p_{MM}$  снова практически не зависит от  $p_{MM}$ .

Однако чем меньше величина  $p_{MM}$  по сравнению с  $w_M$ , тем все более отчетливо регистрируются дополнительные максимумы с  $d$  в области 6,25—6,8 и 12,5—13,4 Å. Кроме того, в определенных условиях при малых значениях  $p_{MM}$  возможно появление отражений в области  $d = 23—27$  Å.

Таким образом, дифракционные кривые от смешанослойных структур с тенденцией к упорядоченности в чередовании слоев отличаются от соответствующих кривых для полностью неупорядоченных смешанослойных структур с таким же соотношением  $w_K : w_M$  главным образом тем, что в первых появляются дополнительные отражения с  $d$  в области 6,25—6,8 и 12,5—13,4 Å.

Существенно другие эффекты наблюдаются на дифракционных кривых при переходе от полностью неупорядоченных смешанослойных структур

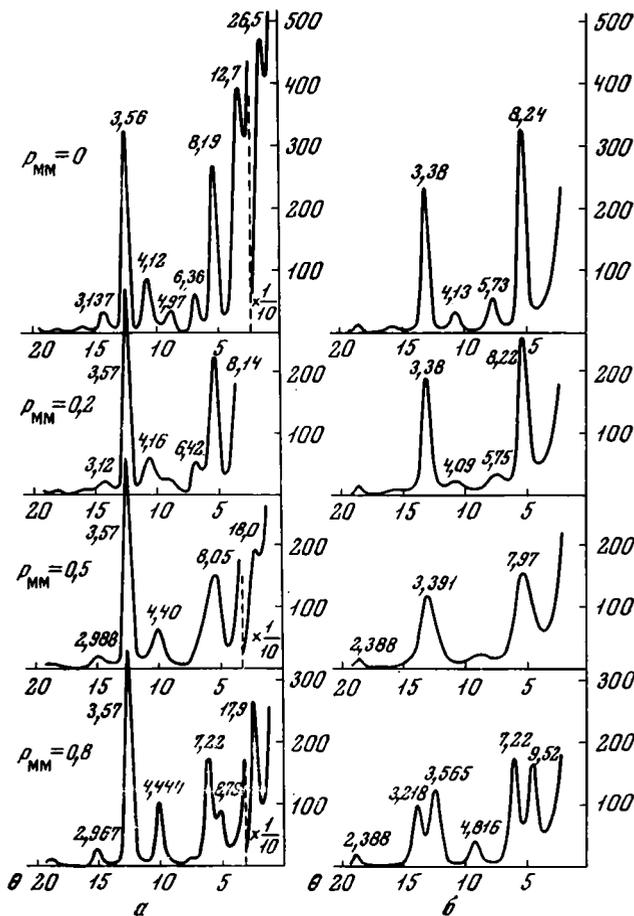


Рис. 56. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит при  $S = 1$  и  $w_K : w_M = 0,6 : 0,4$

а — с чередующимися 7,15 и 17,78 Å слоями; б — с чередующимися 7,15 и 9,6 Å слоями

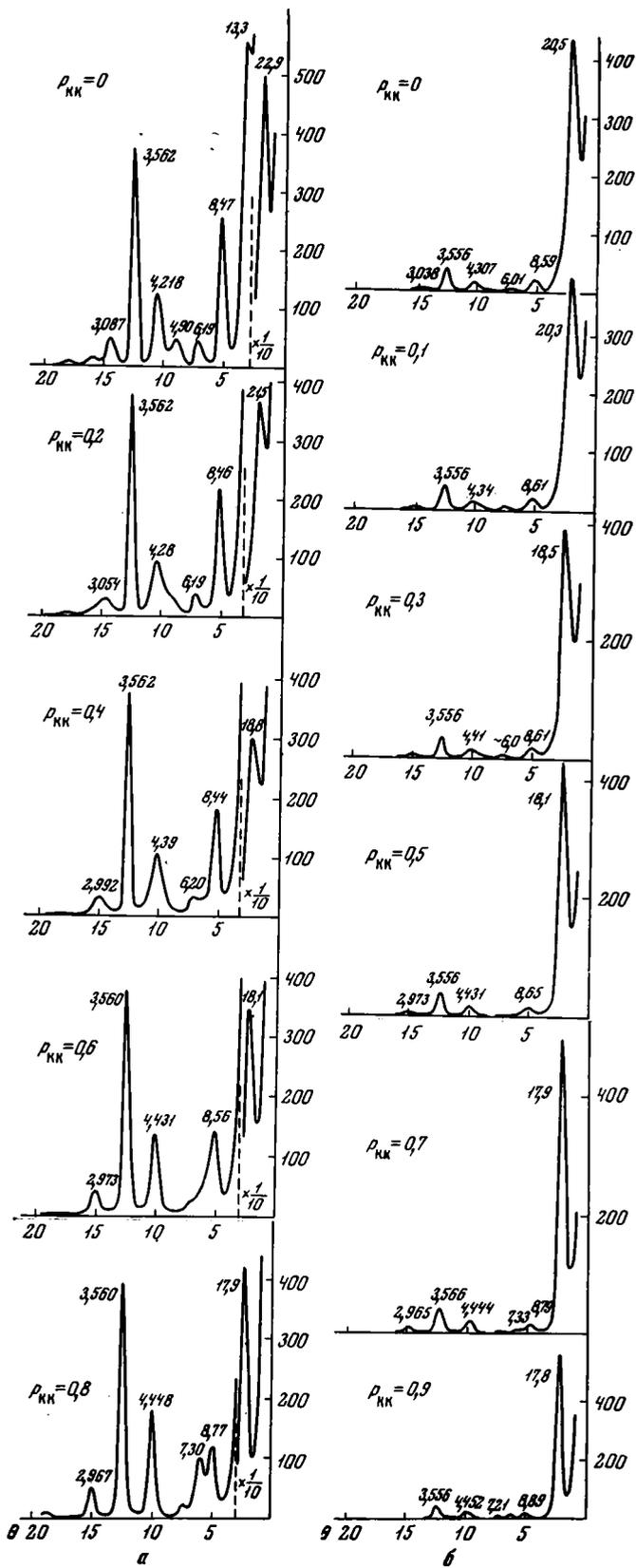
к структурам, в которых реализуется тенденция слоев разного типа к сегрегации ( $w_M < p_{MM} \leq 1$ ). В этих случаях по мере увеличения  $p_{MM}$  на дифракционных кривых возникают максимумы с  $d$ , все более близкими к соответствующим значениям для отражений от «чистых» компонентов. На рис. 59, а видно, что при больших значениях  $p_{MM}$  появляются рефлексы с  $d$  в области 17,8—20,0 и 8,4—8,9 Å [у насыщенного глицерином монтмориллонита  $d(001) = 17,78$  Å и  $d(002) = 8,89$  Å], а также рефлекс с  $d$ , близким к  $d(001) = 7,15$  Å каолинита.

Следует отметить, что смешанослойные структуры, у которых  $w_M \leq 0,3$ , а  $p_{MM} > 0,7$ , будут иметь дифракционные кривые, очень близкие к тем, которые получаются от механической смеси каолинита и монтмориллонита. В этих случаях наряду с использованием межплоскостных расстояний необходим анализ интенсивностей базальных отражений.

Отметим теперь характерные особенности дифракционных кривых, связанные с изменением линий некоторых базальных отражений и их интенсивностей в зависимости от  $w_K \geq 0,5$  и переменном  $p_{MM}$  (анализируются дифракционные кривые от структур, находящихся в насыщенном

Рис. 57. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит с чередующимися 7,15 и 17,78 Å слоями при  $S = 1$

$w_K : w_M$  равно: а — 0,4 : 0,6; б — 0,3 : 0,7



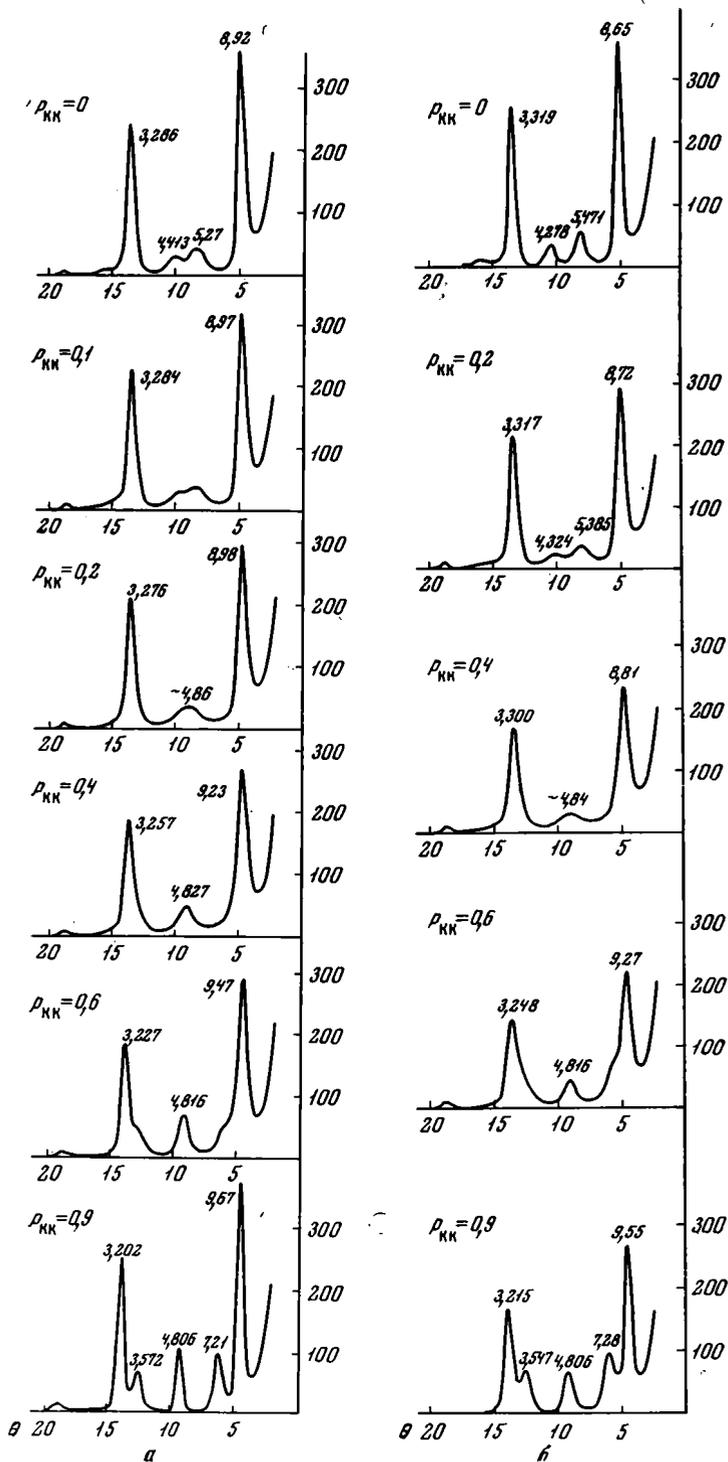


Рис. 58. Рассчитанные дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит с чередующимися 7,15 и 9,6 Å слоями при  $S = 1$   
 $w_K : w_M$  равно: а — 0,3 : 0,7; б — 0,4 : 0,6

глицерином состоянии). Прежде всего на рис. 54, а — 56, а видно, что отражение с  $d = 3,56-3,57 \text{ \AA}$ , наблюдаемое на всех дифракционных кривых, всегда характеризуется высокой интенсивностью, имеет симметричную форму при неизменной и сравнительно небольшой полуширине. При данном  $w_k$  интенсивность этого отражения не зависит от  $p_{mm}$ , но несколько уменьшается при изменении  $w_k$  от 0,5 до 0,9. Таким образом, для фиксированного  $w_k$  и переменного  $p_{mm}$  интенсивность отражения с  $d = 3,56-3,57 \text{ \AA}$  может служить репером, относительно которого можно сравнивать интенсивности других рефлексов. На рис. 55, а и 56, а также видно, что для  $w_k = 0,6; 0,7$  и  $p_{mm} = 0$  на дифракционных кривых содержится пара максимумов с  $d = 8,0-8,19 \text{ \AA}$  и с  $d = 6,36-6,52 \text{ \AA}$ . Степень разрешения этих рефлексов улучшается с уменьшением  $w_k$ . При увеличении  $p_{mm}$  от нуля и выше эти отражения смещаются навстречу один другому, причем их интенсивность заметно уменьшается по сравнению с отражением с  $d = 3,56-3,57 \text{ \AA}$ . Затем при некоторых значениях  $p_{mm}$ , тем больших, чем меньше  $w_k$ , рассматриваемые линии начинают сливаться, образуя асимметричный со стороны больших углов  $\theta$  рефлекс. Как правило, процесс слияния рефлексов заканчивается при  $w_m = p_{mm}$ . Затем при некоторых  $p_{mm}$  вместо асимметричного рефлекса на дифракционной кривой наблюдается широкое, но симметричное отражение  $(002)_m/(001)_k$ . При последующем увеличении  $p_{mm} > w_m$  анализируемый рефлекс сначала становится асимметричным со стороны малых углов  $\theta$ , а затем расщепляется на два, значения  $d$  которых приближаются к  $d(001)$  каолинита и  $d(002)$  монтмориллонита. При этом резко возрастает интенсивность выделившегося малоуглового рефлекса с  $d = 9,2-9,5 \text{ \AA}$ , а интенсивность другого отражения с  $d \sim 7,2-7,4 \text{ \AA}$  не изменяется. Для  $w_k = 0,8$  общая картина перераспределения интенсивности рентгеновских лучей в области  $\theta = 5-7^\circ$  с увеличением  $p_{mm}$  аналогична рассмотренной выше, за исключением того, что при  $p_{mm} = 0-0,1$  рефлексы с  $d = 6,7$  и  $7,6 \text{ \AA}$  не разрешаются, а симметричное отражение фиксируется при  $p_{mm} = 0,2-0,5$  (см. рис. 52, а, 54, а). Для  $w_k = 0,9$  изменение значений  $p_{mm}$  практически не влияет на дифракционную кривую, которая очень близка к дифрактограмме каолинита (см. рис. 59, а). Почти аналогичная зависимость распределения интенсивности рентгеновских лучей от  $p_{mm}$  для каждого  $w_k$  отмечается на дифракционных спектрах и в области углов  $\theta$  от  $7$  до  $12^\circ$ .

Для  $w_k = 0,5-0,6$  и  $p_{mm} = 0$  в этом угловом интервале находятся два максимума: с  $d = 4,16$  и  $4,98 \text{ \AA}$ . С ростом  $p_{mm}$  происходит медленное уменьшение интенсивности этих рефлексов, но их положение остается тем же. Однако при  $w_k = 0,5$  и  $p_{mm} = 0,4$ ;  $w_k = 0,6$  и  $p_{mm} = 0,3$  оба отражения резко сближаются, образуя единый широкий рефлекс, который при дальнейшем увеличении  $p_{mm}$  обостряется и увеличивается по интенсивности; значение  $d$  этого отражения приближается к  $d(004)$  монтмориллонита. Для  $w_k = 0,7-0,8$  при значениях  $p_{mm} = 0-0,4$  на дифракционных кривых смешанослойных структур отражения в рассматриваемой угловой области имеют слабую интенсивность, плохо разрешаются, и лишь при значительной сегрегации монтмориллонитовых слоев ( $p_{mm} > 0,5$ ) вновь появляется узкий рефлекс с  $d$ , близкими к  $d(004)$  монтмориллонита (см. рис. 54, 55).

В области малых углов на кривых  $w_k = 0,5; 0,6$  и  $0,7$  при  $p_{mm} = 0$  наблюдается очень сильное отражение с  $d = 25-28 \text{ \AA}$ ; интенсивность и величина межплоскостного расстояния этого рефлекса резко уменьшаются с увеличением  $p_{mm}$  (см. рис. 56, а). Это обстоятельство можно использовать в качестве чувствительного индикатора при определении степени порядка — беспорядка в чередовании каолинитовых и монтмориллонитовых слоев в смешанослойных структурах. Малоугловое отражение исчезает для  $w_k = 0,5$  при  $p_{mm} = 0,4$ , для  $w_k = 0,6$  при  $p_{mm} > 0,2$ , а для  $w_k = 0,7$  при  $p_{mm} = 0,1$ . При дальнейшем увеличении  $p_{mm} > 0,5$  на дифракционных кривых смешанослойных структур с любыми  $w_k > 0,5$

появляются отражения с  $d = 19-17,9 \text{ \AA}$ , интенсивность которых быстро растёт по мере приближения  $p_{\text{мм}}$  к 1, причем тем быстрее, чем меньше  $w_{\text{к}}$ .

Для случая, когда  $w_{\text{к}} < 0,5$ , на рис. 59, б приведены кривые изменения  $d$  в зависимости от  $p_{\text{кк}}$  для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит в насыщенном глицерином состоянии. Рассмотрим, как при фиксированных  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$  изменяются значения  $d$  при переходе от неупорядоченного ( $p_{\text{кк}} = w_{\text{к}}$ ) к упорядоченному ( $p_{\text{кк}} = 0$ ) чередованию слоев. На рис. 59, б видно, что значения всех базальных отражений для  $w_{\text{к}} = 0,1$  и  $0,2$  слабо изменяются. Для  $w_{\text{к}} = 0,3$  и  $0,4$  чувствительными к изменению значения  $p_{\text{кк}}$  оказываются отражения с  $d$  в области  $18,5-23,0$  и  $4,22-4,31 \text{ \AA}$ .

При тенденции слоев разного типа к сегрегации ( $w_{\text{к}} < p_{\text{кк}} \leq 1$ ) для  $w_{\text{к}} = 0,1$  значения регистрируемых отражений практически остаются постоянными и близкими к межплоскостным расстояниям (001) рефлексов монтмориллонита. Лишь при  $p_{\text{кк}} > 0,8$  фиксируется слабое отражение с  $d = 7,15-7,20 \text{ \AA}$ , характерное для самостоятельной фазы каолинита. При  $p_{\text{кк}} > w_{\text{к}}$  для  $w_{\text{к}} = 0,2; 0,3$  и  $0,4$  значения  $d$  в области  $8,47-8,90 \text{ \AA}$  вначале почти не изменяются, а затем заметно увеличиваются, приближаясь при больших величинах  $p_{\text{кк}}$  к значению  $d$  (002) монтмориллонита. При этом в малоугловой области фиксируются отражения с  $d = 18,2-18,7 \text{ \AA}$ , значения которых относительно быстро уменьшаются с увеличением  $p_{\text{кк}}$ , совпадая с  $d$  (001) монтмориллонита при  $p_{\text{кк}} \geq 0,7$ .

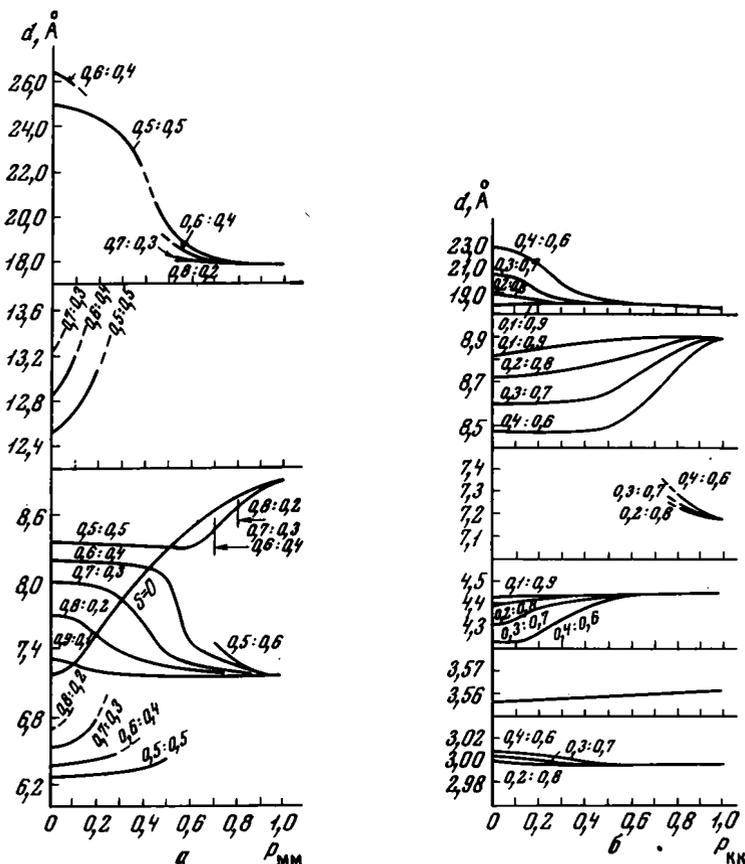


Рис. 59. Изменение значений  $d$  базальных отражений, выявленных на рассчитанных дифракционных кривых для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит с чередующимися  $7,15-17,78 \text{ \AA}$  слоями при  $S = 1$  и фиксированных  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$

а — в зависимости от  $p_{\text{мм}}$ ; б — в зависимости от  $p_{\text{кк}}$

Для структур, у которых  $p_{\text{КК}} \geq 0,5$ , характерно то обстоятельство, что независимо от соотношения каолинитовых и монтмориллонитовых слоев значения  $d$  отражений в области 2,99; 4,45 и 17,8 Å почти не изменяются (на рис. 59, б соответствующие кривые параллельны оси абсцисс).

Из анализа кривых изменения  $d$  в зависимости от  $p_{\text{ММ}}$  (рис. 60, а) для обезвоженных смешанослойных структур с  $w_{\text{К}} \geq 0,5$  следуют почти те же закономерности, которые были выявлены для случая смешанослойных структур в насыщенном глицерине состоянии. Основные отличия сводятся к тому, что при малых содержаниях монтмориллонитового компонента ( $w_{\text{М}} < 0,3$ ) переход от неупорядоченного ( $p_{\text{ММ}} = w_{\text{М}}$ ) к упорядоченному чередованию слоев ( $p_{\text{ММ}} = 0$ ) не сопровождается появлением дополнительных отражений. И только при  $w_{\text{М}} \geq 0,3$  уменьшение  $p_{\text{ММ}}$  от  $w_{\text{М}}$  к 0 приводит к тому, что на дифракционных кривых фиксируются дополнительные (по сравнению с базальными отражениями для случая  $S = 0$ ) отражения с  $d$  в области 4,0—4,2 и 5,4—5,8 Å (см. рис. 60, а). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что значения  $d$  этих дополнительных отражений очень мало изменяются с изменением  $p_{\text{ММ}}$  (соответствующие кривые изменения  $d$  в зависимости от  $p_{\text{ММ}}$  на рис. 60, а почти параллельны оси абсцисс). При переходе от случая  $S = 0$  ( $p_{\text{ММ}} = w_{\text{М}}$ ) к случаю  $p_{\text{ММ}} > w_{\text{М}}$ , т. е. при увеличении тенденции слоев разного типа

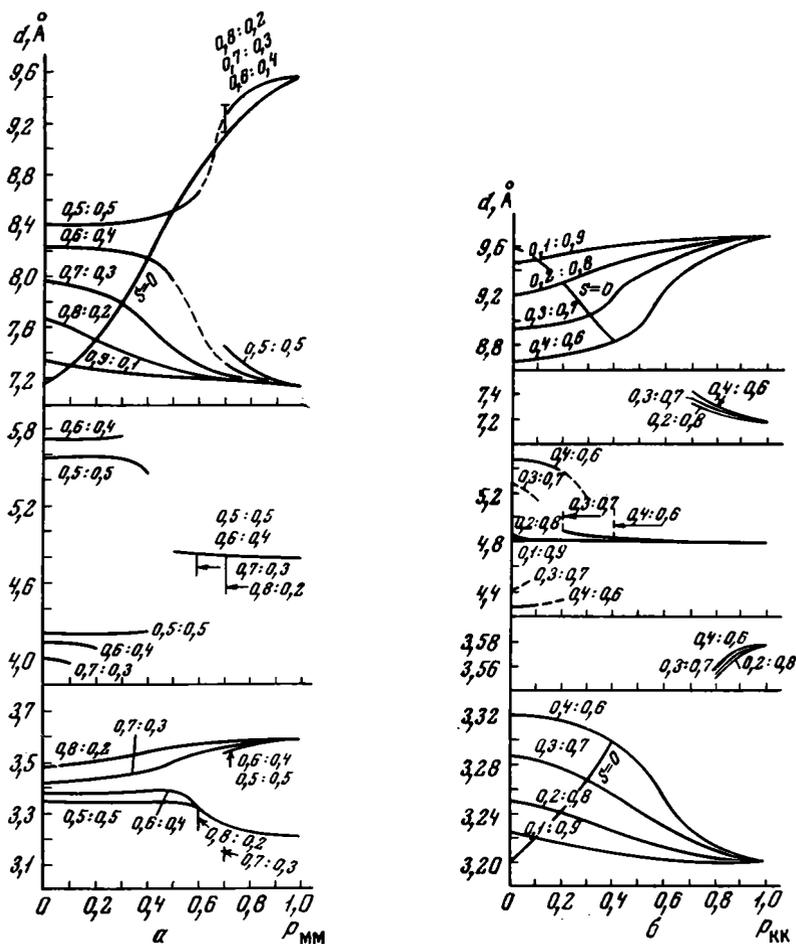


Рис. 60. Изменение значений  $d$  базальных отражений, выявленных на рассчитанных дифракционных кривых для смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит с чередующимися 7,15—9,6 Å слоями при  $S = 1$  и фиксированных  $w_{\text{К}}$ :  $w_{\text{М}}$

а — в зависимости от  $p_{\text{ММ}}$ ; б — в зависимости от  $p_{\text{КК}}$

к сегрегации, происходит, как и следовало ожидать, расщепление каждого из двух сильных рефлексов, регистрируемых при  $S = 0$ , на два отражения с  $d$ , близкими к  $d(00l)$  «чистых» компонентов.

Характерной особенностью дифракционных кривых, рассчитанных при  $p_{\text{мм}} > 0,7$ , является то, что независимо от соотношения  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$  значения  $d$  отражений в области 9,2—9,6 Å имеют одно и то же значение, определяемое только величиной  $p_{\text{мм}}$ . Практически та же ситуация наблюдается и для других отражений при больших значениях  $p_{\text{мм}}$ . Например, для  $p_{\text{мм}} > 0,7$  расщепленная пара отражений в области  $d$  от 3,2 до 3,57 Å имеет одинаковые значения межплоскостных расстояний при любых соотношениях  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$ .

На рис. 60, б даны кривые изменения значений  $d$  в зависимости от  $p_{\text{кк}}$  для обезвоженных структур с  $w_{\text{к}} < 0,5$ . Основные изменения межплоскостных расстояний при переходе от  $p_{\text{кк}} = w_{\text{к}} (S = 0)$  к  $p_{\text{кк}} = 0$  сводятся к следующему. При фиксированном  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$  слабо изменяются положения сильных отражений, регистрируемых в области значений  $d = 8,64—9,50$  и 3,22—3,32 Å. Для  $w_{\text{к}} = 0,3$  и 0,4 с увеличением тенденции к упорядоченному чередованию слоев наблюдается появление дополнительных максимумов в области  $d = 5,12—5,47$  и 4,28—4,48 Å.

При тенденции слоев разных типов к сегрегации, т. е. при переходе от  $p_{\text{кк}} = w_{\text{к}}$  к  $p_{\text{кк}} = 1$ , заметно изменяются значения  $d$  в области 8,8—9,7 и 3,20—3,30 Å. Кроме того, для всех  $w_{\text{к}}$  наблюдается отражение с  $d = 4,8$  Å, значение которого не изменяется с увеличением  $p_{\text{кк}}$ . При  $p_{\text{кк}} \geq 0,8$  на рассчитанных дифракционных кривых выявляются рефлексы с  $d = 7,15—7,3$  и 3,55—3,575 Å, свидетельствующие о значительной сегрегации слоев каолинита.

#### ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР КАОЛИНИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ — СЛЮДА

Для трехкомпонентных смешанослойных структур, в которых чередуются каолинитовые, монтмориллонитовые и слюдяные слои (модель IV), были рассчитаны дифракционные кривые только для случая  $S = 0$ . Принималось, что содержание каолинитовых слоев  $w_{\text{к}}$  всегда больше 0,5. Расчет проводился для структур, у которых межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены катионами Mg и  $\text{H}_2\text{O}$ , молекулами глицерина и обезвожены. Характерные особенности, связанные с положением двух основных рефлексов, выявленных на рассчитанных дифракционных кривых для указанных состояний структуры в зависимости от соотношения слоев разных типов  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}} : w_{\text{с}}$ , даны в табл. 11. Высоты слоев (в Å) указаны в таблице с помощью обозначений — 7,15 : 14,33 : 10,0 для насыщенного катионами Mg, 7,15 : 17,78 : 10,0 для насыщенного глицерином и 7,15 : 9,6 : 10,0 для обезвоженного состояний смешанослойной структуры.

Анализ табл. 11 показывает, что для смешанослойных структур, у которых монтмориллонитовый компонент содержит в межслоевых промежутках катионы Mg и  $\text{H}_2\text{O}$ , значения межплоскостных расстояний базальных отражений остаются постоянными при изменении соотношения  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$ , если  $w_{\text{с}}$  постоянно. Это обстоятельство обусловлено тем, что значения  $d(001)_{\text{к}} = 7,15$  Å и  $d(002)_{\text{м}} = 7,165$  Å, а также  $d(002)_{\text{к}} = 3,575$  Å и  $d(004)_{\text{м}} = 3,556$  Å близки и не влияют существенно на положение этих отражений при изменении  $w_{\text{к}} : w_{\text{м}}$ .

Другая характерная особенность состоит в том, что на дифракционных кривых, рассчитанных для насыщенного глицерином и обезвоженного состояний структуры, при постоянном  $w_{\text{к}}$  значение  $d$  первого базального отражения, регистрируемого в области малых углов, практически не зависит от соотношения монтмориллонитовых и слюдяных слоев, т. е. от  $w_{\text{м}} : w_{\text{с}}$  (см. табл. 11).

Таблица 11

Значения  $d$  (в Å) двух базальных отражений, выявленных на рассчитанных дифракционных кривых трехкомпонентных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит — слюда

$w_K : w_M : w_C$	С катионами Mg		С молекулами глицерина		В обезвоженном состоянии	
	7,15—14,33—10,0		7,15—17,78—10,0		7,15—9,6—10,0	
0,90 : 0,05 : 0,05	—	—	7,29	3,561	7,32	3,547
0,85 : 0,05 : 0,10	7,30	3,553	7,40	3,548	7,42	3,528
0,80 : 0,10 : 0,10	—	—	7,51	3,547	7,54	3,506
0,80 : 0,05 : 0,15	—	—	7,51	3,531	7,54	3,511
0,78 : 0,12 : 0,10	7,31	3,553	7,56	3,548	7,56	3,498
0,75 : 0,15 : 0,10	—	—	7,69	3,546	7,68	3,482
0,75 : 0,10 : 0,15	—	—	7,68	3,532	7,70	3,487
0,70 : 0,20 : 0,10	—	—	7,88	3,545	7,86	3,458
0,70 : 0,15 : 0,15	7,40	3,553	7,86	3,534	7,83	3,461
0,70 : 0,10 : 0,20	7,52	3,520	7,86	3,517	7,88	3,468
0,65 : 0,20 : 0,15	7,40	3,550	8,03	3,530	7,99	3,435
0,65 : 0,15 : 0,20	7,52	3,328	8,04	3,520	8,02	3,445
0,60 : 0,30 : 0,10	—	—	8,16	3,547	8,21	3,404
0,60 : 0,25 : 0,15	7,41	3,545	8,09	3,534	8,21	3,411
0,60 : 0,20 : 0,20	7,52	3,523	8,20	3,520	8,24	3,418
0,60 : 0,10 : 0,30	—	—	8,24	3,485	8,28	3,430

Следует отметить, что дифракционные кривые, рассчитанные для трехкомпонентных смешанослойных структур, близки к дифракционным кривым для двухкомпонентных структур каолинит — монтмориллонит с  $w_K = 0,7—0,9$ . Однако главный признак, по которому можно надежно различать такие структуры, заключается в следующем. В случае двухкомпонентных структур с чередующимися 7,15 и 17,78 Å слоями на дифракционных кривых всегда имеется отражение с  $d = 3,56—3,57$  Å, значение которого не зависит от соотношения слоев разных типов. Для трехкомпонентных систем значение  $d$  этого отражения при чередовании 7,15; 17,78 и 10,0 Å слоев уменьшается с увеличением содержания 10,0 Å слоев (см. табл. 11).

Таким образом, данные табл. 11 позволяют из анализа экспериментальных дифрактограмм от природных смешанослойных минералов, снятых при разных обработках, определять соотношения чередующихся слоев в случае  $S = 0$ . Однако для более надежной идентификации следует сравнивать экспериментальные интенсивности базальных отражений с рассчитанными.

В результате проведенного анализа рассчитанных дифракционных кривых от смешанослойных структур, содержащих каолинитовые слои, установлены определенные дифракционные критерии, позволяющие однозначно выявлять минералы с подобного рода структурой. Для успешного определения смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит и каолинит — монтмориллонит — слюда необходимо иметь в виду следующие обстоятельства.

1. При насыщении глицерином препаратов смешанослойных минералов, содержащих каолинитовые слои, следует особое внимание обращать на положение отражения в области  $d = 3,20—3,57$  Å. В случае двухкомпонентных смешанослойных структур при любом соотношении и характере чередования каолинитовых и монтмориллонитовых слоев значение  $d$  этого рефлекса должно быть равным 3,56—3,57 Å. Для трехкомпонентных

структур каолинит — монтмориллонит — слюда значение  $d$  этого отражения всегда меньше 3,56 Å.

2. Одним из важных способов выявления природы чередующихся слоев в смешанослойной структуре является нагревание образцов при разных температурах. Особенно информативны дифракционные кривые от препаратов, прокаленных при 250—400° С.

3. Дополнительным диагностическим признаком смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит, насыщенных катионами Mg, является наличие на их дифракционной кривой почти целочисленной серии базальных отражений с  $d(001) \approx 14,3$  Å.

4. При идентификации смешанослойных структур, особенно в случае преобладания какого-либо из чередующихся компонентов, необходимо проводить съемку образцов на хорошо отъюстированном дифрактометре, обеспечивающем прецизионное измерение межплоскостных расстояний и интенсивностей базальных отражений.

5. Правильное соотношение и характер чередования слоев разных типов в рассматриваемых структурах могут быть установлены только в результате сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных по крайней мере для двух состояний минерала — насыщенного глицерином и обезвоженного.

Необходимо отметить, что в области малых углов ( $\theta < 3^\circ$ ) интенсивность отражений на рассчитанных дифракционных кривых не следует непосредственно сравнивать с экспериментальными. Это связано с тем, что в эксперименте интенсивность малоугловых рефлексов существенно ослабляется за счет ряда факторов. Главные из них следующие. При дифрактометрическом изучении глин, как правило, используются плоские препараты разных размеров. Поэтому может оказаться, что в области малых углов за счет конечной ширины препарата только часть первичного пучка рентгеновских лучей участвует в рассеянии, в то время как при больших углах  $\theta$  весь первичный пучок попадает на образец. В первом приближении влияние этого эффекта учитывается следующим образом. Предположим, что на плоский прямоугольный препарат длиной  $l$  падает первичный пучок рентгеновских лучей шириной  $f$ . Пусть при  $\theta < \theta_k$  образец полностью «купается» в рентгеновских лучах, тогда как при  $\theta > \theta_k$  пучок рентгеновских лучей полностью попадает на образец. Нетрудно показать, что  $f = l \sin \theta_k$ . В области  $\theta < \theta_k$  на образец попадает лишь часть первичного пучка рентгеновских лучей шириной  $f_\theta = l \sin \theta$ . Если предположить, что распределение интенсивности в сечении первичного пучка постоянно, то уменьшение интенсивности дифрагированных в области  $\theta < \theta_k$  волн рентгеновских лучей будет пропорционально  $\frac{\sin \theta}{\sin \theta_k} = \frac{\theta}{\theta_k}$ .

При изучении дифракционных кривых от ориентированных препаратов тонкодисперсных глинистых минералов было установлено (Reynolds, Hower, 1970; Gilkes, Hodson, 1971), что лучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных результатов получается, если в качестве лоренц-поляризационного фактора используется фактор для порошкового агрегата. Приведенные выше кривые были построены с учетом лоренц-поляризационного фактора как для порошка, так и для монокристалла. Однако в реальных условиях эксперимента значение этого фактора, по-видимому, является промежуточным между значениями факторов для порошка и для монокристалла. Относительная разница этих величин наиболее существенна в области малых углов  $\theta$ ; поэтому на экспериментальных дифракционных кривых малоугловые рефлексы должны иметь значительно меньшую интенсивность, чем на рассчитанных. К сожалению, фактор ориентации частиц трудно с достаточной точностью учесть в теоретических расчетах дифракционных кривых.

## ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИРОДНЫХ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

### ОБЩИЕ ДИФРАКЦИОННО-ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

Поскольку наиболее ценная информация о смешанослойных структурах содержится в особенностях распределения интенсивности рентгеновских лучей вдоль оси  $c^*$ , естественно, что в экспериментальных условиях следует стремиться наиболее качественно получить дифракционные картины, содержащие только базальные отражения исследуемого объекта. По этой причине обычно проводят рентгеновское изучение ориентированных препаратов, полученных в результате осаждения слоистых частиц образца на плоскопараллельные подложки.

Наиболее легко и надежно диагностируются смешанослойные минералы, в структуре которых упорядоченно или с незначительными отклонениями от общего порядка чередуются слои разных типов. Высота элементарной ячейки такой структуры равна сумме высот слоев разных типов, комбинация которых периодически повторяется вдоль оси  $c$  в кристаллах образца.

Соответственно дифракционные картины упорядоченных смешанослойных минералов содержат целочисленные или почти целочисленные серии базальных отражений ( $00l$ ), причем в связи с большой величиной периода повторяемости базальный рефлекс ( $001$ ) располагается на дифракционной кривой в области очень малых углов  $\theta$ .

Главной отличительной особенностью дифракционных картин смешанослойных минералов, не имеющих строгого периода повторяемости, является нецелочисленность регистрируемой серии базальных отражений. Вторичными признаками, подтверждающими смешанослойную природу исследуемого объекта, являются диффузность дифракционных максимумов (не обязательно всех), асимметричный профиль некоторых из них, фон повышенной интенсивности в области малых углов  $\theta$ , ухудшающий качество разрешения расположенных в ней рефлексов, и т. д. Каждый из этих признаков может быть выражен в большей или меньшей степени и даже отсутствовать в зависимости от структурных особенностей изучаемого объекта.

Для того чтобы определить природу чередующихся компонентов, обычно проводят рентгеновское изучение одного и того же смешанослойного минерала, подвергнутого насыщению органическими жидкостями, различными катионами, прокаливанию при разных температурах и т. п.

Этот прием, как уже отмечалось, основан на предположении, что состав и свойства межслоевых промежутков не отличаются существенно от состава и свойств межслоев соответствующих индивидуальных минералов. При анализе смешанослойных минералов всегда следует ожидать, что в их структуре могут встретиться слои или пакеты любого индивидуального слоистого силиката, в том числе слюд, смектитов, хлоритов, вермикулитов, тальк-пиррофиллитов, каолинитов и т. п. Поведение этих минералов под действием тех или иных внешних воздействий, как правило, хорошо известно.

Поскольку абсолютное большинство смешанослойных минералов содержит в качестве одного из структурных компонентов лабильные межслоевые промежутки смектитового или вермикулитового типа, то в первую очередь необходимо провести сравнение дифрактограмм препаратов, подвергнутых и не подвергнутых насыщению органическими жидкостями. Любое изменение в распределении интенсивности рентгеновских лучей от препарата, насыщенного этими жидкостями, — свидетельство присутствия в структуре минерала разбухающих межслоевых промежутков. Если прокаливание образца привело к появлению на дифрактограмме почти целочисленной серии отражений с  $d(001) \approx 9,6-10 \text{ \AA}$ , то в исследуемом минерале чередуются смектитовые и слюдястые (или тальк-пирофиллитовые) слои. Если же на дифракционной кривой прокаленного образца первый сильный базальный рефлекс характеризуется значением межплоскостного расстояния в области  $10-14$  или  $7,14-10 \text{ \AA}$ , то следует предполагать в анализируемом смешанослойном минерале присутствие хлоритовых или каолинитовых слоев соответственно.

Очень важно проводить рентгеновское изучение образцов, прокаленных при разных температурах, особенно в области  $250-350$  и  $500-600^\circ \text{ C}$ . В первом случае происходит дегидратация смектитовых межслоев без существенного нарушения структуры остальных компонентов, во втором имеют место более глубокие изменения структуры минерала, в частности дегидроксилизация каолинитовых, брусит-гидраргилитовых слоев и т. п.

Существенно также отметить, что в некоторых случаях даже неупорядоченные смешанослойные минералы могут приводить к возникновению дифракционных картин с почти целочисленной серией базальных отражений, которая, однако, нарушается после тех или иных обработок образца. Например, на дифрактограмме нерегулярного смешанослойного минерала хлорит — разбухающий хлорит в природном состоянии будут содержаться отражения  $(00l)$  с  $d(001) \approx 14 \text{ \AA}$ . По внешнему виду такую дифракционную картину трудно отличить от хлоритовой. Однако насыщение образца глицерином приводит к тому, что в структуре минерала чередуются уже не только  $14$ , но и  $18 \text{ \AA}$  разбухающие слои хлорита. Естественным результатом подобного эффекта окажется появление на дифракционной кривой нецелочисленной серии базальных отражений. Прокаливание образца при сравнительно низких температурах вновь может привести к первоначальной структуре минерала.

Смешанослойная природа минерала с чередующимися Mg-вермикулитовыми и хлоритовыми пакетами наиболее ясно будет проявляться лишь на дифрактограмме от прокаленного при  $500-600^\circ \text{ C}$  образца. В природном же состоянии легко могут быть диагностированы только упорядоченные смешанослойные минералы хлорит — вермикулит по сравнительно слабому малоугловому рефлексу с  $d \approx 28 \text{ \AA}$ .

Аналогично, когда в структуре хлорита нерегулярно чередуются совершенные и дефектные одноэтажные слои, то его дифрактограмма мало отличается (по крайней мере по значениям  $d$ ) от дифрактограммы структурно упорядоченного хлорита. Однако после прокаливании образца при  $500-600^\circ$  нецелочисленность базальных рефлексов непосредственно отражает неоднородность состава, свойств и строения одноэтажных слоев в структуре исследуемого минерала.

В некоторых случаях, напротив, целочисленность базальных отражений на дифрактограммах может появиться как результат тех или иных внешних воздействий на исследуемый минерал. Например, насыщение смешанослойных минералов биотит — вермикулит катионами K, хлорит — монтмориллонит катионами Mg, монтмориллонит — разбухающий хлорит молекулами глицерина приведет к структурной периодичности этих минералов в  $10$ ;  $14,3$  и  $17,8 \text{ \AA}$  соответственно, что обусловит появление почти целочисленных серий базальных отражений на их дифрактограммах.

После проведения минимально необходимого числа различных обработок исследуемого образца, получения соответствующих дифрактограмм и установления хотя бы на одной из них ярко выраженной нецелочисленной серии базальных отражений дальнейший анализ экспериментального материала может быть проведен в одном из двух или параллельно в обоих направлениях.

Наиболее доступный и эффективный способ обработки экспериментальных данных состоит в построении функции  $\varphi'(z)$  с помощью формулы (100) (Дьяконов, 1962б). Действительно, в этом случае не требуется никаких дополнительных соображений о структурных особенностях смешанослойного минерала, кроме измеренных на дифрактограмме значений межплоскостных расстояний базальных отражений и их интегральных интенсивностей, исправленных на лоренц-поляризационный множитель. В качестве примера рассмотрим рис. 24, а, на котором изображена  $\varphi'(z)$  для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного глицерином (Градусов, 1971б). Главные максимумы  $\varphi'(z)$ , расположенные при  $z = 10$  и  $17,8 \text{ \AA}$ , обозначены буквами А и В, а соответствующие комбинации слоев — АВ, АВ<sup>2</sup> и т. д. Уже качественный анализ наиболее мощных пиков на  $\varphi'(z)$  позволяет заключить, что в структуре минерала в основном встречаются сочетания слоев АВ и ААВ. Отсутствие пика при  $z = 35,6 \text{ \AA}$  показывает, что два слоя В не могут находиться рядом, и, следовательно, в рассматриваемой слоевой последовательности реализуется по меньшей мере максимально возможная при  $S = 1$  степень порядка. Из отношения высот  $h_A$  и  $h_B$  видно преобладание слоев А. Хотя существует некоторая неопределенность выбора нулевой линии при измерении высот пиков главным образом из-за возможных наложений в ряде случаев основных и побочных максимумов, тем не менее из анализа кривой  $\varphi'(z)$  можно не только установить отношение  $w_A: w_B$ , но и определить количественные характеристики, описывающие способ чередования слоев А и В при разном факторе ближнего порядка  $S$ . Для этого требуется при каждом данном  $S$  подобрать такие независимые вероятностные параметры, при которых отношение рассчитанных значений вероятностей типа  $w_{ik}$ ,  $w_{ikl}$ ,  $w_{iklm}$  ( $i, k, l, m = A, B$ ) будет равно отношению высот соответствующих максимумов на кривой  $\varphi'(z)$ .

Рассмотрим конкретные примеры анализа кривых  $\varphi'(z)$ , изображенных на рис. 24. В соответствии с рекомендациями Ю. С. Дьяконова (1974) на каждой кривой измерялись высоты  $h$  главных максимумов от их основания до вершины. Для всех комбинаций слоев  $A^m B^q$  при данном  $n = m + q$

находилась сумма высот пиков  $H = \sum_{i=1}^n h_i$  и соответствующие вероятности определялись из отношений  $h_i/H$ . Например, если  $H = h_{A^3} + h_{A^2B} + h_{AB^2} + h_{B^3}$ , то  $W_{A^2B} = h_{A^2B}/H$  и т. д. В табл. 12 приведены вычисленные таким образом вероятностные коэффициенты для трех смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, данные по которым получены из рис. 24. Для образца а оказалось, что  $w_A = 0,66$  и  $p_{BB} = 0$ . Если чередование слоев А и В осуществляется с максимально возможной степенью порядка в рамках  $S = 1$ , то этих данных достаточно, чтобы рассчитать вероятности встречаемости различных слоевых последовательностей и сопоставить их с найденными экспериментально. При этом следует, однако, учитывать, что из высот пиков на кривых  $\varphi'(z)$  определяются суммарные вероятности встретить группу из  $n$  слоев, в которой  $m$  слоев типа А и  $q$  слоев типа В. По этой причине, например, полная вероятность встретить группу слоев  $A^2 B^2$  равна

$$W_{A^2 B^2} = w_{AABB} + w_{ABAB} + w_{BAAB} + w_{BABA} + w_{ABBA} + w_{BBA A}.$$

Вычисление  $w_{AABB}$ ,  $w_{ABAB}$  и т. д. при каждом данном  $S$  следует проводить в соответствии с правилами, изложенными в первой главе. С учетом этого

Таблица 12

Сравнение вычисленных при разных  $S$  и экспериментально определенных из функции  $\varphi'(z)$  вероятностных параметров для трех смешанослойных минералов, насыщенных глицерином

(экспериментальные значения  $W$  получены с помощью данных, приведенных на рис. 24)

Сочетания слоев	Обр. а		Обр. б			Обр. в		
	$W_a$	$W_p$ $S = 1$	$W_a$	$W_p$ $S = 1$	$W_p$ $S = 2$	$W_a$	$W_p$ $S = 1$	$W_p$ $S = 2$
$A$	0,66	0,66	0,64	0,62	0,62	0,78	0,79	0,79
$B$	0,34	0,34	0,36	0,38	0,38	0,22	0,21	0,21
$A^2$	0,36	0,32	0,18	0,24	0,24	0,60	0,58	0,58
$AB$	0,64	0,68	0,82	0,76	0,76	0,40	0,42	0,42
$B^2$	—	0	—	0	0	—	0	0
$A^3$	0,15	0,15	—	0,09	0	0,38	0,43	0,37
$A^2B$	0,70	0,67	0,89	0,67	0,86	0,62	0,52	0,63
$B^2A$	0,15	0,18	0,11	0,24	0,14	—	0,05	0
$A^4$	—	0,06	—	0,04	—	0,19	0,31	0,24
$A^3B$	0,65	0,59	0,45	0,4	0,48	0,81	0,53	0,76
$A^2B^2$	0,35	0,35	0,55	0,56	0,52	—	0,16	0

обстоятельства в табл. 12 даны рассчитанные при  $S = 1$  вероятностные параметры для слоевых последовательностей из разных сочетаний слоев  $A$  и  $B$ , которые вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Некоторое расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями  $W_{AB^3}$  связано с тем, что вероятность встретить группы слоев  $AB^3$  очень мала и соответствующий пик не улавливается на кривой  $\varphi'(z)$ . Более сложная ситуация возникает при изучении кривой  $\varphi'(z)$  образца б (рис. 24, б), который был также проанализирован Ю. С. Дьяконовым (1974). Расчет вероятностных параметров для структуры, в которой слои  $A$  и  $B$  чередуются с максимально возможной при  $S = 1$  степенью порядка, как это видно из табл. 12, обнаружил существенные расхождения с экспериментальными данными. Если же принять, что на анализируемой кривой  $\varphi'(z)$  отсутствует пик  $A^3$ , то с учетом значения  $w_A = 0,64$  из рис. 3 легко видеть, что в структуре должен реализовываться максимально возможный при  $S = 2$  порядок в чередовании слоев разного типа. Очевидно, что в этом случае достаточно одного независимого параметра  $W_A$ , чтобы определить вероятность появления любой группы слоев разного типа (табл. 12). Аналогично не представляется возможным удовлетворительно объяснить экспериментальные данные для образца в (Градусов, 1969) при чередовании слоев с  $S = 1$  (табл. 12). Если принять во внимание, что при  $w_A > 0,67$  на кривой  $\varphi'(z)$  (рис. 24, в) отсутствует пик  $B^2A$ , то чередование слоев  $A$  и  $B$  в структуре минерала следует описывать в рамках максимально возможного при  $S = 2$  порядка. При этом достигается вполне удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных вероятностных коэффициентов (табл. 12).

Таким образом, детальный анализ кривых  $\varphi'(z)$  позволяет оценить как соотношение переслаивающихся компонентов, так и способ их чередования. Несмотря на очевидные преимущества прямых методов преобразования Фурье, в ряде случаев их применение ограничено или является невозможным. С одной стороны, заметно мешает анализу наличие в  $\varphi'(z)$  побочных максимумов, «мощность» которых возрастает с уменьшением числа используемых базальных отражений, а также не всегда высокая точность измерения значений  $d$  и  $l$  этих отражений. Если оценивать  $W$  по

описанной выше методике, т. е. приводить к 100% сумму вероятностных параметров для каждой комбинации слоев с данным  $n$ , то возможны ошибки за счет «пропуска» слабых пиков, особенно в случае наложения основных и побочных максимумов. На качество получаемой из  $\varphi'(z)$  информации влияет и неопределенность в оценке степени ориентации тонкодисперсных частиц на препарате образца, которая заметно снижает возможности точного определения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов за счет ошибок, возникающих при «исправлении» этих интенсивностей на лоренц-поляризационный фактор. По этим причинам часто приходится ограничиваться качественным анализом функции  $\varphi'(z)$ , которого, впрочем, бывает достаточно для получения ценной информации об исследуемом объекте. Например, если соотношение максимумов на  $\varphi'(z)$  таково, что  $h_A > h_B$  и пик  $h_{BB}$  отсутствует, то ясно, что в смешанослойной структуре по меньшей мере реализуется максимально возможный при  $S = 1$  порядок в чередовании слоев разных типов. Если при  $w_A > 0,67$  не выявляются сочетания  $B^2$  и  $B^2A$ , а при  $0,5 < w_A < 0,67 - A^3$  и  $B^2$ , то это означает, что в исследуемой структуре слои разного типа чередуются с фактором ближнего порядка  $S = 2$ .

Вместе с тем использование прямых методов интерпретации дифракционных эффектов от смешанослойных минералов может оказаться практически невозможным из-за того, что на рентгенограммах исследуемых образцов содержится всего два-три, а иногда только одно базальное отражение. Кроме того, затруднения возникают, если образец полиминерален и на его дифрактограмме происходит наложение базальных отражений от различных, в том числе смешанослойных фаз, попадающих в одну и ту же угловую область на дифракционной кривой.

В этих условиях целесообразно применять другой способ интерпретации экспериментального материала, который может быть назван методом «проб и ошибок». При его использовании многое зависит от опыта и интуиции исследователя. Прежде всего из анализа изменений, которые имели место на дифрактограммах образцов, подвергнутых различным обработкам, необходимо установить природу и число структурных компонентов, переслаивающихся в кристаллах исследуемого минерала.

Меринг (Mering, 1949) обосновал возможность идентификации неупорядоченных двухкомпонентных смешанослойных систем с помощью очень простого приема, смысл которого легко уяснить из рис. 61, а. На этом рисунке показаны совмещенные узлы  $(00l)$  обратных решеток с периодами  $s_1 = 1/d_1$  и  $s_2 = 1/d_2$ , где  $d_1$  и  $d_2$  — высоты чередующихся компонентов. Жирные линии вдоль оси  $c^*$  определяют области обратного пространства, в которых должны находиться отражения от рассматриваемой двухкомпонентной структуры. На рис. 61, а видно, что эти области соединяют только такие пары узлов  $l_1s_1$  и  $l_2s_2$  ( $l_1$  и  $l_2$  — индексы узлов обратной решетки компонентов с периодами  $s_1$  и  $s_2$ ), которые максимально приближены один к другому. Например, узел  $3s_2$  решетки одного компонента слишком удален от соседних  $2s_1$  и  $3s_1$  узлов другого компонента, и в этой области обратного пространства не должны наблюдаться дифракционные отражения. Столь же естественно, что если жирная горизонтальная линия, соединяющая ближайшую пару узлов разных компонентов, будет короткой, то наблюдаемые от смешанослойной структуры отражения в данной угловой области рассеяния будут острыми и симметричными. Напротив, если линия, соединяющая пару  $l_1s_1$  и  $l_2s_2$  узлов, достаточно длинная, то отражения в данной угловой области будут диффузными, ослабленными и малоcontrastными.

При предварительных анализах можно предполагать, что перемещение дифракционных максимумов от положения узла одного структурного компонента к ближайшему узлу другого компонента по мере увеличения содержания первого компонента будет носить линейный характер. В этом случае, если измерить значения  $d$  базальных отражений, зарегистрирован-

ных на дифрактограмме анализируемого смешанослойного минерала, и нанести их в соответствующем масштабе на ось  $c^*$  обратной решетки, то эти рефлексы будут расположены на относительно одинаковых расстояниях от ближайших узлов каждого чистого компонента, которые фактически определяют их содержание в смешанослойной структуре.

Пусть расстояния наблюдаемого отражения от соседних положений  $l_1s_1$  и  $l_2s_2$  равны  $x$  и  $y$  соответственно, тогда содержание первого компонента равно  $\frac{y}{x+y}$ . Хотя описанная методика не очень точна, но если анализируется действительно полностью неупорядоченная] двухкомпонентная система и высоты формирующих ее слоев установлены правильно, то полученные результаты практически мало будут отличаться от данных других более прецизионных методов.

Ситуация существенно изменится, если в исследуемой смешанослойной структуре реализуется чередование слоев разных типов с фактором ближнего порядка  $S = 1$ . Анализ полученных в предыдущей главе результатов показал, что метод Меринга после незначительной модификации может быть применен для установления основных структурных особенностей смешанослойных минералов, в которых слои чередуются с  $S = 1$ .

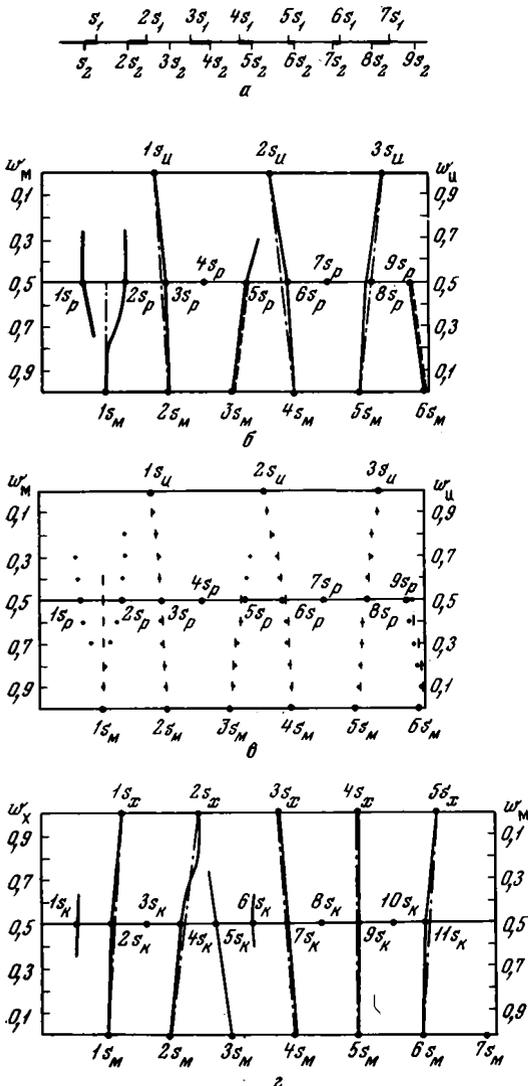


Рис. 61. Графическое изображение в обратном пространстве дифракционных максимумов для двухкомпонентных смешанослойных структур при  $S = 0$  и  $1$

а — области обратного пространства (жирные горизонтальные отрезки) вдоль оси  $c^*$ , в которых должны находиться максимумы базальных отражений от смешанослойных структур при  $S = 0$  (Mering, 1949); б — положения дифракционных максимумов в зависимости от величины  $w_H : w_M$  для смешанослойных структур иллит — монтмориллонит в насыщенном глицерином состоянии при  $S = 0$  (штрихпунктирные линии) и  $S = 1$  в случае максимально возможного порядка (сплошные линии); в — положения дифракционных максимумов в зависимости от величины  $w_H : w_M$  для смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит в насыщенном глицерином состоянии при  $S = 0$  (штрихпунктирные линии) и  $S = 1$  (сплошные линии)

Рассмотрим смешанослойную структуру, в которой с максимально возможным при  $S = 1$  порядком чередуются слои  $A$  и  $B$ . Это значит, что если  $w_A > w_B$ , то  $p_{BB} = 0$ , и если  $w_B > w_A$ , то  $p_{AA} = 0$ . В то же время чередование слоев  $A$  и  $B$  с максимально возможным при  $S = 1$  порядком можно представить как результат полного беспорядка в распределении слоевых пар  $AB$  со слоями  $A$  ( $w_A > w_B$ ) или со слоями  $B$  ( $w_B > w_A$ ). Следовательно, если пары слоев  $AB$  выделить в качестве независимого структурного элемента, то все смешанослойные структуры рассматриваемого типа можно представить как полностью неупорядоченные системы, образованные двумя компонентами —  $AB$  и  $A$  ( $w_A > w_B$ ) или  $AB$  и  $B$  ( $w_B > w_A$ ). В этих условиях снова можно воспользоваться методом Меринга для того, чтобы охарактеризовать все смешанослойные структуры с максимально возможным при  $S = 1$  порядком в чередовании слоев разных типов.

В качестве примера рассмотрим смешанослойную структуру иллит — монтмориллонит, насыщенную глицерином, с  $s_{и} = 1/10 = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  и  $s_{м} = 1/17,8 = 0,056 \text{ \AA}^{-1}$ . На рис. 61, б изображен прямоугольник, на нижней горизонтальной стороне которого отложены узлы обратной решетки монтмориллонита  $l_{мs_{м}}$ , а на верхней — в том же масштабе узлы обратной решетки иллита  $l_{иs_{и}}$ . На левой вертикальной стороне с интервалом 0,1 отмечено содержание монтмориллонитовых слоев сверху вниз от 0 до 1, а на правой — содержание иллитовых слоев от 1 до 0. На средней горизонтальной линии прямоугольника, проведенной при  $w_{и} = w_{м} = 0,5$ , отмечены узлы обратной решетки ректорита, т. е.  $l_{рср}$ , где  $s_p = 1/(10 + 17,8) = 0,036 \text{ \AA}^{-1}$ . Рассмотрим вначале нижнюю половину прямоугольника, для которой  $w_{м} > w_{и}$ . В соответствии с изложенным выше необходимо выявить пары сближенных узлов обратных решеток монтмориллонита и ректорита. На рис. 61, б видно, что такими парами будут  $1s_p - 1s_{м}$ ,  $2s_p - 1s_{м}$ ,  $3s_p - 2s_{м}$ ,  $5s_p - 3s_{м}$ ,  $6s_p - 4s_{м}$ ,  $8s_p - 5s_{м}$  и т. д. Соединим соответствующие крайние точки каждой пары на средней и нижней сторонах прямоугольника сплошными линиями, как показано на рис. 61, б (особенности миграционных линий, соединяющих узел  $1s_{м}$  с узлами  $1s_p$  и  $2s_p$ , обсуждаются ниже). Отражениям  $4s_p$  и  $7s_p$  не нашлось пары с  $l_{мс_{м}}$ , поэтому они либо вовсе не будут наблюдаться в экспериментальных условиях, либо окажутся зарегистрированными с минимальной интенсивностью у структур с  $w_{м} \approx 0,4-0,5$ . Аналогичным образом для верхней половины прямоугольника мы получим схематичное изображение в обратном пространстве дифракционных отражений, которые должны ожидать от всей совокупности смешанослойных структур иллит — монтмориллонит с максимально возможным при  $S=1$  порядком в чередовании иллитовых и монтмориллонитовых слоев. Дифракционные максимумы для каждого данного  $w_{и} : w_{м}$  находятся в местах пересечения горизонтальной линии, соединяющей  $w_{и}$  и  $w_{м}$ , с косо идущими сплошными линиями, соединяющими узлы обратных решеток чистых компонентов.

Построим теперь схематичное изображение дифракционных максимумов от полностью неупорядоченных смешанослойных структур иллит — монтмориллонит с помощью того же прямоугольника, который изображен на рис. 61, б. В этом случае необходимо подобрать ближайшие пары узлов обратной решетки иллита и монтмориллонита и соединить их, как показано на рисунке, штрихпунктирными прямыми. Такими парами будут  $1s_{и} - 2s_{м}$ ,  $2s_{и} - 4s_{м}$  и  $3s_{и} - 5s_{м}$  и т. д. Сильный базальный рефлекс монтмориллонита  $1s_{м}$  не имеет близости узлов иллита, но при значительных содержаниях монтмориллонитовых слоев ( $w_{и} > w_{м}$ ) он будет, почти не изменяя своего положения, выявляться на дифракционных кривых неупорядоченных смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит. Правда, по мере приближения  $w_{и}$  к  $w_{и} = 0,5$  интенсивность этого рефлекса должна постепенно уменьшаться с ухудшением качества его разрешения. На рис. 61, б вертикальная прямая, начинающаяся от узла  $1s_{м}$  на нижней горизонтальной стороне прямоугольника, отражает эффект неизменного

положения первого малоуглового рефлекса в неупорядоченных смешанослойных структурах при изменениях  $w_m$  от 1,0 до 0,5. Общее правило состоит в том, что сильные «изолированные» рефлексы одного из чередующихся компонентов присутствуют на дифракционных кривых смешанослойных структур при уменьшении содержания этого компонента вплоть до 0,5. На рисунке хорошо видно, что в первом приближении сплошные и штрихпунктирные линии в пределах прямоугольника совпадают, за исключением области  $s < 1 s_n$ . Отсюда следует, что дифракционные кривые от полностью неупорядоченных до полностью упорядоченных при  $S = 1$  смешанослойных структур иллит — монтмориллонит при данном  $w_m: w_n$  должны быть сходны, за исключением области  $s < 1 s_n$ . Наиболее чувствительная к изменению степени порядка — беспорядка в чередовании слоев разных типов оказалась область обратного пространства, заключенная между прямыми, соединяющими  $1s_m$  узел монтмориллонита с  $1s_p$  и  $2s_p$  узлами ректорита и несколько продолженными в сторону  $0,5 s_n$  и  $1s_n$  узлов иллита. Последнее стало возможным в силу сказанного выше о поведении сильных изолированных рефлексов одного из чередующихся компонентов, в данном случае ректоритового.

Отметим еще одно общее правило, которым надо руководствоваться при построении дифракционных картин графическим методом. Оно касается случая, когда узел обратной решетки одного компонента расположен почти посередине между двумя ближайшими узлами другого компонента. На рассматриваемом прямоугольнике в таком положении оказались узлы  $1s_m$  монтмориллонита и  $1s_p$ ,  $2s_p$  ректорита,  $2s_n$  иллита и  $5s_p$ ,  $6s_p$  ректорита. Если одиночный узел  $l_1s$ , одного компонента находится точно посередине узлов  $l_2s_2$  и  $(l_2 + 1)s_2$  другого компонента, то из узла  $l_1s_1$  проводится прямая, перпендикулярная к оси  $c^*$ , до середины расстояния между узловыми рядами обоих компонентов. С другой стороны, из узлов  $l_2s_2$  и  $(l_2 + 1)s_2$  в сторону узла  $l_1s_1$  проводятся прямые также только до середины расстояния между осями  $c^*$  анализируемых компонентов. Если узел  $l_1s_1$  смещен в сторону одного из узлов  $l_2s_2$  или  $(l_2 + 1)s_2$ , то ближайшие узлы разных компонентов соединяются непрерывной прямой, а из оставшегося узла проводится прямая в сторону  $l_1s_1$  снова только до середины расстояния между осями  $c^*$  рассматриваемых компонентов. Наконец, надо иметь в виду, что при прочих равных условиях взаимодействие узла  $l_1s_1$  будет более сильным с наиболее «интенсивным» из узлов  $l_2s_2$  и  $(l_2 + 1)s_2$ . Слабые отражения  $l_2s_2$  вообще не будут взаимодействовать с  $l_1s_1$  узлом.

Подтверждением правильности сделанных выше заключений является то, что схематичное изображение дифракционных максимумов, построенное по рассчитанным дифракционным кривым, очень близко к изображению, полученному с помощью рассмотренного графического метода (см. рис. 61, е).

На рис. 61, г также с помощью прямоугольника дано схематичное изображение дифракционных максимумов, которые должны ожидать от смешанослойных структур хлорит — монтмориллонит для двух вариантов чередования слоев разных типов — полностью неупорядоченного (штрихпунктирные прямые) и упорядоченного в рамках  $S = 1$  (сплошные прямые). На рисунке хорошо видно, что наиболее чувствительной к изменению степени порядка — беспорядка в чередовании слоев является область обратного пространства, заключенная между прямыми, соединяющими узел  $2s_x$  хлорита с  $2s_m$  и  $3s_m$  узлами монтмориллонита. Если чередование слоев в структуре осуществляется с фактором  $S = 1$ , то на дифрактограмме при данном  $w_x$  будет наблюдаться пара отражений, для одного из которых  $2s_m > s > 2s_x$ , а для другого  $2s_x < s < 3s_m$ . В случае  $S = 0$  дифрактограмма будет содержать лишь один рефлекс в области  $2s_m > s > 2s_x$ .

Таким образом, установление соответствия той или иной модели смешанослойной структуры исследуемому объекту состоит в следующем. Пер-

воначально для предполагаемых компонентов смешанослойной системы с  $s_A$  и  $s_B$  по описанной выше методике строят схематичное изображение возможных при  $S = 0$  и  $S = 1$  дифракционных максимумов. Затем в принятом масштабе отмечают на горизонтальной прямой положения базальных отражений, наблюдаемых на дифрактограмме исследуемого минерала. Перемещая эту прямую сверху вниз вдоль прямоугольника, находят такое ее положение, при котором точки пересечения этой прямой с линиями прямоугольника будут максимально близки к отметкам экспериментальных базальных отражений. По этому положению прямой сразу определяется  $w_A : w_B$  и оценивается способ чередования слоев в исследуемом смешанослойном минерале. Последнее легко осуществляется только в двух предельных случаях, когда  $S = 0$  или  $S = 1$  с максимально возможной степенью порядка ( $w_A \geq w_B$ ,  $p_{BB} = 0$ ). Если в структуре реализуются промежуточные случаи чередования слоев  $A$  и  $B$  в рамках  $S = 1$ , то тогда с помощью описанной процедуры при некотором  $w_A : w_B$  удастся добиться совпадения меток наблюдаемых базальных отражений только с теми линиями прямоугольника, которые являются общими для  $S = 0$  и  $S = 1$ . При этом оставшиеся метки должны располагаться между линиями, характеризующими раздельно полный беспорядок и максимально возможный при  $S = 1$  порядок в чередовании слоев. Если считать, что смещение узлов обратной решетки при постоянном  $w_A : w_B$  происходит линейно с изменением  $p_{BB}$  от 0 до  $w_B$ , то нетрудно оценить второй вероятностный параметр, характеризующий анализируемое переслаивание в общем случае  $S = 1$ .

Представляется весьма перспективным исследовать возможности описываемого графического метода для анализа смешанослойных структур, в которых чередование слоев разных типов осуществляется с фактором  $S = 2$ . Рассмотрим структуру с максимально возможной при данном  $S$  степенью порядка. Для нее автоматически выполняется требование  $p_{BB} = 0$  при  $w_A \geq w_B$ . Кроме того, если  $0,67 > w_A > 0,5$ , то в заданных условиях  $p_{AAA} = 0$ . Чередование слоев  $A$  и  $B$  в такой структуре можно представить как результат полного беспорядка в распределении троек слоев  $AAB$  и слоевых пар  $AB$ . Если пары  $AB$  и тройки  $AAB$  слоев выделить в качестве независимых структурных элементов, то все смешанослойные структуры рассматриваемого типа можно представить как полностью неупорядоченные, в которых упомянутые выше компоненты чередуются с  $S = 0$ . С другой стороны, если анализируются смешанослойные структуры, у которых  $w_A > 0,67$ , то при  $S = 2$  и максимальной степени порядка должно выполняться условие  $p_{BAB} = 0$ . Чередование слоев  $A$  и  $B$  в таких структурах можно представить как результат полностью неупорядоченного распределения слоев  $A$  с тройками слоев  $AAB$ . Выделив тройки слоев в качестве самостоятельного компонента, все смешанослойные структуры с  $w_A > 0,67$  и максимально возможным при  $S = 2$  порядком можно рассматривать как полностью неупорядоченные, в которых компоненты чередуются с  $S = 0$ . Таким образом, вновь можно использовать метод Меринга для графического моделирования дифракционных картин.

В качестве примера рассмотрим смешанослойные структуры иллит — монтмориллонит, содержащие в разбухающих межслоях молекулы глицерина. Обратимся к рис. 62, *a*, на котором изображен уже знакомый нам прямоугольник. На его левой и правой вертикальных сторонах отмечены содержания монтмориллонитовых и иллитовых слоев соответственно. На нижней и верхней горизонтальных сторонах отложены в одинаковом масштабе узлы обратной решетки  $l_{M}$  монтмориллонита и  $l_{И}$  иллита соответственно. Внутри прямоугольника проведены три горизонтальные линии при  $w_M$ , равном 0,33; 0,5; 0,67. На первой из них ( $w_M = 0,33$ ) отложены узлы обратной решетки с периодом  $s_{21} = \frac{1}{2 \cdot 10 + 17,8} = 0,0264 \text{ \AA}^{-1}$ , который в прямой решетке обусловлен периодически повторяющейся группой слоев «иим».

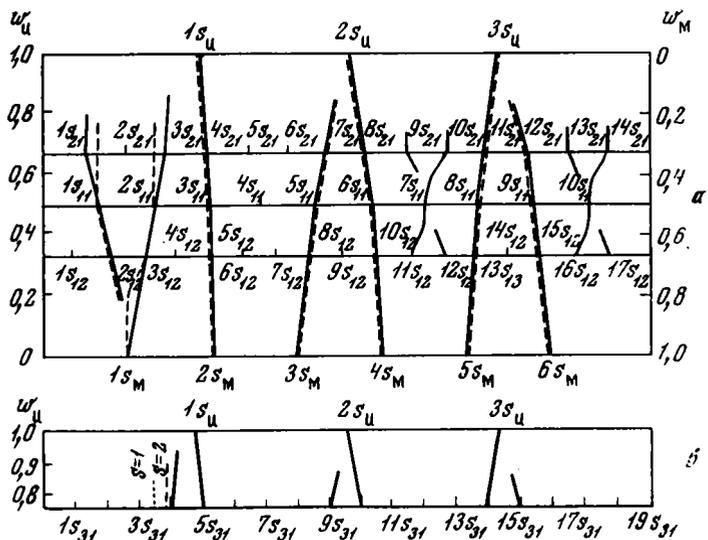


Рис. 62. Графическое изображение в обратном пространстве положений дифракционных максимумов для смешанослойных структур иллита — монтмориллонит, содержащих в разбухающих межслоях молекулы глицерина

$\alpha$  — зависимость значений  $s$  от  $w_M$  для структур с максимально возможной степенью порядка при  $S = 2$  (сплошные линии) и  $S = 1$  (пунктирные линии);  $\beta$  — зависимость значений  $s$  от  $w_M > 0,75$  для структур с максимально возможной степенью порядка при  $S = 3$

На средней прямой ( $w_M = 0,5$ ) отложены узлы обратной решетки ректорита, для которого  $s_{11} = 0,036 \text{ \AA}^{-1}$ . Наконец, третья прямая содержит узлы обратной решетки, расстояние между которыми  $s_{12} = \frac{1}{10 + 2 \cdot 17,8} = 0,022 \text{ \AA}^{-1}$  определяется высотой сочетания слоев «имм». Наиболее отчетливо дифракционные особенности, отличающие смешанослойные структуры с факторами  $S$ , равными 0 и 1, были выявлены при нанесении на один и тот же график прямых, характеризующих смещения узлов обратной решетки в результате неупорядоченного чередования как слоев  $A$  и  $B$ , так и слоевых пар  $AB$  со слоями  $A$  ( $w_A > w_B$ ) или  $B$  ( $w_B > w_A$ ). Поэтому естественно аналогичным образом сравнить дифракционные характеристики смешанослойных структур, чередование слоев в которых осуществляется с максимально возможной степенью порядка при  $S = 1$  и 2. С этой целью в рассматриваемом прямоугольнике по способу, описанному выше, были нанесены пунктирные прямые, соединяющие узлы обратной решетки ректорита с узлами иллита и монтмориллонита соответственно. Они характеризуют миграцию узлов обратной решетки в случае структур с  $S = 1$  в зависимости от  $w_M$ . Как видно из рис. 62,  $\alpha$ , горизонтальные линии при  $w_M = 0,67; 0,5; 0,33$  делят основной прямоугольник на четыре более мелких, каждый из которых требует отдельного рассмотрения.

Для того, чтобы выявить дифракционные характеристики смешанослойных структур, у которых  $w_M > 0,67$  и  $S = 2$ , в верхнем малом прямоугольнике на горизонтальных линиях при  $w_M = 1,0$  и  $0,67$  соединим пары ближайших узлов обратной решетки иллита и структуры, в которой слой чередуются строго по закону  $AABAAB\dots$  ( $1s_{11} - 4s_{21}, 2s_{11} - 8s_{21}, 3s_{11} - 11s_{21}$ ). Остальные миграционные прямые проведем в соответствии с теми правилами, которые были сформулированы выше для «изолированных» сильных рефлексов, для узлов одного компонента, находящихся между узлами другого и т. д. Из анализа полученных данных видно, что все миграционные прямые, соединяющие узлы иллита с узлами типа  $1s_{21}$  и  $1s_{11}$ , практически совпадают. Две особенности миграционных прямых в данном прямоугольнике могут быть использованы в качестве диагности-

ческих признаков, позволяющих выявить чередование иллитовых и монтмориллонитовых слоев с  $S = 2$  при  $w_{и} > 0,67$ . Во-первых, и главным образом это положение узлов обратной решетки в области  $s = 0,079 - 0,082 \text{ \AA}^{-1}$ , которое заметно отличается от положения узлов при  $s = 0,072 - 0,075 \text{ \AA}^{-1}$ , характерного для смешанослойных структур с  $S = 1$  при максимально возможной степени порядка. Во-вторых, для структур, у которых  $w_{и} < 0,75$ , дифрактограммы должны содержать в качестве реликтов слабые отражения, положения которых близки к  $9s_{21}$ ,  $10s_{21}$ ,  $13s_{21}$  и  $14s_{21}$ .

Миграционные кривые для структур, у которых  $0,5 < w_{и} < 0,67$ , расположены в пределах малого прямоугольника, нижним основанием которого служит ряд узлов обратной решетки ректорита, а верхним — ряд узлов решетки «имм»-структуры. Как видно из рис. 62, а, более или менее надежно можно обнаружить структуры с  $S = 2$  и максимальной степенью порядка лишь с  $w_{и} \geq 0,6$ . Основой для диагностики структур с  $0,5 < w_{и} < 0,67$  и  $S = 2$  должна служить миграционная прямая, соединяющая узлы  $2s_{11}$  и  $3s_{21}$ , а также поведение узлов  $7s_{11}$  и  $10s_{11}$ , каждый из которых расположен между парами  $9s_{21}$ ,  $10s_{21}$  и  $13s_{21}$ ,  $14s_{21}$  соответственно (см. рис. 62, а).

Анализ миграционных прямых, расположенных в нижней половине основного прямоугольника, показывает, что, за исключением структуры, в которой слой чередуются строго по закону «иммим...», все остальные слоевые последовательности, как с фактором  $S = 1$ , так и  $S = 2$ , оказываются практически неразличимыми.

Аналогично можно выяснить основные дифракционные особенности структур, у которых чередование слоев разного типа осуществляется с фактором  $S = 3$ . В первую очередь представляют интерес те структуры, в которых реализуется максимально возможная при  $S = 3$  степень порядка, когда слой  $B$  ( $w_A > w_B$ ) наиболее равномерно распределены среди слоев  $A$ . Очевидно, что для таких структур автоматически выполняются условия  $r_{BB} = r_{BA} = 0$ . Наиболее естественно чередование слоев  $A$  и  $B$  с фактором  $S = 3$  реализуется при их переслаивании по закону  $AAABAAAB$ , т. е. с отношением  $w_A : w_B = 3 : 1$ . В тех случаях, когда  $w_A > 0,75$ , структуры с максимально возможной при  $S = 3$  степенью порядка можно представить как результат полностью неупорядоченного чередования четверок слоев  $AAAB$  со слоями  $A$ . Для всех этих структур  $r_{BAAB} = 0$ . Чтобы воспользоваться графическим методом, следует вторым независимым компонентом наряду со слоями  $A$  выбрать группу слоев  $AAAB$ .

В качестве примера вновь обратимся к смешанослойным структурам иллит — монтмориллонит, содержащих в разбухающих межслоях молекулы глицерина. На рис. 62, б изображен прямоугольник, верхняя сторона которого является осью для узлов обратной решетки иллита ( $ls_{и}$ ), а нижняя — для узлов обратной решетки ( $ls_{31}$ ) структуры с периодом  $AAAB$ . Эти узлы соединены в соответствии с изложенными выше правилами. Для сравнения в области  $s \simeq 0,07 - 0,1$  проведены точечные и пунктирные линии, отображающие смещения узлов обратной решетки смешанослойных структур, у которых слой чередуются с максимальной степенью порядка при  $S = 1$  и  $2$  соответственно. Из рис. 62, б видно, что при  $S = 3$  вплоть до  $w_A \simeq 0,95$  на практически слюистой дифракционной картине смешанослойного минерала будут присутствовать отражения с  $d = 10,9 - 11,9 \text{ \AA}$ .

Как было отмечено выше, анализ дифракционных кривых от смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит с  $S > 1$  целесообразно проводить, используя препараты, насыщенные этиленгликолем. При этом достигается наиболее контрастное выявление чувствительных к степени порядка малоугловых рефлексов.

Наиболее успешно применение графического метода осуществляется для структур, в которых чередуются  $A$  и  $B$  компоненты с достаточно близкими значениями  $l_i/d_A(001)$  и  $l_j/d_B(001)$ , где  $d_A(001)$  и  $d_B(001)$  — высоты

повторяющихся вдоль оси  $c$  структурных единиц  $A$  и  $B$  компонентов, а  $l_{i,j}$  — простые целые числа. По этой причине с его помощью могут быть получены достоверные данные при анализе смешанослойных минералов типа слюда — монтмориллонит, каолинит — монтмориллонит, хлорит — монтмориллонит в насыщенном глицерином или этиленгликолем состоянии. Однако, если в этих минералах слои разных типов чередуются с фактором  $S > 1$ , то при интерпретации экспериментальных данных возникает трудность из-за неопределенности положений малоугловых рефлексов.

С другой стороны, графический метод становится малоэффективным, если узлы обратных решеток разных компонентов (особенно с низкими значениями индексов  $l$ ) не образуют пары, расположенные вдоль оси  $c^*$  на достаточно близких расстояниях, и (или) узлы одного компонента находятся почти посередине между узлами другого. В частности, значительные расхождения между экспериментальными и вычисленными описанным выше способом данными следует ожидать при изучении смешанослойных минералов биотит — хлорит и биотит — вермикулит, структуры которых характеризуются фактором  $S = 0$ . В случае минералов биотит — вермикулит очень «сильный» узел обратной решетки вермикулита при  $s = 1/14,2$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) достаточно удален от узла биотита при  $s = 1/10,0$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). Это обстоятельство приводит к тому, что миграционная кривая значительно отклоняется от прямой, соединяющей эти узлы, в сторону  $s = 1/14,2$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) и имеет форму параболы. В случае биотит-хлоритовых минералов миграционная кривая имеет качественно другую форму, несмотря на то, что высоты чередующихся компонентов такие же, как и в структурах биотит — вермикулит. Характер миграционной кривой определяется следующими факторами: сравнительно низким «весом» узла  $s = 1/14,2$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) и заметным влиянием узла хлорита с  $s = 1/7,1$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). В результате при  $0 < w_6 < 0,5$  миграционная кривая выгнута в сторону  $s = 1/10,0$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) (по отношению к прямой, соединяющей узлы  $1/14,2$  и  $1/10,0$   $\text{\AA}^{-1}$ ), а при  $0,5 < w_6 < 1,0$  — в сторону  $s = 1/14,2$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). По-видимому, результаты применения графического метода окажутся вполне удовлетворительными при анализе смешанослойных структур биотит — хлорит и биотит — вермикулит, если в последних чередование компонентов будет осуществляться с максимально возможной при  $S = 1$  степенью порядка.

Таким образом графический способ позволяет с помощью несложных операций воспроизводить дифракционные картины для любых двухкомпонентных смешанослойных структур. С его помощью можно точно определять отношение  $w_A : w_B$  (по миграционным прямым, которые не зависят от  $S$ ), а также оценивать фактор  $S$ . Естественно, что дальнейшее уточнение структурных особенностей минерала желательно проводить с сопоставлением интенсивностей базальных отражений, используя материал, как приведенный в предыдущей главе, так и заново рассчитанный по формулам (86) и (87).

Следует иметь в виду, что исследуемые смешанослойные минералы могут содержать не два, а три и более чередующихся компонентов. И хотя в настоящее время известно сравнительно мало находок трехкомпонентных смешанослойных минералов, не исключено, что это связано не с редкой встречаемостью подобных минералов, а с отсутствием ясных дифракционных критериев их выявления. Естественно, предусмотреть заранее все разнообразие вариантов структурных моделей, в которых переменными являются типы переслаивающихся компонентов, их относительное содержание и характер чередования слоев разных типов, практически невозможно. Поэтому ниже будут рассмотрены лишь некоторые конкретные примеры трехкомпонентных смешанослойных минералов, которые были установлены нами после того, как оказалось невозможным подобрать для них рассчитанные дифракционные кривые в рамках двухкомпонентных моделей.

Когда определены число, типы, содержание и способ чередования разных слоев в исследуемом смешанослойном минерале, появляется возмож-

ность в случае практической мономинеральности объекта уточнить кристаллохимическую конституцию силикатных слоев и межслоев по данным химического анализа образца. Проще всего это сделать тогда, когда состав одного из компонентов известен. Например, для смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит, для которого определены общий химический состав и отношение  $w_K : w_M$ , легко рассчитать усредненную структурную формулу монтмориллонитовых слоев, поскольку слою каолинита отличаются постоянным и хорошо известным составом. Ценную информацию о среднем распределении катионов разного сорта по различным структурным позициям можно получить и в случае смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит или биотит — вермикулит. Расчет проводится на основе предположения о том, что все 2 : 1 слои имеют один и тот же анионный каркас  $O_{20}(OH)_4$  на ячейку с зарядом  $-44$ . Известное соотношение слюдяных и монтмориллонитовых слоев  $w_C : w_M$  может позволить уточнить не только состав и строение межслоевых промежутков, но и особенности изоморфных замещений в 2 : 1 слоях (Дьяконов, 1964, 6; Kodama a.o., 1969).

Если образец полиминерален, то важную информацию о характере распределения катионов по октаэдрическим позициям 2 : 1, 1 : 1 и 0 : 1 слоев можно получить на основании значения  $d(060)$ . Диктоаэдрические, преимущественно Al-содержащие разности смешанослойных минералов имеют  $d(060) \simeq 1,5 \text{ \AA}$ , тогда как для триоктаэдрических разновидностей  $d(060) \simeq 1,53 \text{ \AA}$ . Следует иметь в виду, что значение  $d(060)$  для дитриоктаэдрических Al-Mg структур может увеличиться до  $1,51 \text{ \AA}$ , а в случае 2 : 1 слоев, октаэдры которых заселены катионами  $Fe^{3+}$ , величина  $d(060)$  достигает  $1,52-1,535 \text{ \AA}$ .

Полезными при анализе смешанослойных минералов могут быть сведения, уточняющие природу лабильных межслоевых промежутков, смектитовые или вермикулитовые свойства которых в значительной степени определяются как величиной суммарного отрицательного заряда 2 : 1 слоев, между которыми располагаются эти промежутки, так и распределением этого заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям структуры. Объективно вермикулиты можно отличать от смектитов по величине слоевого заряда, приходящегося на элементарную ячейку, или по величине обменной емкости минерала. Согласно данным Международного номенклатурного комитета по глинам (Bailey a.o., 1971), отрицательный заряд на формульную единицу у вермикулитов больше, а у смектитов меньше 0,6. Уокер (Walker, 1958) полагает, что нижний предел отрицательного заряда вермикулитов не меньше  $1,2 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$ , тогда как для смектитов это предельно большая величина заряда. По этой причине вермикулитовые и смектитовые межслои по-разному реагируют на насыщение полярными жидкостями. В частности, с обменными катионами Mg молекулы глицерина располагаются в один слой в вермикулитовых и в два слоя в смектитовых межслоях. Более того, оказалось, что в зависимости от слоевого заряда вермикулитовые межслои по-разному реагируют с этиленгликолем и глицерином (Walker, 1958). Если слоевой заряд около  $1,2 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$ , то при насыщении этиленгликолем молекулы последнего располагаются в межслоях двумя слоями, а при увеличении заряда до  $1,5-1,6 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$  — одним слоем. Б. П. Градусов (1971б) показал, что, насыщая смешанослойные минералы различными катионами (Mg, Ca и др.) и органическими жидкостями, можно с успехом устанавливать различия между смектитовыми и вермикулитовыми межслоями, а также выявлять определенные отличия и вермикулитовых межслоев.

Известно, что среди диктоаэдрических Al-смектитов различают монтмориллониты и бейделлиты. В монтмориллоните отрицательный заряд 2 : 1 слоев локализован в их октаэдрах и обусловлен в основном замещениями катионов  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$ . В бейделлите отрицательный заряд локализован преимущественно в тетраэдрах и обусловлен изоморфными замеще-

ниями Si на Al. Для того чтобы отличать в смешанослойном минерале монтмориллонитовые межслои от бейделлитовых, можно воспользоваться той же методикой, которая применяется для идентификации чистых монтмориллонитовых и бейделлитовых разностей (Greene-Kelly, 1953). Сущность этой методики состоит в том, что образец, насыщенный Li, прокаливается при температуре около 250° С и затем насыщается глицерином. При этом монтмориллонитовые межслои дегидратируют необратимо и не реагируют на насыщение глицерином. По-видимому, при нагревании образцы катионы Li мигрируют непосредственно в пустые октаэдры 2 : 1 слоев, что приводит к локальной компенсации заряда и нейтрализации слоев.

В случае бейделлитовых межслоев насыщение Li и прокалывание смешанослойного минерала не изменит их способности к набуханию при насыщении молекулами глицерина. Это связано с тем, что катионы Li не в состоянии нейтрализовать заряд 2 : 1 слоев, сосредоточенный в тетраэдрических сетках, и покинуть межслоевые промежутки, так как все тетраэдрические позиции заняты катионами Si и Al. При использовании данной методики следует быть уверенным, что исследуемый материал не содержит аморфных соединений железа и кремния. В противном случае, как убедительно показал В. И. Муравьев (1971), монтмориллониты ведут себя подобно бейделлитам, т. е. разбухают с глицерином после прогрева насыщенных Li образцов.

#### ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЛЛИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАССЧИТАННЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

Дифракционные характеристики смешанослойных иллит-монтмориллонитовых, или ректоритоподобных, минералов отличаются исключительным разнообразием. Однако до недавнего времени у большинства исследователей не было четкого представления о том, каким образом те или иные изменения в содержании иллитовых и монтмориллонитовых слоев или в способе их чередования отражаются на дифракционных картинах этих минералов.

Естественно, что в таких условиях было трудно и не всегда удавалось правильно определять структурные особенности исследуемых минералов. Не случайно во многих работах при интерпретации дифракционных картин все ректоритоподобные минералы делились на полностью неупорядоченные и строго упорядоченные, хотя авторы и отдавали себе отчет в условности таких представлений (Weaver, 1956; Hower, Mowatt, 1966; Burst, 1969).

В значительной степени подобной ситуации способствовало то обстоятельство, что в обширной литературе по теоретическим аспектам изучения дифракционных явлений от смешанослойных структур преобладали работы, в которых расчеты проводились в основном для полностью неупорядоченных смешанослойных структур, и, кроме того, конечным этапом таких расчетов являлись интерференционные функции.

Использование последних, как это уже неоднократно подчеркивалось, может приводить к серьезным ошибкам в интерпретации экспериментальных данных.

Умелое применение прямых методов фурье-преобразования позволило получить правильное представление о содержании и способе чередования слоев разных типов в рассматриваемых ректоритоподобных минералах (MacEwan, 1956; Hamilton, 1967; Градусов, 1969; Патеев и др., 1969, 1972; Shutov a. o., 1969; Патеев, Градусов, 1970, 1971; Gilkes, Hodson, 1971). Однако этими методами пользовались лишь отдельные исследователи в особенно благоприятных случаях высокой концентрации смешанослойных

фаз в образцах. Таким образом, цельной картины в вопросе о взаимосвязи дифракционных эффектов с вероятностными параметрами, характеризующими структурные особенности ректоритоподобных минералов, не было почти до конца 70-х годов.

Новым важным этапом в изучении ректоритоподобных минералов стала работа Рейнольдса и Хауэра (Reynolds, Hower, 1970), в которой впервые была продемонстрирована возможность получения полного соответствия рассчитанных дифракционных кривых экспериментальным. Основное значение этой работы состоит в том, что на основе разработанного метода авторам удалось сформулировать некоторые общие закономерности изменения дифракционных эффектов ректоритоподобных минералов в зависимости от способа чередования в их структурах слоев разных типов и количественно оценить влияние размера частиц образцов на характер их дифрактограмм. С этой точки зрения приведенные в главе III результаты по анализу дифракционных кривых от различных иллит-монтмориллонитовых структурных моделей с фактором ближнего порядка  $S = 1$  лишь детализировали и увеличили объем информации по уже известным в общих чертах представлениям о природе дифракционных эффектов от ректоритоподобных минералов.

Поэтому наибольший интерес представляют те данные, которые не могли быть получены методом Рейнольдса — Хауэра из-за того, что он ограничен двухкомпонентными системами либо с полностью неупорядоченным переслаиванием, либо с максимально возможным при данном  $S$  порядком в чередовании слоев разных типов.

Возможность существования трехкомпонентных смешанослойных минералов, образованных в насыщенном глицеринном состоянии  $10 \text{ \AA}$  слюдистыми и  $17,8$  и  $14 \text{ \AA}$  монтмориллонитовыми слоями, была отмечена В. Д. Шутовым с соавторами (1971), но непосредственных дифракционных доказательств приведено не было. Столь же открытым оставался вопрос о встречаемости в природных условиях ректоритоподобных минералов, в структурах которых слои разных типов чередуются с фактором ближнего порядка  $S > 1$ . Правда, совсем недавно Сато и Кизаки (Sato, Kizaki, 1972) детально исследовали  $38 \text{ \AA}$  смешанослойный минерал иллит — монтмориллонит. Они получили распределение интенсивности рентгеновских лучей в обратном пространстве вдоль оси  $c^*$  для структурной модели с  $S = 2$ , на котором положение максимумов находилось в близком соответствии с положениями базальных отражений на дифрактограмме образца. Однако ярко выраженная в данной структуре тенденция иллитовых и монтмориллонитовых слоев к чередованию по закону  $AABAAB$  могла создать впечатление, что ректоритоподобные минералы с  $S = 2$  реализуются лишь в почти строго упорядоченных структурах с  $w_A : w_B = 2 : 1$  и встречаются только в уникальных случаях.

Таким образом, до настоящего времени полностью не ясны масштабы распространенности различных типов ректоритоподобных минералов и соотношение неупорядоченных, частично упорядоченных и максимально упорядоченных при данном  $S$  структур. Рассмотрение этого вопроса выходит за пределы объема данной работы, и ниже мы ограничимся лишь краткими комментариями по поводу структурных особенностей минералов, для которых получено удовлетворительное соответствие экспериментальных дифрактограмм рассчитанным по формулам (86) и (87). Следует иметь в виду, что при построении кривых на рис. 38—48 использовался монокристалльный лоренц-поляризационный фактор, позволяющий более четко выявлять тонкие детали строения дифракционных картин. Однако оказалось, что лучшее соответствие экспериментальных дифрактограмм с расчетными получается при исправлении последних на порошок лоренц-поляризационный фактор. Поэтому все последующие расчетные дифрактограммы, кроме специально оговоренных, построены с учетом порошкового лоренц-поляризационного фактора.

Таблица 13

Структурная характеристика некоторых смешанослойных минералов  
иллит — монтмориллонит, полученная в результате сопоставления  
экспериментальных и рассчитанных диффрактограмм

№ образца п/п	№ и место взятия образца	$w_{II} : w_M$	Величина фактора $S$ и вероятностных параметров	Литературный источник, коллекция
1	273/7п, р. Эмба, Северный Казахстан	0,15 : 0,85	$S = 0$	Коллекция В. И. Копорулина, ГИН АН СССР
2	Киннекул В-1	0,4 : 0,6	$S = 0$	Reynolds, Hower, 1970
3	201, Асканское месторождение, Грузия	0,5 : 0,5	$S = 0$	Градусов, 1971б
4	Колорадо «С», Дакота	0,55 : 0,45	$S = 0$	Reynolds, Hower, 1970
5	Вайоминг «D», Санденс	0,6 : 0,4	$S = 0$	То же
6	12/кг, Камчатка	0,75 : 0,25	$S = 0$	Коллекция В. И. Копорулина, ГИН АН СССР
7	595а/кг, Якутская АССР	0,8 : 0,2	$S = 0$	То же
8	Монгана «В», Мудстоун	0,4 : 0,6	$S = 1, P_{III} = 0,5$	Reynolds, Hower, 1970
9	Ректорит, Кули-Кулон, Таджикистан	0,5 : 0,5	$S = 1, P_{III} = 0$	Градусов, 1971б
10	38/5, Зырянский угольный бассейн	0,58 : 0,42	$S = 1, P_{MM} = 0$	Коллекция В. И. Копорулина, ГИН АН СССР
11	Сколит	0,57 : 0,43	$S = 1, P_{MM} = 0,25$	Феношина, Дриц, 1961
12	618/5, район Укремче, Литовская ССР	0,6 : 0,4	$S = 1, P_{MM} = 0,05$	Ерошев-Шак, Горощенко, 1972
13	Медисия-2	0,65 : 0,35	$S = 1, P_{MM} = 0$	Reynolds, Hower, 1970
14	Монтана «Е», Мудстоун	0,65 : 0,35	$S = 1, P_{MM} = 0,25$	То же
15	Мейтлейн	0,67 : 0,33	$S = 1, P_{MM} = 0$	Hamilton, 1967
16	92, Охесааре, Эстония	0,7 : 0,3	$S = 1, P_{MM} = 0$	Ратеев, Градусов, 1971
17	848, Иркутский амфитеатр	0,7 : 0,3	$S = 1, P_{MM} = 0$	Дриц, Кашаев, 1961
18	Киннекул А-2	0,68 : 0,32	$S = 1, P_{MM} = 0$	Reynolds, Hower, 1970
19	68-10, район Укремче, Литовская ССР	0,7 : 0,3	$S = 1, P_{MM} = 0$	Ерошев-Шак, Горощенко, 1972
20	1065, район Дашголяна, Малый Кавказ	0,75 : 0,25	$S = 1, P_{MM} = 0$	Градусов, 1969
21	Стаффорд	0,62 : 0,38	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{III} = 0,35$	Gilkes, Hodson, 1971
22	Вулхоуп	0,65 : 0,35	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{III} = 0,6$	То же
23	191, Самарская Лука	0,63 : 0,37	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{III} = 0,7$	Градусов, 1969
24	418, Кахетия, Грузинская ССР	0,58 : 0,42	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{III} = 0,2$	То же
25	22, Саригюх, Армянская ССР	0,67 : 0,33	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{III} = 0,4$	» »
26	Монтана «F», Мудстоун	0,7 : 0,3	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{MIM} = 0,6$	Reynolds, Hower, 1970
27	Снв. Охесааре, глубина 228,35 м, Эстонская ССР	0,7 : 0,3	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{MIM} = 0,2$	Утсал, Юргенсон 1971
28	То же, глубина 215,6 м	0,7 : 0,3	$S = 2, P_{MM} = 0$ $P_{MIM} = 0,3$	То же

Таблица 13 (окончание)

№ образца п/п	№ и место взятия образца	$w_i : w_m$	Величина фактора $S$ и вероятностных параметров	Литературный источник, коллекция
29	Монтана «G», Мудстоун	0,78 : 0,22	$S = 2, p_{mm} = 0$ $p_{mim} = 0,39$	Reynolds, Hower, 1970
30	5924, скв. Селисте 173, Эстонская ССР	0,8 : 0,2	$S = 2, p_{mm} = 0$ $p_{mim} = 0,1$	Кууспалу и др., 1971
31	24, скв. Вока, Эстонская ССР	0,8 : 0,2	$S = 2, p_{mm} = 0$ $p_{mim} = 0,5$	То же
32	Скв. Охесааре, глубина 362,26 м, Эстонская ССР	0,8 : 0,2	$S = 2, p_{mm} = 0$ $p_{mim} = 0,17$	Утсал, Юргенсон, 1971
33	73, скв. Кырчесааре, Эстонская ССР	0,81 : 0,19	$S = 2, p_{mm} = 0$ $p_{mim} = 0,12$	Ратеев, Градусов, 1971
34	4081Г, скв. Огева, Эстонская ССР	0,85 : 0,15	$S = 2, p_{mm} = 0$ $p_{mim} = 0,3$	Кууспалу и др., 1971
35	Калберг	0,87 : 0,13	$S = 3, p_{mm} =$ $= p_{mim} =$ $= p_{mim} = 0$	Reynolds, Hower, 1970
36	192, Асканское месторождение, Грузия	0,84 : 0,16	$S = 3, p_{mm} =$ $= p_{mim} =$ $= p_{mim} = 0$	Градусов, 1971б
37	5028, рудник Абешира, префектура Аката, Япония	0,85 : 0,15	$S = 3, p_{mm} =$ $= p_{mim} =$ $= p_{mim} = 0$	Kodama a. o., 1969

В качестве объектов использовались как уже исследованные разными авторами образцы ректоритоподобных минералов, так и некоторые образцы, изученные в лаборатории физических методов ГИН АН СССР. В табл. 13 приведен полный список образцов, дифрактограммы которых подвергались сравнительному исследованию. Все ректоритоподобные минералы разделены на четыре группы в зависимости от установленного для их структур значений фактора ближнего порядка  $S$ .

Для полностью неупорядоченных смешанослойных минералов ( $S = 0$ ) встречаются любые соотношения между содержанием иллитовых и монтмориллонитовых слоев (рис. 63—68). Во всех случаях, как это видно на рисунках, имеется удовлетворительное соответствие экспериментальных дифрактограмм с рассчитанными как в отношении значений межплоскостных расстояний дифракционных максимумов, так и в отношении общей картины распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей. Интересно отметить, что для всех смешанослойных минералов, у которых  $w_i \leq 0,5$ , наблюдаемый первый малоугловой рефлекс имеет заметно большее значение  $d$ , чем то, которое получается из измерения расчетной дифракционной кривой (см. рис. 63—68). Весьма вероятно, что этот эффект связан с тонкодисперсностью анализируемых образцов.

Идентификация дифракционных картин от неупорядоченных ректоритоподобных минералов осуществляется сравнительно легко и надежно. Трудности в интерпретации возникают в случае смешанослойных минералов с высоким содержанием монтмориллонитовых слоев при  $w_m > 0,7$ , для которых сложно отличить полностью неупорядоченные

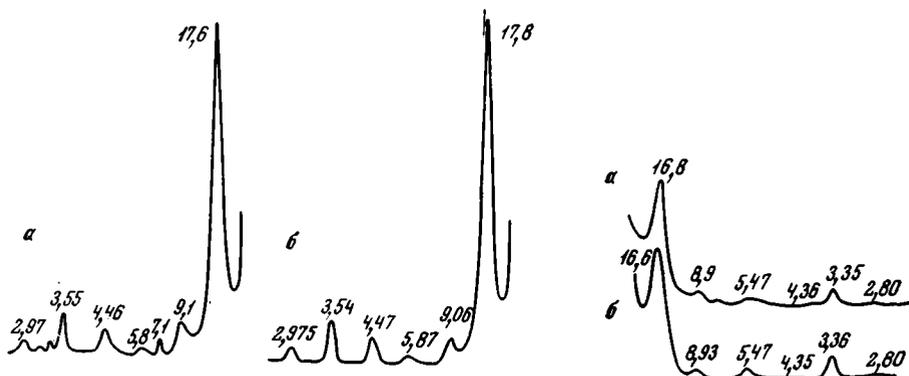


Рис. 63. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифракционные кривые для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного глицерином, при  $S = 0$  (обр. 1, см. табл. 13)

Рис. 64. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифракционные кривые для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного этиленгликолем, при  $S = 0$  (обр. 2, см. табл. 13)

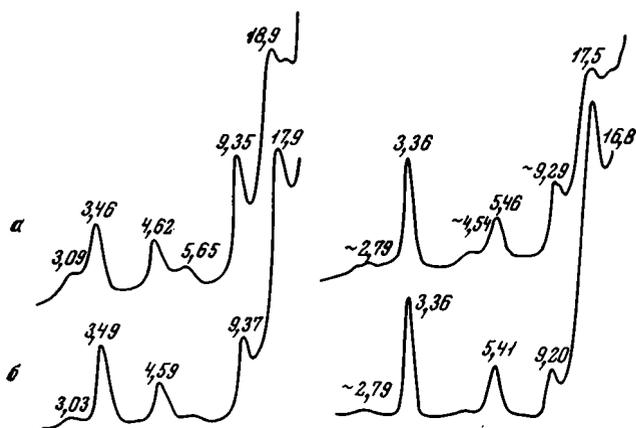


Рис. 65. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 0$  (обр. 3, см. табл. 13)

Справа приведены дифракционные кривые от структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы этиленгликоля, слева — молекулы глицерина

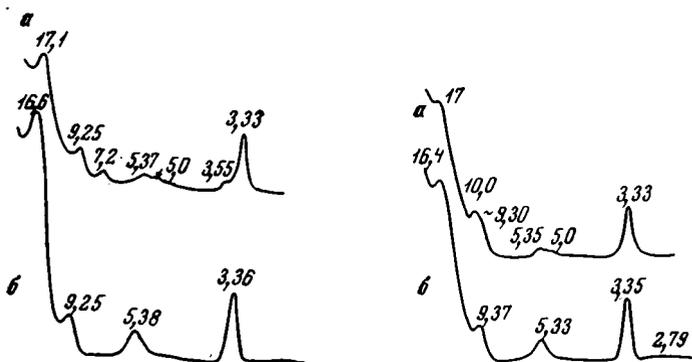


Рис. 66. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного этиленгликолем, при  $S = 0$  (обр. 4, см. табл. 13)

Рис. 67. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного этиленгликолем, при  $S = 0$  (обр. 5, см. табл. 13)

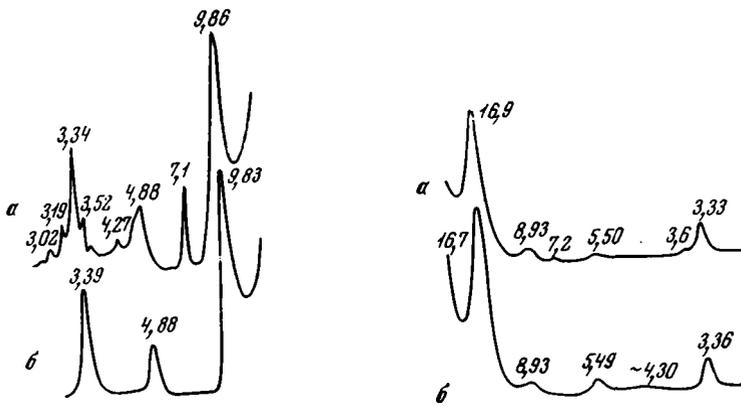


Рис. 68. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного глицерином, при  $S = 0$  (обр. 7, см. табл. 13)

Рис. 69. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного этиленгликолем, при  $S = 1$  (обр. 8, см. табл. 13)]

структуры от частично сегрегированных, или при  $w_m > 0,8$  максимально упорядоченных с  $S = 1$ .

Очень часто на дифракционных кривых различных образцов, насыщенных глицерином, присутствуют два малоугловых отражения с  $d = 17,8$  и  $9,8 \text{ \AA}$ , которые в равной мере можно рассматривать обусловленные как механической смесью монтмориллонита и гидрослюда, содержащей около 20% разбухающих межслоев, так и смешанослойным минералом иллит — монтмориллонит с  $w_m \simeq 0,3-0,4$  и высокой степенью сегрегации.

На рис. 69—76 видно, что сопоставление рассчитанных и экспериментальных дифракционных кривых оказалось успешным и в случае

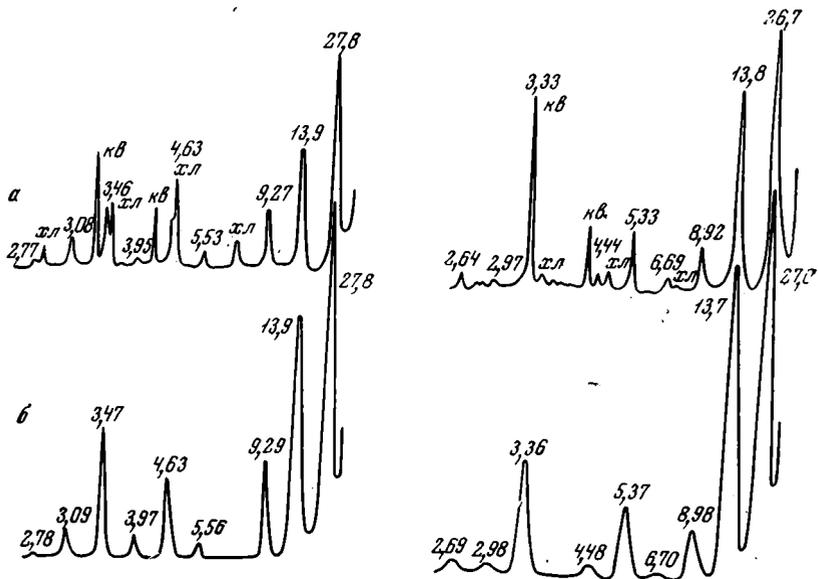
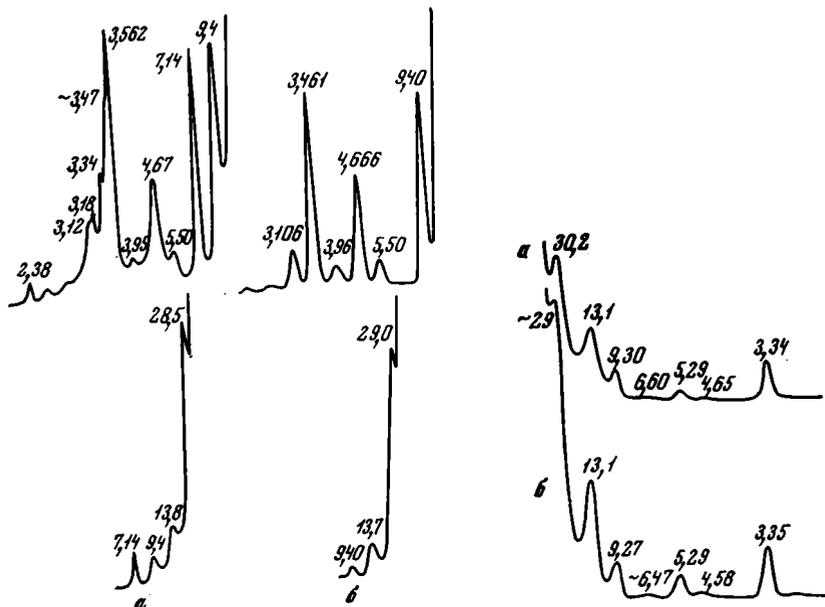


Рис. 70. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы ректорита из Кули-Кулова для строго упорядоченных структур иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  (обр. 9, см. табл. 13).

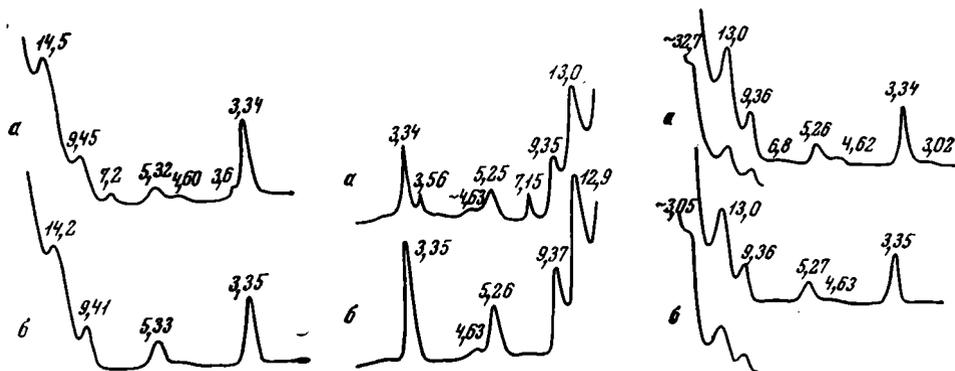
Справа приведены дифракционные кривые от структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы этиленгликоля, слева — молекулы глицерина



**Рис. 71.** Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит (комплекс с глицерином) при  $S = 1$  (обр. 10, см. табл. 13)

Нижние кривые соответствуют фрагментам дифрактограмм в малоугловой области

**Рис. 72.** Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит (комплекс с этиленгликолем) при  $S = 1$  (обр. 13, см. табл. 13)



**Рис. 73.** Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит (комплекс с этиленгликолем) при  $S = 1$  (обр. 14, см. табл. 13)

**Рис. 74.** Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит (комплекс с этиленгликолем) при  $S = 1$  (обр. 17, см. табл. 13)

**Рис. 75.** Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит (комплекс с этиленгликолем) при  $S = 1$  (обр. 18, см. табл. 13)

Приведены фрагменты экспериментальной и рассчитанной дифрактограмм в малоугловой области

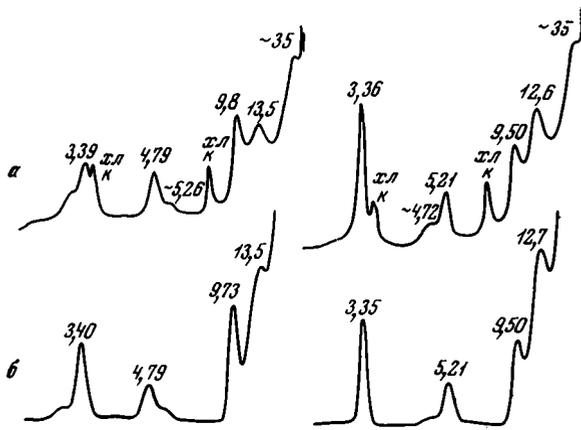


Рис. 76. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 1$  (обр. 20, см. табл. 13)

Справа приведены дифракционные кривые от структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы этиленгликоля, слева — молекулы глицерина

ректоритоподобных минералов, для которых  $S = 1$ . В частности, практически одинаковыми оказались рассчитанные и экспериментальные дифрактограммы ректорита из Кули-Кулона, насыщенного глицерином и этиленглилем (Градусов, 1971а). Попутно отметим, что поскольку существуют Na и K-формы этого минерала (Brown, Weir, 1963; Королев, 1965), при исследовании ректоритоподобных структур необходимо, в частности, устанавливать, к какому типу — мусковитовому или парагонитовому — принадлежат слюдяные межслоевые промежутки (Brown, Weir, 1963; Градусов, 1971б).

Очень важно иметь в виду, что природные смешанослойные минералы могут содержать иллитовые слои высотой 9,9 и даже 9,8 Å, по-видимому, за счет замещения в межслоях структуры катионов K на более мелкие Na и Mg. Одним из эффективных способов уточнения высот чередующихся компонентов в том или ином минерале является сопоставление экспериментальных значений межплоскостных расстояний базальных отражений с рассчитанными с помощью описанного выше графического метода. Для этого вначале надо построить соответствующий прямоугольник с миграционными кривыми, основываясь на приблизительно оцененных высотах слоев разного типа, чередование которых можно задать с  $S = 0$  и 1. Затем следует выбрать те из прямых, соединяющих узлы обратных решеток, которые практически не зависят от  $S$ . В принятом масштабе наносят далее на горизонтальную прямую метки тех базальных отражений, положения которых в обратном пространстве близки к выбранным миграционным прямым. Если при параллельном перемещении горизонтальной прямой вдоль прямоугольника не удалось найти такого положения  $w_A : w_B$ , при котором все точки пересечения этой прямой с миграционными линиями совпадают или очень близки к меткам экспериментальных базальных отражений, то следует установить, как надо изменить периоды обратных решеток, нанесенных на верхней и нижней стороне прямоугольника, чтобы устранить наблюдаемое несоответствие. Существенно получить совпадение экспериментальных и рассчитанных значений  $s$  при одних и тех же  $w_A : w_B$ , но разном состоянии разбухающих межслоев. Поясним сказанное примером. Ю. С. Дьяконовым (1974) на дифрактограмме смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного глицерином, были зарегистрированы отражения с  $d$ , равными 29,6; 13,58; 9,36; 5,42; 4,68; 3,42; 3,11 Å. Вначале полагаем, что  $h_n = 10$  Å и  $h_m = 17,8$  Å. В этом случае положение узла обратной решетки с  $s = 1/3,42$  приводит к  $w_n = 0,7$ , а положение узлов с  $s = 1/9,36; 1/4,68; 1/3,11$  — к  $w_n = 0,55$ .

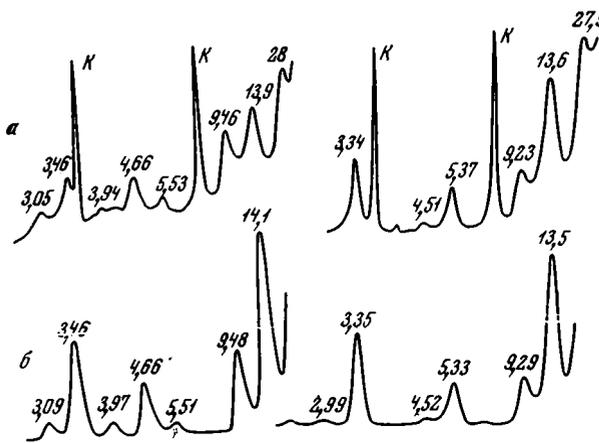


Рис. 77. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$  (обр. 23, см. табл. 13) Справа приведены дифракционные кривые от структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы этиленгликоля, слева — молекулы глицерина

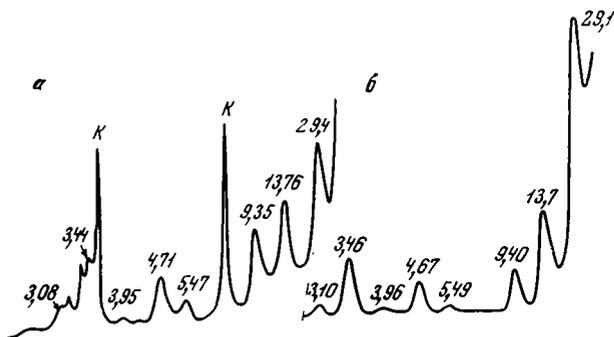


Рис. 78. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$ , комплекс с глицерином (обр. 24, см. табл. 13)

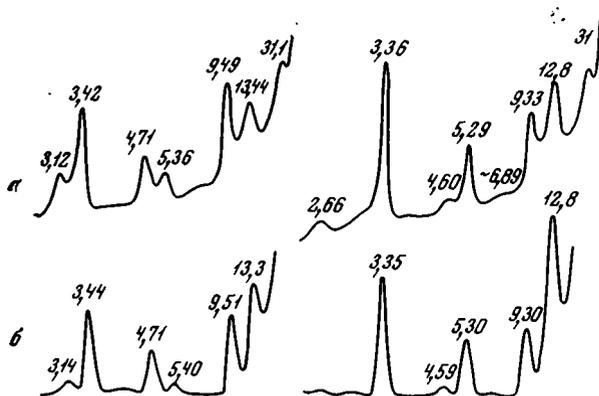


Рис. 79. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$  (обр. 25, см. табл. 13) Справа приведены дифракционные кривые от структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы этиленгликоля, слева — молекулы глицерина

Совпадение величин  $w_n$ , определенных по разным значениям  $d$ , значительно улучшится, если увеличить период обратной решетки иллита. В частности, при  $h_n = 9,8 \text{ \AA}$ ,  $h_m = 17,8 \text{ \AA}$ ,  $w_n = 0,62$  и  $r_{m0} = 0$  ( $S = 1$ ) рассчитанные значения межслоистых расстояний с точностью  $\pm 0,010 \text{ \AA}$  совпадают с экспериментальными. Исключением составлял рефлекс с  $d = 13,8 \text{ \AA}$ . С помощью того же графического метода можно показать, что это расхождение легко устраняется, если принять, что в анализируемой структуре слои чередуются с  $S = 2$ . Сделанные заключения вполне согласуются с данными исследования образца с помощью прямого метода преобразования Фурье (Дьяконов, 1974).

Наиболее существенным результатом сравнения экспериментальных дифрактограмм с рассчитанными является установление того факта, что среди смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит совсем



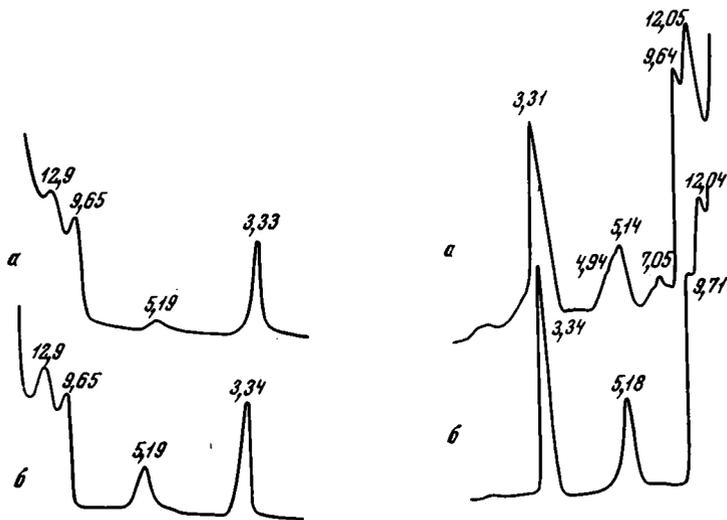


Рис. 83. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$ , комплекс с этиленгликолем (обр. 29, см. табл. 13)

Рис. 84. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$ , комплекс с этиленгликолем (обр. 30, см. табл. 13)

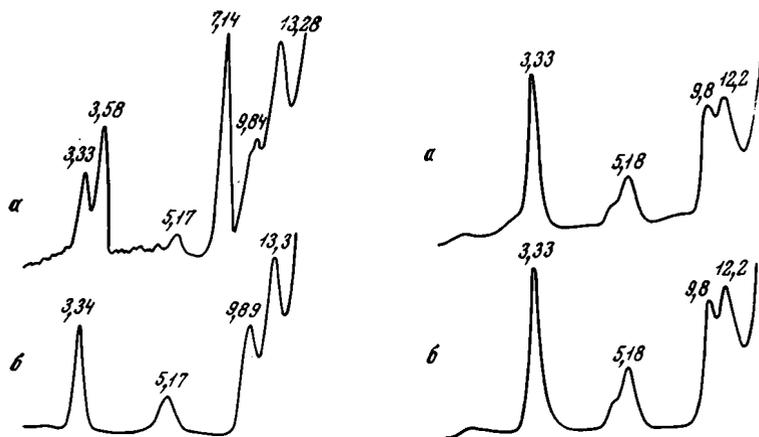


Рис. 85. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$ , комплекс с этиленгликолем (обр. 31, см. табл. 13)

Рис. 86. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 2$ , комплекс с глицерином (обр. 32, см. табл. 13)

передки разновидности, в структуре которых слои разных типов чередуются с  $S > 1$ . Экспериментальным доказательством сказанного служит весьма хорошее соответствие экспериментальных дифрактограмм целого ряда образцов рассчитанным для смешанослойных структур с  $S = 2$  (рис. 77—87) и  $S = 3$  (рис. 88—90). Хотя анализировался и ограниченный по объему материал, вряд ли можно считать случайным, что среди ректоритоподобных минералов, для которых  $S \geq 1$ , очень мало структур с  $w_m > w_i$  и  $r_{и\text{и}} \rightarrow 0$ . Надо, однако, отметить и то обстоятельство, что при  $w_m > 0,7$

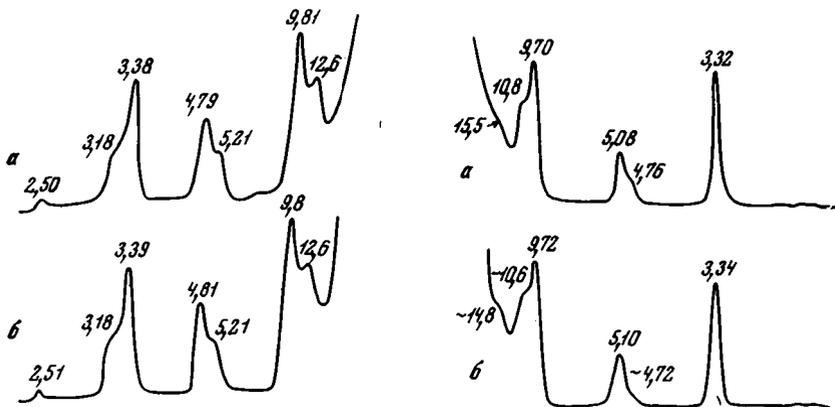


Рис. 87. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит, насыщенного глицерином, при  $S = 2$  (обр. 33, см. табл. 13)

Рис. 88. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 3$ , комплекс с этиленгликолем (обр. 35, см. табл. 13)

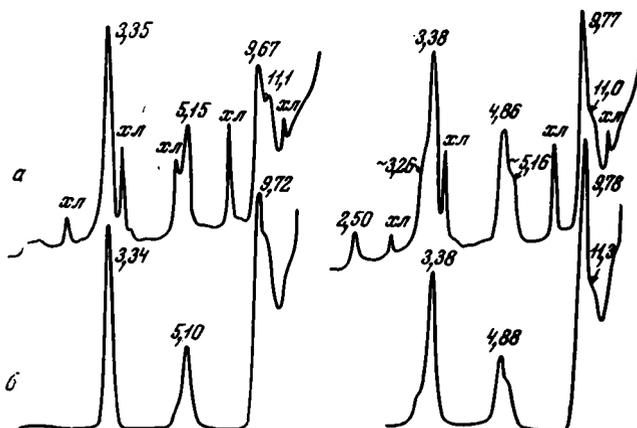


Рис. 89. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит при  $S = 3$  (обр. 36, см. табл. 13)

Справа приведены дифракционные кривые от структур, содержащих в разбухающих межслоях молекулы глицерина, слева — молекулы этиленгликоля

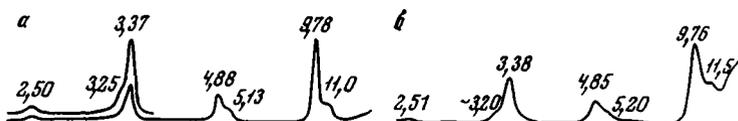


Рис. 90. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы для смешанослойной структуры иллит — монтмориллонит при  $S = 3$ , комплекс с глицерином (обр. 37, см. табл. 13)

и  $S = 1$  трудно однозначно разделить дифракционные кривые, полученные для структур с  $p_{ии} = 0$  и  $p_{ии} = w_i$ .

Вторым важным выводом, который следует из анализа этих рисунков, является наличие резкой границы между полностью неупорядоченными смешанослойными минералами и минералами, в которых чередование слоев осуществляется с максимально возможной при  $S = 1$  степенью упорядоченности. Действительно, на рис. 92 видно, что все точки лежат либо преимущественно на диагональной прямой (случай  $S = 0$ ), либо на одной из координатных осей, в частности на оси  $p_{ии}$  для минералов, у которых  $w_i > w_m$  и  $p_{мм} = 0$ . Дальнейшие исследования покажут, в какой степени эти предварительные данные соответствуют реальному распределению

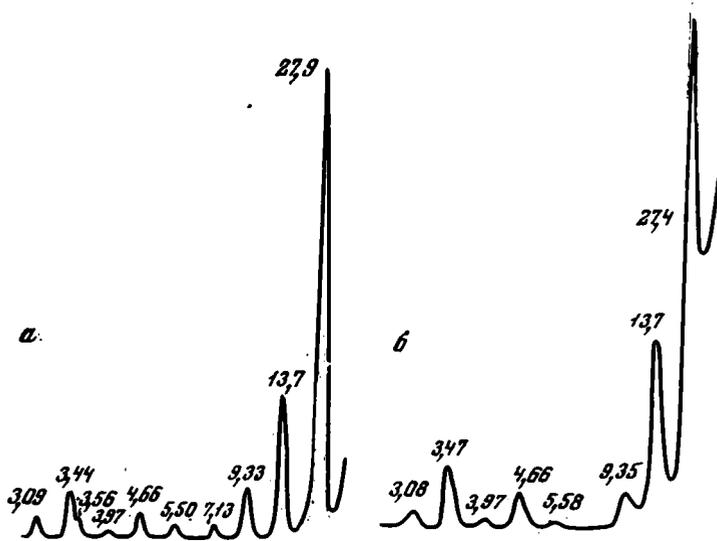


Рис. 91. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) диффрактограммы обр. 105 (комплекс с глицерином) для трехкомпонентной смешанослойной структуры, в которой чередуются 10; 17,8 и 14,4 Å слои при  $S = 1$

смешанослойных минералов по способу чередования слоев при разных  $w_i : w_m$ . Однако уже теперь можно утверждать, что в природе достаточно широко распространены не только ректоритоподобные минералы, в структуре которых чередуются слои с максимально возможной при  $S = 1$  степенью порядка, но и минералы с чередованием слоев в кристаллах, описываемым фактором ближнего порядка  $S = 2$ . Подтверждением этого являются достаточно многочисленные примеры (часть из которых приведена на рис. 77—90) вполне удовлетворительного соответствия экспериментальных диффрактограмм рассчитанным для моделей с  $S = 2$  и 3.

Рассмотрим дифракционную картину смешанослойного минерала слюда — монтмориллонит, заимствованную из работы К. Утсала и Э. Юргенсон (1971) и приведенную в несколько ином масштабе на рис. 81. На этом же рисунке помещены рассчитанные дифракционные кривые для разных  $w_i : w_m$  при  $S = 1$  и 2. Легко видеть, что при каждом данном  $w_i : w_m$  и  $S = 1$  переход от  $p_{мм} = 0$  к  $p_{мм} = 0,1$  характеризуется тем, что отражения с  $d$  в области 9,4—9,8 Å не изменяют своего положения. Напротив, отражения с  $d$  в области 13,3—14,2 Å смещаются при таком переходе в область малых углов или при  $w_i : w_m = 0,8 : 0,2$  исчезают.

Значения  $d$  базальных отражений на экспериментальной диффрактограмме не соответствуют в совокупности ни одной из рассчитанных дифракционных кривых при  $S = 1$ . Тем не менее наиболее близкое соответствие рассчитанных и экспериментальных значений  $d$  при одинаковом числе

наблюдаемых отражений получается в случае  $w_{и} : w_{м} = 0,7 : 0,3$  и  $p_{мм} = 0$ . Совершенно очевидно, что любые другие соотношения  $w_{и} : w_{м}$  при  $S = 1$  не приведут к лучшему совпадению рассчитанных кривых с экспериментальной. По этой причине были рассчитаны картины для  $w_{и} : w_{м} = 0,7 : 0,3$ ,  $p_{мм} = p_{имм} = 0$  и разных  $p_{имм}$  ( $S = 2$ ). Наилучшее соответствие значений  $d$  отражений на экспериментальной и рассчитанной дифрактограммах найдено при  $p_{имм} = 0,3$  (см. рис. 82). Некоторое отличие в интенсивностях отражений на обеих кривых обусловлено следующими причинами: 1) как указывают К. Утсал и Э. Юргенсон (1971), при получении экспериментальной дифрактограммы они использовали очень тонкий препарат (0,03 мм), что, естественно, приводит к уменьшению интенсивности отражений в области больших углов  $\theta$ ; 2) не была известна степень ориентации частиц препарата. В данном случае расчет проводился с использованием лоренц-поляризационного фактора для монокристалла.

Подобным образом для каждой экспериментальной дифрактограммы, у которой не оказывалось аналогов среди кривых, рассчитанных для структур с  $S = 1$ , подбиралась дифракционная кривая, рассчитанная для структуры с  $S = 2$ .

Нетрудно видеть, что с помощью рис. 92 наиболее рельефно и полно выявляются структурные особенности смешанослойных минералов, для которых  $S = 0$  или 1. Однако на этом рисунке полностью завуалированы структурные характеристики минералов, в которых чередование слоев осуществляется с  $S = 2$ , так как точки, соответствующие таким структурам, попадают на одну и ту же ось  $p_{ии}$ .

В связи с этим целесообразно воспользоваться графиком, аналогичным изображенному на рис. 3, с помощью которого легко различать смешанослойные структуры с разным соотношением иллитовых и монтмориллонитовых слоев и способом их чередования в пределах  $S = 2$ . При построении соответствующего квадрата в качестве координатных осей использованы параметры  $p_{ии}$  и  $p_{мм}$ . Значения этих коэффициентов, определенные в результате сопоставления экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм, нанесены в виде соответствующих точек в пределы квадрата на рис. 93.

Как и следовало ожидать, абсолютное большинство точек расположено слева от диагональной прямой, проходящей через начало координат. Другими словами, чередование слоев с  $S = 2$  реализуется чаще всего, когда  $w_{и} > 2/3$ . Вместе с тем даже при  $w_{и} : w_{м}$ , близком к 2 : 1, предпочи-

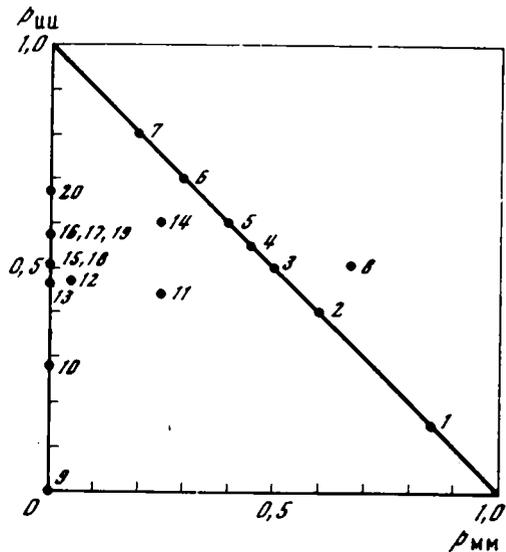


Рис. 92. Распределение смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит с фактором  $S = 0$  и 1 в зависимости от характера чередования слоев разных типов

Цифры соответствуют порядковым номерам образцов в табл. 13

тают образовываться структуры, в которых отсутствует строгая последовательность в чередовании слоев по закону ААВААВ...

Более того, из приведенных на рис. 93 данных следует, что в природе, по-видимому, с равной вероятностью реализуются минералы со структурами как с ясно выраженной тенденцией к сегрегации, так и к упорядоченному чередованию иллитовых слоев и пар из иллитового и монтмориллонитового слоев. Действительно, на графике точки сравнительно равномерно распределены относительно разделительной диагональной прямой, которая объединяет структуры с полностью неупорядоченным чередованием слоев А и слоев пар АВ ( $S = 1$ ).

Следует отметить, что при идентификации смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит, у которых при факторе  $S = 2$  и  $w_{и} \leq 0,65$  реализуется тенденция к сегрегации слоев А и слоев пар АВ, могут возникнуть определенные затруднения. Дело в том, что дифракционные кривые от структур с  $S = 1$ ,  $w_{и} \leq 0,65$  и  $w_{м} > p_{мм} > 0$  похожи на дифрактограммы от структур с  $S = 2$ ,  $w_{и} \leq 0,65$  и  $p_{иии} + p_{иим} > 1$  или  $p_{иии} > p_{иим}$ . Их основное различие состоит в том, что на кривых от структур с  $S = 1$  увеличение  $p_{мм}$  приводит к уменьшению интенсивности и резкому ухудшению разрешения первого малоуглового рефлекса с  $d \sim 27-28 \text{ \AA}$ , а на дифрактограммах от структур с  $S = 2$ , напротив, увеличение  $p_{иии}$  приводит к усилению интенсивности и резкому улучшению разрешения со стороны малых углов  $\theta$  отражения с  $d \sim 27-28 \text{ \AA}$ . И это естественно, так как в первом случае нарушение порядка в чередовании слоев приводит к появлению спаренных монтмориллонитовых слоев, а в другом — к увеличению размеров зон, в которых слюдыстые и монтмориллонитовые слои чередуются по закону АВАВ... С этой точки зрения экспериментальные рентгеновские данные, полученные Гилкесом и Ходсоном (Gilkes, Hodson, 1971) для ректоритоподобного минерала из Вулхоупа, успешнее можно интерпретировать как обусловленные структурой с  $S = 2$  с сегрегированными зонами из иллитовых и спаренных иллит-монтмориллонитовых слоев, чем структурой с сегрегированными иллитовыми и монтмориллонитовыми слоями. Это тем более вероятно, что для первого случая, как это видно из табл. 14, имеется вполне удовлетворительное соответствие рассчитанных  $d$  и  $I$  дифракционных максимумов с определенными экспериментально. В то же время дифракционная кривая, рассчитанная для

Таблица 14

Экспериментальные и рассчитанные значения межплоскостных расстояний  $d$  и интенсивностей  $I$  базальных отражений для ректоритоподобных минералов из Стаффорда и Вулхоупа

(экспериментальные данные заимствованы из работы Gilkes, Hodson, 1971)

Образец из Стаффорда *					Образец из Вулхоупа **				
$d_0$	$I_0$	$d_p$	$I_p$	$d_{p'}$	$d_0$	$I_0$	$d_p$	$I_p$	$d_{p'}$
32	55	30	40	28	31	24	30	30	—
12,9	15	12,9	13	13,2	13,4	16	13,4	20	16,86
9,20	4	9,20	4	9,17	9,26	6	9,28	5	9,7
5,27	2	5,30	2,5	5,32	5,25	5	5,30	3,5	5,42
3,34	3	3,35	4,5	3,35	3,32	10	3,35	8	3,35
—	—	—	—	—	2,67	1	2,675	0,5	2,81

\*  $d_p$  и  $I_p$  получены для структуры с  $S = 2$ ,  $w_{и} : w_{м} = 0,62 : 0,38$ ,  $p_{мм} = 0$ ,  $p_{иии} = 0,35$ ;  $d_{p'}$  — для структуры с  $S = 1$ ,  $w_{и} : w_{м} = 0,59 : 0,41$ ,  $p_{иии} = 0,44$  (данные Гилкеса и Ходсона).

\*\*  $d_p$  и  $I_p$  получены для структуры с  $S = 2$ ,  $w_{и} : w_{м} = 0,65 : 0,35$ ,  $p_{мм} = 0$ ,  $p_{иии} = 0,6$ ;  $d_{p'}$  — для структуры с  $S = 1$ ,  $w_{и} : w_{м} = 0,56 : 0,44$  и  $p_{иии} = 0,7$  (данные Гилкеса и Ходсона).

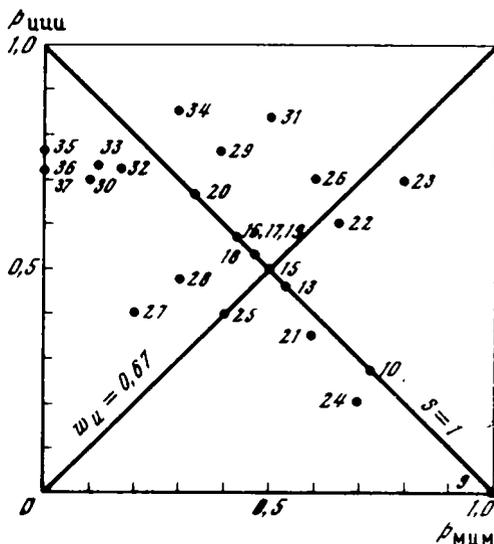
структуры с вероятностными параметрами, определенными этими авторами по методу Мак-Юэна, не соответствует экспериментальным данным ни по положению, ни по интенсивностям базальных отражений (см. табл. 14).

Сравнительный анализ результатов, приведенных в табл. 13, с данными, полученными для тех же образцов другими способами, показывает, что из прямых методов фурье-преобразования несомненно предпочтительнее метод Ю. С. Дьяконова (19626). Установлено также полное совпадение кривых, рассчитанных Рейнольдсом и Хауэром для некоторых ректоритоподобных структур с  $S = 1$ , с кривыми, полученными на основе формул (86), (87).

Преимущества последних выступают главным образом при анализе минералов с  $S = 2$ . В частности, дифрактограммы образцов Монтана

Рис. 93. Распределение смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит с фактором  $S = 2$  и максимальной степенью порядка при  $S = 1$  в зависимости от характера чередования слоев разных типов

Цифры соответствуют порядковым номерам образцов в табл. 13



«F» и «G» (Reynolds, Hower, 1970) свидетельствуют о том, что в структурах соответствующих минералов слюдястые и монтмориллонитовые слои чередуются со структурным контролем, распространяющимся на более чем один соседний слой.

Рейнольдс и Хауэр (Reynolds, Hower, 1970), используя в качестве самостоятельного структурного элемента совокупность слоев ААВА, которая неупорядоченно чередуется со слоями А, получили возможность объяснить особенности дифрактограммы для смешанослойного минерала иллит — монтмориллонит из Калберга (буквы А и В относятся к иллитовому и монтмориллонитовому слоям соответственно). Столь же успешным оказалось сравнение экспериментальной дифрактограммы этого образца с дифракционной кривой, рассчитанной для структурной модели, в которой слои разных типов чередуются с фактором  $S = 3$  (см. рис. 88). Аналогично было получено соответствие рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм для образцов 192 и 5028, изученных соответственно Б. П. Градусовым (19716) и Кодамой с соавторами (Kodama a. o., 1969) (см. рис. 89, 90). Таким образом, в структурах этих минералов чередование слюдястых и монтмориллонитовых слоев осуществляется с контролем, распространяющимся, как минимум, на три соседних слоя.

Мы не проводили широкого и систематического дифракционного изучения всех возможных трёхкомпонентных смешанослойных структур. Однако в ряде случаев дифрактограммы образцов, насыщенных глицерином, не удавалось сопоставить ни с одной из кривых, рассчитанных для двухкомпонентных смешанослойных систем. В то же время после прокалки образцов при  $450-550^\circ \text{C}$  на дифрактограмме не выявлялось ни-

каких эффектов, свидетельствующих о присутствии в минералах каких-либо других слоев, кроме иллитовых и монтмориллонитовых. По этой причине предполагалось, что структура этих минералов образована 10 Å слюдистыми и 14 и 17,8 Å монтмориллонитовыми слоями (14 Å слои содержат однослойный комплекс молекул глицерина). На рис. 91 приведены экспериментальная и соответствующая ей рассчитанная дифрактограммы, подтверждающие обоснованность такого предположения.

### СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ ИЛЛИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ КАК ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗВЕНО ТРАНСФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ИЛЛИТ

Межслоевые промежутки слоистых силикатов, в том числе глинистых минералов, отличаются исключительно высокой чувствительностью к изменениям внешней среды. Это обстоятельство находит свое отражение в широком распространении в природе стадийных преобразований одних глинистых минералов в другие. Характерной особенностью подобных процессов является то, что они протекают не скачкообразно, когда все межслоевые промежутки одного типа одновременно замещаются межслоями другого типа, а путем селективного изменения в пределах кристалла свойств одних межслоев структуры при относительной сохранности состава и свойств других. В результате возникают серии смешанослойных фаз, отражающих все последовательные стадии того или иного трансформационного преобразования. Установление на каждом этапе стадийного процесса взаимосвязей между физико-химическими и термодинамическими условиями среды, с одной стороны, и структурно-кристаллохимическими особенностями смешанослойной фазы, которая сформировалась в данных условиях, — с другой, очевидно, способствовало бы использованию смешанослойных минералов в качестве индикаторов различных геологических обстановок. Кроме того, познание основных закономерностей изменения структурных характеристик смешанослойных минералов на всех этапах их существования в том или ином процессе поможет выявить природу структурного механизма, контролирующего особенности образования этих минералов. В свете сказанного представляло несомненный интерес проследить динамику преобразования монтмориллонита — очень широко распространенного в поверхностной зоне земной коры минерала — в иллит, которое осуществляется по мере погружения пород на фоне постепенного повышающихся температур и давлений (Shutov a. o., 1969; Шутов и др., 1974).

Следует отметить, что переход монтмориллонита в гидрослюда при региональном эпигенезе был хорошо известен, но кристаллохимическая специфика и механизм этого преобразования оставались нерассмотренными.

Объектами исследования были монтмориллонитовые минералы (образцы коллекции В. Д. Шутова), которые образовались по основной массе кислых пирокластических пород, слагающих серию обособленных прослоев (около 20 прослоев) мощностью от нескольких сантиметров до первых метров в мощном (свыше 4000 м) разрезе угленосной формации С<sub>1</sub> — С<sub>3</sub> Карагандинского бассейна (Казахстан). Прослой пирокластического материала распределены по всему разрезу более или менее равномерно и обладают одинаковым или очень близким составом исходного вещества. Их пороодообразующая часть сложена обломками кислого стекла, перешедшего в монтмориллонитовый агрегат непосредственно вслед за отложением пирокластического материала, кристаллами плагиоклазов № 15 — 25 и крупными, иногда идиоморфно-гексагональными пластинами биотита. По мере перехода от верхних прослоев к нижним наблюдаются признаки эпигенетической переработки структур пирокластических пород.

Они выражаются в появлении вторичного текстурирования основной витрокластической массы, степень которого возрастает с глубиной залегания отдельных прослоев.

Сочетание исходно-однородного состава всех прослоев с их направленным вторичным изменением по мере перехода от верхних слоев к нижним позволяет рассматривать современный состав всей серии пирокластических прослоев как совокупность отдельных стадий их постседиментационного преобразования в процессе погружения пород в более глубокие зоны земной коры. Естественно, что все монтмориллониты, возникшие непосредственно вслед за накоплением пирокластического материала и претерпевшие вместе с ним глубинное преобразование, фиксируют отдельные стадии на пути постепенного изменения монтмориллонита и перехода его в гидрослюдистый минерал.

Для исследования было выбрано шесть образцов, характеризующих все основные стадии постседиментационного преобразования монтмориллонита. Для выявления кристаллохимической специфики стадийного перехода монтмориллонита в гидрослюду был применен метод фурье-преобразований по Ю. С. Дьяконову (19626). Полученные значения  $\varphi'(z)$  представлены графически на рис. 94. На кривой исходного обр. 168 видно, что он содержит монтмориллонитовые слои (пик  $z = 18 \text{ \AA}$ ), которые мы обозначим  $B$ , и слюдистые слои (пик при  $z = 10 \text{ \AA}$ ), обозначаемые буквой  $A$ . Соотношение высот  $A$  и  $B$  пиков свидетельствует о резком преобладании монтмориллонитовых слоев над слюдистыми ( $w_A : w_B = 0,25 : 0,75$ ). Анализ других основных пиков на кривой  $\varphi'(z)$  показывает, что в исходном образце имеются следующие сочетания слоев:  $BBBB$ ,  $BA BABB$ ,  $BBABV$ . Следует обратить внимание на отсутствие сочетания типа  $AA$ , так как пик при  $z = 20 \text{ \AA}$  не проявляется.

В следующую стадию (обр. 198) происходят существенные изменения: 1) увеличивается содержание слюдистых слоев, так как возрастает высота  $10 \text{ \AA}$  пика; 2) появляются  $14 \text{ \AA}$  слои, обозначаемые  $B_1$ . Их существование, вероятно, связано с большим, по сравнению с другими монтмориллонитовыми слоями, содержанием  $K$  в межслоевых промежутках и поглощением только одного слоя молекул глицерина. Из анализа высот пиков на кривой  $\varphi'(z)$  видно, что содержание  $14 \text{ \AA}$  слоев в смешанослойных кристаллах не более 5%; 3) повторяемость монтмориллонитовых соседних слоев  $B$  резко сократилась и не превышает двух пакетов  $BB$ ; сокращение произошло за счет появления сочетаний  $BB_1BB_1$ , о чем свидетельствует отсутствовавший на предыдущей кривой пик с  $z = 32 \text{ \AA}$  ( $18 \text{ \AA} + 14 \text{ \AA}$ ); 4) увеличилось содержание ректоритовых зон, т. е. сочетаний типа  $ABABAB$ . Запрещающими сочетаниями являются пакеты  $AA$  и  $AB_1$ .

Наконец завершающая стадия в ряду монтмориллонит — ректорит реализуется в обр. 105. На кривой  $\varphi'(z)$  для этого образца видно, что главными являются пики при  $z = 28, 56, 84 \text{ \AA}$  и т. д., т. е. ректоритовый закон чередования слоев типа  $ABABAB$  становится основным мотивом в строении кристаллов образца. Важно отметить, что ректоритовая последовательность иногда нарушается за счет того, что  $18 \text{ \AA}$  слои замещаются  $14 \text{ \AA}$  слоями и формируются сочетания типа  $ABAB_1AB$ .

Присутствие  $14 \text{ \AA}$  слоев и наличие в структуре сочетаний типа  $AB_1$  или  $ABAB_1AB$  подтверждается присутствием максимумов на  $\varphi'(z)$  при  $z = 24, 38, 52, 80 \text{ \AA}$ . Кроме того, для этого образца оптимальное соответствие экспериментальной дифрактограммы с рассчитанной было получено только после предположения о том, что в структуре минерала строго упорядоченно чередуются  $10, 17,8$  и  $14 \text{ \AA}$  слои (см. рис. 91). Запрещенными на этой стадии являются сочетания  $AA$ ,  $BB$  и  $AB_1AB_1$ .

Следующая стадия (см. рис. 94, обр. 246) связана уже с частичным разрушением ректоритовых цепочек и формированием первых звеньев слюдистых пакетов. Это происходит за счет преобразования последовательности  $ABAB_1AB$  в сочетание типа  $ABAAAAB$  с образованием трех слюдистых межслоев и параллельным замещением части новых слоев  $B$  на  $B_1$ .

В результате резко сокращается число сочетаний из  $AB$  пар. Отсутствие пика на кривой  $\varphi'(z)$  при  $z = 72 \text{ \AA}$  показывает, что в структуре подряд могут встретиться только две слоевые пары  $AB$ .

Таким образом, на данной стадии оказываются запрещенными  $BB$  пары слоев при появлении сочетаний  $AA$ . Присутствие  $14 \text{ \AA}$  слоев в структуре обр. 246 было подтверждено также при сравнении рассчитанных для трехкомпонентной системы дифрактограмм с полученной экспериментально.

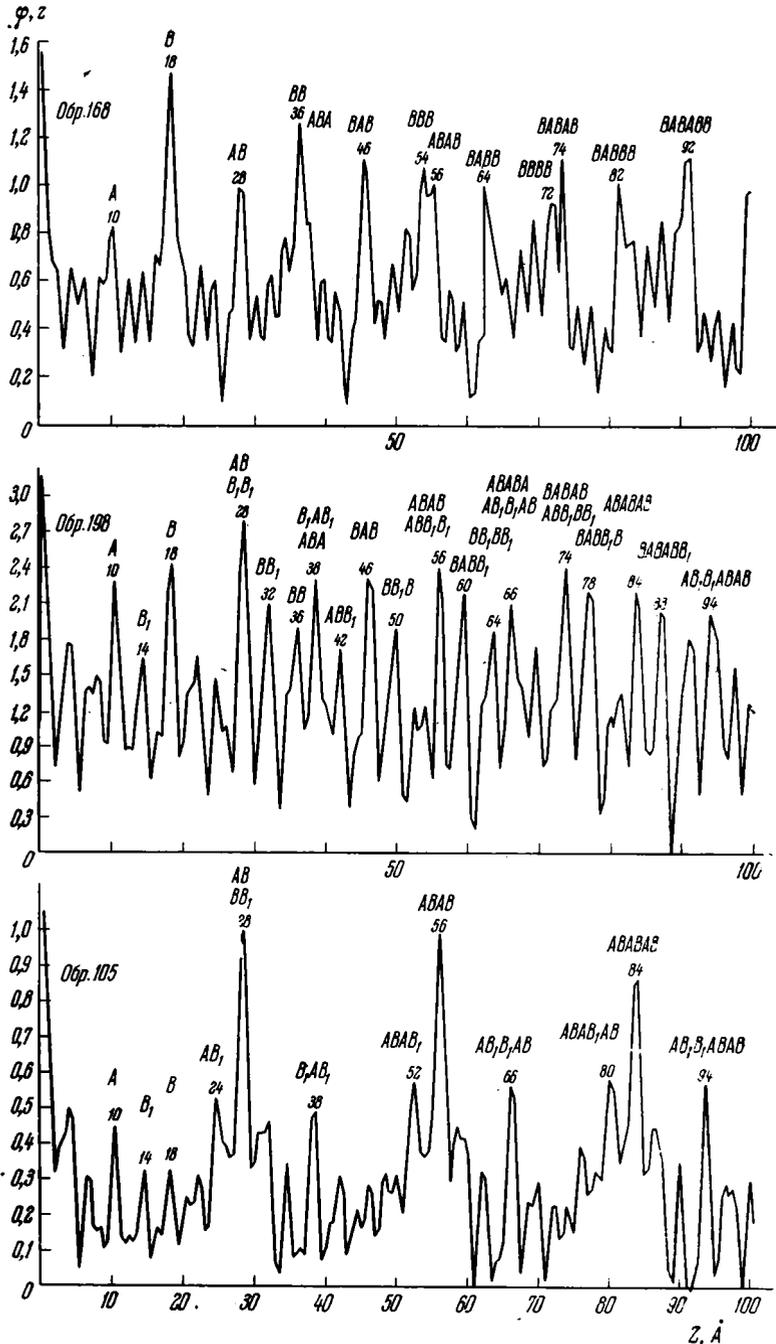


Рис. 94. Кривые  $\varphi'(z)$  для серии образцов стадийного ряда монтмориллонит — ректорит — гидрослюда



слои и их сочетания:  $B$ ,  $B_1$ ,  $AB$  и другие сохраняются в виде единичных реликтовых пакетов. Общее содержание разбухающих слоев не больше 15—20%. Хотя чередование последних со слюдистыми слоями не является упорядоченным, все же для рассматриваемых смешанослойных структур характерно отсутствие сочетаний типа  $BB$ ,  $BB_1$  или  $B_1B_1$ .

Стадийный процесс преобразования монтмориллонита в гидрослюду осуществлялся на фоне постепенного повышавшихся температур и давлений в условиях непрерывного взаимодействия однородной фазы монтмориллонита с катионами калия. Более или менее постоянный приток последнего, по-видимому, осуществлялся за счет постепенного разрушения пластин биотита, являвшихся одним из породообразующих компонентов исходного пирокластического вещества. Трансформационное превращение монтмориллонита осуществлялось в основном за счет внутренних ресурсов породы и носило, таким образом, характер автоэпигенетического процесса. Механизм структурных изменений монтмориллонита можно представить следующим образом.

Внедрение катионов  $K$  в межслоевые промежутки монтмориллонита приводит к их дегидратации и постепенному формированию слюдоподобных 10 Å слоев. Катионы  $K$  не заселяют двух смежных монтмориллонитовых межслоев. Другими словами, здесь выполняется условие максимально возможного при  $S = 1$  порядка в чередовании монтмориллонитовых и слюдистых слоев, приводящее к уменьшению внутренней энергии и увеличению стабильности смешанослойного минерала по сравнению со случаем чередования слоев при  $S = 0$ .

Структурный контроль закономерного распределения катионов  $K$  по межслоям монтмориллонитовой структуры осуществляется в связи с тем, что катионы  $K$ , заселившие какой-либо межслой, уменьшают эффективный отрицательный заряд на противоположных сторонах контактирующих с ними 2 : 1 слоев. Это происходит потому, что силы электростатического взаимодействия базальных анионов 2 : 1 слоев с катионами  $K$  увеличиваются по сравнению с силами взаимодействия между теми же анионами и обменными гидратированными катионами монтмориллонита.

Действительно, удаление молекул  $H_2O$  уменьшает диэлектрическую постоянную межслоев, а сближение 2 : 1 слоев — расстояние от межслоевых катионов  $K$  до базальных анионов на неконтактной стороне этих слоев. Катионы  $K$  как бы поляризуют ближайшие 2 : 1 слои таким образом, что центры тяжести электронной плотности этих слоев смещаются в сторону катионов  $K$ . В таких условиях энергия дегидратации обменных катионов в монтмориллонитовых межслоях, смежных с новообразованным «слюдоподобным» межслоем, будет выше, чем энергия дегидратации обменных катионов во всех остальных монтмориллонитовых межслоях. Перечисленные обстоятельства предопределяют важную тенденцию в последовательной сорбции катионов  $K$  по крайней мере через один монтмориллонитовый межслой (Sawhney, 1967; Shutov a. o., 1969; Муравьев, Сахаров, 1971). Селективный характер распределения катионов  $K$  по межслоям характерен не только для начальных этапов изменения монтмориллонитового минерала, но и прослеживается на всех стадиях преобразования этого минерала.

Следующий существенный момент в ходе стадийного преобразования монтмориллонита — появление 14 Å слоев, которые замещают 18 Å слои с формированием последовательностей типа  $BB_1B$ . Последние представляют собой начальный этап возникновения ректоритовой фазы, которая образуется за счет последующего замещения  $B_1$  на  $A$ .

Известно, что предельно насыщенным катионами  $K$  монтмориллонит поглощает однослойный комплекс молекул глицерина и имеет высоту слоев 14 Å (Муравьев, Сахаров, 1971). Одновременное присутствие в смешанослойных минералах 14 и 18 Å слоев связано с неравномерным поглощением катионов  $K$  разными межслоевыми промежутками монтмориллонитового типа. Межслой с предельно допустимым содержанием обменных



торитовому заселению монтмориллонитовых промежутков с некоторым количеством упомянутых выше «ошибочных» сочетаний.

Ректоритовая фаза является промежуточной стадией на пути преобразования монтмориллонита в гидрослюда. И не случайно, что одновременно с ее формированием создаются предпосылки для дальнейшего преобразования этой фазы. Они выражаются в замещении  $B$  на  $B_1$  в ректоритовой цепочке, т. е. в появлении сочетаний типа  $ABAB_1AB$  (см. схему). Пакеты с повышенным содержанием калия служили «затравочным» материалом, из которого в дальнейшем образовывались сочетания  $AA$ . Параллельно шел процесс замещения слоев  $B$  на  $B_1$  в других ректоритовых пакетах. В завершающие этапы преобразования гидрослюда в несодержащий разбухающих слоев иллит проходило также не непосредственно путем перехода  $18 \text{ \AA}$  слоев в  $10 \text{ \AA}$ , а вновь через промежуточную стадию  $14 \text{ \AA}$  слоев (Дриц, Копорулин, 1973).

Медленный ход развития автоэпигенетического процесса изменения и перехода монтмориллонита в гидрослюда позволил уловить все стадии этого преобразования. Ведущим началом, или «пусковым механизмом», стадийного формирования гидрослюда явилось закономерное вхождение катионов  $K$  в структуру исходного монтмориллонита. В свою очередь присутствие калия приводило к более глубоким структурным изменениям минералов, связанным с частичным замещением  $Si$  на  $Al$  и созданием в тетраэдрических сетках отрицательного заряда. Этому способствовало, во-первых, присутствие значительных количеств катионов  $Al$  за счет эпигенетического растворения полевых шпатов. Во-вторых, замещение  $Si$  на  $Al$  увеличивало размеры тетраэдрической сетки, создавало более благоприятные условия для октаэдрического окружения  $K^+$ , обеспечивающего жесткое закрепление этого катиона. Вероятно, этот процесс слюдизации межслоевых промежутков монтмориллонита осуществлялся не в конечные стадии преобразования минерала, а постепенно, непосредственно вслед за заселением межслоевых промежутков  $K^+$ .

Структурные особенности конечного этапа преобразования гидрослюда, содержащей 20—25% монтмориллонитовых слоев, в собственно иллит, т. е. в алюминиевый слюдистый минерал, не содержащий разбухающих слоев, были детально исследованы В. А. Дрицем и В. И. Копорулиным (1973).

Разобранную динамику стадийной гидрослюдизации и последующей иллитизации монтмориллонита в зоне глубинного эпигенеза можно, очевидно, рассматривать как универсальную схему. Однако различные скорости течения этого процесса в природе могут настолько сократить прохождение отдельных стадий, что сам процесс потеряет видимость стадийного преобразования.

Следует отметить, что образование смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит за счет трансформационного преобразования исходного монтмориллонита является широко распространенным природным процессом, который реализуется не только в условиях регионального эпигенеза. Например, смешанослойные минералы рассматриваемого типа, обнаруженные в метаботонитах Скандинавии (Byström, 1954) и Прибалтики (Ратеев, Градусов, 1971; Утсал, Юргенсон, 1971), в процессе своего становления прошли предварительную монтмориллонитовую стадию. В главе V будет показано, что история образования глауконитов — диоктаэдрических железистых слюд морского генезиса — также начиналась от Fe-Al-монтмориллонитов. Многочисленные эксперименты по гидротермальному синтезу глинистых минералов выявили стадийность структурных преобразований слоистых силикатов (Франк-Каменецкий, Гойло, 1970; Франк-Каменецкий и др., 1971, 1973). В частности, выделяются три этапа направленных структурных изменений от исходных фаз к конечным: на первом происходит синтез монтмориллонита, на втором — синтез промежуточных, нередко частично упорядоченных смешанослойных

фаз и, наконец, на третьем этапе синтезируются стабильные продукты, в том числе слюдистого типа.

В то же время смешанослойные минералы иллит — монтмориллонит очень часто имеют гидротермальный генезис, причем под действием гидротермальных растворов в одних случаях происходит кристаллизация минералов непосредственно из растворов, а в других — по матрице исходного слоистого силиката. Необходимо подчеркнуть, что выявление в условиях гидротермального генезиса направленного ряда минералов от монтмориллонита через серию смешанослойных фаз к иллиту всегда отражает стадийность изменений физико-химических и термодинамических условий среды, но совсем не обязательно означает стадийные трансформационные преобразования монтмориллонита в гидрослюда. Действительно, смешанослойные минералы, синтезированные в определенных условиях, могут не иметь прямой структурной преемственности со смешанослойными минералами, образовавшимися в несколько иных условиях, хотя и первые и вторые возникли под влиянием одного и того же источника гидротермальной деятельности.

Наименее понятны в отношении структурных и стерических ограничений представления об образовании в поверхностных условиях при кислотном выветривании почвенных профилей смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит в результате деградации мусковитов (Rich, 1958; Jackson, 1968; Соколова, Шостак, 1969).

Стадийное преобразование мусковита в монтмориллонит может оказаться затруднительным по следующим причинам. Из данных по структурному исследованию мусковитов хорошо известно, что крупные катионы К, находящиеся в плотно упакованных октаэдрах из анионов кислорода, препятствуют развороту тетраэдров, ограничивая его значение углом  $\alpha \simeq 11^\circ$  (вместо возможных  $15^\circ$ ). Это увеличивает параметр  $b$  мусковита по сравнению, например, с парагонитом, в котором при том же составе силикатных слоев межслоевыми являются более мелкие катионы Na. Следовательно, селективное удаление катионов К из какого-либо межслоя немедленно приведет к дополнительному развороту оснований тетраэдров у двух смежных 2 : 1 слоев, примыкающих к данному межслою. Параметр  $b$  этих тетраэдрических сеток должен уменьшиться с 9 Å до примерно 8,9 Å (параметр  $b$  парагонита). В результате в каждом из двух 2 : 1 слоев, разделенных гидратным межслоем, возникнут сильные напряжения из-за несоответствия  $ab$  параметров ячеек верхней и нижней тетраэдрических сеток в пределах одного и того же 2 : 1 слоя. Естественно, в этих условиях образование смешанослойных структур мусковит — монтмориллонит или мусковит — вермикулит без дополнительных глубоких структурных изменений исходного минерала вряд ли возможно.

Формирование по тонкодисперсным серицитовым сланцам смешанослойных минералов с содержанием разбухающих слоев 10—20% гораздо более правдоподобно. Действительно, в серицитовых минералах из-за особенностей их состава не столь велико, как в мусковите, несоответствие размеров октаэдрических и тетраэдрических сеток. По этой причине если в кристаллах серицита образовались единичные гидратированные межслои, разделенные 5—10 силикатными слоями, то возникшие в отдельных слоях напряжения могут релаксировать в объеме ненарушенной структуры слюды, что обеспечит устойчивость такого рода минеральных образований.

Следует отметить, что попытки лабораторного синтеза смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит за счет серицита при проведении опытов при атмосферном давлении оказались наиболее успешными только в тех случаях, когда исходный образец серицита подвергался сильному внешнему воздействию, в частности прокаливанию при достаточно высоких температурах (до  $800^\circ\text{C}$ ) (Tomita, Dozono, 1972).

Несмотря на разнообразный генезис, многие смешанослойные минералы иллит — монтмориллонит характеризуются ясно выраженной тенденцией к упорядоченному чередованию слоев разного типа (Sato, 1965; Shutov a. o., 1969; Градусов, 1969; Ерошев-Шак, Горощенко, 1972). Многие авторы пытались объяснить этот эффект первичной структурной неоднородностью «минералов-родоначальников», по матрице которых развивалась та или иная смешанослойная фаза. Судо с соавторами (Sudo a. o., 1962) полагали, что в структуре мусковит-серицитов имеет место полярное распределение слоевых зарядов. Экспериментальная проверка этой гипотезы была осуществлена Томита и Дозоно (Tomita, Dozono, 1972), которые показали, что при определенных условиях синтеза  $2M_1$  мусковит преобразовывается в ректорит, а политип  $1M$  — в нерегулярную смешанослойную фазу монтмориллонит — иллит.

Возникновение упорядоченных или частично упорядоченных смешанослойных структур лишь визуализирует первоначально заложенную в матрице степень слоевой зарядовой неоднородности. В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов и Э. А. Гойло (1973; Франк-Каменецкий, Гойло, 1970; Франк-Каменецкий и др., 1971) при объяснении упорядоченного чередования слоев в различных синтезированных ими смешанослойных образованиях важное место отводили зарядовой полярности слоев исходного монтмориллонит-бейделлита. Возможность кристаллохимической неоднородности и связанной с ней полярности распределения зарядов вполне допустима в слоистых силикатах. Однако если исходить только из того, что порядок чередования (а по логике и содержание) слоев разных типов уже предопределен структурными особенностями исходного минерала, то это значит игнорировать эффект повышения устойчивости смешанослойных структур с увеличением порядка в чередовании слоев разных типов. Последнее обстоятельство является, очевидно, одной из главных причин возникновения эффектов упорядочения в смешанослойных минералах. Поэтому при попытках установить структурный механизм, контролирующийся тот или иной способ чередования слоев, следует особое внимание обращать на изучение конкретных физико-химических и термодинамических условий, в которых происходило их образование, и на тонкие структурно-кристаллохимические особенности исследуемых смешанослойных минералов. Иллюстрацией к сказанному может служить интерпретация особенностей формирования смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит в условиях регионального эпигенеза.

Другое объяснение явлений упорядоченности на основе анализа характеристик смешанослойных минералов содержится в работе Хауэра (Howe, 1969). Автор рассмотрел модели смешанослойных структур, в которых с разной степенью порядка чередуются  $2 : 1$  слои, заряд которых равен либо  $-1$ , либо  $-1/3$ . Предполагалось, что сечетание двух  $2 : 1$  слоев с зарядами  $-1$ ,  $-1$  или  $-1$ ,  $-1/3$  обуславливает появление слюдистых межслоев, а между парой  $2 : 1$  слоев с зарядами  $-1/3$  располагается монтмориллонитовый межслоевой промежуток. Анализ различных моделей смешанослойных структур показывает, что при одном и том же составе неупорядоченное чередование разнозарядных  $2 : 1$  слоев приводит к возникновению большего числа разбухающих межслоев, чем при их упорядоченном переслаивании.

Отсюда следует важный в практическом отношении вывод о том, что с повышением давления степень упорядоченности смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит должна увеличиваться. В какой-то степени это обстоятельство помогает понять тот факт, что смешанослойные минералы, образовавшиеся при нормальных температурах и давлениях за счет трансформационного преобразования монтмориллонита, обнаруживают гораздо меньший порядок в чередовании слюдистых и монтмориллонитовых слоев, чем их аналоги, сформировавшиеся в постседиментационный период.

Очень важными с точки зрения познания структурного механизма возникновения смешанослойных минералов являются работы по изучению трансформационных переходов флогопит-биотита через серию смешанослойных фаз в вермикулит. Наиболее глубоко этот процесс изучен Ю. С. Дьяконовым (1962а, 1964б), который выделил три стадии преобразования флогопита в вермикулит. При описании обозначим слюдястые слои буквой *A*, а вермикулитовые — буквой *B*. На первой стадии процесса содержание слоев *B* не превышает 10% и нет сочетаний *BB*; на второй стадии  $w_A : w_B$  колеблется от 0,7 : 0,3 до 0,5 : 0,5 и наиболее часто реализуются последовательности *AABAAB*... и *ABAB*... снова при отсутствии сочетаний *BB*; на третьей стадии практически скачком происходит переход в вермикулит. Отмеченные закономерности непосредственно связаны, с одной стороны, со структурными особенностями триоктаэдрических слюд, а с другой — со стремлением смешанослойных минералов к энергетической стабильности. В триоктаэдрических флогопит-биотитах из-за небольшого угла разворота тетраэдров и взаимного отталкивания межслоевых катионов с протонами гидроксильных групп 2 : 1 слоев катионы *K* имеют «рыхлую» октаэдрическую упаковку анионов с длинами связей *K — O*, превышающих 2,95—3,0 Å (Drits, 1969). Поэтому в кислой среде в процессе выветривания легко осуществляется удаление непрочно связанных катионов *K* с замещением их гидратированными ионами *Mg*. При этом такая замена не приводит к сколько-нибудь заметным искажениям силикатных слоев. Если из какого-либо межслоевого промежутка слюды удалены катионы *K* и вместо них разместились два слоя молекул  $H_2O$ , координированные межслоевыми катионами *Mg*, то произойдет уменьшение сил электростатического взаимодействия между тетраэдрическими сетками ближайших 2 : 1 слоев и межслоевыми катионами *Mg* по сравнению с силами электростатического взаимодействия анионов этих сеток с катионами *K* в нормальной структуре слюды (за счет увеличения расстояния между ними и появления в межслоях молекул  $H_2O$  с высокой диэлектрической постоянной).

Соответственно появление в структуре слюды вермикулитового межслоя приведет к эффективному увеличению отрицательного заряда тетраэдрических сеток, примыкающих к катионам *K* и принадлежащих к 2 : 1 слоям, между которыми расположен гидратный межслой. Другими словами, происходит как бы поляризация электронной плотности в каждом из двух примыкающих в вермикулитовому межслою 2 : 1 слоев (по сравнению с ее центросимметричным распределением в 2 : 1 слоях нормальной слюды), при которой центры тяжести электронной плотности слоев смещаются в сторону ближайших катионов *K*. В этих условиях катионы *K* в соседних с разбухающими межслоями окажутся более прочно связанными с 2 : 1 слоями, чем катионы *K* в остальных межслоях кристалла. Последние по этой причине более доступны для дальнейшей их гидратации. Таким образом, вермикулитизация одного межслоя предопределяет возможность извлечения катионов *K* только из межслоев, отделенных от данного по меньшей мере двумя 2 : 1 слоями.

В свете сказанного на первой стадии процесса новообразованные вермикулитовые межслои отделены один от другого несколькими слюдястыми слоями. В дальнейшем практически только из межслоев, разделенных двумя или тремя 2 : 1 слоями, идет постепенное удаление катионов *K* до тех пор, пока все они синхронно не «вермикулитизируются». Поэтому трансформационное преобразование биотитов из первой стадии во вторую происходит сравнительно быстро без непрерывной серии переходов.

В смешанослойных структурах с последовательностями слоев *ABAB* и *AABAAB* катионы *K* во всех межслоях приблизительно одинаково связаны с 2 : 1 слоями, и, следовательно, трансформация слюдястых межслоев в вермикулитовые будет происходить с равной вероятностью во всех межслоевых промежутках. Поэтому и переход этих структур в вер-

микулит должен осуществляться скачкообразно, без формирования промежуточных смешанослойных фаз.

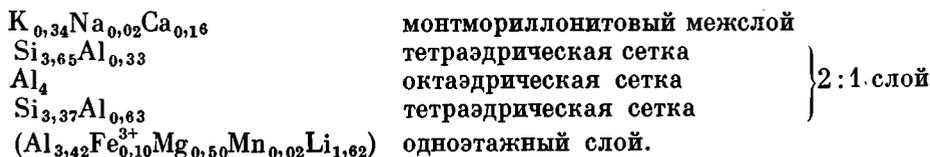
Из проведенного обсуждения видна общность структурных закономерностей трансформационного превращения флогопита в вермикулит и монтмориллонита в иллит. Поэтому вполне естественно, что оказалось возможным с единых позиций рассмотреть структурный механизм, контролирующий конкретное распределение слоев разных типов как в иллит-монтмориллонитах, так и в биотит-вермикулитах.

### ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ ХЛОРИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ

Среди смешанослойных минералов хлорит — монтмориллонит в зависимости от характера заполнения катионами октаэдрических позиций структуры можно выделить несколько групп. К первой группе относятся минералы, в структуре которых все октаэдры одно- и трехэтажных слоев заняты катионами. Триоктаэдрические минералы со строго упорядоченным по закону *АВАВ...* чередованием хлоритовых и монтмориллонитовых слоев обычно называют корренситами (Lippman, 1954, 1956; Lucas, 1962).

Ко второй группе относятся смешанослойные минералы, в структуре которых все 2 : 1 слои являются строго диоктаэдрическими. Они отличаются друг от друга как способом заселения одноэтажных слоев, так и природой октаэдрических катионов. Аналогично тому, как хлориты могут состоять из ди-, триоктаэдрических пакетов (Дриц, 1966б; Дриц, Власов, 1967), представляющих совокупность диоктаэдрических 2 : 1 слоев и триоктаэдрических бруситоподобных слоев, так и рассматриваемая группа смешанослойных минералов может быть представлена разновидностями, в структуре которых переслаиваются диоктаэдрические монтмориллонитовые и ди-, триоктаэдрические хлоритовые пакеты. Эгглестон и Бейли (Eggleston, Bailey, 1967) провели детальное изучение минерала, в структуре которого в отношении 3 : 2 чередовались Mg-Al ди-, триоктаэдрические хлоритовые и Al-содержащие монтмориллонитовые слои. В свою очередь в хлоритовых пакетах сочленялись алюминиевые 2 : 1 слои и одноэтажные слои состава  $(Mg_{2,3}Al_{0,6})(OH)_6$ . Очень вероятно, что аналогичное распределение катионов по одно- и трехэтажным слоям имеют минералы, описанные Судо и Кодама (Sudo, Kodama, 1957), В. А. Франк-Камнецким с соавторами (1963), Ю. М. Королевым (1965).

О. М. Русинова, А. И. Горшков и В. А. Дриц исследовали минерал, в котором все октаэдры 2 : 1 слоев заполнены катионами Al, а одноэтажные — катионами Li и Al. Другими словами, в структуре данного минерала почти упорядоченно в отношении 1 : 1 чередуются кукеитовые и монтмориллонитовые слои со следующим распределением катионов по отдельным структурным элементам:



Н. И. Хамхадзе, В. А. Дриц, В. Д. Шутов и А. Л. Соколова обнаружили упорядоченный смешанослойный минерал хлорит — монтмориллонит, в котором октаэдрические позиции 2 : 1 слоев заселены катионами  $Fe^{3+}$ . Одноэтажные слои в структуре оказались триоктаэдрическими со структурной формулой  $(Mg_2Al_1)(OH)_6$ . Наконец возможны также разновидности упорядоченных смешанослойных минералов, в состав которых входят только трехвалентные катионы. В настоящее время известны Al-содержащие минералы хлорит — монтмориллонит, у которых диоктаэдрически-

ми являются как трех-, так и одноэтажные слои (Sudo, 1959; Shimoda, 1969). В какой-то степени аналогом диоктаэдрическому хлорит — монтмориллониту можно рассматривать описанную В. Д. Шутовым и В. А. Дрицем (1966) разновидность смешанослойной фазы хлорит — «дефектный» хлорит, в составе которого содержатся только катионы Si и Al.

Упорядоченные или почти упорядоченные смешанослойные минералы, содержащие Al- диоктаэдрические 2 : 1 слои, целесообразно называть тосудитами (Франк-Каменецкий и др., 1963). В зависимости от состава одноэтажных слоев можно различать Al-тосудиты с диоктаэдрическими Al-одноэтажными слоями, Mg-тосудиты — с триоктаэдрическими Al, Mg-одноэтажными слоями и Li-тосудиты — с триоктаэдрическими Al, Li-одноэтажными слоями. Существенным преимуществом таких названий является их краткость.

Все перечисленные минералы второй группы характеризуются единичными в плоскости *ab* параметрами ячеек хлоритовых и монтмориллонитовых слоев. Однако среди смешанослойных минералов хлорит — монтмориллонит могут в принципе встречаться такие, в структуре которых чередуются триоктаэдрические хлоритовые и диоктаэдрические монтмориллонитовые пакеты или наоборот. Естественно, что в этом случае слои разных типов будут отличаться размерами в плоскости *ab*. В настоящее время известны только две находки подобного рода. В. М. Новиков с соавторами (1973) описали минерал, в структуре которого чередуются неразбухающие триоктаэдрические и разбухающие диоктаэдрические хлоритовые пакеты, а Блаттер и др. (Blatter, a. o., 1973) обнаружили смешанослойный минерал, у которого упорядоченно переслаиваются Al-содержащие монтмориллонитовые и триоктаэдрические Mg-хлоритовые пакеты.

Как правило, ди- и дитриоктаэдрические смешанослойные минералы хлорит — монтмориллонит, связанные с гидротермальным генезисом, характеризуются структурами, близкими к упорядоченным, и, по-видимому, имеют сравнительно ограниченное распределение.

Более разнообразны структурные характеристики и условия образования корренсита и корренситоподобных минералов (Lippman, 1956; Lucas, 1962; Lippman, Savascin, 1967; Ратеев, Градусов, 1970; Коссовская и др., 1971). Для некоторых из них на рис. 95—98 проведено сравнение экспериментальных дифрактограмм с рассчитанными.

М. И. Жеру, В. Ф. Мороз и Б. А. Сахаров детально изучили структурные и кристаллохимические особенности корренсита. Обр. 327/226 был найден в скв. 137 на глубине 226 м в зоне Днестровских разломов Среднего Приднестровья. В отличие от всех ранее исследованных образцов (Lippman, 1956; Lippman, Savascin, 1967; Градусов, 1967, 1968), содержащих в качестве примесей различные глинистые минералы, этот корренсит оказался практически мономинеральным. Значения  $d(001)$  минерала в естественном, насыщенном глицерином и прокаленном при 550° С состояниях оказались равными  $29,47 \pm 0,01$ ;  $32,13 \pm 0,06$  и  $23,43 \pm 0,09$  Å соответственно,  $d(060) = 1,539$  Å. Во всех случаях сохранялась целочисленность всей серии базальных отражений, свидетельствующая о строго упорядоченном чередовании в структуре минерала слоев разных типов. Подтверждением этого является почти полное совпадение экспериментальной и рассчитанной для структуры корренсита дифрактограмм (см. рис. 98). Отсутствие примесей в образце позволило получить структурную формулу минерала



Авторы совместно с А. Г. Коссовской и Т. Н. Соколовой провели детальное рентгеновское изучение корренситоподобных минералов терригенно-эвапоритовых отложений. Объектами исследования являлись породы красноцветных терригенно-хемогенных формаций двух бассейнов разного возраста и разных регионов: пермские отложения Южного Приуралья,

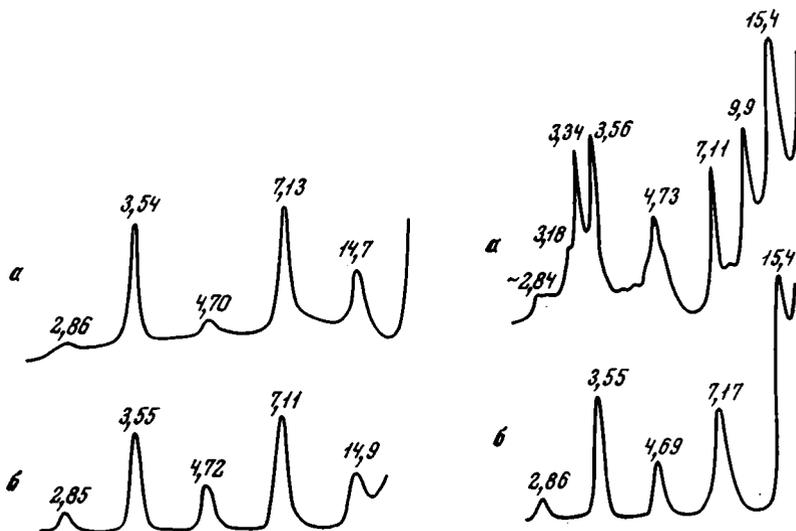


Рис. 95. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы обр. 1051 (Ратев и др., 1972) для смешанослойной структуры хлорит — монтмориллонит (комплекс с глицерином) при  $S = 1$ ,  $w_x : w_m = 0,9 : 0,1$ ,  $p_{mm} = 0,2$

Рис. 96. Сравнение экспериментальной дифрактограммы (а) обр. 102/63 с рассчитанной (б) для смешанослойной структуры хлорит — монтмориллонит (комплекс с глицерином) при  $S = 0$ ,  $w_x : w_m = 0,8 : 0,2$

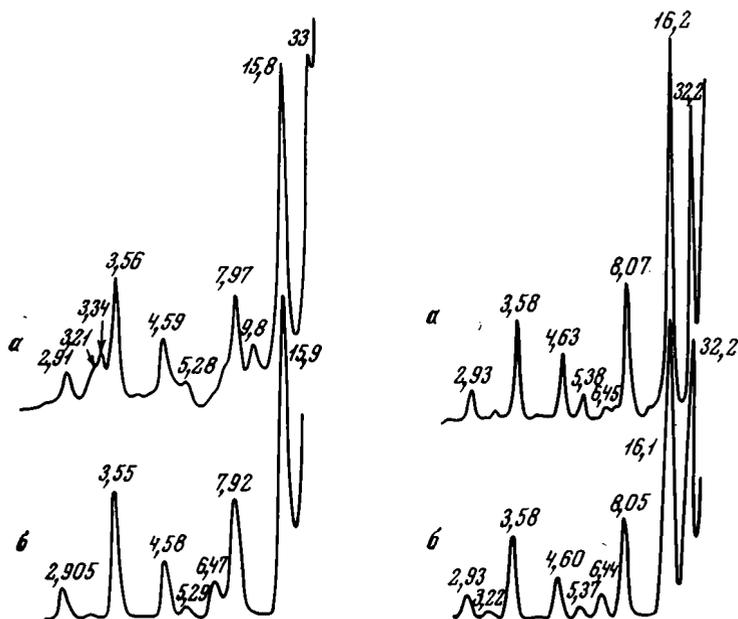


Рис. 97. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) дифрактограммы обр. 28/63 для смешанослойной структуры хлорит — монтмориллонит (комплекс с глицерином) при  $S = 1$ ,  $w_x : w_m = 0,55 : 0,45$ ,  $p_{mm} = 0$

Рис. 98. Сравнение экспериментальной дифрактограммы корренсита (а) с рассчитанной (б) для смешанослойной структуры хлорит — монтмориллонит (комплекс с глицерином) при  $S = 1$ ,  $w_x : w_m = 0,5 : 0,5$ ,  $p_{mm} = 0$

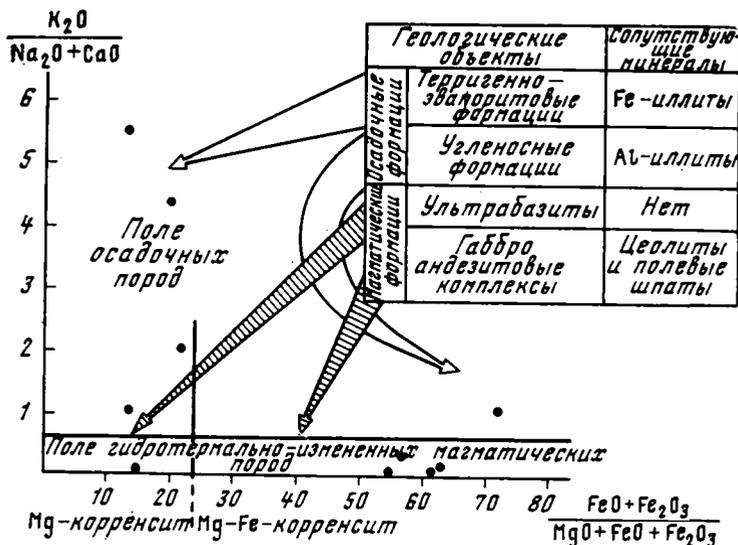


Рис. 99. Индикаторные характеристики корренситоподобных минералов

начиная от верхов кунгура до верхнетатарских отложений, и среднедевонские отложения Южной Прибалтики, включающие наровский и тартуский горизонты.

Оказалось, что корренситоподобные минералы широко распространены в описываемых породах. В качестве примеров на рис. 95, 97 и 98 приведены экспериментальные дифрактограммы ряда исследованных образцов и соответствующие им дифракционные кривые, рассчитанные для структурных моделей хлорит — монтмориллонит при  $S = 1$ . Характерно то, что для абсолютного большинства минералов  $w_x > w_m$ .

Наряду с почти строго упорядоченными разновидностями с равным содержанием слоев разных типов встречаются минералы с разной степенью упорядоченности в распределении хлоритовых и монтмориллонитовых слоев (см. рис. 95—97).

При интерпретации дифракционных картин от природных объектов возникает ряд затруднений. Во-первых, не всегда значение  $d$  отражения  $(005)_m / (004)_x$  равно  $3,55—3,56 \text{ \AA}$ . Следовательно, высота хлоритовых пакетов может варьировать от образца к образцу, что делает не вполне обоснованным использование данных, приведенных на рис. 49—51. На дифрактограммах многих образцов фиксируется отражение с  $d \sim 7,2 \text{ \AA}$ , которое можно рассматривать как относящееся к чистому хлоритовому компоненту, так и возникшее за счет сравнительно высокой степени сегрегации хлоритовых и монтмориллонитовых слоев. Особенно трудно оказалось по дифракционным эффектам определять степень упорядоченности корренситоподобных минералов, у которых  $w_x \geq 0,7$ .

Показательно то, что парагенетические сочетания корренситоподобных минералов (рис. 99) наряду с особенностями их состава могут служить определенными индикаторными характеристиками геологических обстановок (Коссовская и др., 1971, 1975).

Корренситы известны как в осадочных, так и в метаморфических породах. Среди них встречаются чисто магнезиальные и железисто-магнезиальные разновидности. Магнезиальные корренситы имеют очень широкое распространение среди отложений аридного климата в породах терригенно-эвапоритовых формаций. Особенно часто они ассоциируют с гипсами (Lippman, 1956; Lucas, 1962; Lippman, Savascin, 1967; Коссовская и др., 1971). Магнезиально-железистые корренситы в осадочных породах гумидного климата очень редки и присутствуют обычно в отложе-

ниях, богатых свежим алюмосиликатным материалом, изобилующим феррическими компонентами. Под наименованием «сангарит» минерал этой группы был описан в безугольных пачках угленосной формации Приверхоявья (Дриц, Коссовская, 1963). Помимо того, корренсит был встречен в триасовых отложениях Печорского бассейна. В обоих случаях сопровождающим минералом являлся ломонит, формирующийся по Ca-Na плагиоклазам.

Корренситы в породах как аридного, так и гумидного климата обязательно ассоциируют с гидрослюдами. В аридных условиях это Fe-иллиты, в гумидном — обычные Al-иллиты. В этом отношении корренситы ведут себя подобно хлоритам, парагенез которых со слюдистыми минералами является обязательной чертой различных типов эпигенетически измененных осадочных и метаморфизованных осадочных пород.

В магматических породах корренситы имеют довольно широкое распространение в составе продуктов постмагматического изменения основных, реже средних и кислых пород. Впервые этот тип корренситов был описан Ирли и Мильном (Earley, Miln, 1956) в миндалинах базальтов США. Тот же тип минералов обнаружен М. А. Ратеевым и Б. П. Градусовым (1970) в палеозойских базальтах и андезитах района Актюбинска. В дацитовых пемзовидных туфах о. Кунашир он обнаружен А. Г. Коссовской. Корренсит оказался основным минералом, слагающим глинизированную породу на контакте габброидов с комплексом метаморфизованных основных пород восточной Камчатки (образец М. С. Маркова, ГИН АН СССР). Мономинеральный корренсит обнаружен по ультрабазитам кристаллического фундамента юго-западных районов Русской платформы. Корренситы, развитые по базальтам, андезитам, дацитам и туфам этих пород, характеризуются значительной железистостью. Корренсит, образовавшийся по ультрабазитам, имеет чисто магнезиальный состав. В этом, как и для хлоритов, проявляется наследование химизма новообразованных минералов от «породы-хозяина». Корренситы магматических пород по сравнению с осадочными обеднены Al. Однако наиболее важной чертой, объединяющей все корренситы магматических пород и отличающей их от осадочных корренситов, является то, что они никогда не встречаются в парагенезе со слюдистыми минералами. Очень редко встречающийся калий в породах, вмещающих корренситы, присутствует в крайне малых количествах и входит в состав цеолитов.

#### ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ И КАОЛИНИТ — МОНТМОРИЛЛОНИТ — ИЛЛИТ

Смешанослойные минералы, содержащие в качестве одного из компонентов каолининовые слои, до самого последнего времени считались весьма экзотическими образованиями, сам факт существования которых нуждался в серьезном обосновании (Sudo, Hayashi, 1956; Altschuler a. o., 1963; Shimoyama a. o., 1969). И лишь недавно Вевюра (Wiewiora, 1971, 1972), Шульц с соавторами (Shultz a. o., 1971), а также Б. А. Сахаров и В. А. Дриц (Сахаров, 1972; Сахаров, Дриц, 1973, 1974; Sakharov, Drits, 1973), Л. И. Боголюбова и др. (1974), Ю. С. Дьяконов и Г. В. Куликова (1975) привели однозначные дифракционные доказательства реальности подобных смешанослойных структур.

В свою очередь надежные дифракционные критерии определения подобных смешанослойных структур, сформулированные на основании систематического анализа дифракционных кривых, рассчитанных для разных содержаний и разного порядка чередования каолининовых и монтмориллонитовых слоев, оказались столь эффективными, что за сравнительно короткий срок только в лаборатории физических методов Геологического

института АН СССР была обнаружена целая серия находок этих минералов в разных районах СССР. Выяснилось, что в природе смешанослойные минералы, содержащие каолиновые слои, распространены гораздо более широко, чем это можно было представить по первым публикациям. В связи с общей малой изученностью смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит ниже будут даны подробное описание их структурно-кристаллохимических особенностей и краткая характеристика условий формирования.

Исследования, которые проводились в Закавказье А. Г. Черняховским, показали, что своеобразие большой группы плейстоцен-голоценовых кор выветривания, почв и аллювия в районах развития зеленокаменно-измененных эффузивов основного и среднего состава обусловлено главным образом спецификой составляющих их глинистых минералов. Последние оказались достаточно устойчивыми в корях выветривания различных ландшафтов, получающих меньше 1200—1300 мм годовых атмосферных осадков. Вследствие этого состав кор выветривания, формирующихся, например, под смешанным субтропическим лесом в Талыш-Ленкоранском районе и субальпийской высокогорной зоне Аджаро-Имеретинского хребта, принципиально аналогичен. В том и другом случае это рыхлые буровато-желтые или бурые древесяно-глинистые образования, в которых хорошо сохраняются или не полностью разрушены карбонатные и цепопечные силикаты (пироксены, полевые шпаты и т. п.). Все отличие их заключается лишь в мощности: более 5—10 м (иногда до 50 м) на склонах Тылышских гор и не более 3—5 м в субальпийской зоне Аджаро-Имеретии.

Разрушение горных пород с образованием древесяно-глинистой массы происходит вдоль системы трещин разгрузки и захватывает в первую очередь блоки, подверженные в наибольшей степени процессам зеленокаменного изменения, поскольку они содержат гидрофильные компоненты. Слабо измененные в постмагматическую фазу ядра остаются плотными. В основной массе и миндалинах свежих зеленокаменно-измененных эффузивов скального основания склонов, замещая лейсты и вкрапления плагиоклазов и пироксенов, активно развиваются глинистые минералы. Рентгеновское изучение фракций  $<0,001$  мм, выделенных из этих пород, показало, что все они имеют один и тот же фазовый состав и содержат триоктаэдрические минералы — хлорит, разбухающий хлорит и монтмориллонит. В качестве примера рассмотрим дифрактограммы, полученные от обр. 315-1 (рис. 100) природного, насыщенного глицерином и прокаленного при  $550^\circ\text{C}$ . Сопоставление интенсивностей рефлексов на дифрактограммах насыщенного глицерином и прокаленного препаратов показывает, что в образце, помимо монтмориллонита и хлорита, содержится разбухающий хлорит. Действительно, рефлекс с  $d = 17,8 \text{ \AA}$  на дифрактограмме насыщенного глицерином препарата характеризуется острым профилем и высокой интенсивностью, тогда как после прокалывания интенсивность рефлекса с  $d = 9,8 \text{ \AA}$ , принадлежащего монтмориллониту, существенно ниже интенсивности рефлекса с  $d = 13,8 \text{ \AA}$ . Последний не может принадлежать обычному хлориту, характеризующемуся очень слабыми отражениями с  $d = 7,2$  и  $4,67 \text{ \AA}$  на дифрактограмме насыщенного препарата. Отсюда следует, что в образце содержится хлорит, разбухающий после насыщения глицерином до  $17,8 \text{ \AA}$  и сжимающийся после прокалывания до  $d(001) = 13,8 \text{ \AA}$ .

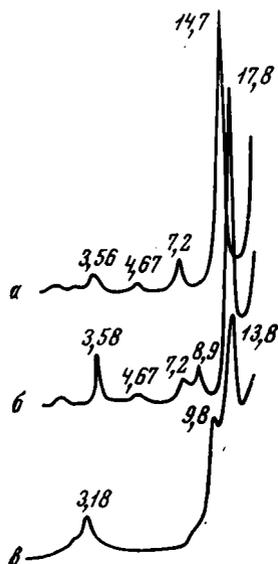


Рис. 100. Дифрактограммы обр. 315-1

- а — природный;
- б — насыщенный глицерином;
- в — прокален при  $550^\circ\text{C}$

Дифрактограмма от неориентированного препарата содержит только одно отражение  $d(060) = 1,521 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о триоктаэдрическом характере присутствующих в образце минералов.

Образцы, взятые из кор выветривания этой группы ландшафтов, представлены триоктаэдрическим монтмориллонитом.

Химический состав обр. 270-3 (фр.  $< 0,001 \text{ мм}$ ) следующий (в вес. %):  $\text{SiO}_2 - 42,88$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,61$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 11,68$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 11,87$ ;  $\text{FeO} - 0,32$ ;  $\text{CaO} - 2,13$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,03$ ;  $\text{MgO} - 14,54$ ;  $\text{MnO} - 0,09$ ;  $\text{N}_2\text{O} - 0,30$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 0,40$ ;  $\text{H}_2\text{O}^+ - 5,24$ ;  $\text{H}_2\text{O}^- - 8,97$ ;  $\text{CO}_2 - 0,24$ ;  $\text{C} - 0,60$ ;  $\Sigma - 99,60$ . Структурная формула минерала, рассчитанная по данным химического анализа для этого образца, имеет вид



Сравнительно высокий тетраэдрический заряд слоя у исследованного минерала не свойствен обычным монтмориллонитам; по-видимому, он унаследован от исходного хлорита. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что несмотря на триоктаэдричность минерала, все катионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Их окисление сопровождалось, вероятно, «выносом» части катионов Mg и Fe из октаэдрических позиций 2 : 1 слоев сначала в межслоевые промежутки, а затем во внешнюю среду. Поэтому сумма октаэдрических катионов заметно меньше трех, при положительном заряде октаэдрической сетки. Суммарный отрицательный заряд 2 : 1 слоя имеет величину, характерную для монтмориллонитовых минералов.

Полученные результаты свидетельствуют о преобразовании хлоритоподобных минералов из основной массы и миндалин свежих зеленокаменных эффузивов в триоктаэдрические монтмориллониты и хлорит-монтмориллониты, обнаруженные в корях выветривания.

В относительно более влажных ландшафтах, характеризующихся годовой нормой атмосферных осадков более 1400 мм, осуществляется качественный скачок, при котором разрушаются триоктаэдрические монтмориллониты и за их счет происходит образование смешанослойных минералов, содержащих в основном каолининовые слои. Это знаменует возникновение красноцветной «каолининовой» коры выветривания.

На северных склонах Аджаро-Имеретинского хребта качественный скачок происходит в нижней части елово-пихтового пояса на высоте около 1800 м от уровня моря. Профиль коры выветривания этого района характеризуется тем, что выше зеленоватого или зеленовато-бурого горизонта появляется красновато-коричневый горизонт, мощность которого достигает 1—2 м.

Рентгеновское изучение образцов, взятых из этого горизонта коры выветривания, показало, что дифракционные картины, полученные от ориентированных препаратов, содержат отражения от триоктаэдрического монтмориллонита и диоктаэдрической смешанослойной фазы. Последняя характеризуется рефлексами с  $d = 7,4-7,5$  и  $3,56 \text{ \AA}$  для насыщенного глицерином и  $7,4-7,5$  и  $3,52-3,54 \text{ \AA}$  для прокаленного при  $350^\circ \text{ C}$  образцов. Эти данные позволяют предполагать, что в структуре исследуемых минералов неупорядоченно чередуются каолининовые и монтмориллонитовые слои. Из рисунка 53 находим, что для значений  $d = 7,4-7,5 \text{ \AA}$  соотношение каолининовых и монтмориллонитовых слоев изменяется от  $0,84 : 0,16$  до  $0,80 : 0,20$ . Отражения с  $d = 3,52-3,54 \text{ \AA}$  для прокаленных при  $350^\circ \text{ C}$  препаратов также подтверждают указанные выше пределы соотношений слоев разных типов в исследуемых образцах (при условии, что высота монтмориллонитового компонента равна  $9,9 \text{ \AA}$ ). В качестве примера на рис. 101 приведены рассчитанные и экспериментальные дифракционные кривые для полностью неупорядоченных смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит, содержащихся в образцах 253-7 и 249-4, насыщенных глицерином и прокаленных при  $350^\circ \text{ C}$ . Для обр. 253-7 при-

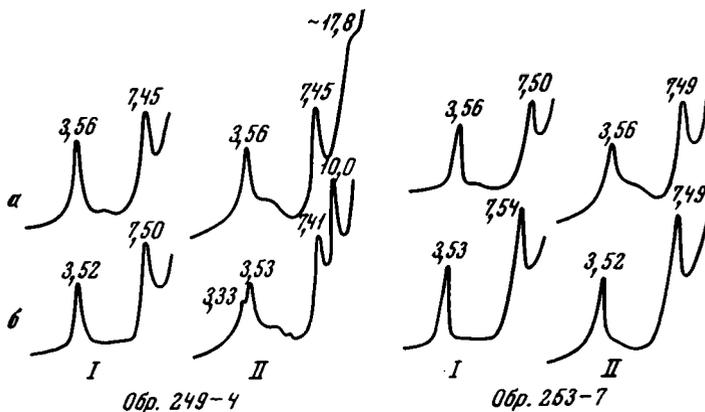


Рис. 101. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифрактограммы для смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит

Соответствуют: а — насыщенному глицерину, б — обезвоженному состоянию структуры

нималось, что  $w_k : w_m = 0,8 : 0,2$ , а для обр. 249-4 —  $0,82 : 0,18$ . Поскольку природные образцы содержали окислы железа, это приводило к увеличению фонового рассеяния. Поэтому при построении рассчитанных дифракционных кривых за нулевой уровень принималась линия фона экспериментальных дифрактограмм. Общее соответствие рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм для двух состояний образцов свидетельствует о том, что соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев, а также характер их чередования в исследуемых смешанослойных минералах установлены правильно.

Кора выветривания подобного состава с широким развитием в качестве породообразующего компонента смешанослойного каолинит-монтмориллонита в верхних горизонтах профиля прослеживается на северных скло-

Таблица 15

Значения  $d$  базальных отражений и соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев для некоторых образцов, содержащих смешанослойную фазу

№ образца	Насыщен глицерином	Прокален до 350° С *	Соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев
244-6	7,47	7,50	0,82 : 0,18
	3,56	3,54	
244-8	7,50	7,50	0,8 : 0,2
	3,56	3,50	
311-7	7,55	7,60	0,78 : 0,22
	3,56	3,51	
314-8	7,69	7,75	0,75 : 0,25
	3,56	3,51	
317-2	7,37	7,47	0,85 : 0,15
	3,56	3,53	
317-3	7,50	7,65	0,78 : 0,22
	3,56	3,52	

\* Для обр. 244-6, 311-7, 314-8, 317-2 и 317-3] принималось, что в обезвоженном состоянии высота монтмориллонитового слоя равна 9,9 Å.

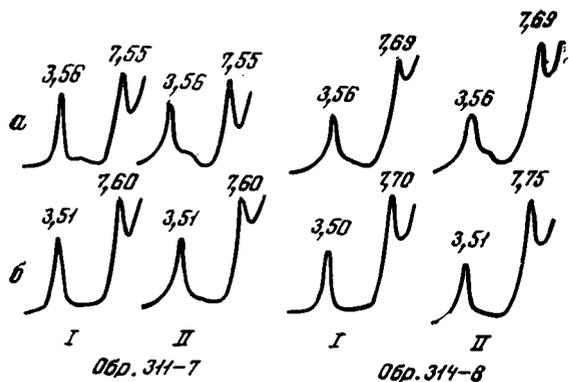


Рис. 102. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифрактограммы для смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит

Соответствуют: а — насыщенному глицерином, б — обезвоженному состоянию структуры

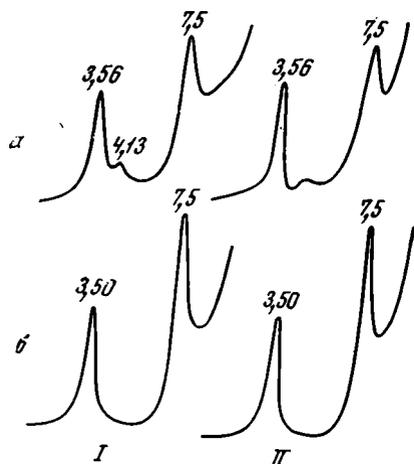


Рис. 103. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) дифрактограммы для смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит

Соответствуют: а — насыщенному глицерином, б — обезвоженному состоянию структуры

нах Аджаро-Имеретинского хребта на вертикальном интервале порядка 1000 м, т. е. на всем протяжении пояса буковых и частично каштановых лесов.

В более влажных и теплых ландшафтах Западного Закавказья, характеризующихся нормой годовых осадков более 1800—2000 мм, кора выветривания принципиально аналогична, но существенно увеличиваются ее общая мощность, а также роль верхнего горизонта, образованного смешанослойными минералами с преимущественным содержанием каолинитовых слоев.

Исследовались обр. 244-6, 244-8, 311-7, 314-8, 317-2 и 317-3, глинистое вещество которых было представлено мономинеральной, полностью неупорядоченной смешанослойной фазой каолинит — монтмориллонит. Соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев, найденное с помощью рис. 53, для исследованных образцов приведено в табл. 15.

Для обр. 244-8, 311-7, 314-8 было проведено сопоставление экспериментальных дифрактограмм, полученных для насыщенного глицерином и прокаленного при 350° С препаратов, с рассчитанными (рис. 102, 103). Хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей базальных отражений свидетельствует о том, что тип слоев, их соотношение и порядок чередования в исследуемых образцах установлены правильно.

Отражение (060) с  $d = 1,487 \text{ \AA}$  свидетельствует о диоктаэдрической структуре исследуемых смешанослойных минералов, что также подтверждается данными химического анализа (табл. 16).

Очевидно, весовое соотношение каолинита и монтмориллонита в смешанослойных минералах отличается от соотношения  $w_K : w_M$ . Переход

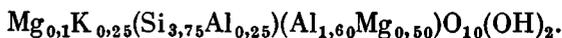
Химический состав (в вес. %) породы образцов 244-6 и 244-8

Компоненты	Обр. 244-6	Обр. 244-8	Компоненты	Обр. 244-6	Обр. 244-8
SiO <sub>2</sub>	37,04	39,59	Na <sub>2</sub> O	0,05	0,05
TiO <sub>2</sub>	1,66	1,39	K <sub>2</sub> O	0,20	0,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,50	26,89	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,14	11,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,04	12,83	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3,36	4,58
FeO	0,07	0,07	CO <sub>2</sub>	—	—
MnO	0,35	0,08	C	0,08	0,03
MgO	1,27	1,66	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,09
CaO	0,49	0,55	С у м м а	100,48	100,09

от объемных концентраций к весовым можно осуществить по формуле

$$C_{\text{каоил}} = \frac{w_{\text{K}} \Sigma A_{\text{K}}}{w_{\text{K}} \Sigma A_{\text{K}} + w_{\text{M}} \Sigma A_{\text{M}}}, \quad (109)$$

где  $\Sigma A_{\text{K}}$  и  $\Sigma A_{\text{M}}$  — сумма атомных весов атомов, составляющих соответственно элементарную ячейку каолинита и монтмориллонита ( $\Sigma A_{\text{M}}$  вычисляется для обезвоженной элементарной ячейки монтмориллонита). Например, для обр. 244-8 при  $w_{\text{K}} : w_{\text{M}} = 0,8 : 0,2$  значение  $C_{\text{каоил}} = 73,5\%$ . После вычитания из данных химического состава обр. 244-8 вклада, обусловленного присутствием каолиновых слоев, была рассчитана приближенная кристаллохимическая формула монтмориллонитового компонента



Результаты термического анализа обр. 244-8 показывают характерные для чистого каолинита эндотермическую и экзотермическую реакции соответственно при температурах 560 и 910° С. При 120—150° С на кривых нагревания также наблюдается эндотермическая реакция, которая, очевидно, связана с удалением воды из межслоевых промежутков монтмориллонитового типа.

При исследовании В. И. Муравьевым нижнесеноманских пластовых кремней в районе с. Гринчук на Днестре в монолитных халцедоновых кремнях были встречены своеобразные камеры, выполненные тонколистватыми бентонитоподобными глинами. Кремневый пласт делится на три слоя, каждый из которых достаточно монолитен и выдержан по простиранию. Слои разделены не соединяющимися, замкнутыми камерами, расположенными цепочковидно. Камеры, образующие нижнее дискретное тело, выполнены железной охрой. Между средним и верхним слоями кремня располагается система камер, выполненных бентонитоподобными глинами. В нижней их части, помимо основной глинистой массы, сосредоточен крупнодисперсный материал, представленный комочками опала, редкими кристаллообломками и агрегатами. Вверх материал постепенно становится более тонкодисперсным, и вторая (верхняя) половина камер оказывается заполненной тонкодисперсными листоватыми глинами без примеси макроскопически различных зерен и агрегатов.

Таким образом, замкнутые камеры внутри кремневого пласта являлись как бы естественными отстойниками, в которых происходило градиционное распределение исходного материала по размерам частиц.

Было предпринято рентгеновское изучение фракции < 0,001 мм глинистого вещества, содержащегося в верхних частях замкнутых камер (обр. 219/72). На рис. 104 представлены экспериментальные дифрактограммы,

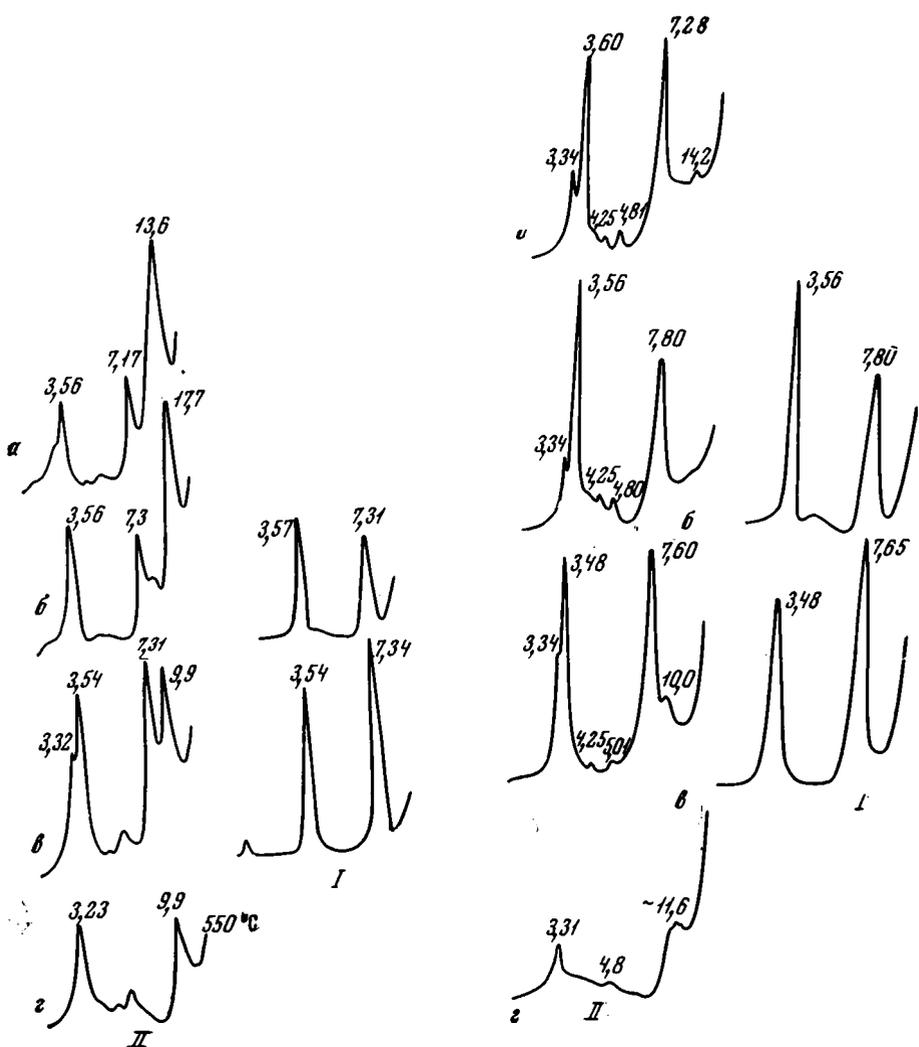


Рис. 104. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифрактограммы для обр. 219/72. Соответствуют: а — природному, б — насыщенному глицерином, в — обезвоженному при 400° С. з — при 550° С состоянию структуры

Рис. 105. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифрактограммы для обр. 99/70. Соответствуют: а — насыщенному катионами Mg, б — глицерином, в — обезвоженному при 350° С, з — при 550° С состоянию структуры

полученные от ориентированных препаратов в естественном, насыщенном глицерином и прокаленном при 400 и 550° состояниях. Анализ дифракционных кривых показывает, что исследуемый глинистый материал представляет собой механическую смесь двух фаз, одной из которых является диоктаэдрический монтмориллонит. Другая фаза, также диоктаэдрическая, характеризуется нецелочисленной серией базальных отражений и изменением значений их межплоскостных расстояний после различных обработок образца. Для интерпретации дифракционных эффектов этого минерала было проведено сравнение экспериментальных значений  $d$  с рассчитанными для смешанослойных структур, в которых чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои при  $S = 1$ . По графикам (см. рис. 59, а и 60, а) было найдено, что более близкими к экспериментальным величинам  $d$  являются значения межплоскостных расстояний, полученные из дифракционных кривых для структур с  $w_R = 0,9$  и  $p_{MM} = 0$ . Из рис. 104 видно,

что для насыщенного глицерином и обезвоженного состояний структуры при указанных значениях вероятностных коэффициентов в обоих случаях наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных величин интенсивностей базальных отражений.

Характерно, что монтмориллонит, присутствующий в образце в виде самостоятельной фазы, совершенно не затронут процессом «каолинитизации», т. е. его структура однородна и не содержит даже единичных каолинитовых слоев в качестве смешанослойного компонента.

Механизм формирования камер и выполняющего их глинистого материала, по данным В. И. Муравьева, связан с неравномерным поступлением в сеноманский бассейн кремневого геля. Три главных импульса подачи кремнезема, обусловленные резкой интенсификацией подводной гидротермальной деятельности, были разделены во времени. Перерыв в кремне-накоплении позволил образоваться на поверхности дна некоторому количеству дисперсных продуктов гидролиза или пленке витрокластического материала. Последующий импульс подачи кремнезема должен был сопровождаться появлением нового слоя кремневого геля. Этот слой при своем движении мог сгуживать пленку ила, захватывать и перемещать иловые массы. В локальных западинах дна создавались оптимальные условия для накопления монокристаллических кремневых масс, расчлененных «пузырями» со сгуженным иловым материалом. В дальнейшем каждая камера представляла собой запечатанный отстойник, в котором происходило градиционное распределение взвешенного материала по зернистости. Литификация кремневого геля завершила этот процесс и обеспечила сохранность макроструктуры кремневого пласта в целом.

Постседиментационное изменение запечатанного вещества происходило в условиях крайне затруднительного водообмена, поскольку изолированные камеры были окружены монокристаллической оболочкой халцедонового кремня. Лишь на позднейших этапах геологической истории, в результате преднеогенового размыва, перекрывающая толща меловых пород была в значительной мере эродирована. В районе Гринчука подошва неогена находится под пластом кремня мощностью 10—15 м. Русло Днестра в его современном положении располагается на 30—35 м ниже уровня нижнесеноманского пластового кремня. Изменение геологической обстановки, особенно в неоген-четвертичное время, способствовало растрескиванию монокристаллического кремневого тела и вызвало появление трещинных каналов, доступных для фильтрации поверхностных и грунтовых вод. В стенках карьера Гринчук видны многочисленные трещины, пересекающие кремневый пласт.

Глинистое вещество, выполняющее камеры в кремнях в их современном виде, по всей вероятности, представляет собой продукт изменения бентонитовых глин, ранее сформировавшихся в камерах под действием медленно фильтрующихся кислых почвенных вод.

Исследовались глины нижнего сольфатарного поля в юго-западной части хр. Камбального (Камчатка), расположенного в зоне разлома. В их составе обнаружены Al-содержащие диоктаэдрические минералы: каолинит, монтмориллонит, хлорит и смешанослойные минералы. В разрезе серых, светло-серых, иногда белых глин отчетливо проявляются две зоны. Глины верхней зоны мощностью около 20—30 см характеризуются чаще всего простым фазовым составом с присутствием каолинита и Al-монтмориллонита. В нижней зоне состав более сложный. В разных соотношениях присутствуют почти все перечисленные выше минералы. В некоторых граничных участках этих зон встречены смешанослойные минералы каолинит — монтмориллонит.

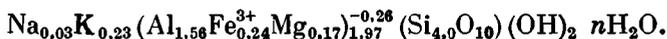
В качестве примера рассмотрим результаты рентгеновского, термического и химического анализов обр. 99/70. На рис. 105 приведены дифрактограммы от ориентированных препаратов, насыщенных глицерином, катионами Mg и прокаленных при 350 и 550° С. Были также получены

дифрактограммы от образцов, насыщенных катионами K, Na, Ca. Помимо смешанослойной фазы, в образце содержится небольшая примесь  $Al(OH)_3$  (отражение с  $d = 4,8 \text{ \AA}$ ) и кварца. Значения межплоскостных расстояний базальных отражений, регистрируемых в области 7,8—7,2 и 3,57—3,48  $\text{\AA}$ , существенно изменяются при различных обработках образца, что свидетельствует о наличии разбухающих межслоевых промежутков в структуре исследуемого минерала (см. рис. 105). Характерно то обстоятельство, что дифракционные картины, полученные от препаратов, насыщенных одновалентными катионами (K, Na), практически совпадают с дифрактограммой от препарата в естественном состоянии. Другая особенность заключается в том, что после насыщения образца катионами Mg дифракционная картина характеризуется почти целочисленной серией базальных отражений от межплоскостного расстояния 14,4  $\text{\AA}$ .

Анализ изменений дифракционных картин при различных обработках свидетельствует о том, что в структуре исследуемого минерала чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои. Своеобразной особенностью последних является то, что их межслоевые промежутки заселены преимущественно катионами K с сохранением свойств, присущих монтмориллонитовым межслоям. Химический состав обр. 99/70 (фр.  $< 0,001 \text{ мм}$ ) следующий (в вес. %):  $SiO_2$  — 49,96;  $TiO_2$  — 0,68;  $Al_2O_3$  — 31,40;  $Fe_2O_3$  — 1,15;  $MnO$  — 0,01;  $CaO$  — 1,27;  $MgO$  — 0,41;  $Na_2O$  — 0,08;  $K_2O$  — 0,64;  $H_2O^+$  — 11,76;  $H_2O^-$  — 1,71;  $CO_2$  — 0,20;  $P_2O_5$  — 0,15; сумма — 99,42;  $SiO_2^{(Kp)}$  — 4,6.

На рис. 105 приведены рассчитанные дифрактограммы для двух состояний структуры при  $S = 0$  и  $w_K : w_M = 0,75 : 0,25$ , которые хорошо соответствуют экспериментальным. По-видимому, в качестве небольшой примеси в образце присутствует монтмориллонитовый минерал.

Используя найденное выше соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев, по формуле (109) находим, что весовые концентрации этих компонентов относятся как 0,675 — 0,325. В этих условиях структурная формула монтмориллонитовых слоев приближенно имеет следующий вид:



Из этой формулы следует, что в тетраэдрах полностью отсутствует замещение Si на Al и отрицательный заряд слоев обусловлен присутствием в октаэдрах катионов Mg. Межслоевые катионы  $K^+$  являются обменными и не образуют слюдястые межслоевые промежутки. Это естественно, поскольку кислотность среды активно препятствует вхождению даже в небольших концентрациях катионов Al в тетраэдры монтмориллонитовых слоев (Томашенко и др., 1975).

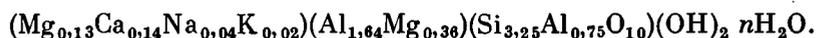
Более подробные геолого-минералогические исследования, которые провел в этом районе В. А. Ерошев-Шак (ГИН АН СССР), показали, что смешанослойные минералы каолинит — монтмориллонит исключительно широко представлены в гидротермальных глинах Камчатки. При этом выяснилось, что во многих случаях образцы представляют механическую смесь диоктаэдрического монтмориллонитового минерала и смешанослойной фазы каолинит — монтмориллонит. В отличие от приведенных выше примеров монтмориллонитовый минерал зачастую оказывался существенно хлоритизированным: в его структуре межслои сохраняли разбухающие свойства при насыщении органическими жидкостями, но обнаруживали заметную устойчивость к термообработке. В результате после нагревания образцов до 300—350°, а иногда и до 600° C, на их дифрактограммах вместо ожидаемого 9,6—10  $\text{\AA}$  монтмориллонитового рефлекса регистрировалось отражение с  $d$  в области 11—14  $\text{\AA}$ .

Бевюра (Wiewi\og a, 1971, 1972) подробно исследовал минерал, найденный во вторично измененных жилах внутри кварц-серицитовых сланцев

девонского возраста (Нижняя Силезия). В рассматриваемом месторождении вторичные изменения серицита термальными водами сопровождаются частичной или полной его каолинитизацией. Продукт неполной каолинитизации был представлен смешанослойным минералом каолинит — монтмориллонит.

Дифрактограммы, полученные от ориентированного образца, характеризовались следующими значениями  $d$  базальных отражений: 7,37 и 3,56 Å для насыщенного глицерином и 7,32 и 3,53 Å для прокаленного при 380° С препаратов. Из рис. 53 находим, что значению  $d = 7,37$  Å для насыщенного состояния структуры соответствует  $w_m = 0,15$ . Для обезвоженного состояния значению  $d = 7,32$  Å соответствует  $w_m = 0,11$ , а  $d = 3,53$  —  $w_m = 0,13$ . Различие в величинах  $w_m$ , полученных по отдельным значениям  $d$  базальных отражений, по-видимому, связано с незначительным отклонением характера чередования слоев разных типов от полностью беспорядочного. Вероятнее всего, имеется небольшая тенденция к упорядоченному распределению монтмориллонитовых слоев в структуре, при которой  $r_{mm} < w_m$ . В среднем в частицах минерала почти неупорядоченно чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои в соотношении 0,87 : 0,13. Эти результаты полностью согласуются с результатами Вевюры, полученными им для этого образца с помощью прямого метода Фурье-преобразований.

Термограммы образца очень похожи на каолинитовые, за исключением низкотемпературных эндотермических эффектов в области 150—200° С. Инфракрасные спектры минерала в области 3200—3800  $см^{-1}$  также близки к спектрам каолинита, и лишь наложение адсорбционной полосы каолинита при 3620  $см^{-1}$  с максимумом поглощения смектита при 3635  $см^{-1}$  нарушает каолинитовое соотношение между интенсивностью полос поглощения в анализируемой области спектра. Кроме того, широкая и слабая полоса поглощения при 3410  $см^{-1}$  свидетельствует о наличии молекул  $H_2O$  в межслоевых промежутках минерала. В качестве теста на присутствие в кристаллах минерала слоев с высоким поверхностным зарядом были сняты ИК-спектры продуктов гидролитической реакции исследуемого каолинит-монтмориллонита с тритазимом. Сильный максимум поглощения при 1740  $см^{-1}$  подтвердил наличие в структуре сравнительно высокозаряженных по поверхности силикатных 2 : 1 слоев. Анализ химического состава с учетом соотношения между каолинитовыми и монтмориллонитовыми слоями позволил рассчитать структурную формулу последних:



Обращает на себя внимание сравнительно высокий заряд 2 : 1 слоев при примерно равном его распределении по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям.

Вевюра считает, что смешанослойный минерал каолинит — монтмориллонит это синтетический метастабильный продукт, возникший при воздействии термальных вод на вмещающие породы.

Шультц с соавторами (Shultz а. о., 1971) подробно описали образцы из морских третичных отложений трех месторождений юкатанских глин Мексики — Текул, Тепакан, Бекал. Глинистые прослои имеют мощность до 2 м и залегают среди известняков. В глинах отмечены редкие карбонатные фрагменты. Рентгеновское исследование фракций  $< 1/4$  мк, выделенных из глин, показало, что во всех трех образцах содержится практически чистый смешанослойный минерал, в котором, по мнению авторов, чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои.

По нашей просьбе Шультц любезно предоставил нам для исследования образцы из районов Текул и Тепакан. Экспериментальные дифрактограммы, полученные для разных состояний этих образцов — насыщенных глицерином, этиленгликолем, катионами Mg и обезвоженных при 350° С, не соответствовали в совокупности рассчитанным дифракционным

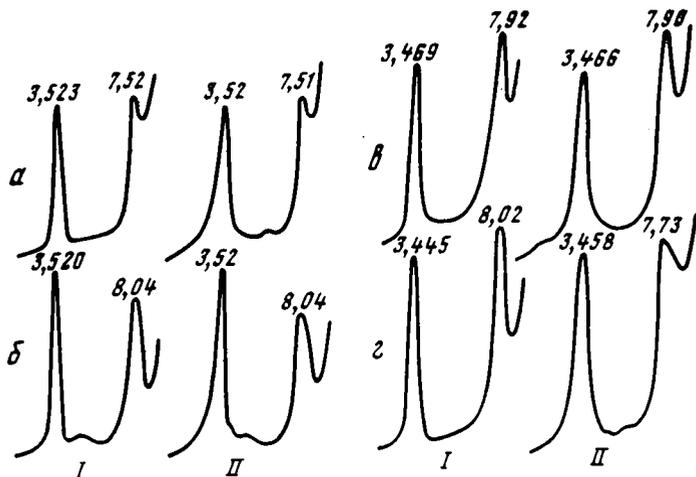


Рис. 106. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифракционные кривые для образца из района Текул

Соответствуют: а — насыщенному катионами Mg, б — глицерином, в — этиленгликолем, г — обесвоженному состоянию структуры

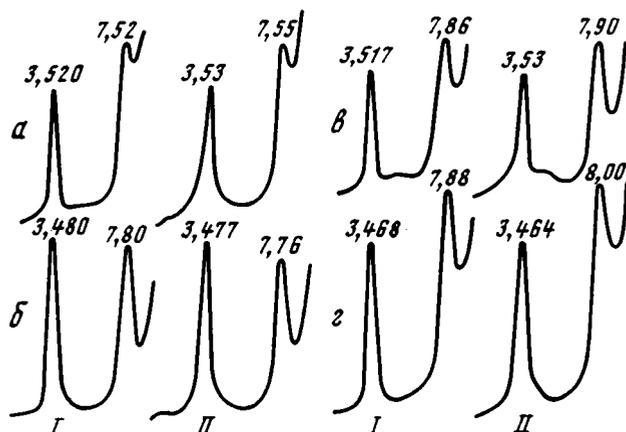


Рис. 107. Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) дифрактограммы для образца из района Тепакан

Соответствуют: а — насыщенному катионами Mg, б — глицерином, в — этиленгликолем, г — обезвоженному состоянию структуры

кривым для двухкомпонентных смешанослойных структур независимо от соотношений и характера чередования каолинитовых и монтмориллонитовых слоев. На основании этих результатов нами было сделано предположение о том, что в этих минералах присутствуют 10 Å слюдяные слои в качестве третьего компонента смешанослойной структуры. Это тем более вероятно, поскольку, по данным Шульца и других, в исследованных минералах практически все катионы  $K^+$  находятся в необменном состоянии.

Качественное наличие 10 Å слоев в образцах из районов Текул и Тепакан было установлено на основе анализа дифрактограмм, полученных от насыщенных глицерином и катионами Mg препаратов (рис. 106, 107). Если бы минералы содержали только каолинитовые и монтмориллонитовые слои, то после насыщения препаратов глицерином и катионами Mg на дифрактограмме должен, как уже упоминалось выше, присутствовать рефлекс с  $d = 3,56-3,57$  Å. В случае трехкомпонентной системы, в кото-

рой чередуются каолинитовые, монтмориллонитовые и слюдястые слои, значение  $d$  этого отражения, как следует из данных табл. 11 для соответствующих состояний образца, смещается в область больших углов  $\theta$ .

Наличие в образцах 10 Å слоев подтверждается также тем, что на дифрактограмме насыщенных Mg препаратов (см. рис. 106, 107) содержится рефлекс с  $d = 7,51-7,55$  Å, тогда как в случае двухкомпонентных смешанослойных структур значение  $d$  этого отражения должно равняться 7,15—7,25 Å. Для более надежного подтверждения существования 10 Å слоев были рассчитаны полные дифракционные картины для неупорядоченных трехкомпонентных смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит — слюда в насыщенном глицеринном, этиленгликолем, катионами Mg и обезвоженном состояниях. Наилучшее соответствие экспериментальных дифрактограмм рассчитанным (см. рис. 106, 107) получено при следующих значениях  $w_k$ :  $w_m : w_c$  — образец из района Текул — 0,65 : 0,15 : 0,2, образец из района Тепакан — 0,7 : 0,1 : 0,2. То обстоятельство, что рассчитанные при одних и тех же значениях вероятностных коэффициентов дифракционные кривые для четырех разных состояний смешанослойных структур хорошо согласуются с экспериментальными, свидетельствует о том, что природа и характер чередующихся компонентов в исследуемых образцах установлены правильно. Таким образом, в результате сопоставления экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин удалось уточнить данные Шульца с соавторами и установить существование в природе трехкомпонентных смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит — слюда.

По мнению Шульца с соавторами, исходным материалом смешанослойного минерала был вулканический пепел, выпавший на континент и подвергшийся выветриванию в кислой обстановке с образованием H-Al-монтмориллонита. Последующий процесс каолинитизации бентонита не был завершен. Снесенный в море, этот материал захоронялся в прибрежных участках, при этом изменение обстановки на слабощелочную морскую предотвратило дальнейшую его переработку до каолинита. Очевидно, смешанослойный минерал каолинит — монтмориллонит, оказавшийся в морских условиях, адсорбировал катионы  $K^+$  из морской воды, в результате чего сформировалась трехкомпонентная смешанослойная структура каолинит — монтмориллонит — слюда. Щелочность среды благоприятствовала замещению Si на Al в тетраэдрах, что способствовало формированию слюдоподобных межслоевых промежутков.

Совсем недавно Ю. С. Дьяконов и Г. В. Куликова (1975) привели детальную структурно-генетическую характеристику смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит из коры выветривания карбонатно-эффузивных пород Северного Казахстана. Материнские породы коры выветривания характеризовались миндалекаменной текстурой с большим числом миндалин, заполненных преимущественно кальцитом. Вмещающие миндалины породы были сильно хлоритизированы. Формирование коры выветривания с сохранением исходной текстуры привело к своеобразному распределению глинистых минералов в миндалинах и цементе измененных пород. Оказалось, что в цементе происходит формирование смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит на фоне постепенного уменьшения содержания хлорита и железистого монтмориллонита. Вместе с тем в миндалинах образуется каолинит, обнаруженный в ассоциации с алюминиевым монтмориллонитом. Содержание последнего уменьшается по мере увеличения степени изменения пород и доли каолинита.

С помощью прямого метода преобразования Фурье было установлено, что в смешанослойном минерале  $w_k : w_m = 0,87 : 0,13$ , слои разных типов чередуются по вероятностному закону  $A^2BA^4BA^7B\dots$  ( $A$  соответствует каолинитовым,  $B$  — монтмориллонитовым слоям). «Монтмориллонитовые» слои в смешанослойной структуре подразделяются на три группы:

слои высотой 9,95 Å, разбухающие и не разбухающие (слюдяные) в гли-  
церине, а также собственно монтмориллонитовые.

Таким образом в близких физико-химических условиях выветри-  
вания в соседних участках породы возникают существенно разные мине-  
ралы и минеральные ассоциации. Авторы следующим образом объясняют  
наблюдаемые явления. На начальных стадиях выветривания в первую  
очередь был растворен кальцит, что обусловило образование пустот в  
миндалинах, которые в последующем были заполнены новообразованным  
монтмориллонитом. Алюмосиликатный материал, необходимый для фор-  
мирования этого минерала, возникал за счет замещения хлорита нонтро-  
нитом в основной массе цемента. Различия кристаллохимических особен-  
ностей смектитов в цементе и миндалинах предопределили их различное  
преобразование в сходных условиях выветривания. Маложелезистый монт-  
мориллонит превращался в каолинит, а нонтронит трансформировался  
в смешанослойную фазу. Объяснение этому авторы видят в том, что в об-  
становке выщелачивания катионы оснований более растворимы, чем крем-  
незем. Поэтому монтмориллониты, у которых заряд слоев локализован  
в октаэдрах, при превращении в каолинит не должны давать промежуточ-  
ных фаз, в которых бы сохранились 2 : 1 слои с более подвижными, чем  
Si, катионами Mg в октаэдрах. Образование промежуточных смешанослой-  
ных фаз, по их мнению, более вероятно, если исходный монтмориллонит  
принадлежит к бейделлитовому типу и если в среде минералообразования  
возможно сохранение четверной координации Al. Авторами отмечена хло-  
ритизация и кализация монтмориллонитов наиболее измененных пород как  
в цементе, так и в миндалинах, рассматриваемые ими как результат нало-  
жения вторичных процессов на уже сформировавшуюся кору выветри-  
вания.

#### ОБ УСЛОВИЯХ И МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАОЛИНИТОВЫЕ СЛОИ

Возможность существования в природе смешанослойных минералов, в ко-  
торых в пределах отдельных кристаллов чередуются 1 : 1 и 2 : 1 слои, на-  
пример каолинитовые и монтмориллонитовые, казалась невероятной по  
той причине, что для их образования требуются резко различные физико-  
химические условия. Действительно, каолиниты формируются в кислой,  
а монтмориллониты — в щелочной среде. Трудно согласовать это проти-  
воречие с достаточно широким распространением в природе смешанослой-  
ных минералов, содержащих в качестве одного из чередующихся компо-  
нентов каолинитовые слои.

Небольшой фактический материал позволяет сделать лишь предвари-  
тельные выводы об условиях и механизме формирования подобных сме-  
шанослойных минералов. Совершенно очевидно, что эти минералы не об-  
разуются в каких-то одних, строго определенных физико-химических и тер-  
модинамических условиях, поскольку почти все описанные выше природ-  
ные смешанослойные минералы были найдены в существенно различных геоло-  
гических обстановках. Ясно также, что смешанослойные минералы  
каолинит — монтмориллонит из сольфатарного поля Камчатки и гидротер-  
мальных жил, секущих кварц-серицитовые сланцы Нижней Силезии, об-  
разовались под действием гидротерм и, следовательно, могут быть отне-  
сены к синтезированным новообразованиям.

Смешанослойные минералы с чередующимися 1 : 1 и 2 : 1 слоями, об-  
наруженные в почвах Закавказья, корах выветривания Северного Казах-  
стана, кремнистых породах Приднестровья и морских третичных отло-  
жениях юкатанских глин Мексики, сформировались по монтмориллониту,  
который в одних случаях был триоктаэдрическим, а в других — диокта-  
эдрическим. Характерно, что в обоих случаях были найдены образцы,

состоящие из механической смеси смешанослойного минерала и монтмориллонита, причем изучение последнего не обнаружило никаких следов его «каолинитизации».

Обсудим возможные варианты формирования минералов, содержащих чередующиеся 2 : 1 и 1 : 1 слои. При образовании таких минералов по диоктаэдрическим монтмориллонитам возможны трансформационные преобразования по схемам: монтмориллонит  $\rightarrow$  Al-хлорит  $\rightarrow$  каолинит (Poncellet, Brindley, 1967) или монтмориллонит  $\rightarrow$  каолинит. В первом случае предполагается предварительная «хлоритизация» монтмориллонита с созданием в межслоях гиббситоподобных слоев с последующей «инверсией» одной из тетраэдрических сеток каждого 2 : 1 слоя в сторону одноэтажных гидроксильных слоев с формированием каолинитовых слоев. Во втором случае необходимо удаление в раствор одной из сеток тетраэдров 2 : 1 слоев монтмориллонита с параллельным «очищением» октаэдров от двухвалентных катионов. Если процесс трансформации не будет завершен, то возникнут смешанослойные структуры каолинит — монтмориллонит.

Одним из существенных достоинств рассматриваемого механизма преобразования является то, что с его помощью просто объясняется наличие в одном кристалле гетерогенных слоев, требующих в процессе роста разных физико-химических обстановок. Вместе с тем против подобного механизма структурной трансформации можно выдвинуть и ряд серьезных возражений, основные из которых сводятся к следующему.

1. Выше отмечалось, что в ряде случаев монтмориллониты, обнаруженные в смеси со смешанослойным минералом, не были затронуты процессом «каолинитизации». В то же время в частицах смешанослойного минерала преобладали каолинитовые слои, т. е. процесс «каолинитизации» зашел достаточно далеко. При трансформационном преобразовании было бы логично ожидать различную степень трансформационных преобразований в различных частицах монтмориллонита, а не столь резкое разграничение минерального состава породы на две фазы, какое нередко наблюдается в действительности. Хлоритизация монтмориллонитов, отмеченная в образцах из кор выветривания и гидротермальных глин, возможно, и является показателем начальных стадий преобразования монтмориллонита через Al-хлорит в каолинит. Однако прежде предстоит выяснить состав хлоритизированных межслоев. Ю. С. Дьяконов и Г. В. Куликова (1975) считают процесс хлоритизации монтмориллонитов не связанным во времени с возникновением смешанослойных фаз каолинит — монтмориллонит. Следует к тому же отметить, что монтмориллонитовые слои смешанослойных фаз хлоритизацией не затронуты.

2. При трансформационном преобразовании необходимо допущение, что из разных участков частиц исходного монтмориллонита будут удаляться или «инверсироваться» тетраэдрические сетки с одних и тех же, только верхних или только нижних, сторон 2 : 1 слоев. Вместе с тем может удаляться или «инверсироваться» либо верхняя, либо нижняя сетка тетраэдров 2 : 1 слоев, в результате чего образуются структуры с взаимно перевернутыми каолинитовыми слоями (см. рис. 25, модель III). Последнее вряд ли осуществимо, ибо тогда процесс каолинитизации частиц монтмориллонита не может быть доведен до трансформации всех слоев монтмориллонита с сохранением водородных связей между новообразованными 1 : 1 слоями. Однако столь же трудно понять и процесс селективного удаления тетраэдрических сеток у 2 : 1 слоев.

3. Для образования каолинитовых слоев по трансформационному механизму требуется высокая степень диоктаэдризации 2 : 1 слоев, которые должны содержать в октаэдрах только катионы Al. Подобную ситуацию можно ожидать сравнительно редко, например в случае бейделлитов или при образовании монтмориллонитов по пеплам. Обычно в октаэдрах структуры монтмориллонитов содержится достаточно большое количество двухвалентных катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и трехвалентных катионов  $Fe^{3+}$ .

Еще более трудно воспользоваться описанным выше механизмом при интерпретации преобразования триоктаэдрического монтмориллонита в смешанослойный минерал, содержащий диоктаэдрические каолинитовые и монтмориллонитовые слои, например в случае формирования смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит из кор выветривания Закавказья.

Анализ структурных формул, приведенных выше для монтмориллонового компонента ряда смешанослойных минералов, показывает, что их октаэдры содержат значительные количества катионов Mg при полном отсутствии или небольшой степени замещения Si на Al в тетраэдрах. Эти данные показывают, что не только бейделлиты могут трансформироваться в смешанослойные минералы.

Второй возможный механизм образования смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит состоит в их синтезе, который может осуществляться или путем кристаллизации по матрице исходного слоистого силиката (серицита в случае формирования смешанослойного минерала из Нижней Силезии) или из гелевидных растворов, содержащих окислы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (такая возможность не исключается при образовании смешанослойного минерала в сольфатарных полях Камчатки). В этом случае в реакционной зоне в непосредственной близости от поверхности растущего кристалла с аperiodической ритмичностью должна происходить смена окислительно-восстановительной обстановки (кислотность  $\leftrightarrow$  щелочность, или колебания pH), способствующая росту либо каолинитовых, либо монтмориллонитовых слоев. По-видимому, рост частиц смешанослойного минерала будет происходить в условиях, промежуточных между условиями, необходимыми для образования каждого из компонентов, в данном случае каолинита и монтмориллонита. Смена физико-химических параметров может быть обусловлена одновременным действием ряда факторов, в частности взаимным влиянием типа растущего слоя на состав и концентрацию компонентов раствора в пограничной зоне роста и наоборот. Например, рост каолинитового слоя «подщелачивает» реакционную среду, кислотные свойства которой восстанавливаются за счет поступления извне новых порций «строительного» материала, в частности  $\text{H}^+$ . Однако если в зоне роста накапливаются избыточные количества  $\text{SiO}_2$  и щелочных катионов (образовавшихся, например, за счет растворения исходного слоистого силиката), то при достижении определенных концентраций этих компонентов могут начать образовываться монтмориллонитовые слои. Последние, «подкисляя» пограничную зону, вновь создают условия для роста каолинитовых слоев, если извне поступают необходимые порции «строительного» материала, в том числе протонов  $\text{H}^+$ . В условиях постоянной кислотности реакционной среды и достаточно интенсивного промывного режима монтмориллонитовые слои будут образовываться очень редко. О данном механизме формирования смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит может свидетельствовать наличие сверхпериодичности в чередовании слоев разных типов в отдельных частицах образцов, возникших не только под действием гидротермальных растворов, но и в корах выветривания. Проявление тенденции к упорядоченности в структуре минералов из Приднестровья также предпочтительнее связать с его низкотемпературным синтезом. Если принять, однако, что рост кристаллов происходит по-слоино, из одного или конечного числа достаточно удаленных один от другого центров, как это наблюдается обычно при росте кристаллов каолинита, то с позиций пульсирующей смены физико-химических условий в пограничной зоне трудно объяснить достаточно большую латеральную протяженность монтмориллонитовых слоев.

Таким образом, в настоящее время трудно однозначно решить вопрос о механизме формирования смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит, хотя из общих соображений предпочтительнее трансформационный механизм.

## ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ — НЕОДНОРОДНОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СИЛИКАТОВ

67

### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

При идентификации смешанослойных минералов обычно полагают, что по составу и основным свойствам их межслоевые промежутки идентичны межслоевым промежуткам соответствующих индивидуальных минералов. Действительно, как это было видно из содержания предыдущей главы, поведение межслоев в структурах смешанослойных минералов при их насыщении различными катионами, молекулами органических жидкостей, обезвоживании и других обработках, как правило, подтверждает этот вывод. В свете сказанного рассмотрим вопрос об однородности и неоднородности тех смешанослойных минералов, у которых состав и свойства межслоев разных типов ограничены вариациями, допустимыми в рамках состава и свойств межслоев у соответствующих минералов с однородными и периодичными структурами.

Каждый образец смешанослойного минерала — это или отдельный кристалл или совокупность кристаллов. Если число слоев в смешанослойном кристалле достаточно велико для того, чтобы рассматривать его как бесконечно протяженный, то данный кристалл будет статистически однородным<sup>1</sup> при выполнении следующих условий:

а) состав, структура и свойства межслоевых промежутков каждого типа одинаковы во всем объеме кристалла. Большое число в разной степени химически неоднородных 2 : 1 слоев обеспечивает статистическую однородность кристалла в целом;

б) чередование слоев и межслоев разных типов в рассматриваемом кристалле подчиняется единой статистической вероятностной закономерности, которую можно охарактеризовать с помощью определенного набора значений вероятностных параметров.

Совокупность таких кристаллов будет статистически однородной, если в каждом из них сохраняется одно и то же относительное содержание слоев каждого типа, их число и способ чередования. Совокупность статистически однородных кристаллов будет гетерогенной, если они различаются способом чередования разных структурных компонентов, их числом и природой. Эти различия могут проявляться либо вместе, либо раздельно.

Гетерогенность рассматриваемой совокупности кристаллов в дифракционных эффектах будет такой же, как и в случае обычной смеси нескольких чистых фаз.

Отдельный смешанослойный кристалл будет статистически неоднородным, если он состоит из дискретного числа достаточно крупных фрагментов, которые отличаются один от другого: а) способами чередования одних и тех же структурных компонентов; б) природой при том же числе и (или) способе чередования переслаивающихся компонентов; в) содер-

<sup>1</sup> Статистическая однородность смешанослойных кристаллов является результатом статистического чередования по тому или иному закону неоднородных в химическом и геометрическом отношении структурных элементов, из которых состоят эти кристаллы.

жением структурных компонентов разных типов; г) числом переслаивающихся компонентов, что автоматически изменяет и способ их чередования.

Усложнения могут возникнуть за счет одновременной реализации сразу нескольких из перечисленных выше факторов. Однако если все факторы с равной вероятностью будут реализованы во всем объеме кристалла, то его снова можно рассматривать как статистически однородный.

При дифракции рентгеновских лучей на большом неоднородном кристалле каждый фрагмент объема когерентно независим, и общая дифракционная картина будет представлять собой сумму дифракционных картин от фрагментов каждого типа. Естественно, что совокупность таких гетерогенных кристаллов также будет гетерогенной.

Принципиально иная ситуация возникает в случае тонкодисперсных смешанослойных минералов, каждый образец которых представляет совокупность очень большого числа кристаллов или частиц, содержащих сравнительно мало слоев. Если такая совокупность может быть описана набором независимых вероятностных параметров при данном  $S$ , то ее следует рассматривать как статистически однородную, хотя все индивидуальные частицы могут быть неоднородны не только в отношении порядка чередования слоев разных типов, но и их относительного содержания. Основной причиной неоднородности отдельных смешанослойных кристаллов является их малая толщина, при которой конкретную последовательность слоев разных типов в одном кристалле невозможно однозначно охарактеризовать каким-либо набором вероятностных параметров. Слоевая последовательность в тонком кристалле может быть задана только в виде конкретного распределения слоев каждого типа в объеме кристалла от первого слоя до последнего. Если во всех смешанослойных кристаллах содержание слоев каждого типа остается постоянным, то при определенных ограничениях в способе их чередования совокупность таких кристаллов также может быть статистически однородной. Поясним сказанное несколькими примерами. Допустим, что по данным дифракции рентгеновских лучей исследуемый образец представляет собой неупорядоченный смешанослойный минерал, в структуре которого чередуются слои  $A$  и  $B$  в равных соотношениях. Пусть общее число слоев разных типов в каждом кристалле равно 16, которое, по-видимому, не слишком отличается от числа слоев в частицах природных образцов. Из выражения (93) следует, что из восьми слоев  $A$  и восьми слоев  $B$  можно получить 12 870 разных последовательностей. Вместе с тем каждый отдельный кристалл из 16 слоев характеризуется вполне определенным распределением слоев  $A$  и  $B$ , которое, даже будучи случайным (с точки зрения фактора ближнего порядка), не исчерпывает всего многообразия возможных случайных комбинаций из восьми слоев  $A$  и восьми слоев  $B$ . По этой причине каждый отдельный кристалл не является представительным ни для однозначной характеристики способа чередования слоев во всей совокупности частиц, ни для получения информации об их дифракционных особенностях. Действительно, каждый кристалл с данной последовательностью  $A$  и  $B$  слоев будет иметь свою дифракционную картину, которая может отличаться от дифракционной картины, характерной для случая неупорядоченной смешанослойной структуры, образованной слоями  $A$  и  $B$ . Если все комбинации слоев  $A$  и  $B$  реализуются в различных кристаллах при  $w_A = w_B = 0,5$  и  $N = 16$  в среднем с вероятностями при  $S = 0$ , то в принципе в данной статистически однородной совокупности наряду с кристаллами состава  $A^8B^8$  с определенной вероятностью должны встречаться кристаллы других составов.

Наложим ограничение на порядок чередования слоев  $A$  и  $B$  в смешанослойных кристаллах, состоящее в том, что два слоя  $B$  не должны встречаться рядом. Пусть кристаллы состоят из 16 слоев, из которых 12 являются слоями  $A$ . Все индивидуальные последовательности из 16

слоев можно представить как результат случайных сочетаний четырех слоевых пар  $AB$  с восемью единичными слоями  $A$ . Из выражения (93) следует, что число различных способов их размещения в отдельной слоевой последовательности равно 495. Снова каждый кристалл характеризуется своим конкретным распределением слоев  $A$  и  $B$  и собственной дифракционной картины. Если же во всех кристаллах из 16 слоев  $w_A : w_B = 3 : 1$  и два слоя  $B$  не встречаются вместе, то, не накладывая никаких других ограничений и полагая, что все допустимые последовательности равновероятны, вновь получим статистически однородную совокупность частиц смешанослойного минерала, которую можно описать с помощью определенного набора вероятностных параметров и фактора ближнего порядка  $S$ .

Полученные выводы не изменятся, если образец характеризуется тем или иным распределением частиц по размерам.

Дифракционная картина от статистически однородной совокупности смешанослойных частиц представляет собой сумму независимых дифракционных картин от каждой отдельной частицы. Совокупность частиц образца будет статистически неоднородной, если она представлена набором статистически однородных групп частиц, усредненные характеристики каждой из которых различаются по таким параметрам, как относительное содержание слоев разных типов, их число и порядок чередования. Гетерогенность образцов смешанослойных минералов проявляется разнообразно. Это может быть случай смешения в пределах одного образца частиц с разными свойствами разбухающих межслоевых промежутков (монтмориллонитовых и бейделлитовых, смектитовых и вермикулитовых и т. д.) при одном и том же способе их чередования с неразбухающими межслоями. Гетерогенной будет совокупность частиц, в одной представительной группе которых отсутствует какой-либо порядок в чередовании слоев  $A$  и  $B$ , а в другой — при том же содержании этих слоев реализуется тенденция к их упорядоченному переслаиванию. В пределах определенного набора статистически однородных групп частиц между ними возможны непрерывные переходы, обусловленные постепенными изменениями тех или иных вероятностных характеристик. Например, в природе часто встречаются образцы смешанослойных минералов, в частицах которых в разных соотношениях (пределы этих соотношений могут быть и узкими, и сравнительно широкими) полностью неупорядоченно чередуются слои разных типов, причем все возможные последовательности равновероятны.

Дифракционные картины от гетерогенной совокупности частиц в образце отличаются диффузностью и слабой интенсивностью базальных отражений, что является результатом усреднения сильно различающихся дифракционных картин отдельных кристаллов.

Смешанослойные минералы часто образуются в физико-химических и термодинамических условиях, промежуточных между условиями, необходимыми для формирования индивидуальных минералов, отдельные структурные фрагменты которых являются составными частями структуры того или иного смешанослойного минерала. В то же время процесс трансформационного преобразования одних стойких силикатов в другие через серию смешанослойных минералов может быть оборван на любой промежуточной стадии этого процесса. В этих условиях естественно появление смешанослойных минералов, у которых состав и свойства межслоевых промежутков разных типов являются промежуточными, переходными между свойствами индивидуальных минералов. Такие минералы могут быть статистически однородными, если состав и свойства межслоевых промежутков каждого типа являются одинаковыми для всей совокупности кристаллов. Статистически гетерогенные образцы содержат совокупность частиц, отличающихся тем, что состав и свойства их межслоевых промежутков варьируют как в пределах отдельных кристаллов, так и при переходе от одного кристалла к другому. В ряде случаев подоб-

ные смешанослойные образования характеризуются весьма необычными дифракционными свойствами (Дриц, 1966 а).

До сих пор статистическая однородность и неоднородность смешанослойных минералов рассматривалась в основном с точки зрения различий в свойствах и составе их межслоевых промежутков. Это объясняется тем, что в экспериментальных условиях надежно могут быть изучены только те особенности смешанослойных минералов, которые связаны с отличиями их межслоевых промежутков. Намного сложнее получить информацию о химической и структурной неоднородности отдельных силикатных слоев, о масштабе и формах ее проявления в пределах отдельных кристаллов, при переходе от одного кристалла к другому и т. д. Тем не менее применение комплекса современных методов позволяет в ряде случаев детализировать некоторые наши представления о характере структурной неоднородности силикатных слоев в смешанослойных минералах (Дриц, Коссовская, 1963; Новиков и др., 1973). Кроме того, выяснилось, что существуют минералы с «дефектными» силикатными слоями, дифракционные эффекты от которых во многом аналогичны дифракционным эффектам от истинно смешанослойных минералов (Дриц, 1966а; Сахаров, Хлыбов, 1971).

Все определяемые из опыта формы проявления однородности — неоднородности смешанослойных минералов в той или иной степени отражают особенности условий, в которых происходило образование этих минералов. С этой точки зрения разработка методов изучения однородности — неоднородности слоистых силикатов, накопление фактического материала по формам проявления подобного рода эффектов, установление взаимосвязей между условиями образования и тем или иным конкретным типом неоднородности и т. п. приобретают особенно важное научное и практическое значение.

В настоящее время еще очень немного работ (Дриц, 1966а; Градусов, 1969; Звягин, Чухров, 1971), в которых обсуждались проблемы однородности — неоднородности смешанослойных минералов. Ниже приводятся некоторые конкретные результаты, иллюстрирующие многообразие форм проявления структурной и минералогической неоднородности смешанослойных образований.

### СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ СВОЙСТВАМИ МЕЖСЛОЕВЫХ ПРОМЕЖУТКОВ

В этой группе минералов межслой имеют состав и свойства, промежуточные между свойствами и составом межслоев той или иной пары индивидуальных минералов. Под переходными, промежуточными свойствами межслоев понимаются свойства, часть которых сближает данную область с межслоевыми промежутками минералов одного типа, а часть — с межслоевыми промежутками другого типа. В смешанослойных структурах переходными свойствами могут обладать либо оба типа межслоевых промежутков, либо один из них. Может оказаться также, что в некоторых структурах часть свойств обоих типов межслоевых промежутков окажется общей, например способность к сближению силикатных слоев при нагревании или к разбуханию при насыщении органическими жидкостями.

В качестве примера рассмотрим структуру сангарита (Дриц, Коссовская, 1963). Этот своеобразный минерал с упорядоченной смешанослойной структурой являлся основным порообразующим компонентом в цементе песчаников из мезозойских отложений Вилуйской впадины и Приверхоанского прогиба в районе Сангара. Микроскопически минерал неотличим от хлорита, характеризуется светло-зеленой окраской, не плеохроитует, показатель преломления пластин, лежащих на базисе, равен 1,618—1,620; двупреломление низкое.

Химический состав цементирующей массы песчаника, где основная роль принадлежит сангариту, следующий (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  — 33,8;  $\text{TiO}_2$  — 1,56;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 18,38;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 7,57;  $\text{FeO}$  — 15,15;  $\text{CaO}$  — 1,32;  $\text{MgO}$  — 9,11;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,48;  $\text{K}_2\text{O}$  — 2,05;  $\text{H}_2\text{O}$  — 10,33;  $\text{CO}_2$  — 0,19;  $\text{C}$  — 0,2. Небольшое содержание  $\text{K}_2\text{O}$  говорит о присутствии некоторого количества иллита, что видно микроскопически и подтверждается данными рентгеновского анализа.

На рентгенограмме от ориентированного препарата было зарегистрировано большое число базальных отражений вплоть до  $l = 20$ ,  $d(001) = 28,8 \text{ \AA}$ . Минерал является триоктаэдрическим с  $d(060) = 1,544 \text{ \AA}$ . Отличие его от большинства других известных смешанослойных образований состоит в том, что он не содержит разбухающих межслоевых промежутков, так как насыщение образца глицерином и этиленгликолем не изменяет характера рентгенограмм. После прокаливания образца при  $350^\circ \text{C}$  в течение 2 час. значение  $d(001)$  уменьшилось до  $24 \text{ \AA}$ , но уже через сутки образец регидратирует и  $d(001)$  вновь становится равным  $28 \text{ \AA}$ . Прокаливание образца при  $450^\circ \text{C}$  в течение 2 час. также приводит к уменьшению  $d(001)$  до  $24 \text{ \AA}$ , но реакция уже необратима. В результате прогрева до  $650^\circ \text{C}$   $d(001)$  становится равным  $23,2 \text{ \AA}$ . Во всех случаях целочисленность базальных отражений сохраняется.

Из приведенных выше данных можно предположить, что структура исследуемого минерала содержит пары 2 : 1 слоев, соединенных бруситовой сеткой. Эти пары разделены молекулами воды и катионами, образующими межслоевые промежутки, близкие по природе к вермикулитовому типу. Данные, подтверждающие правильность выбранной модели структуры сангарита, были получены с помощью одномерного синтеза Фурье. Рис. 108 схематично изображает предполагаемую структурную модель, на основе которой с учетом особенностей химического состава были рассчитаны структурные амплитуды  $F_T$ , знаки которых затем были приписаны экспериментальным структурным амплитудам. На основании этих данных был построен одномерный синтез Фурье (рис. 109), результаты которого в общем подтвердили правильность намеченной выше структурной модели сангарита.

Главная особенность структуры сангарита в том, что по природе ее межслоевые промежутки существенно отличаются от межслоевых промежутков истинных хлоритов и вермикулитов. Известно, что кипячение триоктаэдрического вермикулита в растворе нитрата аммония (или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ) приводит к замещению обменных катионов минерала катионами

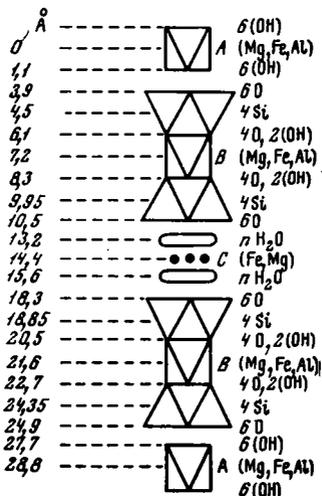
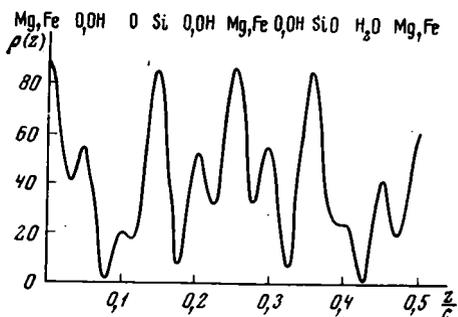


Рис. 108. Схематичное изображение структуры сангарита

Слева приведены значения z-координат атомов в ячейке сангарита, справа — состав структурных элементов (A, B, C)

Рис. 109. Распределение электронной плотности вдоль оси  $c^*$  сангарита



$\text{NH}_4^+$  (или  $\text{K}^+$ ); высота ячейки минерала при этом уменьшается до  $10,5 - 10,2 \text{ \AA}$ . Обработка сангарита в растворе нитрата аммония,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KOH}$  не дала заметных изменений в положении рефлексов на рентгенограмме образца, что, очевидно, обусловлено более прочными, по сравнению с обычными вермикулитами, силами связи между межслоевым материалом и примыкающими к нему 2 : 1 слоями. Возможно также, что «лабильные» межслои заселены катионами Fe, которые практически находятся в необменном состоянии.

Характер сил связи одно- и трехэтажных слоев в структуре сангарита также отличается от аналогичных сил связи в структуре хлоритов. Об этом свидетельствует эффект нагревания минерала до  $750^\circ \text{C}$ . В структуре магнезиальных хлоритов при нагревании до этой температуры происходит разрушение примерно  $\frac{2}{3}$  бруситовой сетки, но величина  $d(001)$  существенно не изменяется. В случае исследованного минерала бруситовая сетка сохраняется до  $700^\circ \text{C}$ . Нагревание образца до  $750^\circ \text{C}$  приводит к появлению серии отражений от  $d(001) = 20 \text{ \AA}$ , т. е. разрушение бруситовой сетки сопровождается сближением примыкающих к ней 2 : 1 слоев.

Таким образом, в структуре сангарита характер связей бруситовой сетки с 2 : 1 слоями уже не хлоритовый, а природа лабильного межслоевого промежутка еще не вермикулитовая.

Другим примером смешанослойного минерала с переходными свойствами межслоев может служить описанный Липпманом (Lippmann, 1954) упорядоченный смешанослойный минерал хлорит — разбухающий хлорит, в структуре которого через каждые два трехэтажных слоя содержались межслои, которые по разбухающим свойствам близки к монтмориллонитам, а по поведению при прокаливании — к нормальным хлоритам. Очень часто на практике трудно провести границу между смешанослойными минералами хлорит — монтмориллонит и хлорит — вермикулит, среди которых, по-видимому, существует целая гамма переходных форм. Идентификация последних требует всестороннего изучения природы и свойств разбухающих межслоев в структуре того или иного исследуемого минерала.

#### **СТРУКТУРЫ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ, В КОТОРЫХ МЕЖСЛОЕВЫЕ ПРОМЕЖУТКИ ОТЛИЧАЮТСЯ ПО ПРИЗНАКАМ, НЕ ИЗМЕНЯЮЩИМ ИХ ОБЩЕЙ ПРИРОДЫ**

В рассматриваемых структурах вариация строения и состава межслоевых промежутков не изменяют их принадлежности к межслоевым промежуткам минералов какого-то одного, вполне определенного типа. В связи с тем, что в литературе почти не описаны структуры с указанными выше свойствами, остановимся более детально на результатах структурного исследования некоторых хлоритовых минералов, прежде всего новой смешанослойной разновидности диоктаэдрических хлоритов (Дриц, Шутов, 1966). Этот минерал встречен в жилках «альпийского» типа, широко распространенных среди дислоцированных пород нижней части угленосной серии Карагандинского бассейна. Мощность жилок измеряется от долей до первых единиц миллиметра. Рентгеновское изучение образцов показало, что основными компонентами жилок являются диккит, накрит и упомянутый выше диоктаэдрический хлоритовый минерал с необычной смешанослойной структурой. Указанный минерал присутствует в виде тонкодисперсной фазы во всех образцах жилок независимо от их диккитового или накритового состава. Он устанавливается по присутствию на рентгенограммах образцов целочисленной серии отражений  $00l$  с  $d(001) = 28,4 \text{ \AA}$  (табл. 17). Поскольку по данным химических анализов в изученных образцах не содержится двухвалентных катионов (табл. 18), то можно с уверенностью считать, что исследуемый смешанослойный минерал является

Таблица 17

Значения  $d(00l)$ , рассчитанные  $F_p$  и экспериментальные  $F'$ , значения структурных амплитуд для смешанослойного диоктаэдрического хлорита

$00l$	$d(00l)$	$F'_p$	$F_p$
001	28,5	40	30,8
002	14,2	75	-63,3
003	9,45	25	12
004 *	7,15	—	27,1
005	—	—	2
006	4,76	68	82,4

\* Интенсивность отражения (004) не оценивалась из-за того, что оно наложено на (001) рефлекс накрыта.

Таблица 18

Химический состав (в вес. %) обр. 245а

Компоненты *	Общий состав	Предполагаемый состав смешанослойной фазы
SiO <sub>2</sub>	45,85	44,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,24	39,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	1,0
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,15+0,08	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,17	14,70
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,32	1,3

\* TiO<sub>2</sub>, FeO и MgO не обнаружены.

диоктаэдрическим. Содержание его в образце не превышает 30%, и поэтому в дифракционной картине, как правило, встречаются отражения (00 $l$ ) лишь до  $l = 6$ .

Характерная особенность дифракционных картин, полученных от исследуемой смешанослойной фазы, состоит в наличии фона заметной интенсивности, который распространяется от каждого базального отражения (за исключением отражения с  $l = 4$ ) в сторону малых углов. Для определения структуры данного смешанослойного минерала, особенно для выяснения природы его межслоевых промежутков, было предпринято дополнительное рентгеновское исследование образцов, подвергнутых различным обработкам. В частности, исследовались образцы, насыщенные глицерином и этиленгликолем, прокипяченные в растворах HCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl + KOH, Na-соли лимонной кислоты и прогретые при различных температурах.

Результаты изучения показали, что смешанослойная фаза не разбухает при насыщении этиленгликолем и глицерином. Это обстоятельство весьма существенно, так как до настоящего времени из диоктаэдрических смешанослойных 28 Å минералов были описаны лишь структуры, содержащие разбухающие межслоевые промежутки (Sudo, Kodama, 1957; Франк-Каменецкий и др., 1963).

Обработка образцов растворами HCl, KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na-соли лимонной кислоты при  $t = 100^\circ \text{C}$  также не привела к заметным изменениям дифракционной картины. Нагревание образцов до  $400^\circ \text{C}$  показало, что при этом происходит уменьшение значения  $d(001)$  до 27,6 Å, почти полное

исчезновение фона со стороны малых углов и ослабление интенсивности отражения с  $d = 27,6 \text{ \AA}$ . После прогрева при  $550^\circ \text{C}$  это отражение уже не проявляется. Нагревание выше  $700^\circ \text{C}$  сопровождалось полным исчезновением всей дифракционной картины, т. е. аморфизацией исследуемой смешанослойной фазы.

По аналогии с уже известными упорядоченными смешанослойными минералами, которые в природном состоянии имеют  $d(001) = 28 \text{ \AA}$ , структуре исследуемой смешанослойной фазы можно представить как совокупность пиррофиллитоподобных слоев, разделенных разными по природе межслоями. В такой структуре к каждой кремнекислородной сетке произвольно выбранного 2 : 1 слоя примыкает с одной стороны гидраргиллитовая сетка, с другой — межслоевой промежуток, свойства которого могут быть близки либо к свойствам межслоев хлорита, вермикулита или монтмориллонита, либо к свойствам межслоевых промежутков, переходных от хлорита к вермикулиту или от вермикулита к монтмориллониту.

Отсутствие эффекта разбухания при насыщении органическими жидкостями указывает на своеобразную немонтмориллонитовую природу межслоев в структуре исследуемой фазы, отличающей ее от описанных диоктаэдрических смешанослойных образований, которые всегда разбухали. Природа этих межслоевых промежутков не была и вермикулитовой, о чем свидетельствуют эффекты насыщения образцов обменными катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$ . Известно, что диоктаэдрические вермикулиты, в межслоях которых содержатся ионы Al, с трудом поддаются насыщению обменными катионами и молекулами органических веществ из-за специфических особенностей связи ионов Al с водой. Рядом авторов (Tamura, 1958; Walker, 1958) были предложены методы удаления Al из межслоевых промежутков. Все они не привели к каким-либо заметным изменениям дифракционной картины образца. По-видимому, в структуре данной фазы имеет место упорядоченное через каждый 2 : 1 слой чередование совершенного и «дефектного» гидраргиллитовых слоев. «Дефектность» гидраргиллитовых слоев может состоять, например, в частичной обводненности слоев, уменьшении числа катионов Al, образовании островковой структуры.

Для описанной выше модели структуры были подсчитаны значения структурных амплитуд  $F_T(00l)$ . При этом предполагалось, что совершенные гидраргиллитовые сетки содержат избыточное, по сравнению с нормальным, количество катионов Al на элементарную ячейку и что расстояние от центра 2 : 1 слоя до центра совершенного гидраргиллитового слоя меньше, чем соответствующее расстояние до центра дефектного гидроокисного слоя. Это предположение основывается на том, что к совершенному гидроокисному слою сверху и снизу примыкают кремнекислородные сетки двух смежных 2 : 1 слоев, у которых Si замещен на Al в большей степени, чем в кремнекислородных сетках, которые примыкают к дефектному гидраргиллитовому слою. В этом случае 2 : 1 слои должны быть полярными в отношении степени замещения Si на Al в тетраэдрических сетках. Между тетраэдрическими сетками, в которых Si в большей степени замещен на Al, и заряженным положительно совершенным гидроокисным слоем, помимо водородных, возникают электростатические силы. Расстояние между центрами гидраргиллитового и пиррофиллитоподобного слоев уменьшается по сравнению с расстояниями между центрами дефектного гидраргиллитового и пиррофиллитоподобного слоев.

Для более наглядной иллюстрации высказанных соображений о структурных особенностях исследуемой смешанослойной фазы рассмотрим ее предполагаемый химический состав, полученный после вычитания из общего состава изученного образца доли накрита. В табл. 18 обращает на себя внимание то, что содержание высокотемпературной воды больше, чем требуется для структурной формулы нормального хлорита. Это зат-

руднение может быть устранено, если при расчете структурной формулы для смешанослойной фазы предположить, что в ее структуре содержатся дефектные, частично обводненные гидраргиллитовые слои. Если учесть только высокотемпературную воду, то дефектные одноэтажные слои должны вместо 12 содержать не больше 6 (ОН) групп на ячейку. Конкретное распределение катионов и анионов в ячейке смешанослойного минерала, полученное на основе пересчета данных химического анализа, приведено на рис. 110. Сравнение экспериментальных и рассчитанных для этой модели интенсивностей для имеющихся отражений вполне удовлетворительное (см. табл. 17).

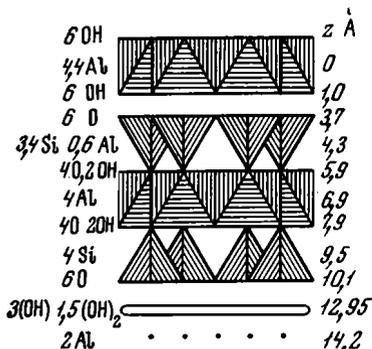


Рис. 110. Распределение катионов и анионов по структурным позициям предполагаемой модели смешанослойного диоктаэдрического хлорита и их z-координаты

Как уже отмечалось, необычная особенность дифракционных картин рассматриваемого минерала состоит в том, что от положения отражений 001, 002, 003 в сторону малых углов распространяется фон значительной интенсивности (рис. 111, см. вклейку).

Для интерпретации этого явления воспользуемся представлениями теории дифракции рентгеновских лучей для несовершенных решеток. Известно (Вильсон, 1951; Гинье, 1961), что при дифракции рентгеновских лучей от совокупности параллельных атомных плоскостей, у которых периодически с длиной волны  $\lambda$  изменяется расстояние между плоскими сетками (рис. 112, а), возле каждого отражения  $00l$  возникает пара сателлитов, находящихся на расстоянии, обратно пропорциональном  $\lambda$ . Интенсивность сателлита, приведенная к интенсивности основного отражения, зависит от степени изменения межплоскостного расстояния  $\Delta d/d$  и величины отражения  $l$ . Если имеется совокупность параллельных плоскостей, у которых периодически с длиной волны  $\lambda$  изменяется рассеивающая способность  $F$ , то в результате дифракции рентгеновских лучей от такой решетки около каждого базального отражения  $00l$  снова возникает пара сателлитов, расстояние которых от основного отражения, как и в случае изменения межплоскостных расстояний, зависит от  $\lambda$  (см. рис. 112, б). Интенсивность же сателлитов зависит только от степени изменения рассеивающей способности атомных плоскостей, и в отличие от интенсивности сателлитов при дифракции от плоскостей с переменным  $d$  не зависит от порядка отражения  $l$ . Наконец, при дифракции рентгеновских лучей от совокупности параллельных атомных плоскостей, у которых периодически с длиной волны  $\lambda$  изменяются межплоскостное расстояние и рассеивающая способность атомных плоскостей  $F$ , также возникает пара сателлитов, положение которых, как и в первых двух случаях, зависит от величины  $\lambda$ . Характерной особенностью дифракционной картины от системы плоскостей с периодически изменяющимися значениями  $d$  и  $F$  является асимметричное распределение интенсивности сателлитов.

Если с увеличением расстояния между последовательными плоскостями возрастает их рассеивающая способность, т. е. плоскости наибольшего рассеяния максимально раздвинуты, то интенсивность сателлита со стороны малых углов относительно положения основного отражения будет значительно больше интенсивности сателлита со стороны больших углов  $\theta$ .

При некоторых условиях последняя может быть равна нулю (см. ри . 112, *в*). Если кристалл состоит из совокупности пакетов, одни из которых имеют плоскости с меньшими межплоскостными расстояниями и меньшей рассеивающей способностью по сравнению с другими, то характер изменения  $d$  и  $F$  сетчатых плоскостей будет не синусоидальный, а ступенчатый или зубчатый. По теореме Фурье каждую ступень или зубец можно рассматривать как сумму синусоид с периодами  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  и т. д., что приведет к появлению серии сателлитов со стороны малых углов, отстоящих от нормального отражения на расстояниях, обратно пропорциональных  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  и т. д. Если же в кристалле содержится совокупность пакетов, отличающихся числом атомных плоскостей, расстоянием между ними и их рассеивающей способностью, причем с увеличением  $d$  возрастает  $F$  и наоборот, то естественно ожидать, что вместо отдельных сателлитов

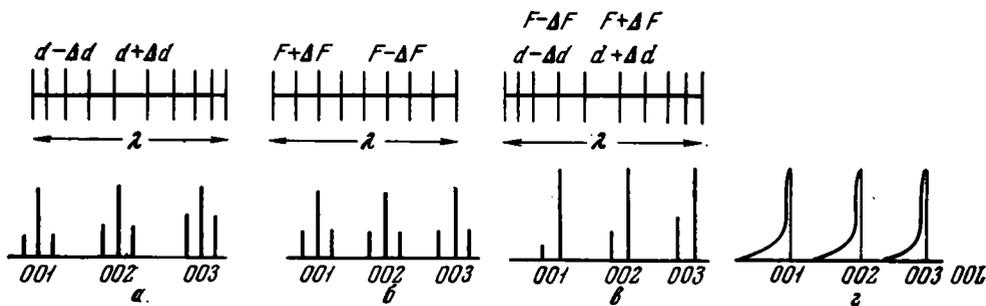


Рис. 112. Схематичное изображение дифракционной картины от системы параллельных атомных плоскостей

*a* — с периодическим изменением  $d$ ; *б* — с периодическим изменением  $F$ ; *в* — с периодическим изменением  $d$  и  $F$ ; *г* — состоящей из пакетов с равными  $d$  и  $F$

появится фон, который будет распространяться от основного отражения в сторону малых углов  $\theta$  (см. рис. 112, *г*).

По-видимому, ситуация, аналогичная описанной выше, имеет место и в структуре исследуемого смешанослойного минерала, если предположить, что степень дефектности гидраргиллитовой сетки будет варьировать либо от слоя к слою, либо от одной совокупности слоев к другой. Увеличение дефектности сеток должно сопровождаться изменением их состава, а именно — уменьшением числа ионов Al и OH (за счет частичной обводненности) на ячейку, а также увеличением расстояния до 2 : 1 слоев. Последнее связано с тем, что с ростом дефектности гидроокисных сеток степень замещения Si на Al в примыкающих тетраэдрических сетках должна уменьшаться, а следовательно, должны уменьшаться и силы электростатического притяжения между 2 : 1 слоями и дефектными одноэтажными сетками, что в свою очередь приведет к увеличению расстояния между ними. В табл. 19 дан расчет структурных факторов  $F(00l)$  для нескольких вариантов описанной выше модели структуры смешанослойной фазы, которые различались между собой составом межслоевых промежутков и расстоянием между примыкающими к нему 2 : 1 слоями. Из данных таблицы видно, что с уменьшением числа катионов и групп OH в дефектном гидроокисном слое и увеличением расстояния между примыкающими к нему 2 : 1 слоями происходит увеличение значений структурных амплитуд для отражений 001, 002, 003, 006 (величина  $F(005)$  очень мала, и соответствующий рефлекс отсутствовал на рентгенограмме). Другими словами, для этих отражений выполняется условие, что увеличение высоты элементарной ячейки при изменении ее состава сопровождается ростом рассеивающей способности в направлении этих отражений. Для указанных выше отражений выявляется наличие сравнительно интенсивного фона, распространяющегося от положения нормальных отражений

Значения  $F(00l)$ , полученные для трех вариантов структуры смешанослойного диоктаэдрического хлорита

$F(00l)$	$d(001)$		
	28 Å	28,8 Å	29,6 Å
	Состав дефектного межслоевого промежутка		
	$Al_{3,0}(OH)_{8,0}(OH_2)_{1,0}$	$Al_2(OH)_6(OH_2)_2$	$Al_{1,5}(OH)_{4,5}(OH_2)_{3,5}$
$F(001)$	24,8	36,9	46,2
$F(002)$	-56,3	-70	-80,0
$F(003)$	10,0	14,2	16,5
$F(004)$	25,4	28,8	31,5
$F(005)$	3,4	-0,7	-1,8
$F(006)$	75,4	90,6	100,2

в сторону малых углов. Следовательно, полученные результаты можно рассматривать как качественное подтверждение предложенной выше модели структуры смешанослойной фазы, в которой степень дефектности гидроокисных слоев не является постоянной, а изменяется от слоя к слою или от одной совокупности слоев к другой. Необходимо отметить, что асимметрия фона вблизи отражения 001 не так заметна, как для других отражений. Это связано с тем, что по мере приближения рефлекса к  $\theta \rightarrow 0$  эффект, обусловленный вариациями  $d(001)$ , оказывается существенно ослабленным (Гинье, 1961).

Таким образом, можно констатировать, что рассматриваемый смешанослойный минерал, несмотря на известные отличия, сохраняет «хлоритовую» природу всех межслоевых промежутков. По структуре этот минерал близок к тосудиту, в структуре которого дефектность гидрагиллитового слоя доведена до «монтмориллонитовой» стадии.

Хлоритовые смешанослойные образования примерно с такими же свойствами, как у описанного выше минерала, были обнаружены также в образцах В. Д. Шутова из нижнепермских соленосных отложений Донбасса. В их структуре упорядоченно через каждый 2 : 1 слой чередуются совершенные и дефектные бруситовые слои. Отсутствие на рентгенограммах этих минералов фона заметной интенсивности вблизи основных отражений 001 свидетельствует, что степень несовершенства дефектных гидроокисных слоев одинакова во всех межслоевых промежутках.

Проведенное рассмотрение отчетливо показывает, что в смешанослойных минералах степень разнородности и однородности свойств межслоевых промежутков изменяется в очень широких пределах. В связи с этим для более детального выяснения природы межслоевых промежутков, для определения всех кристаллохимических особенностей их строения требуется использование целого комплекса физико-химических и термических воздействий на исследуемый смешанослойный минерал.

#### СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ С МЕЖСЛОЕВЫМИ ПРОМЕЖУТКАМИ ОБЩЕЙ ПРИРОДЫ

Ярким примером смешанослойного минерала с одинаковыми свойствами межслоев является двухпакетный хлорит, в структуре которого упорядоченно через каждый хлоритовый пакет чередуются слои, заселенные преимущественно катионами Mg, со слоями, заселенными преимущественно катионами Fe (Дриц, Коссовская, 1963). В данном случае в кристаллах

минерала чередующиеся слои имеют разный катионный состав, но очень близкие свойства гидроокисных слоев. Следовательно, появление на дифракционных картинах отражений с большим периодом повторяемости может быть связано не только с вариациями состава и свойств межслоевых промежутков структуры минерала, но и с разным составом и строением самих силикатных слоев.

Хорошей иллюстрацией смешанослойных минералов с близкими по свойствам межслоевыми промежутками могут служить монтмориллониты, являющиеся продуктами разложения амфиболов (Дриц, 1966а). Все образцы исследованных монтмориллонитов разбухали при насыщении органическими жидкостями и обычно необратимо дегидратировали после нагревания до 250—350° С. Характерная особенность дифракционных картин этих минералов состояла в наличии сильного отражения с  $d(001) = 29 \text{ \AA}$  и целочисленной серии четных порядков отражений. Интенсивность отражения (003) обычно очень мала. При насыщении образцов глицерином и этиленгликолем отражения 00 $l$  характеризовались периодом повторяемости  $d(001) = 35,5$  и  $34 \text{ \AA}$  соответственно. Насыщение монтмориллонитов молекулами органических жидкостей не привело к существенному уменьшению интенсивности отражения (001). Это свидетельствует о том, что удвоение высоты элементарной ячейки исследуемых минералов по сравнению с высотой обычного монтмориллонитового слоя обусловлено не столько межслоевыми промежутками, сколько структурой самих слоев. Действительно, слои молекул органических жидкостей должны стабилизировать состав и структуру межслоевых промежутков, сделать их более или менее одинаковыми в отношении рассеивающей способности рентгеновских лучей. Это тем более вероятно, что высота монтмориллонитового слоя после насыщения глицерином и этиленгликолем равна 17,7 и 17  $\text{\AA}$ . В результате исключается возможность вариаций числа молекул органических жидкостей в межслоевом пространстве или возможность существенного изменения их ориентации.

Появление сверхпериода решетки не связано также с разным числом и природой обменных катионов, как, например, это имело бы место при упорядоченном чередовании Са- и Mg-содержащих межслоевых промежутков. Для того чтобы убедиться в этом, исследованные образцы насыщали катионами Mg, затем молекулами глицерина. Существенных изменений в дифракционной картине при этом не наблюдалось, хотя состав обменных катионов во всех межслоях минералов должен был быть примерно одинаковым. Наконец, структура 2 : 1 слоев не имеет четко выраженной полярности в степени замещения Si на Al в тетраэдрических сетках. Об этом свидетельствуют результаты применения теста Грин-Келли (Greene-Kelly, 1953) по установлению различий между монтмориллонитами и бейделлитами. Образцы насыщались катионами Li с последующим нагреванием до 250—300° С и насыщением молекулами глицерина.

Если бы структура состояла из полярных в отношении степени замещения Si на Al слоев, расположенных таким же образом, как это имело бы место в случае упорядоченной смешанослойной структуры монтмориллонит — бейделлит, то после ее насыщения ионами Li, прогревания и последующего насыщения глицерином возникло бы упорядоченное чередование сжавшихся и разбухших межслоев и структура имела бы период повторяемости  $27,4 \text{ \AA} = 9,7 + 17,7$ . В действительности, после указанной выше обработки период повторяемости оказался равным  $35,6 \text{ \AA}$ . Насыщение образцов ионами  $K^+$  показало, что период повторяемости структуры становится равным  $24,4 \text{ \AA}$  и увеличивается до  $27,6 \text{ \AA}$  при последующем насыщении образца глицерином. Исходя только из геометрических соображений, эти данные можно было бы рассматривать как доказательство того, что фиксация  $K^+$  происходит не в каждом межслое, а через один межслой. В этом случае имеет место упорядоченное чередо-

вание межслоевых промежутков, зафиксировавших и не зафиксировавших  $K^+$ . Полученные значения периодов повторяемости можно представить как сумму высот пакетов, зафиксировавших (10 Å) и не зафиксировавших (14,4 или 17,7 Å) ионы  $K^+$ . Однако если бы в исследуемых минералах описанный механизм фиксации  $K^+$  существовал в действительности, то в результате их насыщения ионами  $K^+$  возникла бы структура, близкая к аллевардиту. Следовательно, распределение интенсивностей базальных отражений в дифракционных картинах аллевардита и обработанных в KCl образцах должно быть примерно одинаковым. Однако на практике такого соответствия не наблюдается. Особенность дифракционных картин образцов, насыщенных  $K^+$ , как и природных, состоит в том, что сильными являются только четные порядки отражения и отражение (001). Отсюда следует, что в исследованных образцах фиксация  $K^+$  имеет место в каждом межслоевом промежутке с образованием однослойных комплексов с молекулами воды и глицерина. Таким образом, результаты насыщения образцов ионами  $K^+$  еще раз подтвердили отсутствие в слоях структуры полярности в степени замещения Si на Al в тетраэдрических сетках.

Для интерпретации наблюдаемых дифракционных явлений были подробно проанализированы данные дифракционной картины, полученной от образцов, насыщенных этиленгликолем. Этот выбор сделан потому, что насыщение молекулами этиленгликоля стандартизировало состав межслоевых промежутков в отношении рассеивания рентгеновских лучей. Кроме того, насыщение улучшало качество дифракционной картины по сравнению с картиной, полученной от природных образцов, так как уменьшилась ширина отражений, возросло их количество и, главное, помимо сильного отражения (001) появились сравнительно сильные отражения (0011), (0013) и слабое отражение (003).

Оценив интенсивности отражений (00*l*) вплоть до  $l = 26$ , была сделана попытка с помощью одномерных синтезов Фурье определить кривую распределения электронной плотности вдоль оси  $c^*$  для исследуемых бейделлитов. Необходимые для построения синтеза знаки структурных амплитуд для четных порядков отражений (002*l'*) определить нетрудно, так как по крайней мере для сильных и средних отражений они совпадут со знаками структурных амплитуд (00*l'*), рассчитанных для содержащей молекулы этиленгликоля структуры монтмориллонита с высотой элементарной ячейки 17 Å.

Что касается структурных амплитуд (00*l*) с нечетным  $l$ , то их знаки можно определить лишь методом проб и ошибок, т. е. необходимо исследовать всевозможные комбинации знаков для структурных амплитуд нечетных порядков и из всех полученных таким образом кривых отобрать те, которые в большей степени соответствуют имеющимся в настоящее время общим кристаллохимическим представлениям о структурах слоистых силикатов.

Систематическое изучение кривых, полученных для каждой комбинации знаков структурных амплитуд с нечетным  $l$ , показало, что при фиксированном начале координат лишь одна комбинация знаков приводит к кристаллохимически оправданной модели структуры исследуемых минералов. Остается неопределенность лишь в выборе начала координат. Если начало координат выбрать в центре межслоевого промежутка, а амплитудам (001), (0011), (0013) приписать знак плюс, то кривая распределения электронной плотности имеет вид, изображенный на рис. 113. Соответствующая полученной кривой структура должна иметь существенно различные по составу или по строению соседние межслоевые промежутки. Действительно, если сравнить значения электронной плотности при  $z = 0$  и  $z = 0,066$  одного межслоевого промежутка с соответствующими значениями электронной плотности другого межслоевого промежутка ( $z = 0,500$  и  $z = 0,434$ ), то разница оказывается значительной. Эти

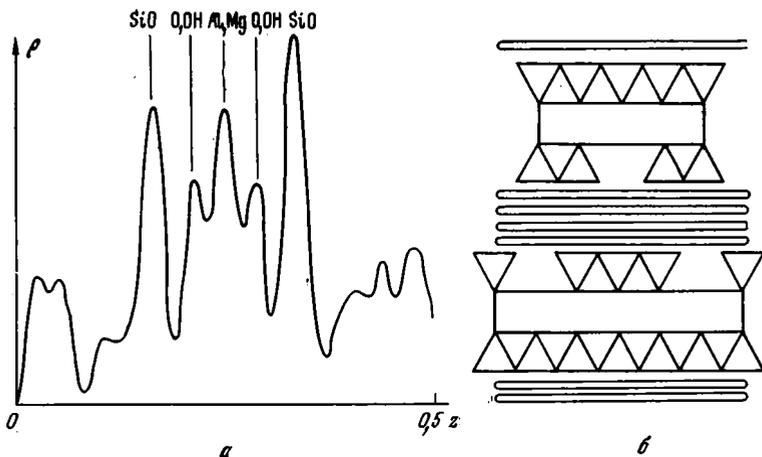


Рис. 113. Кривая распределения электронной плотности вдоль оси  $c^*$  (а) и схематичное изображение возможной модели структуры «дефектного» монтмориллонита (б) с данным распределением электронной плотности при выборе начала координат ячейки в центр межслоевого промежутка

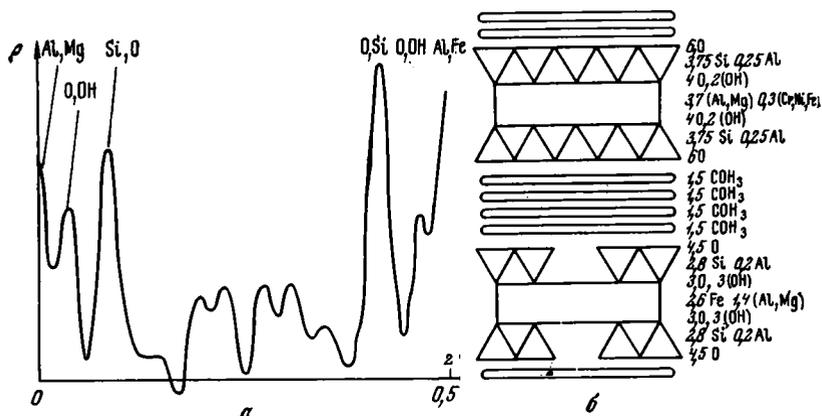


Рис. 114. Кривая распределения электронной плотности вдоль оси  $c^*$  (а) и схематичное изображение возможной модели структуры «дефектного» монтмориллонита (б) с данным распределением электронной плотности при выборе начала координат в центре октаэдра 2 : 1 слоя

данные, как нам кажется, не соответствуют приведенным выше результатам насыщения образцов обменными катионами и молекулами органических жидкостей.

Если выбрать начало координат ячейки в центре октаэдра одного из трехэтажных слоев, а всем структурным амплитудам нечетных порядков снова приписать знак плюс, то кривая распределения электронной плотности вдоль оси  $c^*$  будет иметь вид, изображенный на рис. 114. Особенность полученной кривой состоит в том, что пики, положение которых соответствует тетраэдрическим катионам и примыкающим к ним анионам, образующим основания тетраэдрической сетки, а также октаэдрическим катионам, имеют существенно различную высоту для каждой пары соседних трехэтажных слоев. В то же время состав межслоевых промежутков, верхнего и нижнего оснований октаэдрических сеток постоянен для всей структуры в целом. Полученные данные можно интерпретировать двояко. Во-первых, можно предположить, что в исследуемой структуре Fe-содержащие слои упорядоченно через каждый межслоевой промежуток

чередуются со слоями, содержащими преимущественно ионы Al, Mg, Si. При этом катионы Fe должны бы заселять не только октаэдрические, но и тетраэдрические позиции. Однако, как показали результаты расчета структурных факторов, для этой модели структуры количество ионов железа, необходимое для удовлетворительного соответствия экспериментальных и рассчитанных значений структурных факторов, в 1,5—1,8 раза превышает содержание ионов Fe в исследуемой структуре, определенное по данным химического анализа. Химический состав дефектного монтмориллонита следующий (в вес. %): SiO<sub>2</sub> — 46,32; TiO<sub>2</sub> — 0,54; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 14,23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 10,59; FeO — 0,47; NiO — 0,54; MgO — 6,29; CaO — 1,68; Na<sub>2</sub>O — 1,27; K<sub>2</sub>O — 0,12; H<sub>2</sub>O — 16,89; C — 0,73.

Вместе с тем можно представить структуру, в которой обычные трехэтажные слои упорядоченно через каждый межслоевой промежуток чередуются с дефектными несовершенными слоями. В данном случае несовершенство трехэтажного слоя должно состоять в том, что к непрерывной октаэдрической сетке слоя сверху и снизу примыкают прерывные тетраэдрические сетки, имеющие островковую структуру (см. рис. 114). Непрерывность октаэдрических сеток следует из результатов синтеза, согласно которым анионный каркас октаэдров должен быть одинаковым для всех слоев структуры. Кроме того, приходится предполагать, что октаэдры бездефектных слоев содержат катионы большей рассеивающей способности, чем катионы октаэдров дефектных слоев. В табл. 20 приведены значения структурных факторов, полученных для модели структуры, в которой дефектные слои в среднем содержат на ячейку только 70% ионов Si и O тетраэдрической сетки. Распределение остальных катионов и их число на ячейку, полученное с учетом химического состава исследуемого образца, приведены на рис. 114.

Из данных табл. 20 видно, что имеется вполне удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных значений структурных факторов, что свидетельствует о вероятном соответствии рассматриваемой модели реальной структуре минерала. То обстоятельство, что исследуемые бейделлитовые минералы являются продуктами изменения амфиболов, в известной степени допускает и объясняет описанную выше трактовку структуры, поскольку в ней можно проследить черты, унаследованные от амфиболовой структуры. Следует еще раз подчеркнуть, что из-за неопределенности в выборе начала координат ячейки последний вариант структуры нельзя считать окончательным, поскольку такое же соответствие рассчитанных и экспериментальных структурных факторов можно получить и при распределении электронной плотности в структуре, приведенной на рис. 113. Однако независимо от выбора начала координат результаты

Таблица 20

Экспериментальные  $F_э$  и рассчитанные  $F_p$  значения структурных амплитуд

00l	d, Å	$F_э$	$F_p$	00l	d, Å	$F_э$	$F_p$
001	34,0	25	29	0011	3,27	20	24
002	17,0	70	62	0012	2,83	35	35
003	11,33	6	8,4	0013	2,61	14	19
004	8,50	25	30	0014	2,43	20	14
005	6,80	—	—7	0016	2,12	31	—16
006	5,67	24	—14	0018	1,89	28	—17
007	4,86	—	—3	0022	1,54	25	27
008	4,25	11	—16	0024	1,42	16	24
009	3,78	—	12	0026	1,34	28	24
0010	3,40	50	56				

синтеза Фурье свидетельствуют о возможности существования структур с разнородными силикатными слоями.

Важно иметь в виду, что в природе могут встретиться слоистые силикаты с дефектными трехэтажными и гидроокисными одноэтажными слоями, которые не являются смешанослойными. В то же время их дифракционные картины во многом похожи на дифракционные эффекты от смешанослойных образований. Один из возможных методических подходов к решению задачи о выявлении по дифракционным особенностям структур с дефектными слоями был разработан при исследовании диоктаэдрических хлоритов из триаса Печорского Приуралья (Сахаров, Хлыбов, 1972).

Геолого-минералогическая характеристика образцов описана В. В. Хлыбовым (1970), а также В. В. Хлыбовым и Б. А. Сахаровым (1971). Результаты химического анализа исследованных образцов приведены в табл. 21, а типичная дифрактограмма одного из образцов дана на рис. 115. Характерная особенность дифракционных картин — слабая интенсивность пятого порядка отражения с  $d(005) = 2,86 \text{ \AA}$ . Для выяснения природы межслоевых промежутков в структурах исследуемых минералов было предпринято рентгеновское изучение образцов, подвергнутых различным обработкам. Исследовались образцы, насыщенные глицерином, различными катионами, прокипяченные в растворах соляной кислоты и прогретые при различных температурах.

Результаты изучения показали, что насыщение препаратов глицерином не вызывает существенно изменения дифракционной картины, что указывает на отсутствие межслоевых промежутков монтмориллонитового типа. Кипячение препаратов в растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  с целью выявления межслоевых промежутков вермикулитового типа также не привело к заметному изменению дифракционных картин исследуемых

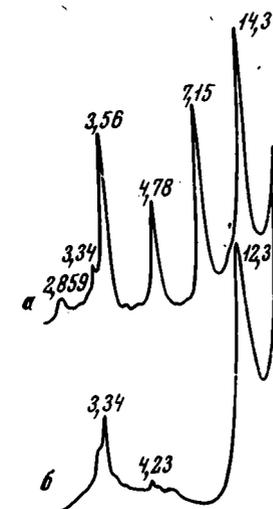


Рис. 115. Дифрактограммы обр. 71-79и  
а — природный; б — прокаленный при  $550^\circ \text{C}$

образцов. Прокаливание препаратов при  $550^\circ \text{C}$  уменьшает значение  $d(001)$  лишь до  $12,3 \text{ \AA}$  (см. рис. 115), что не свойственно слоистым силикатам, содержащим только вермикулитовые межслоевые промежутки. Известно, что диоктаэдрические вермикулиты, в межслоевых промежутках которых содержатся ионы  $\text{Al}$ , с трудом поддаются насыщению обменными катионами и молекулами органических веществ. Удаление  $\text{Al}$  из межслоевых промежутков предпринято по методике, предложенной Тамурой (Тамура, 1956, 1958). Значение  $d(001)$  не изменилось и в этом случае. Таким образом,  $14 \text{ \AA}$  минерал не содержит вермикулитовых  $\text{Al}$ -межслоевых промежутков.

Приведенные выше результаты дают возможность сделать некоторые выводы относительно структуры  $14 \text{ \AA}$  минерала. Пакет состоит из трехэтажных — пиррофиллитовых и одноэтажных — гидраргиллитовых слоев. Отсутствие вермикулитовых межслоевых промежутков — доказательство своеобразной хлоритовой, а не смешанослойной хлорит-вермикулитовой структуры. Уменьшение значения  $d(001)$  до  $12,3 \text{ \AA}$  после прокаливания препаратов при  $550^\circ \text{C}$  вызвано, по-видимому, «дефектностью» гидраргиллитовых слоев, которая может состоять в уменьшении числа октаэдрических катионов и частичной обводненности.

Выше указывалось, что на дифракционных картинах исследуемых образцов отражение (005) имеет anomalously низкую интенсивность. Действительно, расчёт структурных факторов  $F(00l)$ , проведенный для диоктаэдрического хлорита, вермикулита и смешанослойных структур с раз-

Таблица 21

Химический состав (в вес. %) фракций &lt; 0,001 мм

Компоненты	Образцы		
	71=79и	154=40	154=32
SiO <sub>2</sub>	39,97 *	43,76	45,96
TiO <sub>2</sub>	1,71	1,67	1,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,86	25,88	25,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,92	4,95	5,36
FeO	2,32	1,69	1,12
MnO	—	—	—
MgO	1,22	0,63	2,04
CaO	0,32	0,49	0,89
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,26	0,45
K <sub>2</sub> O	1,00	1,02	0,53
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2,32	3,05	2,98
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,83	12,68	12,21
CO <sub>2</sub>	—	0,51	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—
П.п.п.	15,60	15,73	15,19
С у м м а	98,45	96,59	98,63

\* Результат получен после количественного определения примеси кварца.

Таблица 22

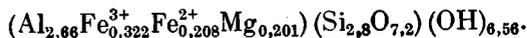
Экспериментальные  $F_o$  и рассчитанные  $F_p$  значения структурных амплитуд  
 для различных моделей структуры:

00 <i>l</i>	$F_o$ , обр. 71=79и	$F_p$ , модель (см. рис. 116)	$F_p$ , диоктаэдриче- ский хлорит	$F_p$ , диоктаэдрический вермикулит
001	34,0	31,9	28,4	53,8
002	35,9	34,8	23,8	— 2,3
003	38,8	—35,9	—57,6	—37,1
004	42,7	50,7	66,1	51,3
005	26,6	30,3	54,1	64,2
006	23,1	—18,3	—25,7	—32,9
007	33,2	—38,2	—40,7	—34,5
008	21,4	—15,7	—33,3	—39,8
009	10,9	10,1	19,3	27,0
0010	21,9	37,3	33,9	24,6
0011	14,8	8,5	—	—
0012	21,6	33,2	—	—
0013	0	—3,3	—	—
0014	13,9	32,0	—	—

личным соотношением хлоритовых и вермикулитовых межслоевых промежутков, а также для диоктаэдрических хлоритов с дефицитом катионов Al и OH-групп в гидраргиллитовом слое, показал, что во всех случаях  $F$  (005) имеет относительно большую величину (табл. 22). Оказалось, что только уменьшением содержания ионов Si и O в тетраэдрической сетке можно существенно понизить значение структурной амплитуды  $F$  (005).

Таким образом, необходимо предположить «несовершенство» трехэтажного слоя, заключающееся в том, что к непрерывной октаэдрической сетке пиррофиллитового слоя примыкают с обеих сторон прерывные тетраэдрические сетки.

Подтверждением высказанных выше предположений могут служить результаты химического анализа обр. 71-79и, пересчитанные на кристаллохимическую формулу минерала:



На основании кристаллохимической формулы была построена модель структуры исследуемого минерала (рис. 116), для которой затем были

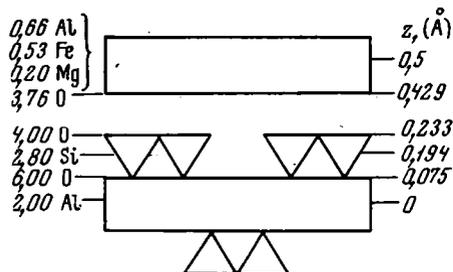


Рис. 116. Схематическое изображение модели структуры диоктаэдрического хлорита с «дефектными» одноэтажными и трехэтажными слоями

рассчитаны теоретические значения структурных амплитуд  $F(00l)$ . Сравнение экспериментальных и рассчитанных структурных амплитуд вполне удовлетворительное, что говорит о соответствии структуры  $14 \text{ \AA}$  минерала полученной модели (см. табл. 22).

Как видно из кривой распределения электронной плотности для  $14 \text{ \AA}$  минерала (рис. 117), величины максимумов, соответствующие тетраэдрическим катионам и ионам O в основании тетраэдрической сетки трехэтажного строя, а также катионам и анионам в одноэтажном слое, существенно

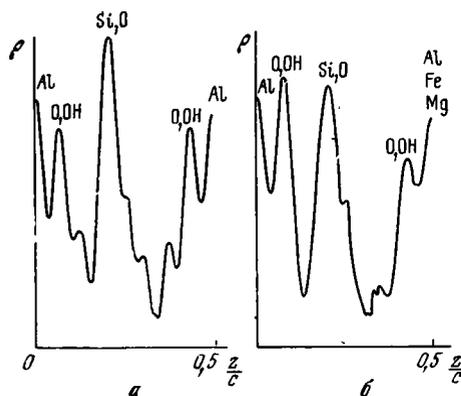


Рис. 117. Распределение электронной плотности вдоль оси  $c^*$   
а — для диоктаэдрического хлорита;  
б — для исследуемого обр. 71-79и

ниже соответствующих максимумов нормального диоктаэдрического хлорита. Это обстоятельство подтверждает существование дефектных одноэтажных и трехэтажных слоев в структуре  $14 \text{ \AA}$  минерала.

Таким образом, в результате проведенного исследования образцов установлено, что уменьшение значения  $d(001)$  до  $12,3 \text{ \AA}$  при прокаливании препаратов при  $550^\circ \text{ C}$  связано с «дефектностью» гидраргиллитовых слоев, а низкая интенсивность базального отражения пятого порядка у природных образцов — с «несовершенством» пиррофиллитовых слоев. Последнее обстоятельство, по-видимому, может служить диагностическим критерием для диоктаэдрических хлоритов, у которых тетраэдрические сетки имеют островковую структуру.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ И НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ

Истинные масштабы статистической неоднородности смешанослойных минералов, по всей вероятности, гораздо более широкие, чем это представляется в настоящее время по имеющимся экспериментальным данным. Основные трудности в изучении природы и степени неоднородности этих минералов связаны с отсутствием необходимых методических разработок, с тонкодисперсностью анализируемых образцов, с разнообразием форм проявления неоднородности и т. д. Не случайно в литературе, за редким исключением (Kodama, 1966; Градусов, 1973; Shutov a. o., 1973), нет работ, в которых бы смешанослойные минералы изучались с рассматриваемой точки зрения. Необходимость в детальном изучении и выявлении гетерогенности подобного рода минералов совершенно очевидна, ибо, как уже неоднократно подчеркивалось, чем полнее и разностороннее информация о структурно-кристаллохимических особенностях смешанослойных образований, тем глубже могут быть познаны как многие процессы минералообразования, так и сам характер протекания этих процессов.

Очень показательные в этом отношении результаты получены В. Д. Шутовым с соавторами (Shutov a. o., 1973), которые разработали метод изучения кристаллохимической гетерогенности так называемого мономинерального глауконита. В качестве объекта был выбран один из наиболее типичных морфогенетических типов глауконитов, его глобулярные выделения в песчаниках и алевролитовых породах разного геологического возраста. Следует отметить, что термин «глауконит» в этой работе применялся как для обозначения совокупности глобуль того или иного образца, формировавшейся исключительно в морских обстановках, так и для определения высокожелезистого диоктаэдрического слюдистого минерала модификации 1M и 1Md.

Сущность упомянутого выше метода изучения кристаллохимической гетерогенности глауконитов состояла в следующем. Образец глауконита, выделенный из концентрата с помощью электромагнитного изодинамического сепаратора, разделялся на ряд фракций, отличающихся по плотности на  $0,02 \text{ г/см}^3$  в колонке тяжелой жидкости со ступенчатым изменением плотности по методике М. Я. Каца (1972). Каждая фракция изучаемого образца с определенным интервалом плотностных характеристик зерен взвешивалась, и затем строилась гистограмма, изображающая зависимость частота — плотность. Кроме того, каждая фракция исследовалась комплексом методов: рентгеновским, электронографическим, электронно-микроскопическим, химическим и др.

На рис. 118 приведены наиболее характерные гистограммы для глауконитов разного возраста, а также некоторые важные характеристики отдельных фракций, такие как значения межплоскостных расстояний малоугловых базальных отражений, содержание  $\text{K}_2\text{O}$ , кристаллохимические формулы некоторых фракций.

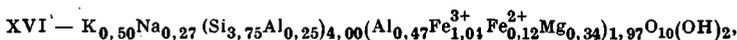
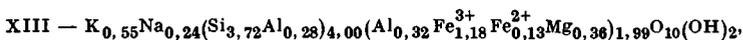
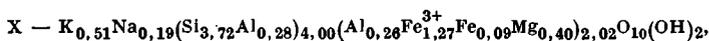
Проведенные эксперименты со всей очевидностью показали, что совокупность глауконитовых глобуль, как правило, не является однородной, а представляет собой гетерогенную смесь минеральных разновидностей. Более того, оказалось, что степень неоднородности глауконитовых образцов в зависимости от фациальных условий их образования и последующей постседиментационной эволюции может изменяться в исключительно широких пределах. В чем конкретно проявляется кристаллохимическая неоднородность глауконитовых глобуль? Прежде всего выяснилось, что: а) многие из глауконитовых глобуль представлены смешанослойными минералами слюда — монтмориллонит, а иногда чистыми разновидностями монтмориллонит-нонтронитового ряда; б) смешанослойные минералы из разных глобуль могут отличаться относительным содержанием разбухаю-

щих межслоевых промежутков и способом их чередования; в) катионный состав 2 : 1 слоев и слюдистых межслоевых промежутков в структурах как смешанослойных минералов, так и собственно глауконита не является постоянным и варьирует от глобули к глобули; г) индивидуальные частицы, составляющие отдельные глобули, также могут различаться по степени их структурной и химической однородности.

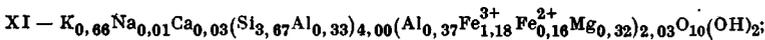
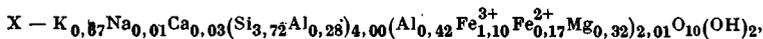
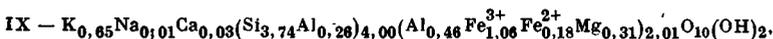
В процессе проведенных исследований выяснилось, что наибольшая степень неоднородности свойственна современным глауконитам. Глобули их образцов представляли собой непрерывный спектр от мономинерального Fe-Al-монтмориллонита или нонтронита через серию неупорядоченных смешанослойных образований типа глауконит — нонтронит до почти мономинерального глауконита. В частности, подобные серии установлены для двух образцов современных глауконитов соответственно из Калифорнийского и Атакамского желобов (Тихий океан, обр. 4214 и 292). На рис. 119 и 120 представлены фрагменты дифракционных картин разных фракций этих образцов в природном и насыщенном глицерином состоянии, из которых отчетливо видна направленность структурных изменений по мере увеличения плотности глобуль. Для обр. 4214 межплоскостное расстояние первого базального отражения на дифрактограмме природного препарата непрерывно уменьшается от 12,6 Å для наиболее легких фракций (2,28—2,30 г/см<sup>3</sup>) до 10,3 Å для самых тяжелых фракций (2,66—2,68 г/см<sup>3</sup>). После насыщения препаратов глицерином на дифрактограмме наиболее легкой фракции регистрируется почти целочисленная серия базальных

Рис. 118. Гистограммы глауконитов разного возраста

1 — Тихий океан, Калифорнийский желоб, обр. 4214, четвертичные отложения; 2 — Тихий океан, Атакамский желоб, обр. 242, четвертичные отложения; кристаллохимические формулы фракций:



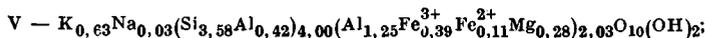
3 — Русская платформа, обр. 17/1, верхний неоген; 4 — Прибалтийский район, обр. ЮП-1, нижний мел; кристаллохимические формулы фракций:



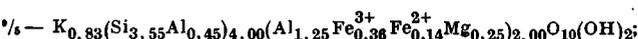
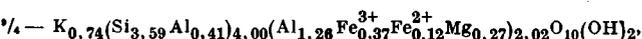
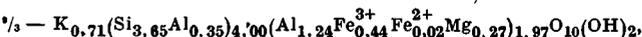
5 — Пачелмский прогиб, обр. 1389-1396, венд; кристаллохимическая формула фракций:



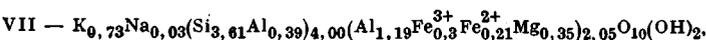
6 — Урал, обр. 3426, венд; кристаллохимическая формула фракции:



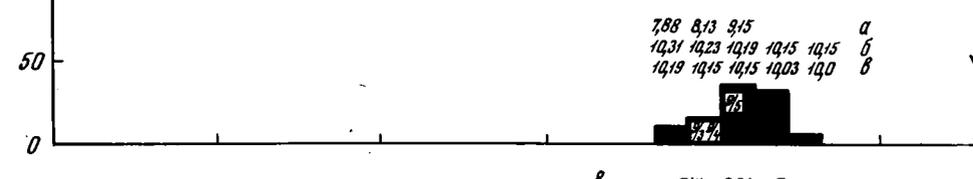
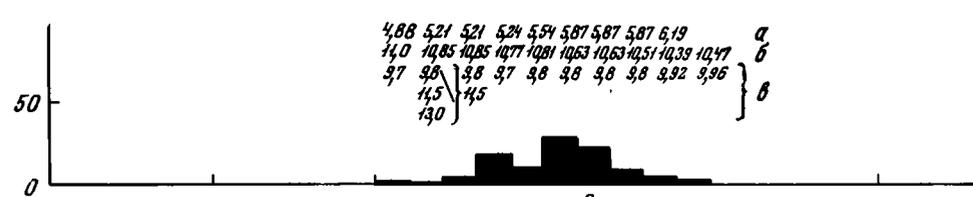
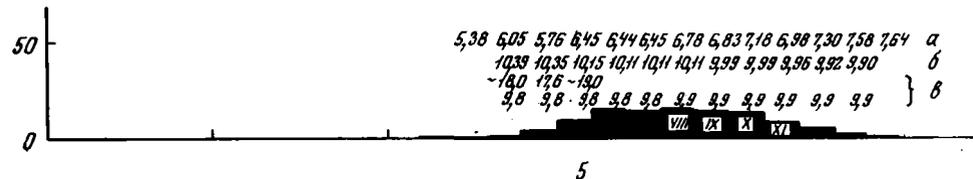
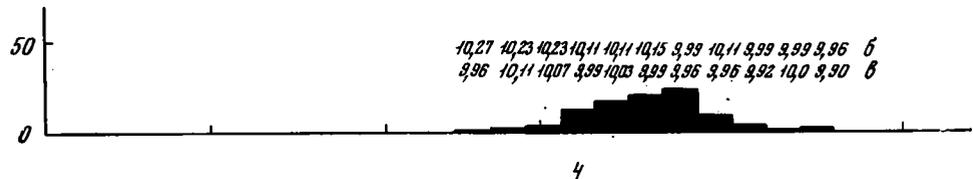
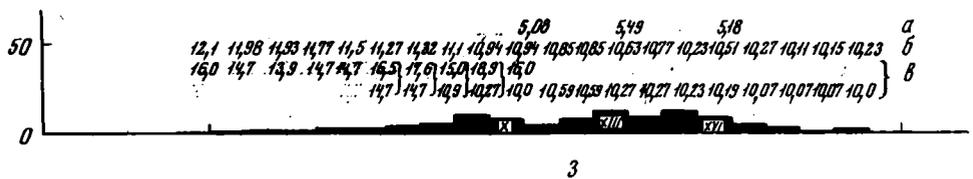
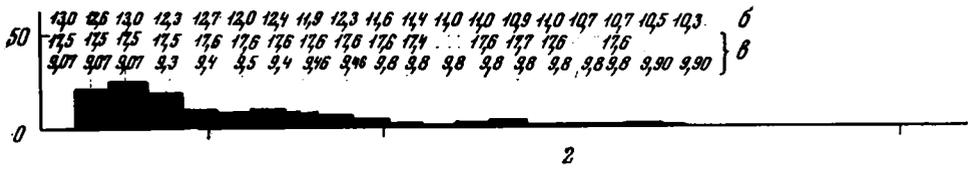
7 — Урал, обр. 9, рифей; кристаллохимические формулы фракций:



8 — Оленекское поднятие, обр. 501а, рифей; кристаллохимическая формула фракции:



а — содержание K<sub>2</sub>O; б — природный глауконит; в — глауконит, насыщенный глицерином. Римские цифры на гистограммах — номера фракций



Плотность, г/см<sup>3</sup>

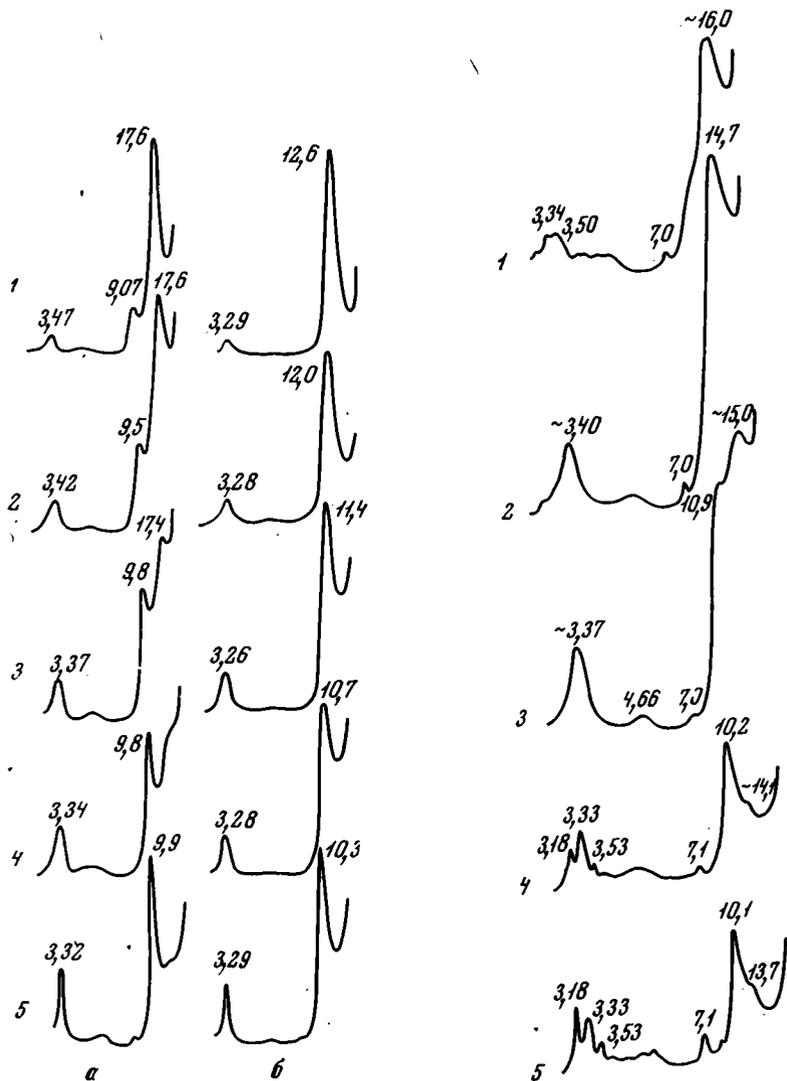


Рис. 119. Фрагменты дифракционных картин обр. 4214

а — в насыщенном глицерине, б — в природном состоянии

Плотности фракций (в  $г/см^3$ ): 1 — 2,28—2,30; 2 — 2,40—2,42; 3 — 2,50—2,52; 4 — 2,60—2,62; 5 — 2,66—2,68

Рис. 120. Фрагменты дифракционных картин обр. 292, насыщенного глицеринем

Плотности фракций (в  $г/см^3$ ): 1 — 2,38—2,40; 2 — 2,46—2,48; 3 — 2,52—2,54; 4 — 2,62—2,64; 5 — 2,72—2,74

отражений с хорошо разрешенным со стороны малых углов рефлексом с  $d = 17,6 \text{ \AA}$ . По мере увеличения плотности фракций все в большей степени проявляется нецелочисленность базальных отражений, ухудшается разрешение малоуглового рефлекса с  $d = 17,6 \text{ \AA}$ , падает его интенсивность. Все эти данные свидетельствуют об увеличении доли неразбухающих слюдяных слоев в смешанослойных минералах. Наконец, во фракции 2,66—2,68  $г/см^3$  содержание разбухающих межслоевых промежутков уже не превышает 10%. По сравнению с описанными выше дифракционные эффекты для обр. 292 существенно иные (см. рис. 120), хотя и в этом случае отчетливо фиксируется непрерывная серия последовательных переходов от Fe-Al монтмориллонита к собственно глаукониту. Дело

в том, что при насыщении глицерином в лабильные межслои смешанослойных структур проникает лишь по одному слою молекул этой полярной жидкости. По этой причине разбухание слоев происходит не до 17,78 Å, как в случае обычного монтмориллонита, а только до 14,2 Å. Лишь в самой легкой фракции (2,38—2,40 г/см<sup>3</sup>) значительная часть монтмориллонитовых слоев разбухает до 17,8 Å, и в результате их неупорядоченного чередования с 14 Å слоями на дифрактограмме регистрируется отражение с  $d = 16$  Å. По мере увеличения слюдистых межслоев в структуре смешанослойных минералов на дифрактограммах наблюдается рефлекс с  $d > 10$  Å как результат неупорядоченного чередования 10 и 14 Å слоев. После прокаливания все слои сжимаются до 10 Å. Эффект ограниченного разбухания монтмориллонитовых слоев до 14 Å при насыщении молекулами глицерина обусловлен предельным насыщением монтмориллонитовых межслоев обменными катионами К.

Существенно иная картина наблюдалась для третичных и меловых глауконитов. В глобулях соответствующих образцов уже практически отсутствовала монтмориллонитовая фаза, а в смешанослойных минералах заметно уменьшилось содержание разбухающих межслоевых промежутков. Степень неоднородности глауконитовых образцов данного возраста определялась в первую очередь степенью однородности и неоднородности фациальных обстановок, в которых проходило их формирование. Например, узкие и широкие спектры изменения неоднородности обр. 170 и ЮП-1 являются отражением соответственно концентрированного и рассеянного процесса образования глауконитовых зерен (см. рис. 118). Гетерогенность этих образцов проявляется как в наличии разного числа разбухающих слоев, так и в их переменном катионном составе. Например, в обр. ЮП-1 с ростом плотности зерен уменьшается число разбухающих слоев и увеличивается содержание К, Fe<sup>3+</sup> и Al<sub>тетр</sub> (см. рис. 118).

Еще более узкий спектр вариаций неоднородности, обусловленный исключительно концентрированным процессом глауконитообразования, характерен для исследованных глауконитов раннемезозойских и палеозойских горизонтов. Фракции глауконита имеют очень близкий состав, почти не содержат разбухающих межслоев, глауконит тяжелых фракций отличается высоким совершенством структуры и относится к модификации 1М (см. рис. 118, обр. 68/69, 100; см. Shutov a. o., 1973).

В то же время более древняя группа изученных глауконитов докембрийского или вендского комплекса характеризуется растянутыми гистограммами распределения зерен по плотности и смещением всей гистограммы в область меньших значений плотности. В наиболее легких фракциях этих образцов наблюдается низкое содержание К<sub>2</sub>О и сравнительно большое число разбухающих при насыщении глицерином межслоевых промежутков в смешанослойных структурах, которыми представлены эти фракции (см. рис. 118). Катионный состав 2 : 1 слоев глауконитов отличается повышенным содержанием Al<sup>3+</sup>. Для наиболее древних — рифейских — глауконитов характерен сравнительно однородный состав зерен, высокое содержание К<sub>2</sub>О и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отсутствие смешанослойных фаз.

Приведенные выше данные прежде всего показывают, как много ценной информации теряется, если не учитывать неоднородность отдельных зерен исследуемых минералов.

Вместе с тем выявление и анализ кристаллохимической гетерогенности так называемых мономинеральных образцов позволяет на качественно ином методическом и экспериментальном уровне подходить к решению многих генетических проблем. Существенно то, что гетерогенность отдельных образцов в ряде случаев содержит полную информацию о последовательности всех стадий минералообразования. В частности, новый подход к изучению глауконитов наметил общую схему его формирования и постседиментационного изменения (Shutov a. o., 1973). Экспериментально доказанным фактом можно теперь считать образование высо-

кожелезистого диоктаэдрического слюдистого минерала — глауконита за счет трансформационного преобразования Fe-Al монтмориллонита или нонтронита через серию смешанослойных фаз. Формирование все возрастающего числа слюдистых межслоев в смешанослойных структурах при параллельном увеличении в октаэдрах катионов  $Fe^{3+}$  составляет сущность типичного седиментационно-диагенетического процесса глауконитизации, основные черты которого наглядно проявляются при рассмотрении серии глауконитовых образцов от современных до меловых (см. рис. 118). На этом этапе гетерогенность смешанослойных минералов отражает прежде всего гетерогенность первичных условий их формирования, включая неоднородность химического состава исходного вещества, и здесь нет прямой корреляции между геологическим возрастом и завершенностью процесса глауконитизации. Например, миоценовый глауконит (см. рис. 118, обр. 17/71) сформировался быстро и полно, тогда как меловой (см. рис. 118, обр. ЮП-1) и даже более древний — вендский глауконит (см. рис. 118, обр. 1389-1396) запечатлели последовательные стадии незаконченного процесса глауконитизации через смешанослойные фазы с реликтами исходной фазы монтмориллонита. Процесс эпигенетического изменения глауконита, заключающийся в последовательном увеличении катионов Al в тетраэдрах и октаэдрах структуры, также нашел свое отражение в особенностях проявления неоднородности глауконитовых зерен.

В целом следует признать высокую эффективность такого методического подхода, при котором с максимально возможной степенью детальности анализируется минералогическая и кристаллохимическая неоднородность исследуемого объекта.

Изучению неоднородности отдельных зерен смешанослойных образований хлорит — вермикулит и слюда — хлорит посвящена статья Б. П. Градусова (1973). В качестве одного из объектов он использовал образцы из асбеста Бугеты-Сай (Казахстан). Отдельные зерна в зависимости от их цвета и прозрачности отбирались под биноклем и затем изучались рентгенографически. Оказалось, что смешанослойные минералы, содержащиеся в разных зернах, отличались относительным числом вермикулитовых и хлоритовых слоев. Напротив, все зерна, представленные смешанослойным минералом слюда — хлорит, были очень похожи по своим дифракционным характеристикам, что свидетельствовало об их сравнительно высокой однородности.

Б. П. Градусов отмечает значимость информации об однородности — неоднородности смешанослойных образований для правильной генетической интерпретации взаимоотношений минерал — среда. В частности, неоднородность зерен смешанослойного хлорит-вермикулита из асбеста Бугеты-Сай может отражать историю последовательных генераций из растворов переменного катионного состава.

Этот же автор выявил неоднородность отдельных крупных кристаллов гидробиотита, исследуя тонкие пластинки, отобранные с разной глубины одного и того же кристалла с помощью пробкового отборника. Оказалось, что по мере увеличения глубины залегания исследуемой пластинки гидробиотита в исходном кристалле происходит последовательное увеличение числа вермикулитовых межслоев в структуре смешанослойного образования биотит — вермикулит. Детальный анализ дифракционных картин показал, что в неоднородности одного отдельного кристалла гидробиотита содержится информация о всех стадиях трансформационного преобразования флогопит-биотитов в вермикулит.

С точки зрения существующих методических возможностей наиболее сложно выявить и количественно оценить неоднородность тонкодисперсных глинистых смешанослойных образований. В этой связи заслуживает внимания работа Кодама (Kodama, 1966), в которой описан простой прием, позволяющий различать смеси смешанослойных минералов, содержащих монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки.

Сущность этого приема в какой-то степени аналогична эффекту обособления катионов в монтмориллоните, когда в последнем при определенных условиях в одних межслоях будут находиться только катионы Na, а в других — только катионы Ca. Визуализация этого явления облегчается тем, что при 50% влажности в межслоях Ca-монтмориллонита находится два слоя молекул воды и  $d(001) = 15,4 \text{ \AA}$ , тогда как в межслоях Na-монтмориллонита — один слой молекул воды и  $d(001) = 12,4 \text{ \AA}$ . Когда мы покажем, что если содержание монтмориллонитовых и бейделлитовых компонентов в образце, находящемся в водном растворе, будет соответствовать отношению обменных катионов Na : Ca при их сумме, равной емкости поглощения образца, то произойдет селективное поглощение ионов Na монтмориллонитовыми, а ионов Ca — бейделлитовыми межслоями.

Этот факт, по-видимому, можно объяснить на основе известных кристаллохимических особенностей монтмориллонита и бейделлита. Поскольку в монтмориллоните отрицательный заряд, обусловленный замещением  $R^{2+}$  на  $R^{3+}$ , сосредоточен в октаэдрах 2 : 1 слоев, его локальную компенсацию эффективнее всего могут осуществлять одновалентные и сравнительно небольшие по размерам катионы Na при их размещении непосредственно в гексагональных полостях, образуемых на поверхности 2 : 1 слоев базальными атомами O. В бейделлитах отрицательный заряд сосредоточен в тетраэдрах и общая плотность отрицательного заряда 2 : 1 слоев выше, чем в случае монтмориллонита. В этих условиях двухвалентные катионы Ca свободнее могут компенсировать отрицательные заряды одновременно двух прилегающих к ним сверху и снизу 2 : 1 слоев. Рассмотрим же изменения, которые произойдут в растворе, если сумма обменных катионов Ca и Na равна общей емкости поглощения образца, но отношение Ca : Na изменяется от 1 до 0. По мере увеличения числа катионов Na в растворе последние будут стремиться в первую очередь занять монтмориллонитовые межслои, чтобы, обеспечив локальную компенсацию зарядов 2 : 1 слоев, тем самым стабилизировать структуру минерала. Оставшиеся позиции монтмориллонитовых межслоев занимают катионы Ca. Часть этих позиций приемлема для катионов Ca, если они равноудалены от двух источников отрицательного заряда 2 : 1 слоев (в данном случае от мест замещения Al на Mg) (Mering, Glaeser, 1953). Другая, большая, часть монтмориллонитовых позиций занята катионами Ca по необходимости и не способствует устойчивости структуры минерала. Когда отношение Na : Ca в растворе будет соответствовать отношению монтмориллонитовых и бейделлитовых межслоев в смешанослойных минералах, то произойдет обособление катионов в соответствии с тенденцией Na заселять преимущественно межслои монтмориллонитового типа. Дальнейшее увеличение числа катионов Na в растворе приведет к тому, что они станут занимать бейделлитовые межслои, и довольно скоро последние будут содержать только по одному слою воды.

Таким образом, если исходный образец представлял собой механическую смесь частиц, содержащих либо монтмориллонитовые, либо бейделлитовые межслои, то по величине отношения Ca : Na, при котором произойдет обособление катионов, можно оценить содержание разбухающих межслоев обоих типов в образце. Для практической реализации данной методики необходимо получить отдельно Ca- и Na-замещенные формы образца. Затем следует приготовить смеси этих форм, в которых весовое содержание одного из компонентов изменится на 10%. Смеси при тщательном перемешивании перевести в раствор, затем, отделив излишек воды центрифугированием, получить препарат для рентгеновского исследования. Дифракционная картина препарата, для которого оказалось выполненным условие того, что Ca : Na равно отношению бейделлитовых и монтмориллонитовых межслоев в образце, будет содержать две дифракционные картины, одна из которых соответствует смешанослойному минералу с монтмориллонитовыми, а другая — с бейделлитовыми межслоями.

ми. Все прочие препараты будут характеризоваться единой дифракционной картиной.

Кодама (Kodama, 1966) изучал с помощью данной методики природу межслоевых промежутков в ректорите и установил, что в образце из Пакистана содержится 75% бейделлитовых и 25% монтмориллонитовых межслоев.

Б. П. Градусов (1971а) обосновал гетерогенность тонкодисперсных глинистых смешанослойных минералов следующим косвенным способом. Он брал образцы смешанослойных минералов иллит — монтмориллонит с разным содержанием разбухающих и неразбухающих межслоев и с разными мотивами их чередования, готовил из них механические смеси в весовых соотношениях 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, которые затем переводились в густую водную суспензию с последующим получением препаратов для рентгенографирования. Кроме того, готовились смеси образцов смешанослойных минералов с иллитом и монтмориллонитом соответственно. Во всех случаях автор получал единую дифракционную картину с межплоскостными расстояниями базальных отражений, имеющими промежуточные значения по сравнению с  $d$  базальных отражений на дифрактограммах исходных образцов. Другими словами, смеси смешанослойных минералов вновь характеризовались достаточно узкими и хорошо разрешенными отражениями, не образующими целочисленных серий. По внешнему виду дифракционные кривые смесей смешанослойных минералов ничем не отличаются от дифрактограмм обычных природных объектов. Аналогичный эффект наблюдался и в случае смеси смешанослойных образований с однородными и периодичными в структурном отношении минералами — иллитом, монтмориллонитом и ректоритом. Отсюда следует, что многие природные смешанослойные образования в действительности могут не являться статистически однородными, а представлять собой механическую смесь частиц с различным содержанием слоев разных типов и разным способом их чередования. Однако вряд ли можно согласиться с выводом автора о том, что извлекаемые из опыта дифрактометрические характеристики образцов неоднозначны, и по ним нельзя отличить механическую смесь смешанослойных минералов от статистически однородного смешанослойного образования.

#### **О ВОЗМОЖНОСТЯХ МЕТОДА МИКРОДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ**

В настоящее время основным методом структурного изучения смешанослойных минералов является рентгенографический. Однако, как уже отмечалось выше, рентгеновская характеристика смешанослойных минералов является усредненной по множеству частиц образца. В то же время вполне допустима и естественна структурная неоднородность отдельных кристаллов по содержанию и порядку чередования слоев разных типов. Поэтому извлекаемые из рентгеновских данных сведения об интегральных характеристиках образца могут не соответствовать реальным особенностям строения каждого отдельного кристалла в исследуемой смешанослойной системе.

В этой связи возникает необходимость использования более локального метода изучения смешанослойных минералов, который позволил бы получать информацию о характере чередования различных слоев непосредственно в отдельных чешуйках минерала. Такую возможность представляет метод микродифракции электронов, с помощью которого, как показал А. И. Горшков (1970), можно получать базальные отражения от загнутых краев отдельных частиц.

Уже первые эксперименты по применению данного метода выявили одну важную особенность, которая состоит в отчетливо выраженной тен-

денции к упорядоченному чередованию слоев разных типов в пределах одного кристалла и проявляется на электронограммах в виде целочисленных или почти целочисленных серий рефлексов  $00l$ . Оказалось, что рациональные серии базальных рефлексов получаются не только от частиц тех смешанослойных минералов, которые по рентгеновским данным относятся к строго упорядоченным структурам, но и от частиц таких минералов, в структурах которых имеет место полностью неупорядоченное чередование слоев. Именно от неупорядоченных по рентгеновским данным смешанослойных минералов с помощью микродифракции наблюдались поразительные и неожиданные дифракционные эффекты. Сущность этих эффектов сводится к появлению на электронограммах серий базальных отражений, свидетельствующих о наличии сверхпериодичности в чередовании слоев разных типов в пределах одной частицы, достигающей в ряде случаев 100 Å.

Например, А. И. Горшковым для смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит, полученного от Вевюры (Wiewiöra, 1972), была продемонстрирована сверхпериодичность в отдельных частицах образца. Однако в этой публикации полученные данные не были проанализированы таким образом, чтобы установить конкретный порядок чередования слоев, обусловивший ту или иную периодичность их переслаивания.

Более детальное обсуждение возможностей микродифракции электронов проведено в работах А. И. Горшкова и В. А. Дрица (1973, 1974), в которых получены новые экспериментальные данные о смешанослойных минералах, а также дана интерпретация наблюдаемых эффектов с помощью обычных методов структурного анализа, позволившая установить конкретный порядок чередования слоев разных типов в пределах отдельных чешуек смешанослойных образований.

В качестве объектов исследования были выбраны три предварительно изученных рентгенографически образца смешанослойных минералов, состоящих из слоев с резко различающимися структурными факторами: один строго упорядоченный смешанослойный хлорит — монтмориллонит и два неупорядоченных смешанослойных минерала каолинит — монтмориллонит и хлорит — разбухающий хлорит.

Получение и обработка экспериментальных данных сводились к следующему. От загнутых краев и перегибов многих частиц были получены базальные отражения. На электронограммах с отчетливо выраженной сверхпериодичностью в распределении базальных отражений замерялись их межплоскостные расстояния и визуально оценивались интенсивности. Поскольку тип слоев в каждом образце был известен, то в зависимости от величины сверхпериода подбиралось соотношение переслаивающихся компонентов и строились все возможные варианты их чередования с данным периодом повторяемости.

Для каждой модели рассчитывались структурные амплитуды  $F(00l)$ , квадраты которых затем сравнивались с экспериментальными значениями интенсивностей. Как правило, один из вариантов модели ближе всего соответствовал экспериментальным данным. Следует отметить, что при сравнении  $F^2$  и  $I$  ограничивались их качественным соответствием, которое тем не менее было достаточным, чтобы выбрать вариант модели, ближе всего соответствующий реальной структуре изучаемого объекта.

Ниже приводятся результаты микродифракционного изучения каждого из исследованных объектов (Горшков, Дриц, 1974).

**К о р р е н с и т.** Рентгеновская характеристика образца дана на стр. 193. При микродифракционном исследовании отдельных частиц минерала от их загнутых краев были получены электронограммы, на которых четко фиксировалась целочисленная серия базальных рефлексов, отвечающая периодичности по нормали к слоям, равной 24 Å. Распределение интенсивностей базальных отражений, так же как и их положение, оказалось одинаковым на всех электронограммах.

Для случая строго упорядоченного чередования хлоритовых и обезвоженных монтмориллонитовых слоев известного состава были рассчитаны значения структурных факторов  $F^2$ , которые хорошо согласуются с визуально оцененными интенсивностями рефлексов (001) (табл. 23). Полученные результаты свидетельствуют о высокой структурной однородности всех индивидуальных частиц минерала, и естественно поэтому, что электронографические и рентгеновские дифракционные характеристики минерала оказались практически идентичными.

Таблица 23

Экспериментальные интенсивности  $F^2_{\text{э}}$  и рассчитанные структурные факторы  $F^2_{\text{р}}$  для некоторых моделей чередования слоев в структурах хлорит-монтмориллонита, каолинит-монтмориллонита и хлорит-разбухающего хлорита

001	Регулярный хлорит — монтмориллонит $d(001) = 24 \text{ \AA}$		Нерегулярные смешанослойные минералы							
			каолинит — монтмориллонит $d(001) = 48 \text{ \AA}$				хлорит — разбухающий хлорит $d(001) = 70 \text{ \AA}$			
	Модели чередования слоев разной природы									
АВАВ		АВАААВ		ААААВВ		ААВАВ		ААВВА		
$F^2_{\text{э}}$	$F^2_{\text{р}}$	$F^2_{\text{э}}$	$F^2_{\text{р}}$	$F^2_{\text{э}}$	$F^2_{\text{р}}$	$F^2_{\text{э}}$	$F^2_{\text{р}}$	$F^2_{\text{э}}$	$F^2_{\text{р}}$	
001	—	3	—	1	—	0,1	—	97	—	21
002	50	27	—	0,16	—	0,7	—	27	—	2,8
003	83	73	—	0,5	—	1	—	12	—	1,7
004	6	7	4,7	2,5	4,7	0,5	—	5	—	0,6
005	100	83	10,7	9,2	10,7	2	60	96	60	83
006	6	19	65	39	65	45	—	0,5	—	2,8
007	75	100	30	30	30	4	—	9,6	—	1
008	42	46	—	3,5	—	26	—	19	—	2,1
009	—	5	5	11	5	7,5	40	3,6	40	20
0010	12	0,6	—	6,7	—	1,3	70	82	70	72
0011	—	1,83	—	8,8	—	7	30	2,4	30	17
0012	22	23	—	2,0	—	10	—	13	—	2
0013	6	3	22	39	22	7,5	—	0,6	—	1
0014	—	—	100	93	100	135	—	1,2	—	1,5
0015	—	—	8	25	8	9,5	55	58	55	60
0016	—	—	—	3	—	4,6	—	0,1	—	1,3
0017	—	—	—	0,6	—	5	—	3,9	—	1,2
0018	—	—	—	0,7	—	1	—	8	—	1
0019	—	—	—	2,8	—	0,1	40	1,2	40	7,5
0020	—	—	21	17	21	14	100	194	100	170
0021	—	—	—	—	—	—	20	0,85	20	6,4

Смешанослойный минерал каолинит — монтмориллонит. Исследовался обр. 99-70 из гидротермально-измененной гилны юго-западной Камчатки; результаты рентгеновского излучения минерала приведены на стр. 203. С помощью микродифракции электронов от загнутых краев изолированных частиц была получена серия электронограмм, содержащих базальные отражения. Выяснилось, что многие из них имеют целочисленную или очень близкую к таковой серию отражений, указывающую на наличие сверхпериодичности в исследуемых кристаллах. Существенным оказалось то, что значение периода повторяемости изменяется от частицы к частице. В частности, для частиц данного образца установлено, что наиболее часто встречаются периоды повторяемости в 48,

54 и 70 Å. Эти данные, с одной стороны, свидетельствуют об упорядоченном чередовании в кристалликах каолинитовых (тип *A*) и монтмориллонитовых (тип *B*) слоев, а с другой — о переменном соотношении этих слоев в разных частицах. Кроме того, на электронограммах от некоторых частиц значения базальных отражений не имели рациональной серии и, следовательно, не выявили и наличия строгого порядка в чередовании слоев каолинита и монтмориллонита. При выборе соотношений между слоями *A* и *B* учитывались результаты рентгеновского анализа образцов, которые показали, что в среднем  $A : B = 3 : 1$ . На основании этих данных принималось, что соотношение *A* (7,15 Å) и *B* (9,6 Å) слоев при периоде повторяемости в 48 Å равно 4 : 2, в 55 Å — 5 : 2 и в 70 Å — 7 : 2. В этих условиях возможны: два варианта в чередовании *A* и *B* слоев для  $d(001) = 48 \text{ Å}$  — *АВАААВ* и *АВВААА*; три варианта для  $d(001) = 55 \text{ Å}$  — *ААВААВ*, *АВААААВ*, *ААВВАВА*; четыре варианта для  $d(001) = 70 \text{ Å}$  — *АААВААААВ*, *ААВАААААВ*, *АВААААААВ*, *АААВВАААА*. Наилучшее соответствие между рассчитанными  $F^2(00l)$  и визуально оцененными интенсивностями базальных отражений получено соответственно для следующих вариантов: *АВАААВ* (48 Å), *ААВАААВ* (55 Å), *АВАААААВ* (70 Å) (см. табл. 23). Эти результаты указывают на тенденцию слоев к равномерному их распределению в пределах каждого кристалла смешанослойного каолинит-монтмориллонитового минерала. Во всяком случае, два монтмориллонитовых слоя не встречаются рядом, а разделены по крайней мере одним каолинитовым слоем.

Следует подчеркнуть, что установленную в каждом случае последовательность слоев *A* и *B* нельзя считать неизменной и строго выдерживающейся в пределах всего объема частицы. Скорее, ее надо рассматривать как наиболее часто встречающуюся, которая может нарушаться как за счет изменения порядка в чередовании слоев *A* и *B* в пределах последовательности с данным периодом повторяемости, так и за счет изменения соотношения слоев *A* и *B*, что может привести и к изменению величины периода повторяемости данной последовательности. Косвенным подтверждением справедливости сделанных замечаний является не совсем строгая целочисленность базальных отражений и их диффузность.

Таким образом, в результате использования метода микродифракции электронов установлено, что частицы исследованного смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит гетерогенны как по соотношению слоев разных типов, так и по характеру их чередования. Обнаружены частицы как с упорядоченным, так и с неупорядоченным чередованием слоев, причем в ряде частиц упорядоченное чередование слоев происходит с большими периодами повторяемости.

Смешанослойный минерал хлорит — разбухающий хлорит (Новиков и др., 1973). Результаты структурного исследования этого минерала довольно подробно изложены по следующим причинам. Во-первых, в данном случае мы сталкиваемся с совершенно особым и необычным для слоистых силикатов типом структурной неоднородности. Во-вторых, именно при изучении смешанослойного минерала хлорит — разбухающий хлорит наиболее полно проявились те большие возможности, которые заложены в методе микродифракции электронов при его использовании для целей структурного изучения смешанослойных кристаллов.

Исследуемый хлоритоподобный смешанослойный минерал был найден в породах нижней зоны коры выветривания диабазов на Ишкинском бокситопроявлении в Орском Зауралье.

В полном профиле выветривания диабазов снизу вверх выделяются зона с гидратированными формами хлорита и иллита, зона каолинит-охристая и далее гиббсит-каолинит-охристая с латеритными бокситами. Неизменные процессами выветривания диабазы представлены породами мелкокристаллического строения, массивной, редко миндалекаменной

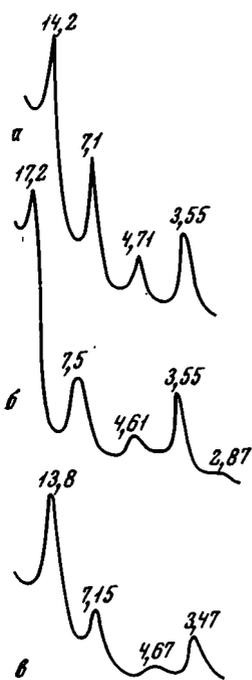


Рис. 121. Диффрактограммы смешанослойного минерала хлорит — разбухающий хлорит

*a* — в естественном, *б* — насыщенном глицирином и *в* — прокаленном при 550° С состоянии

текстуры. Они состоят из альбитизированных вкрапленников плагиоклаза, моноклинного пироксена и хлоритизированного мезостазиса.

Хлоритоподобный минерал в нижней зоне развивается в виде чешуйчатых агрегатов по хлоритизированной основной массе породы и замещает вкрапленники пироксена. Нередко он образует прожилки, сложенные волокнистыми агрегатами, в которых волокна ориентированы перпендикулярно к стенкам прожилков. Минерал темно-зеленого цвета, со стеклянным блеском и занозистым изломом. Плеохроизм ясный от светло- до темно-зеленого по *Ng*; *Ng* = 1,589; *Np* = 1,579, двупреломление 0,010 ± ± 0,002.

Электронно-микроскопическое исследование препаратов показало, что минерал состоит из плоских вытянутых пластинок длиной до нескольких микрон и мелких чешуек неправильной формы, являющихся, по-видимому, обломками удлиненных частиц. Пластинки с краев часто имеют загибы.

Рентгенограмма ориентированного образца содержит серию базальных отражений с  $d(00l) = \frac{14,2}{l}$  Å (рис. 121, *a*). После насыщения образца глицирином на диффрактограмме зарегистрирована нецелочисленная серия базальных отражений с межплоскостными расстояниями, равными 17,2; 7,5; 4,61 Å и т. д. (рис. 121, *б*). Характерно, что в этом случае рефлексы заметно «размыты» (кроме отражения с  $d = 3,55$  Å) по сравнению с отражениями, полученными для природного образца.

Кроме того, после насыщения образца существенно возрастает «фоновое» рассеяние рентгеновских лучей в области малых углов, в результате чего пик с  $d = 17,2$  Å отличается невысокой контрастностью со стороны, примыкающей к первичному пучку. После прокаливания образца на диффрактограмме регистрируется интенсивный рефлекс с  $d = 13,8$  Å (рис. 121, *в*). Приведенные данные показывают, что исследуемый образец является смешанослойным минералом, состоящим из 14 Å хлоритовых пакетов, часть из которых способна разбухать до 18 Å при насыщении образца глицирином.

Для получения вероятностной картины распределения в образце 14 и 18 Å слоев был использован прямой метод фурье-преобразования, предложенный Ю. С. Дьяконовым (19626), который показал, что соотношение пакетов толщиной 14 (А пакет) и 17,7 Å (В пакет) равно 0,55 : 0,45. Характерно, что на рентгенограмме от неориентированного препарата фиксировалось два отражения  $d(060)$  с межплоскостными расстояниями 1,502 и 1,535 Å соответственно. Следовательно, в образце содержатся диоктаэдрические и триоктаэдрические слои.

Химический состав смешанослойного минерала хлорит — разбухающий хлорит<sup>1</sup> следующий (в вес. %): SiO<sub>2</sub> — 36,82; TiO<sub>2</sub> — 0,17; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15,48; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 14,56; FeO — 7,63; MgO — 8,40; CaO — 0,63; Na<sub>2</sub>O — 0,10; K<sub>2</sub>O — 0,22; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> — 6,00; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> — 10,14; сумма — 99,83. Он свидетельствует о высоком содержании в образце двух- и трехвалентных

<sup>1</sup> Анализ выполнен Р. С. Яшиной в химической лаборатории ИГЕМ АН СССР.

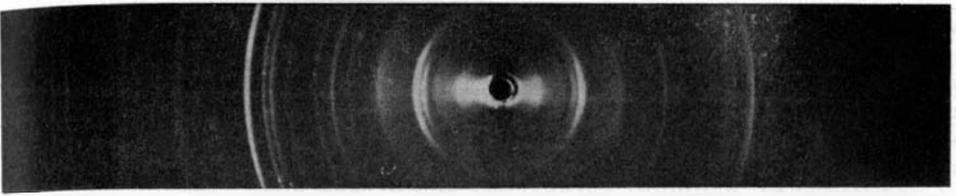


Рис. 111. Рентгенограмма обр. 245а смешанослойного диоктаэдрического хлорита

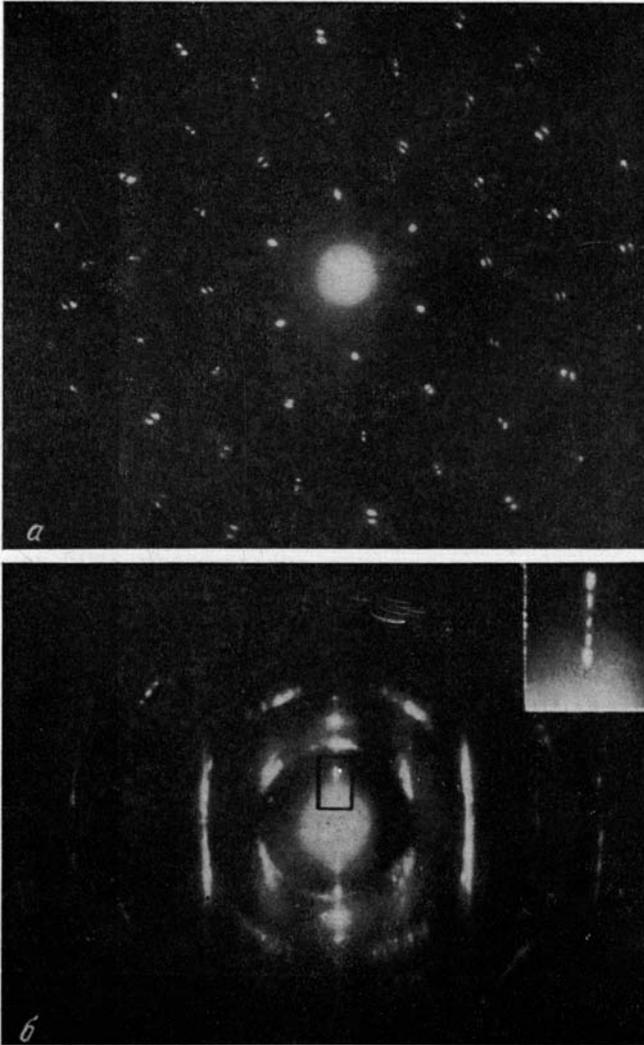
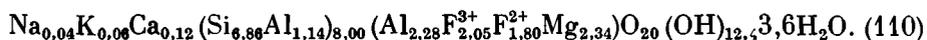


Рис. 122. Точечные электронограммы от отдельных монокристаллов смешанослойного минерала хлорит — разбухающий хлорит

а — гексагональная сетка рефлексов; б — базальные отражения, полученные от загнутых краев частиц минерала; в верхнем правом углу дано увеличенное изображение спутников

катионов, что подтверждает возможность сосуществования в минерале ди- и триоктаэдрических слоев.

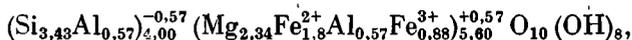
Данные о потерях веса образца при его последовательном нагревании в атмосфере азота позволили раздельно определить содержание «низкотемпературной» (до 250° С) и «высокотемпературной» воды. На основании результатов химического анализа с учетом содержания «высокотемпературной» воды была рассчитана следующая формула, отражающая усредненный состав хлоритовых пакетов:



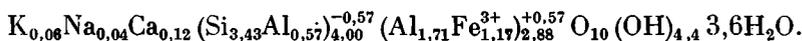
Для хлоритов анионный каркас обычно имеет состав  $\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ . У исследуемого минерала часть групп (ОН) замещена молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , хотя общая сумма атомов, включая молекулы воды, как в случае обычных хлоритов, равна 36.

Дифференциальная кривая нагревания образца в основном близка к аналогичным кривым для железистых хлоритов. Эндотермические реакции при 500 и 720° С соответствуют потерям воды из одноэтажных и трехэтажных слоев соответственно, а экзотермическая реакция около 800° С связана с перекристаллизацией минерала. Эндотермический пик при 150° С обусловлен присутствием в межслоевых промежутках молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , замещающих группы ОН в дефектных одноэтажных слоях структуры.

Поскольку из результатов рентгеновского анализа следует, что минерал состоит из триоктаэдрических и диоктаэдрических слоев, структурную формулу (110) можно разделить на две составляющие. Вначале было предположено, а затем подтверждено результатами анализа точечных электронограмм, что триоктаэдрические хлоритовые пакеты являются более совершенными в структурном отношении, имеют анионный каркас  $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  на половину содержания ячейки пакета. В этом случае если все двухвалентные катионы отнести к триоктаэдрическим слоям, то приближенно структурная формула для триоктаэдрических хлоритовых пакетов может быть представлена в виде



а для диоктаэдрических пакетов в виде

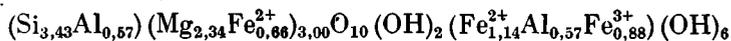


В близком соответствии с данными фурье-преобразования соотношение ди- и триоктаэдрических пакетов принималось равным 1 : 1.

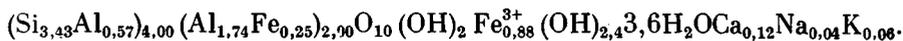
Веское подтверждение правильности высказанных представлений о природе исследуемого объекта было получено с помощью метода микродифракции электронов. Точечные электронограммы большого числа микромонокристаллов (рис. 122) содержали две системы рефлексов  $hk$ , одна из которых соответствовала размеру ячейки в плоскости слоя, равному 5,14 Å, а другая — 5,32 Å. Наличие двух, расположенных по единому гексагональному мотиву систем отражений  $hk$ , очевидно, является результатом того, что отдельные монокристаллы содержат как диоктаэдрические, так и триоктаэдрические слои, находящиеся в строго ориентированном положении один относительно другого.

Интенсивности отражений  $hk$  были использованы для обоснования справедливости приведенных выше формул для три- и диоктаэдрических хлоритовых пакетов, а также для того, чтобы методом «проб и ошибок» оценить распределение катионов в одно- и трехэтажных слоях этих пакетов. Были рассчитаны значения квадратов структурных факторов  $\Phi^2(hk)$  для различных вариантов распределения катионов в одно- и трехэтажных слоях при различных способах примыкания этих слоев один к другому. Полученные для каждого варианта значения  $\Phi^2(hk)$  сравнивались с экспериментально оцененными интенсивностями  $I(hk) = \Phi_0^2(hk)$ .

Было получено следующее распределение катионов по слоям для триоктаэдрических пакетов:



и для диоктаэдрических пакетов:



Для обоих типов пакетов лучшее соответствие с экспериментом получено для такого взаимного положения трехэтажного и бруситового слоев, когда катионы бруситового слоя накладываются на анионы сердечника.

С помощью методики, разработанной А. И. Горшковым (1970), в электронном микроскопе от отдельных чешуек образца были получены серии базальных отражений. Оказалось, что наряду с основными базальными отражениями на электронограммах от загнутых краев отдельных частиц минерала, значения межплоскостных расстояний которых в целое число раз меньше  $14,2 \text{ \AA}$ , как правило, наблюдались более слабые дополнительные отражения — сателлиты, расположенные вблизи некоторых основных рефлексов (см. рис. 122, *a, б*). Наличие дополнительных отражений свидетельствует о том, что в структуре минерала действительно чередуются ди- и триоктаэдрические слои с разными структурными факторами, т. е. кристаллы минерала не являются сростками двух минералов, а представляют смешанослойную фазу из чередующихся ди- и триоктаэдрических слоев.

Анализ микродифракционных картин с целочисленными или почти целочисленными сериями рефлексов  $00l$  показал, что чаще всего значения  $d(001)$  равны  $99$  и  $70 \text{ \AA}$ . А. И. Горшковым и В. А. Дрицем (1973, 1974) было проведено детальное изучение интенсивностей сателлитов, наблюдаемых на электронограммах от загнутых краев минерала. В частности, были рассчитаны  $F^2$  для четырех структурных моделей с  $d(001) = 99 \text{ \AA}$  *АВААВАВ*, *ААВВААВ*, *АААВВАВ*, *ААВВВА*, соотношение слоев  $4 : 3$ , и двух моделей с  $d(001) = 70 \text{ \AA}$  *ААВВА*, *ААВАВ*, соотношение *A* и *B* равно  $3 : 2$ . Лучшее согласие  $F_p^2$  с  $F_s^2$  получено для вариантов *ААВВААВ* ( $\sim 99 \text{ \AA}$ ) и *АААВВ* ( $\sim 70 \text{ \AA}$ ) (см. табл. 23). Таким образом, в отличие от частиц смешанослойного минерала каолинит — монтмориллонит в частицах данного минерала отчетливо выявляется тенденция слоев к сегрегации. Следует отметить, что в исследуемом смешанослойном минерале встречены также частицы с нерегулярным чередованием пакетов разных типов, для которых сверхпериодичность не была обнаружена.

В свете полученных данных эффект разбухания минерала при насыщении его глицерином обусловлен, по-видимому, двумя обстоятельствами. Во-первых, из-за несоответствия *a* и *b* параметров ячеек ди- и триоктаэдрических слоев на поверхности их сочленения отсутствуют или в значительной степени ослаблены водородные связи, что облегчает проникновение молекул глицерина между такими слоями. Этот эффект в какой-то степени аналогичен механизму разбухания каолиновых минералов, у которых предварительно разрушены водородные связи. Кроме того, эффекту набухания, по-видимому, способствует «дефектность» одноэтажных диоктаэдрических слоев, в результате которой часть слоев «обводнена» и «островковые» слои слабее связаны с трехэтажными слоями.

Исследованный минерал пока является уникальным среди известных смешанослойных минералов в том отношении, что у него не только отсутствует строгий период вдоль оси *c*, но и совокупность образующих его слоев отличается размерами ячеек в плоскости *ab*. Другими словами, решетка для данного минерала может быть охарактеризована лишь как совокупность двух разных двумерных решеток, не имеющих общего периода *c*, особенно в насыщенном глицеринном состоянии. В этом отношении исследуемый минерал напоминает такие минералы как валлериит, структура

которого образована сульфидными и бруситовыми слоями с существенно разными параметрами ячеек в плоскости слоев  $ab$ . Однако валлерит имеет строгий период повторяемости вдоль оси  $c$ , так как в структуре этого минерала чередование слоев различной химической природы строго упорядоченное.

В. М. Новиковым с соавторами (1973) высказано предположение, что исследованный минерал образовался в результате выветривания темноцветных минералов диабазы, по-видимому, за счет окисления двухвалентного железа, сопровождавшегося частичным разрушением одноэтажных слоев и образованием диоктаэдрических хлоритовых пакетов.

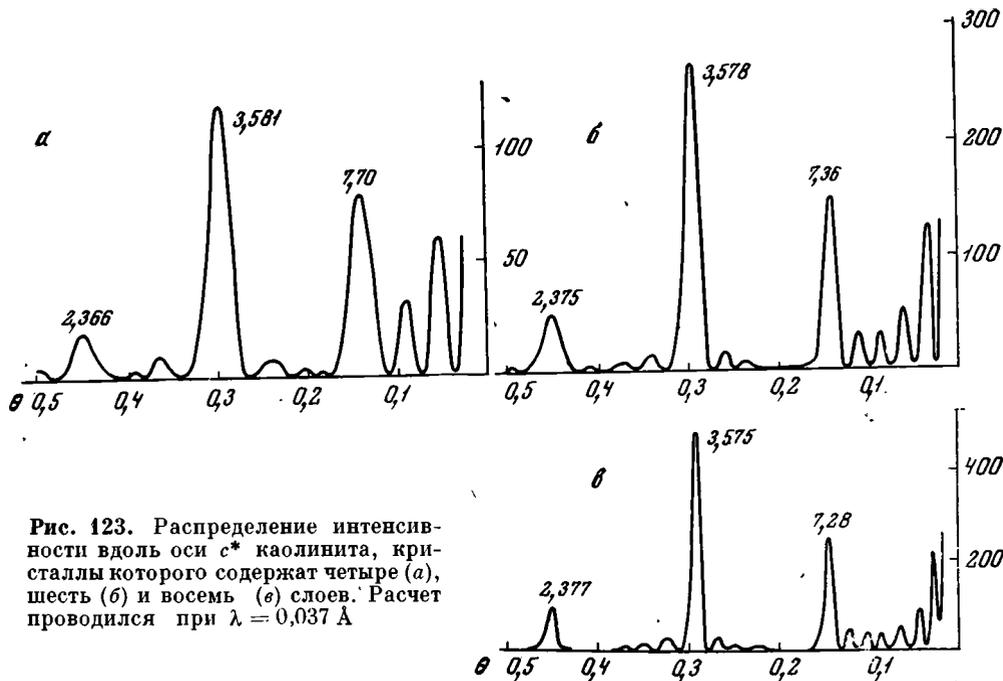


Рис. 123. Распределение интенсивности вдоль оси  $c^*$  каолинита, кристаллы которого содержат четыре (а), шесть (б) и восемь (в) слоев. Расчет проводился при  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$

Результаты изучения хлорита—разбухающего хлорита демонстрируют, на наш взгляд, высокую эффективность применения комплекса разнообразных методов для структурно-кристаллохимического анализа смешанослойных минералов и в особенности метода микродифракции электронов, благодаря которому и удалось надежно идентифицировать структуру данного минерала. Хотя интерпретация результатов микродифракционного исследования всех трех смешанослойных минералов не вызывает особых возражений, все же представляется целесообразным обсудить вопрос о других возможных объяснениях наблюдаемых дифракционных явлений. Сначала рассмотрим дифракционные эффекты, которые возникают от очень тонких кристаллов. На рис. 123 видно, что кривые  $F^2\Phi$ , рассчитанные для случая дифракции электронов от кристаллов каолинита из 4, 6 и 8 слоев, содержат, помимо основных, сравнительно сильные дополнительные максимумы. Их взаимное расположение зависит от числа слоев  $N$  в кристалле, поскольку при каждом  $N$  между соседними основными максимумами на одинаковых расстояниях находится  $N - 1$  спутника. Относительные интенсивности последних резко уменьшаются с увеличением  $N$ . Наиболее примечательным является асимметричное распределение интенсивности спутников относительно (001) рефлекса каолинита: дополнительные максимумы значительно интенсивнее со стороны малых углов (рис. 123). Этот эффект является характерным не только для тонких кристаллов каолинита и отражает факт резкого возрастания структурных факторов ( $F^2$ -

кривой) в области малых углов  $\theta$ . При достаточно больших  $N$  на микродифракционных картинах должен наблюдаться фон повышенной интенсивности, распространяющийся от первого малоуглового рефлекса в сторону первичного пучка. Из приведенных на рис. 123 кривых хорошо видно, что уже при  $N \geq 8$  интенсивность дополнительных максимумов становится исчезающе малой относительно интенсивности основных отражений всех порядков, кроме первого. Таким образом, дифракционные эффекты от малых размеров частиц могут быть сравнительно просто идентифицированы.

Обсудим теперь вопрос о возможном объяснении наблюдаемых дифракционных эффектов от отдельных частиц смешанослойных минералов с точки зрения вторичной дифракции, которая могла бы возникнуть на кристаллах-сростках каолинита и монтмориллонита, а также диоктаэдрического и триоктаэдрического хлоритов. Анализ базальных рефлексов дифракционных картин смешанослойных образований и рассмотрение общих принципов возникновения вторичной дифракции показывают, что в данном случае, по-видимому, подобные эффекты отсутствуют по следующим причинам.

1. Вторичная дифракция обычно наблюдается на кристаллах высокой степени структурной упорядоченности, а на чешуйках таких плохо упорядоченных систем, как нерегулярные смешанослойные минералы, появление подобных дифракционных эффектов маловероятно.

2. Наблюдаемые на картинах микродифракции от частиц смешанослойного минерала хлорит — разбухающий хлорит базальные рефлексы-сателлиты нельзя объяснить на основании явления вторичной дифракции, так как имеющиеся в структуре этого минерала ди- и триоктаэдрические хлоритовые пакеты практически одинаковы по толщине. В этих условиях эффекты вторичной дифракции возникнуть не могут.

3. Картины вторичной дифракции в случае их возникновения на чешуйках-сростках каолинита и монтмориллонита обязательно содержали бы отвечающие им первичные базальные рефлексы с  $d(001) = 7,15$  и  $9,6 \text{ \AA}$ . Однако ни на одной из электронограмм такого сочетания отражений  $00l$  каолинита и монтмориллонита не обнаружено. Наоборот, некоторые дифракционные картины характеризовались базальными рефлексами, межплоскостные расстояния которых отличались от  $d(00l)$  как каолинита, так и монтмориллонита.

4. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал по микродифракционному изучению различных минералов со слоистой структурой на основе использования методики получения рефлексов от загнутых краёв, полученный главным образом А. И. Горшковым (ИГЕМ АН СССР), показал, что лишь смешанослойным структурам свойственны описанные выше дифракционные эффекты.

Таким образом, первые опыты по применению метода микродифракции к изучению индивидуальных смешанослойных кристаллов оказались исключительно плодотворными и ясно показали, что с его помощью может быть получена такая новая информация о структурно-кристаллохимических особенностях смешанослойных минералов, которая недоступна никакому другому методу структурного анализа минералов.

#### СТАТИСТИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫЕ СОВОКУПНОСТИ ОЧЕНЬ ТОНКИХ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ И СПОСОБЫ ИХ ОПИСАНИЯ

Как уже отмечалось, специального изучения дифракционных эффектов от очень тонких смешанослойных кристаллов нами не проводилось. Вместе с тем существование смешанослойных минералов, содержащих частицы всего из нескольких (5—10) слоев, весьма вероятно. Поскольку опи-

санная в главе II схема расчета дифракционных картин носит общий характер, то ниже целесообразно обсудить, что представляют собой статистически однородные совокупности очень тонких кристаллов и как они могут быть охарактеризованы с помощью вероятностных параметров. Прежде всего, необходимо различать и соответствующим образом описывать совокупности из однородных по составу кристаллов (в каждом из них одно и то же отношение слоев разных типов, то есть  $N_A : N_B = w_A : w_B$ ) и совокупности с переменным содержанием чередующихся компонентов в отдельных кристаллах и усредненной величиной  $w_A : w_B$ .

Предположим, что достаточно большой кристалл с заданным содержанием и способом чередования слоев разных типов разделен на очень тонкие кристаллы, в каждом из которых одно и то же число слоев  $N$ . Каждый отдельный тонкий кристалл будет отличаться от других как характером распределения чередующихся компонентов, так и их относительным содержанием. Вся совокупность таких неоднородных по составу кристаллов может рассматриваться как статистически однородная и ее можно охарактеризовывать набором независимых при данном  $S$  вероятностных коэффициентов<sup>1</sup>. Существенно, что при одном и том же наборе вероятностных параметров в зависимости от числа слоев  $N$  в кристаллах одна совокупность будет отличаться от другой распределением частиц по составу, т. е. по относительному содержанию в них слоев разных типов. Поясним сказанное примерами. Разделим очень большой двухкомпонентный смешанослойный кристалл, в котором слой  $A$  и  $B$  чередуются с фактором  $S = 0$  в отношении  $w_A : w_B = 0,6 : 0,4$ , на отдельные тонкие кристаллы с  $N = 5$ . Полученная совокупность кристаллов по отношению к содержанию слоев разных типов может быть представлена следующими вариантами  $A^5, A^4B, A^3B^2, A^2B^3, AB^4, B^5$ . Вероятность нахождения кристаллов с данными значениями  $N_A = n$  и  $N_B = m$  определяется величиной

$$w_{A^n B^m} = \frac{N!}{n!m!} w_A^n w_B^m.$$

Из этого выражения следует, что в рассматриваемой совокупности окажутся не только смешанослойные кристаллы, но и кристаллы, состоящие исключительно из слоев  $A$  ( $w_{A^5} = 0,078$ ) или слоев  $B$  ( $w_{B^5} = 0,010$ ).

Можно показать, что максимальное значение  $w_{A^n B^m}$  при данном  $N$  получается для кристаллов с  $N_A : N_B = w_A : w_B$ . В приведенном выше примере наиболее часто должны встречаться кристаллы состава  $A^3B^2$ . С увеличением  $N$  увеличивается относительное число кристаллов, состав которых приближается к средней величине отношения  $w_A : w_B$ . Например, разделим рассмотренный выше большой кристалл на тонкие кристаллы с  $N = 10$ . Легко показать, что вероятность нахождения кристаллов, у которых состав ограничен пределами от  $A^7B^3$  до  $A^5B^5$ , равна 0,649 в случае  $N = 10$  и 0,345 при  $N = 5$ . Таким образом, степень гетерогенности частиц по составу увеличивается с уменьшением  $N$ .

Полученные выводы не изменятся, если совокупность тонких кристаллов смешанослойных минералов подчиняется какой-то иной статистической закономерности, описываемой вероятностными параметрами в рамках фактора  $S > 0$ . Более того, при данном  $N$  степень однородности состава кристаллов увеличивается в результате ограничений, накладываемых на слоевые последовательности фактором  $S$ . Например, совокупность кристаллов, для которой  $w_A : w_B = 2 : 1$ ,  $p_{BB} = 0$ ,  $N = 6$ , может быть представлена только четырьмя вариантами состава  $A^6, A^5B, A^4B^2$  и  $A^3B^3$  с вероятностями, равными 0,02, 0,21, 0,52 и 0,25 соответственно.

<sup>1</sup> Любую совокупность смешанослойных кристаллов можно охарактеризовать определенным набором вероятностных параметров, но только статистически однородную — с помощью небольшого числа независимых параметров при факторе  $S$ , существенно меньшем  $N$ .

Частным случаем статистически однородной смешанослойной системы является совокупность кристаллов, в каждом из которых одинаковы  $N_A$  и  $N_B$ . Если имеется распределение частиц по размерам, то в каждом кристалле должно сохраняться постоянным  $N_A : N_B$ . В дальнейшем будем рассматривать системы частиц с одинаковым  $N$ . Характерной особенностью такой совокупности кристаллов с малым  $N$  является то, что значения  $w_A = N_A/N$  и  $w_B = N_B/N$  не являются произвольными. Например, в кристалле из пяти слоев значения  $w$  должны быть кратны 0,2 ( $N_A = 4$ ;  $N_B = 1$ ).

Кроме того, при заданных  $N_A$  и  $N$  все возможные слоевые последовательности могут не соответствовать при сравнительно малых  $N$  случаю  $S = 0$ . В рассмотренном выше примере возможно только пять различных последовательностей из четырех слоев  $A$  и одного слоя  $B$ , причем сочетания  $BB$  отсутствуют.

Можно показать, что чередование слоев в кристаллах с малым  $N$  и постоянными  $N_A$  и  $N_B$  может быть описано в рамках статистической модели с фактором  $S = N - 1$ . Например, все возможные слоевые последовательности при  $N_A = N_B = 2$  можно описать вероятностными коэффициентами с фактором  $S = 3$  ( $w_A = 0,5$ ;  $p_{BB} = 0,33$ ;  $p_{AAA} = p_{BBB} = p_{AABA} = p_{AABAA} = 0$ ). Естественно, что это лишь искусственный прием, поскольку в рассмотренном выше примере нет никакого эффекта дальнего действия, так как реализуются все возможные комбинации из слоев  $A$  и  $B$  при  $N_A = N_B = 2$ .

Вместе с тем возможны случаи, когда в рассматриваемой совокупности смешанослойных кристаллов проявляются эффекты ближнего порядка. Например, при  $N_A = 4$ ,  $N_B = 2$  может оказаться, что в слоевых последовательностях не встречаются пары слоев  $BB$ .

Дифракционные картины для структурных моделей, представленных совокупностью кристаллов с малым  $N$ , постоянным  $N_A : N_B$  и описываемых набором коэффициентов с фактором  $S$ , могут быть подсчитаны по общей формуле (86), однако для больших значений  $S$  возникают трудности в установлении независимых вероятностных параметров.

В то же время поскольку в каждом кристалле сохраняются постоянными значения  $N$  и  $N_A$ , то возможен иной способ расчета всех вероятностных коэффициентов  $w_i$ ,  $w_{ik}$ ,  $w_{ikl}$  и т. д.

Рассмотрим вначале случай, когда при заданных  $N_A$  и  $N_B$  разрешены все возможные комбинации слоев  $A$  и  $B$ . Их общее число равно  $\frac{N!}{N_A!N_B!}$ . Легко показать, что вероятность встретить последовательность из  $n$  слоев  $A$  и  $m$  слоев  $B$  не зависит от способа их чередования и равна

$$w_{A^n B^m} = \frac{N_A! N_B! (N - m - n)!}{N! (N_A - n)! (N_B - m)!} \quad \text{при } n \leq N_A, \quad m \leq N_B,$$

$$w_{A^n B^m} = 0, \quad \text{если } n > N_A \quad \text{или} \quad m > N_B.$$

Условные вероятности для аналогичной слоевой последовательности зависят от того, каким типом слоя она заканчивается. В этих условиях

$$P_{A^n B^m} = \begin{cases} \frac{N_A - n + 1}{N - m - n + 1}, & \text{если последовательность оканчивается слоем } A, \\ \frac{N_B - m + 1}{N - m - n + 1}, & \text{если последовательность оканчивается слоем } B \end{cases}$$

при  $n \leq N_A$  и  $m \leq N_B$ ,

$$P_{A^n B^m} = 0, \quad \text{если } n > N_A \quad \text{или} \quad m > N_B.$$

Предположим теперь, что в рассматриваемой совокупности нет слоевых пар  $BB$ . Пусть при фиксированных  $N$  и  $N_A$  справедливо, что  $N_A > N_B$ .

Тогда слоевые последовательности, у которых одно и то же число пар  $AA$  и слоев  $B$ , будут иметь одинаковые вероятности, равные

$$w_{(AA)^n B^m} = \frac{(N_A - N_B)! N_B! (N_A - n - m)!}{N (N_A - 1)! (N_B - m)! (N_A - N_B - n)!},$$

если  $m \leq N_B$ ,  $n \leq N_A - N_B$ ,

$$w_{(AA)^n B^m} = 0, \text{ если } m > N_B \text{ или } n > N_A - N_B.$$

Условные вероятности аналогичных слоевых последовательностей равны

$$P_{(AA)^n B^m} = \begin{cases} 0, & \text{если есть сочетания } BB, \\ 1, & \text{если последовательность оканчивается на } BA, \\ \frac{N_A - N_B - n + 1}{N_A - n - m + 1}, & \text{если последовательность оканчивается на } AA, \\ \frac{N_B - m + 1}{N_A - n - m + 1}, & \text{если последовательность оканчивается на } AB \end{cases}$$

при  $n \leq N_A - N_B$  и  $m \leq N_B$ ,

$$P_{(AA)^n B^m} = 0, \text{ при } n > N_A - N_B \text{ или } m > N_B.$$

Слоевая последовательность  $(AA)^n B^m$  состоит из  $n_A = n + m + 1$  слоев типа  $A$  и  $n_B = m$  слоев типа  $B$ , если она начинается и оканчивается слоями  $A$ ,  $n_A = n + m$  и  $n_B = m$ , если последовательность оканчивается разнотипными слоями;  $n_A = n + m - 1$  и  $n_B = m$ , если на концах последовательности оказываются слой типа  $B$ . Во всех случаях  $n_A \leq N_A$  и  $n_B \leq N_B$ .

Если в кристаллах запрещены не только пары слоев  $BB$ , но и сочетания  $BAB$ , то одинаковыми будут вероятности слоевых последовательностей с одинаковым числом троек слоев  $A$  и слоев  $B$ . При этом

$$w_{(AAA)^n B^m} = \frac{(N_A - 2N_B)! N_B! (N_A - N_B - n - m)!}{N (N_A - 2N_B - n)! (N_B - m)! (N_A - N_B - 1)!},$$

если  $m \leq N_B$  и  $n \leq N_A - 2N_B$ ,

$$w_{(AAA)^n B^m} = 0, \text{ если } m > N_B \text{ или } n > N_A - 2N_B.$$

Таким образом, при постоянных значениях  $N_A$  и  $N_B$  статистически однородными будут такие совокупности смешанослойных кристаллов, которые можно описать набором вероятностных параметров  $w_i$ ,  $w_{ik}$  и других с учетом тех или иных ограничений, накладываемых на комбинации слоев разных типов. Для расчета вероятностных параметров необходимо задавать лишь значения  $N_A$  и  $N_B$ . Следует отметить, что при малых  $N$  дифракционные эффекты от подобных статистически однородных смешанослойных структур будут отличаться от статистически однородных систем, у которых, при прочих равных условиях допускается неоднородность состава кристаллов. Однако когда общее число слоев в кристаллах достаточно велико ( $N \geq 20$ ), то дифракционные картины будут практически одинаковы как для смешанослойной системы, задаваемой значениями  $w_A$  и  $w_B$  (допускается неоднородность состава отдельных кристаллов), так и для систем с заданными  $N_A$  и  $N_B$  (все кристаллы постоянного состава) при одних и тех ограничениях, накладываемых на возможные комбинации слоев разных типов.

В дальнейшем предстоит выяснить, насколько широко в природе представлены смешанослойные минералы с очень тонкими частицами, каков закон распределения этих частиц по составу и каковы дифракционные критерии установления подобных минералов в природе.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боголюбова Л. И., Дриц В. А., Сахаров Б. А., Соколова А. Л., Черняховский А. Г.* 1974. Смешанослойные минералы каолинит-монтмориллонит из коры выветривания Закавказья.— Литол. и полезн. ископ., № 5.
- Вайнштейн Б. К.* 1956. Структурная электронография. М., Изд-во АН СССР.
- Вайнштейн Б. К.* 1963. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., Изд-во АН СССР.
- Вильсон А.* 1951. Оптика рентгеновских лучей. Пер. с англ. М., ИЛ.
- Власов В. В., Дриц В. А.* 1967. Изучение эндогенного диоктаэдрического хлорита.— Рентген. мин. сырья, вып. 6.
- Гинье А.* 1961. Рентгенография кристаллов. Пер. с франц. М., Физматгиз.
- Горшков А. И.* 1970. Применение микродифракции электронов для получения базальных рефлексов от пластинчатых слоистых силикатов.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3.
- Горшков А. И., Дриц В. А.* 1973. Изучение сверхпериодичности в смешанослойных структурах методом микродифракции.— В кн. «Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по электронной микроскопии». Тбилиси.
- Горшков А. И., Дриц В. А.* 1974. О возможности применения метода микродифракции при изучении смешанослойных минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., № 12.
- Градусов Б. П.* 1967. Упорядоченное триоктаэдрическое хлорит-вермикулитовое переслаивание из асбеста Бугеты-Сай, Казахстан.— Докл. АН СССР, 172, № 5.
- Градусов Б. П.* 1968. Триоктаэдрическое упорядоченное смешанослойное образование из пакетов хлоритового и монтмориллонитового типа.— Докл. АН СССР, 179, № 2.
- Градусов Б. П.* 1969. Смешанослойные образования из мусковитового и монтмориллонит-бейделлитового пакетов.— Изв. АН СССР, серия геол., № 10.
- Градусов Б. П.* 1971а. Рентгеноструктурные методы изучения смешанослойных минералов.— Почвоведение, № 2.
- Градусов Б. П.* 1971б. Рентгенодифрактограммы и прямые фурье-преобразования дифракционных картин смесей иллита, смешанослойных слюда-монтмориллонитов и монтмориллонита.— Изв. АН СССР, серия геол., № 12.
- Градусов Б. П.* 1973. О неоднородности смешанослойных образований.— Изв. высш. учебн. завед. Геол. и развед., № 2.
- Джеймс Р.* 1950. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. Пер. с англ. М., ИЛ.
- Дриц В. А.* 1966а. О некоторых структурных особенностях слоистых минералов с большим периодом повторяемости.— В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., «Наука».
- Дриц В. А.* 1966б. Рентгеновское изучение некоторых редких разновидностей слоистых силикатов.— В сб. «VII Международной конгресс и симпозиум по росту кристаллов». Тезисы докладов. М.
- Дриц В. А., Кашаев А. А.* 1960. Рентгенографическое изучение монокристалла каолинита.— Кристаллография, 5, № 2.
- Дриц В. А., Кашаев А. А.* 1961. Рентгенографическое изучение некоторых смешанослойных структур.— Кристаллография, 6, № 2.
- Дриц В. А., Копорулин В. И.* 1973. К постседиментационной трансформации монтмориллонита в гидрослюду.— Литол. и полезн. ископ., № 5.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г.* 1963. Сангарит — новый глинистый минерал с упорядоченной смешанослойной структурой.— Докл. АН СССР, 151, № 4.
- Дриц В. А., Сахаров Б. А.* 1974. Дифракционные особенности смешанослойных минералов каолинит — монтмориллонит. В кн. «Каолины». М., «Наука».
- Дриц В. А., Шутов В. Д.* 1966. Новая разновидность смешанослойного минерала из группы судюита.— Литол. и полезн. ископ., № 4.
- Дьяконов Ю. С.* 1961. О применении метода анализа Фурье к расшифровке рентгенограмм слоистых минералов со смешанослойной структурой.— Кристаллография, 6, вып. 4.

- Дьяконов Ю. С. 1962а. О закономерностях чередования слоев в смешанослойных структурах вермикулит — биотит. — Кристаллография, 7, вып. 6.
- Дьяконов Ю. С. 1962б. О прямой расшифровке рентгенограмм смешанослойных минералов при помощи методов преобразования Фурье. — Рентгенография мин. сырья, вып. 1.
- Дьяконов Ю. С. 1964а. О структурных изменениях биотитов при гидратации. — Докл. АН СССР, 154, № 6.
- Дьяконов Ю. С. 1964б. Рентгенографическое определение смешанослойных минералов гидробиотитов, промежуточных между биотитом и вермикулитом. — Рентгенография мин. сырья, вып. 4.
- Дьяконов Ю. С. 1966. Структурные особенности смешанослойных образований, возникающих при адсорбции калия вермикулитами и при выносе его из слюд. — Зап. Всес. мин. об-ва, 96, вып. 6.
- Дьяконов Ю. С. 1973. О закономерностях переслаивания в смешанослойных минералах слюда — монтмориллонит. — В кн. «III Совещание по физическим методам исследования осадочных пород». Тезисы докладов. Александров.
- Дьяконов Ю. С. 1974. Развитие прямого метода расшифровки смешанослойных структур. — В сб. «Кристаллохимия и структура минералов». Л., «Наука».
- Дьяконов Ю. С., Куликова Г. В. 1975. Структурно-генетическая характеристика смешанослойного минерала типа каолинит — монтмориллонит из коры выветривания карбонатно-эффузивных пород (Северный Казахстан). — Литол. и полезн. ископ., № 3.
- Дьяконов Ю. С., Львова И. А. 1967. О превращении триоктаэдрических слюд в вермикулит. — Докл. АН СССР, 175, № 2.
- Ерошев-Шак В. А., Горощенко Г. Л. 1972. Глинистые минералы в продуктах изменения метаморфических пород кристаллического фундамента района Укметра, Литовской ССР. — Литол. и полезн. ископ., № 3.
- Жданов Г. С. 1940. Основы рентгеновского структурного анализа. М., Гостехиздат.
- Звягин Б. Б. 1964. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука».
- Звягин Б. Б., Чухров Ф. В. 1971. Нарушение однородности слоистых структур минералов. — В кн. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». М., «Наука».
- Кац М. Я. 1972. Колонка жидкости со ступенчатым изменением плотности. — Приборы и техника эксперимента, 1.
- Китайгородский А. И. 1950. Рентгеноструктурный анализ. М., Гостехиздат.
- Китайгородский А. И. 1952. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гостехиздат.
- Китайгородский А. И. 1957. Теория структурного анализа. М., Изд-во АН СССР.
- Королев Ю. М. 1965. О структуре калиевого аллевардита из Кули-Колона. — Докл. АН СССР, 162, № 1.
- Коссовская А. Г. 1966. Типизация и генетическое значение смешанослойных минералов глин. — В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., «Наука».
- Коссовская А. Г., Дриц В. А., Соколова Т. Н. 1971. О специфике формирования глинистых минералов в разных фациально-климатических обстановках. — В кн. «Эпигенез и его минеральные индикаторы». М., «Наука».
- Коссовская А. Г., Соколова Т. Н., Дриц В. А., Сахаров Б. А. 1975. Парагенезы и история формирования глинистых минералов в бассейнах начальной стадии эвапоритовой седиментации. — В сб. «Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд». М., «Наука».
- Кууспалу Т., Ванамб В., Утсал К. 1971. О минералогии коры выветривания кристаллического фундамента Эстонии. — Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 286. Труды по геологии, 6.
- Лазаренко Е. К., Мельник Ю. М., Мельников В. С. 1967. Некоторые кристаллохимические и генетические особенности смешанослойных силикатов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 21, вып. 4.
- Мак-Юэн Д. М. К., Руиз Амиль А., Браун Г., 1965. Смешанослойные глинистые минералы. — В кн. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». Пер. с англ. М., «Мир».
- Муравьев В. И. 1971. Об идентификации монтмориллонитовых минералов. — Литол. и полезн. ископ., № 5.
- Муравьев В. И., Сахаров Б. А. 1971. Экспериментальное моделирование эпигенетической гидрослюзидизации монтмориллонита. В кн. «Эпигенез и его минеральные индикаторы». М., «Наука».
- Новиков В. М., Берхин С. И., Горшков А. И., Дриц В. А., Органова Н. И., Рудницкая Е. С. 1973. Смешанослойный минерал хлорит — разбухающий хлорит. — Изв. АН СССР, серия геол., № 8.
- Порай-Кошиц М. А. 1960. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ.
- Ратеев М. А., Градусов Б. П. 1970. Структурные фазы преобразования андезитов-трахитовых туфов в зоне гидротермального, сульфидного оруденения. — Литол. и полезн. ископ., № 1.
- Ратеев М. А., Градусов Б. П. 1971. Типы смешанослойных образований слюда-монтмориллонитового ряда в метабентонитовых силура — ордовика Прибалтики. — Литол. и полезн. ископ., № 2.
- Ратеев М. А., Градусов Б. П., Ильинская М. П. 1972. Глинообразование при постмагматических изменениях ан-

- дезито-базальтов Южного Урала.— Литол. и полезн. ископ., № 4.
- Ратеев М. А., Градусов Б. П., Хейров М. Б.* 1969. К-ректорит из верхнего карбона Самарской Луки.— Докл. АН СССР, 185, № 5.
- Сахаров Б. А.* 1972. Исследование смешанослойной структуры каолинит — монтмориллонит.— В кн. «V Межведомственное совещание по рентгенографии минерального сырья». Тезисы докладов. Киев.
- Сахаров Б. А., Дриц В. А.* 1973. Сравнение экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин для смешанослойных структур.— В кн. «III Совещание по физическим методам исследования осадочных пород». Тезисы докладов. Александров.
- Сахаров Б. А., Дриц В. А.* 1974. Экспериментальные и рассчитанные дифракционные картины от смешанослойных структур каолинит — монтмориллонит.— В сб. «Кристаллохимия и структура минералов». Л., «Наука».
- Сахаров Б. А., Дриц В. А.* 1975. Сравнение рассчитанных и экспериментальных картин для смешанослойных минералов, содержащих каолинитовые слои.— В сб. «Кристаллохимия минералов и геологические проблемы». М., «Наука».
- Сахаров Б. А., Хлыбов В. В.* 1972. Рентгеновское изучение диоктаэдрического хлорита.— Литол. и полезн. ископ., № 1.
- Сokolova Т. А., Шостак Р. В.* 1969. О выветривании диоктаэдрической слюды в подзолистой почве.— Почвоведение, № 11.
- Томашенко А. Н., Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В.* 1975. Эпигенетическая зональность и координационное положение Al в диоктаэдрических минералах глины.— В сб. «Кристаллохимия минералов и геологические проблемы». М., «Наука».
- Утсал К., Юргенсон Э.* 1971. Минералогия метабентонитов Эстонии.— Изв. АН ЭССР, хим., геол., 20, № 4.
- Феношина У. И., Дриц В. А.* 1961. К вопросу о структуре сколита.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 15.
- Франк-Каменецкий В. А.* 1964. Природа структурных примесей в минералах. Изд-во ЛГУ.
- Франк-Каменецкий В. А., Гойло Э. А.* 1970. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях.— Рентгенография мин. сырья, вып. 7.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.* 1969. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением.— В кн. «Проблемы петрологии и генетической минералогии», т. 1. М., «Наука».
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.* 1973. Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов.— Зап. Всес. мин. об-ва, 102, вып. 2.
- Франк-Каменецкий В. А., Логвиненко Н. В., Дриц В. А.* 1963. Диоктаэдрический смешанослойный глинистый минерал — тосудит.— Зап. Всес. мин. об-ва, 92, вып. 5.
- Франк-Каменецкий В. А., Шитов В. А., Гойло Э. А.* 1971. О некоторых особенностях трансформационного превращения минералов каолинитовой группы при их обработке гидротермальными минерализованными растворами.— В кн. «Экспериментальные исследования минералообразования». М., «Наука».
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С.* 1963. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз.
- Хлыбов В. В.* 1970. Глинистые минералы триаса бассейна реки Большая Сыня, Печорское Приуралье.— Труды Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 10.
- Хлыбов В. В., Сахаров Б. А.* 1971. Алюминиевый хлорит из триаса Печорского Приуралья.— Труды Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 15.
- Шитов В. Д., Дриц В. А., Сахаров Б. А.* 1971. Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослюду при региональном эпигенезе.— В кн. «Эпигенез и его минеральные индикаторы». М., «Наука».
- Allegre G. A.* 1961. Simplified formula for the calculation of the X-ray intensity diffracted by a monodimensionally disordered structure.— Acta crystallogr., 14.
- Allegre G. A.* 1964. The calculation of the intensity of X-rays diffracted by monodimensionally disordered structures.— Acta crystallogr., 17.
- Altschuler Z. S., Dwornik E. J., Kramer H.* 1963. Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering.— Science, 141.
- Amil A. R., Garcia R., Mac-Ewan D. M. C.* 1967. X-ray diffraction curves for analysis of interstratified structures. Madrid, Volturna Press. Edinburgh.
- Bailey S. W.* 1966. Status of clay mineral structures.— Clays and Clay Minerals.— Proc. 14 Nat. Conf., 26, N. Y.
- Bailey S. W., Brindley G. W., Johns W., Martin R., Ross M.* 1971. Summary of national and international recommendation on clay mineral nomenclature.— Clays and Clay Minerals, 19.
- Blatter C. L., Roberson H. E., Thompson G. R.* 1973. Regularly interstratified chlorite — dioctahedral smectite in dike-intruded shales, Montana.— Clays and Clay minerals, 21.
- Bradley W.* 1950. The alternating layer sequence of rectorite.— Amer. Mineralogist, 35, N 7—8.
- Brindley G. W.* 1956. Allevardite, a swelling double layer mica mineral.— Amer. Mineralogist, 41, N 1—2.
- Brown G., Mac-Ewan D. M. C.* 1951. X-ray identification and structures of clay minerals. London.
- Brown G., Green-Kelly K.* 1954. X-ray diffraction by a randomly interstratified clay minerals.— Acta cryst. 7.

- Brown G., Weir A. H.* 1963. The identity of rectorite and allewardite.—Internat. Clay Conf. Stockholm, v. 1. N. Y.
- Burst I. F.* 1969. Diagenesis of Gulf Coast clay sediments and its possible relation to petroleum migration.—Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 53, N 1.
- Byström A. M.* 1954. «Mixed-layer» minerals from the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden.—Nature, 173.
- Cesari M., Allegra G.* 1967. The intensity of X-ray diffracted by monodimensionally disordered structures.—Acta cryst. 23 B.
- Cesari M., Morelli G. L., Favretto L.* 1965. The determination of the type of stacking in mixed-layer clay minerals.—Acta crystallogr., 18.
- Davidson N.* 1962. Statistical mechanics. N. Y., McGraw-Hill Book Co., Inc.
- Drits V. A.* 1969. Some general remarks on the structure of trioctahedral micas.—Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo, v. 1.
- Earley J. W., Miln I. H.* 1956. Montmorillonite—chlorite.—Clays and Clay Minerals, Publ. 456.
- Eggleston R. A., Bailey S. W.* 1967. Structural aspects of dioctahedral chlorites.—Amer. Mineralogist, 52, N 5—6.
- Eroshchev-Shak V. A.* 1970. Mixed-layer biotite-chlorite formed in the course of local epigenesis in the weathering crust of biotite gneiss.—Sedimentology, 15.
- Fowler R., Guggenheim E. A.* 1952. Statistical thermodynamics. Cambridge.
- Gilkes R. I., Hodson F.* 1971. The mixed-layer mica montmorillonite minerals from sedimentary rocks.—Clay Minerals, 9.
- Greene-Kelly R.* 1953. Identification of montmorillonoids.—J. Soil Sci., 4.
- Gruner J. W.* 1934. Vermiculite.—Amer. Mineralogist, 19.
- Güven N.* 1974. Factors affecting selected area electron diffraction patterns of micas. Clays and Clay Minerals, 22, N 1.
- Hamilton J.* 1967. Partially-ordered mixed-layer mica-montmorillonite from Maitland New South Wales.—Clay Minerals, 7.
- Hendricks S., Teller E.* 1942. X-ray interference in partially ordered layer lattices.—J. Chem. Phys., 10.
- Hower J.* 1969. Order of mixed-layering in illite-montmorillonites.—Proc. Internat. Clay Conf., Tokyo, v. 1.
- Hower J., Mowatt T. C.* 1966. The mineralogy of illites and mixed-layer-montmorillonites.—Amer. Min. 51, N 5—6.
- Jackson M. L.* 1968. Weathering of primary and secondary minerals in soils.—Trans. 9-th Internat. Congr. Soil Sc., Australia, v. 1.
- Jagodzinski H.* 1949a. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen, I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten.—Acta crystallogr., 2.
- Jagodzinski H.* 1949b. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen, II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten Kugelpackungen mit Wechselwirkungen der Reichweite 3.—Acta crystallogr., 2.
- Jagodzinski H.* 1954. Der Symmetrieeinfluss aus den allgemeinen Lösungsansatz eindimensionaler Fehlordnungsprobleme.—Acta crystallogr., 7.
- Kakinoki J., Komura Y.* 1952. Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal, I. General derivation in the case of the «Reichweite»  $S=0$  and 1.—J. Phys. Soc. Japan, 7.
- Kakinoki J., Komura Y.* 1954 a. Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal, II. General derivation in the case of the correlation range  $S=2$ .—J. Phys. Soc. Japan, 9.
- Kakinoki J., Komura Y.* 1954b. Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal, II. The close-packed structure.—J. Phys. Soc. Japan, 9.
- Klug H. P., Alexander L. E.* 1954. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. N. Y.—London.
- Kodama H.* 1966. The nature of the component layers of rectorite.—Amer. Mineralogist, 51.
- Kodama H., Shimoda S., Sudo T.* 1969. Hydrous mica complexes: Their structure and chemical composition.—Proc. Internat. Clay Conf. Tokyo, v. 1.
- Landay L. D.* 1937. The scattering of X-ray by crystals with variable lamellar structure.—Phys. Z. Sowjet Union, 12.
- Lifshitz I. M.* 1937. On the theory of scattering of X-ray by crystals of variable structure.—Phys. Z. Sowjet Union, 12.
- Lippmann F.* 1954. Corrensite.—Heidelberg. Beitr. Mineral, 4.
- Lippmann F.* 1956. Clay minerals of Trias.—J. Sediment. Petrol., 26.
- Lippmann F., Savascin N.* 1967. Mineralogische Untersuchungen an Losunstrukturanden eines Württembergischen Kerpgrgisverkommens.—Tschermaks mineral und petrogr. Mitt., 13.
- Lucas S. J.* 1962. La transformation des minéraux argileuse dans la sedimentation. Etudes sur les argiles du Trias.—Mem. Serv. Carte Geol., d'Alsace et Lorraine, N 20.
- MacEwan D. M. C.* 1955. A study of interstratified illite-montmorillonite clay.—Clays and Clay Minerals, 4.
- MacEwan D. M. C.* 1956. Fourier transform methods. I. A direct method of analysing interstratified mixtures.—Kolloid-Z., 149.

- MacEwan D. M. C.* 1958. Fourier transform methods. II. Calculation of diffraction effects for different types of interstratification.— *Kolloid-Z.*, 156.
- MacEwan D. M. C., Amil A. R.* 1959. Fourier transform methods, III. Curves for some practically important cases.— *Kolloid-Z.*, 162.
- Mering J.* 1949. Linterférence des rayons X dans les système à stratification desordonnée.— *Acta crystallogr.*, 2.
- Mering J.* 1950. Interstratified clay minerals.— *Trans. 4-th Internat. Congr. Soil Sci.*, Amsterdam.
- Mering J., Glaeser R.* 1953. Cation exchangeables dans montmorillonite.— *Gompt. rend. Reunions Gre: Fran. Argilles*, 5.
- Morelli G. L., Favretto L., Byström A. M.* 1967. Determination of the stacking in a mixed-layer clay mineral from Kinnekulle.— *Clay Minerals*, 7, N 1.
- Poncelet G. M., Brindley G. W.* 1967. Experimental formation of kaolinite from montmorillonite at low temperatures.— *Amer. Mineralogist*, 52.
- Reynolds R. C.* 1965. An X-ray study of an ethylene-glycol montmorillonite complex.— *Amer. Min.*, 50, N 7—8.
- Reynolds R. C.* 1967. Interstratified clay systems: calculation of the total one-dimensional diffraction.— *Amer. Mineralogist*, 52, N 5—6.
- Reynolds R. C.* 1968. The effect of particle size on apparent lattice spacing.— *Acta crystallogr.*, A24.
- Reynolds R. C., Hower J.* 1970. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites.— *Clays and Clay Minerals*, 18.
- Rex R. W.* 1965. Authigenic kaolinite and mica as evidence for phase equilibrium at low temperatures.— *Clays and Clay Minerals. Proc. 13-th Nat. Conf.*
- Rich G.* 1958. Muscovite weathering in a soil developed in the Virginia piedmont.— *Clays and Clay Min.*, 566.
- Ross M.* 1968. X-ray diffraction effects by non-ideal crystals of biotite, muscovite, montmorillonite, mixed-layer clays, graphite and periclase.— *Z. Kristallogr.*, 126.
- Sakharov B. A., Drits V. A.* 1973. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite.— *Clays and Clay Minerals*, 21.
- Sato M.* 1965. Structure of interstratified (mixed-layer) minerals.— *Nature*, 208, N 5005.
- Sato M.* 1969a. Interstratified structure with Reichweite g-2 and its X-ray diffraction patterns.— *Proc. Internat. Clay Conf.*, Tokyo, v. 1.
- Sato M.* 1969b. Interstratified structures.— *Z. Kristallogr.*, 129.
- Sato M., Kizaki Y.* 1972. Structure of 38 Å interstratified mineral an illite-montmorillonite mixture.— *Z. Kristallogr.*, 135.
- Sato M., Oinuma K., Kobayashi K.* 1965. Interstratified mineral of illite and montmorillonite.— *Nature*, 208, N 5006.
- Sawhney B. L.* 1967. Interstratification in vermiculite.— *Clays and Clay Minerals. Proc. 15-th Nat. Conf.*, v. 27. N. Y.
- Shimoda S.* 1969. New date for tosudite.— *Clays and clay minerals*, 17.
- Shimoyama A., Johns W. D., Sudo T.* 1969. Montmorillonite — kaolin clay in acid clay deposits from Japan.— *Proc. Internat. Clay Conf.*, Tokyo, v. 1.
- Shultz L. G., Shepard A. O., Blac-koon P. D., Starkey H. C.* 1971. Mixed-layer kaolinite — montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico.— *Clays and Clay Minerals*, 19.
- Shutov V. D., Drits V. A., Sakharov B. A.* 1969. On mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica.— *Proc. Internat. Clay Conf.*, Tokyo, vol. 1.
- Shutov V. D., Katz M. Ya., Drits V. A., Sokolova A. L., Kazakov G. A.* 1973. Crystallochemical heterogeneity of glauconite. — *Proc. Internat. Clay Conf.*, Madrid, v. 1.
- Sudo T.* 1954. Long spacing of about 30 Å. — *Clays and Clay Minerals*, 2.
- Sudo T.* 1959. Mineralogical study on clays of Japan. Tokyo.
- Sudo T., Hayashi H.* 1956. Types of mixed-layer minerals from Japan.— *Clays and Clay Minerals*, 4.
- Sudo T., Hayashi H., Shimoda S.* 1962. Mineralogical problems of intermediate clay minerals.— *Clays and Clay Minerals, Proc. 9-th Nat. Conf. N. Y.*
- Sudo T., Kodama H.* 1957. Aluminian mixed-layer montmorillonite-chlorite.— *Z. Kristallogr.*, 109.
- Tamura T.* 1956. Weathering of mixed-layer clays.— *Clays and Clay Min.*, 456.
- Tamura T.* 1958. Identification of clay minerals from acid soils.— *Soil Sci.*, 9, N 1.
- Tettenhorst R., Reynolds R. C.* 1971. Choice of origin and its effect on calculation X-ray spacings for thin montmorillonite crystals.— *Amer. Min.*, 56.
- Tettenhorst R., Roberson H. E.* 1973. X-ray diffraction aspects of montmorillonites.— *Amer. Mineralogist*, 58.
- Tomita K., Dozono M.* 1972. Formation of an interstratified mineral by extraction of potassim from mica with sodium tetraphenylboron.— *Clays and Clay Minerals*, 20.
- Walker G. F.* 1958. Reactions of expanding lattice clay minerals with glycerol and ethyleneglycol.— *Clay Min. Bull.*, 3.
- Weaver C. E.* 1956. The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentary rocks.— *Amer. Mineralogist*, 41, N 3—4.
- Wiewiora A.* 1971. A mixed-layer kaolinite — smectite from Lower Silesia, Poland.— *Clays and Clay Minerals*, 19.
- Wiewiora A.* 1972. A mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland.— *Proc. Internat. Clay Conf.*, Madrid, v. 1.
- Wilson A. L. C.* 1942. Imperfections in the structure of cobalt. — *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 180.
- Zen E-an.* 1967. Mixed-layer minerals as one-dimensional crystals.— *Amer. Mineralogist*, 52, N 5—6.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава I	
<b>Смешанослойные структуры и их вероятностные и термодинамические параметры . . . . .</b>	<b>8</b>
Общие представления . . . . .	8
Вероятностные параметры, характеризующие способ чередований слоев разных типов в смешанослойных структурах . . . . .	11
Смешанослойные структуры при $S = 0$ . . . . .	13
Смешанослойные структуры при $S = 1$ . . . . .	13
Смешанослойные структуры при $S \geq 2$ . . . . .	19
Связь вероятностных и термодинамических параметров смешанослойных структур . . . . .	26
Глава II	
<b>Теоретические основы дифракционных методов изучения смешанослойных кристаллов . . . . .</b>	<b>33</b>
Общие положения . . . . .	33
Методы расчета дифракционных эффектов от смешанослойных структур	38
Сопоставление дифракционных данных, полученных для моделей смешанослойных структур различными методами . . . . .	69
Прямые методы дифракционного анализа смешанослойных структур .	80
Глава III	
<b>Модели смешанослойных структур и анализ полученных для них дифракционных эффектов . . . . .</b>	<b>84</b>
Модели смешанослойных структур . . . . .	85
Влияние размеров кристаллов на их дифракционные особенности . . .	88
Состав и строение структурных компонентов в различных моделях смешанослойных структур. Распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных индивидуальными слоями . . . . .	90
Дифракционные эффекты, характерные для смешанослойных структур иллит—монтмориллонит при $S = 0, 1$ и $2$ . . . . .	104
Дифракционные эффекты, характерные для смешанослойных структур хлорит—монтмориллонит при $S = 0$ и $1$ . . . . .	131
Дифракционные эффекты, характерные для смешанослойных структур каолинит—монтмориллонит при $S = 0$ и $1$ . . . . .	137
Дифракционные эффекты, характерные для трехкомпонентных смешанослойных структур каолинит—монтмориллонит—слюда . . . . .	150
Глава IV	
<b>Дифракционные эффекты природных смешанослойных минералов . . .</b>	<b>153</b>
Общие дифракционно-диагностические признаки смешанослойных минералов . . . . .	153

Дифракционные особенности смешанослойных минералов иллит—монтмориллонит. Сравнительная характеристика экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин . . . . .	166
Смешанослойные минералы иллит—монтмориллонит как промежуточное звено трансформационных процессов преобразования монтмориллонита в иллит . . . . .	182
Дифракционные особенности смешанослойных минералов хлорит—монтмориллонит . . . . .	192
Дифракционные особенности смешанослойных минералов каолинит—монтмориллонит и каолинит—монтмориллонит—иллит . . . . .	196
Об условиях и механизме образования смешанослойных минералов, содержащих каолинитовые слои . . . . .	208

## Глава V

<b>Формы проявления статистической однородности—неоднородности смешанослойных силикатов . . . . .</b>	<b>211</b>
Общие представления . . . . .	211
Смешанослойные минералы с переходными свойствами межслоевых промежутков . . . . .	214
Структуры смешанослойных минералов, в которых межслоевые промежутки отличаются по признакам, не изменяющим их общей природы	216
Смешанослойные минералы с межслоевыми промежутками общей природы . . . . .	221
Статистическая неоднородность смешанослойных минералов и некоторые методы ее изучения . . . . .	229
О возможностях метода микродифракции электронов при изучении смешанослойных минералов . . . . .	236
Статистически однородные совокупности очень тонких смешанослойных кристаллов и способы их описания . . . . .	244
<b>Литература . . . . .</b>	<b>248</b>

## CONTENTS

Introduction . . . . .	3
 Chapter I.	
<b>Mixed-layer structures and their probable and thermo-dynamic parameters</b>	<b>8</b>
General aspects . . . . .	8
Probable parameters of the mode of alteration of different type layers in mixed-layer structures . . . . .	11
Mixed-layer structures at $S = 0$ . . . . .	13
Mixed-layer structures at $S = 1$ . . . . .	13
Mixed-layer structures at $S \geq 2$ . . . . .	19
Relations of probable and thermodynamic parameters of mixed-layer structures . . . . .	26
 Chapter II.	
<b>Theoretical basis of diffraction methods of studying the mixed-layer crystals</b>	<b>33</b>
General aspects . . . . .	33
Calculation methods of diffraction effects by mixed-layer structures . . . . .	38
Comparison of diffraction data obtained by different methods for models of mixed-layer structures . . . . .	69
Direct methods of diffraction analysis of mixed-layer structures . . . . .	80
 Chapter III.	
<b>Models of mixed-layer structures and analysis of diffraction effects</b> . . . . .	<b>84</b>
Models of mixed-layer structures . . . . .	85
Influence of dimensions of crystals on their diffraction peculiarities . . . . .	88
Composition and structure of components of mixed-layer crystals in different models. Distribution of intensity of x-rays scattered by individual layers . . . . .	90
Diffraction effects of mixed-layer illite-montmorillonite at $S = 0, 1$ and $2$	104
Diffraction effects of mixed-layer chlorite-montmorillonite at $S = 0$ and $1$	131
Diffraction effects of mixed-layer kaolinite-montmorillonite at $S = 0$ and $1$	137
Diffraction effects of three-component mixed-layer kaolinite-montmorillonite-mica . . . . .	150
 Chapter IV.	
<b>Diffraction effects of natural mixed-layer minerals</b> . . . . .	<b>153</b>
General diffraction-diagnostic peculiarities of mixed-layer minerals . . . . .	153
Diffraction characteristic of mixed-layer illite—montmorillonite. Comparative characteristics of experimental and calculated diffraction patterns	166
Mixed-layer illite-montmorillonite as an intermediate link in the processes of transformation of montmorillonite into illite . . . . .	182
Diffraction characteristics of mixed-layer chlorite-montmorillonite . . . . .	192
Diffraction characteristics of mixed-layer kaolinite-montmorillonite-illite	196
On conditions and mechanism of formation of mixed-layer minerals containing kaolinite layers . . . . .	208

Chapter V.	
<b>Forms of statistic homogeneity-heterogeneity of mixed-layer silicates . . .</b>	<b>211</b>
General aspects . . . . .	211
Mixed-layer minerals with intermedient properties of interlayers . . . . .	214
Structures of mixed-layer minerals with interlayers differ in features not changing their general nature . . . . .	216
Mixed-layer minerals with interlayers of general nature . . . . .	221
Statistic heterogeneity of mixed-layer minerals and some methods of its study . . . . .	229
On possibilities of the selected area electron diffraction method for study of mixed-layer minerals . . . . .	236
Statistical homogeneous sets of very thin mixed-layer crystals and probability parameters described theirs . . . . .	244
<b>Bibliography . . . . .</b>	<b>248</b>

---

*Виктор Анатольевич Дриц, Борис Александрович Сахаров*  
**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ**

Утверждено к печати  
 Ордена Трудового Красного Знамени Геологическим институтом  
 Академии наук СССР

Редактор *Н. М. Митяшова*. Художник *Ю. С. Лылов*  
 Художественный редактор *В. А. Чернецов*. Технический редактор *Н. П. Кузнецова*  
 Корректоры *Н. Г. Васильева, В. Г. Петрова*  
 Сдано в набор 14/XI 1975 г. Подписано к печати 29/III 1976 г. Формат 70×108<sup>1/16</sup>  
 Бумага типографская № 2 Усл. печ. л. 22,4 Уч.-изд. л. 22 Тираж 1100  
 Т-07614 Тип. зак. 3095 Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Наука» 103717 ГСП, Москва, К-62, Подосенский пер., 21  
 2-я типография издательства «Наука» 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

2 р. 20 к.