

Рентгеновские и ионопучковые исследования природных оливинов ($Mg_{1-x}Fe_x$)₂SiO₄

В. К. Егоров¹, Е. В. Егоров¹, Л. Л. Кашкаров², Н. Г. Полухина³

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка;
Egorov@iptm.ru

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

Ключевые слова: оливин, степень идеальности кристаллической структуры оливина, методы ионопучкового, рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа, магнитная восприимчивость кристаллов оливина

Ссылка: Егоров В. К., Е. В. Егоров, Л. Л. Кашкаров, Н. Г. Полухина (2011) Рентгеновские и ионопучковые исследования природных оливинов ($Mg_{1-x}Fe_x$)₂SiO₄, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6028, doi:10.2205/2011NZ000158.

В работе дана краткая характеристика кристаллографических и физических свойств оливинов, а также некоторых особенностей экспериментальных методов, использованных для их тестирования. Проведен анализ состава и совершенства структуры группы природных оливинов различного генезиса. Предложен простой способ диагностики природных оливинов методом рентгеновской дифрактометрии текстур, получаемых за счет наличия магнитокристаллической анизотропии этих кристаллов.

Минерал оливин представляет собой твердый раствор ($Mg_{1-x}Fe_x$)₂SiO₄, крайние члены которого имеют название форстерит (Mg_2SiO_4) и фаялит (Fe_2SiO_4). Интерес к изучению свойств и особенностей этого минерала обусловлен тем, что он является одной из важнейших составляющих верхней мантии земли и одновременно представляет одну из двух основных фаз железосодержащих метеоритов-палласитов [Willie, 1971]. В частности, сравнительный анализ примесного состава и степени неидеальности кристаллической структуры оливинов разных составов земного и внеземного происхождения позволяет надеяться на использование этого минерала в качестве независимого детектора энергии и массы частиц в потоках космической радиации.

Оливин относится к ромбической сингонии, группа $D_{2h}^{16} - P_{bnm}$. Параметры элементарной ячейки этого минерала варьируют от значений $a_1=0.4762$ нм, $b_1=1.0225$ нм, $c_1=0.5994$ нм, соответствующих форстериту, до величин $a_2=0.4815$ нм, $b_2=1.0466$ нм, $c_2=0.6099$ нм, свойственных фаялиту. Вариация состава позволяет оценить интервалы изменения параметров кристаллической решетки оливинов: $\Delta a=0.0053$ нм, $\Delta b=0.0241$ нм, $\Delta c=0.0105$ нм. Структурным мотивом образования оливиновых кристаллов является несколько искаженная гексагональная плотная упаковка атомов кислорода (АВАВ..), формирующаяся вдоль оси «а». Именно по этой причине изменение величины параметра решетки вдоль этой оси при движении от форстерита к фаялиту оказывается минимальным. Координационное число структуры $z=4$. При изменении состава от форстерита к фаялиту плотность оливинов меняется от 3.2 до 4.4 г/см³. Mg_2SiO_4 бесцветен. Замещение атомов Mg на Fe приводит к появлению зеленоватого оттенка, а при значительной концентрации железа – к изменению цвета до коричневатого-черного. При взаимодействии с магнитным полем фаялит демонстрирует диамагнитное поведение. При появлении в структуре атомов Fe оливин начинает проявлять парамагнитные свойства анизотропного характера. Например, для кристалла ($Mg_{0.98}Fe_{0.02}$)₂SiO₄ магнитная восприимчивость вдоль кристаллографических осей имеет значения $\chi_c=77.2 \cdot 10^{-6}$; $\chi_b=58.2 \cdot 10^{-6}$; $\chi_a=56.9 \cdot 10^{-6}$ [Ferre, 2005]. Экспериментальные исследования показывают, что для всех составов оливинового ряда $\chi_c > \chi_b \cong \chi_a$.

В данной работе выполнены экспериментальные исследования оливинов земного и космического происхождения методами рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении потока возбуждения от поверхности изучаемого образца (РФА ПВО) [Klockenkamper, 1997] и ионопучкового анализа [Егоров, Егоров, 2004]. Рентгеновская дифрактометрия осуществлялась с использованием цифрового гониометра HZG-4 в условиях стандартной фокусирующей геометрии, используя симметричную и несимметричную геометрию установки анализируемых образцов. Использование несимметричной геометрии является важным экспериментальным средством исследования монокристаллов, когда их внешняя поверхность

оказывается непараллельной кристаллографическим плоскостям, выбранным для исследований. РФА ПВО измерения выполнялись как с использованием специализированной РФА ПВО ячейки, так и на базе дифрактометра в условиях скользящего падения первичного пучка. В обоих случаях этот пучок формировался с помощью кварцевого волновода-резонатора.

Ионопучковое тестирование оливинов было выполнено на ионопучковом аналитическом комплексе Сокол-3 методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия и водорода с энергией 1.5 МэВ.

На рисунке 1 приведен РФА ПВО спектр монокристалла оливина $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$ земного происхождения с ориентацией $(0k0)$. Спектр характеризуется низкой фоновой составляющей и свободен от матричных эффектов. Он позволяет оценить относительное содержание в образце матричных элементов S и Fe и основных примесей Ca и Mn. В то же время, несмотря на высочайшую чувствительность РФА ПВО спектроскопии, на основе данного спектра невозможно адекватно оценить содержание всех матричных элементов оливиновой структуры. Такая оценка может быть осуществлена на основе аппроксимации спектров РОР. На рисунке 2 показаны экспериментальные спектры резерфордовского обратного рассеяния H^+ и He^+ , полученные для случайной ориентации кристалла относительно направления распространения потока ионов. На врезках показана геометрия измерений. Обработка спектров показала, что состав образца соответствует $(\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})_2\text{SiO}_4$.

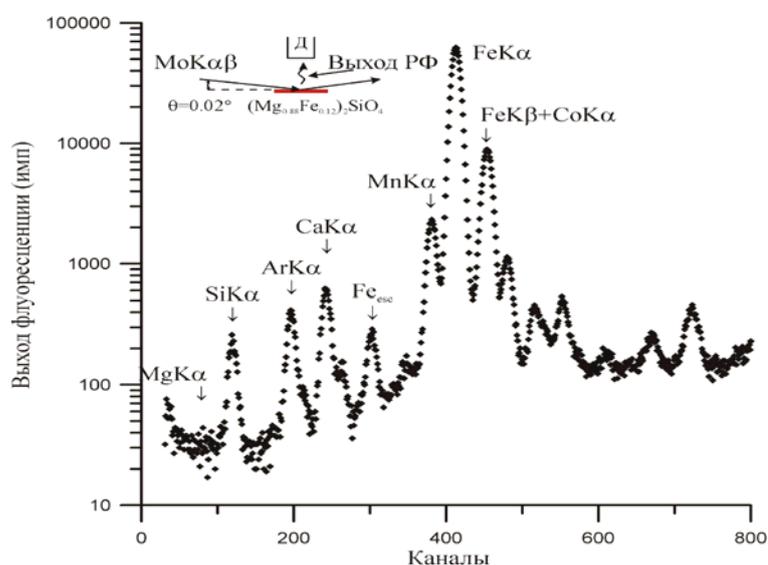


Рис. 1. Спектр выхода рентгеновской флуоресценции для монокристалла $\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$, полученный в условиях ПВО потока возбуждения $\text{MoK}\alpha$. Цена канала $\delta E=15.5$ эВ, показан каждый второй канал.

Основной объем исследований выполнен методом рентгеновской дифрактометрии монокристаллов. Рисунок 3 представляет пример таких измерений. На рисунке показан фрагмент дифрактограммы области рефлекса (020) , для оливина $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$, а также угловая развертка этого рефлекса, зарегистрированная в условиях неподвижного детектора. Значение полуширины для обоих сечений узла обратной решетки, которые фактически представляют показанные фрагменты, позволяют ожидать относительно высокое совершенство кристаллической решетки оливинового кристалла. В тоже время параллельно выполненные РОР измерения не показали каналирования ионов в структуре.

Кроме изучения оливинов земного происхождения в работе была проанализирована группа оливиновых монокристаллов палласитовой природы. Результаты этих исследований приведены в таблице. Таблица показывает, что состав оливинов группируется около двух концентрационных позиций: $(\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})_2\text{SiO}_4$ и $(\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_2\text{SiO}_4$. Имеющиеся данные не позволяют связать состав оливинов со степенью их монокристалличности. К сожалению, крайне малые размеры не позволили выполнить для них параллельные ионопучковые исследования.

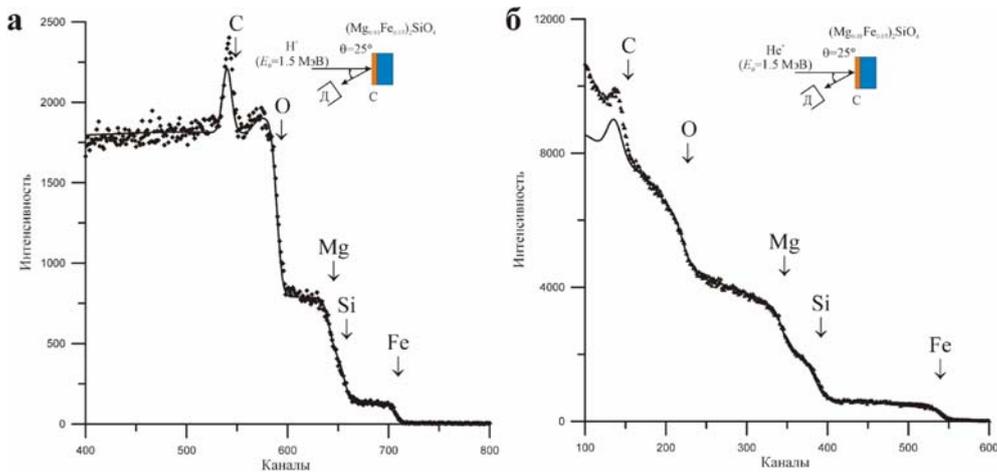


Рис. 2. Спектры ROP пучков H^+ (а) и He^+ (б) для случайной ориентации монокристалла $(Mg_{0.93}Fe_{0.07})_2SiO_4$. На поверхности наблюдается пленка углерода толщиной около 20 нм. Цена канала $\delta E=1.9$ кэВ, показан каждый третий канал.

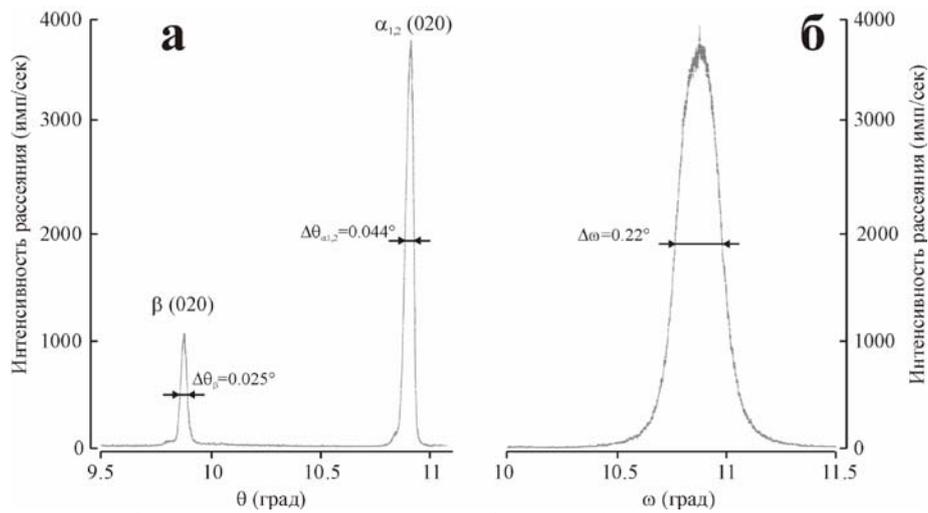


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы области рефлекса (020) монокристалла $(Mg_{0.88}Fe_{0.12})_2SiO_4$, полученный с использованием излучение $FeK\alpha\beta$ (а) и его развертка (б), зафиксированная при неподвижном детекторе ($2\theta=21.76^\circ$).

Таблица. Результаты дифрактометрических исследований группы монокристаллов оливинов внеземного происхождения.

№	Сечение отражения, mm^2	Ориентация	Отклонение $\psi=(\omega-\theta)$	Рефлекс	Полуширина $\Delta\theta/\theta_0$	Состав	Кристалличность
1.	3	(020)	$\approx 0.2^\circ$	(020)	$3 \cdot 10^{-2}$	$(Mg_{0.84}Fe_{0.16})_2SiO_4$	низкая
2.	4	(134)	$\approx 0.13^\circ$	(134)	$8 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.88}Fe_{0.12})_2SiO_4$	средняя
3.	3	(020)	$\approx 0.7^\circ$	(020)	$4 \cdot 10^{-2}$	$(Mg_{0.84}Fe_{0.16})_2SiO_4$	высокая
4.	5	(131)	$< 0.1^\circ$	(131)	$1 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.91}Fe_{0.09})_2SiO_4$	высокая
5.	5	(101)	$\approx 3.6^\circ$	(101)	$1 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.88}Fe_{0.12})_2SiO_4$	высокая
6.	4	(021)	$\approx 0.5^\circ$	(021)	$2 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.93}Fe_{0.07})_2SiO_4$	средняя
7.	7	(002)	$\approx 3.1^\circ$	(002)	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.86}Fe_{0.14})_2SiO_4$	возможна текстура
8.	4	(041)	$\approx 3.8^\circ$	(041)	$1 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.92}Fe_{0.08})_2SiO_4$	высокая
9.	5	(112)	$\approx 13^\circ$	(112)	$6 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.94}Fe_{0.06})_2SiO_4$	средняя

Еще одним направлением, отмеченным в работе, является использование магнитных текстур, позволяющих относительно легко классифицировать мелкокристаллические и порошковые оливиновые фракции по величине их параметра «с». Как было отмечено выше, магнитная восприимчивость парамагнитных оливинов максимальна вдоль оси «с», что позволяет получить их текстуры в магнитном поле удовлетворительного качества, фиксируя эти текстуры в таблетках эпоксидного клея. На рисунке 4 показаны фрагменты дифрактограмм, полученные для $(\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})_2\text{SiO}_4$ земного происхождения в условиях текстурированного и хаотического распределения мелкодисперсной кристаллической фракции в образцах. На дифрактограмме текстуры наблюдаются только рефлексы типа (001), а их интенсивность оказывается несравнимо выше интенсивности рефлексов общего положения на дифрактограмме, соответствующей образцу с хаотически распределенной ориентацией кристаллитов по объему. Приведенная на врезке развертка рефлекса (004) показывает, что текстуры существенным образом отличаются от монокристалла. Однако, несмотря на это использование текстурирования во многих случаях может облегчить интерпретацию генезиса геологических пород по результатам диагностики их оливиновых фракций.

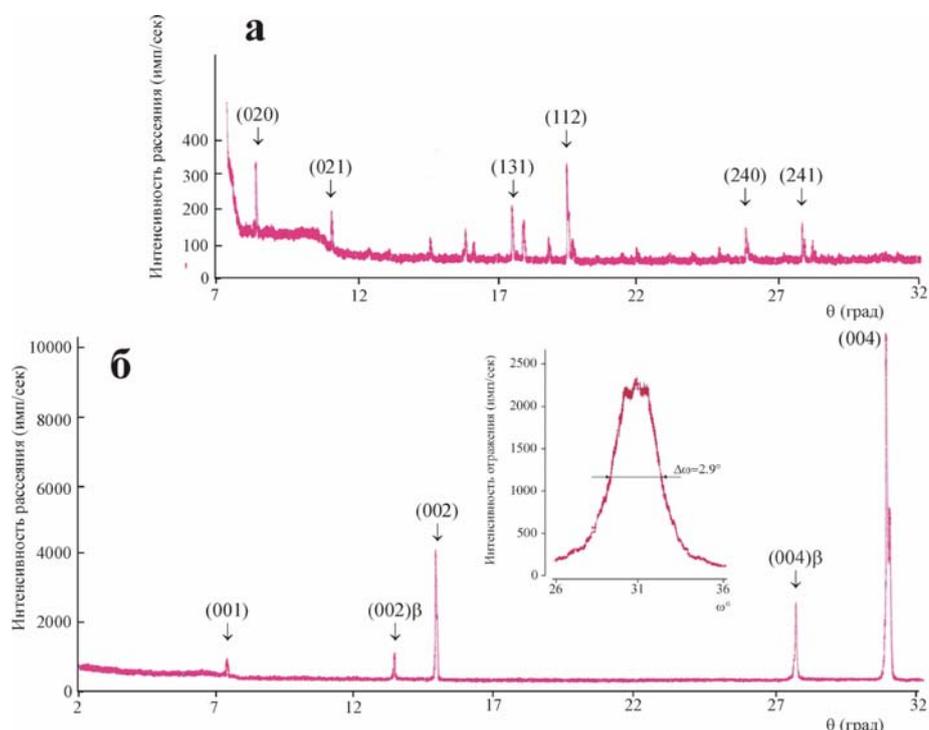


Рис. 4. Дифрактограммы оливина $(\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})_2\text{SiO}_4$, полученные с использованием излучения $\text{CuK}\alpha\beta$ для поликристаллического ансамбля с хаотической ориентацией кристаллитов (а) и для магнитной текстуры с преимущественной ориентацией кристаллитов (001) (б). На врезке показана развертка рефлекса (004) при неподвижном детекторе ($2\theta=61.82^\circ$).

Литература

Егоров, В. К., Е. В. Егоров (2004), Ионопучковые методы неразрушающего количественного контроля наноструктур. *Материалы 10 Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России»*, Москва: Техномаш. стр. 82-103.

Ferre, E.C. (2005) *Tectonophysics*, 398. стр. 141-166.

Klockenkamper, R. (1997), *Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis*. New York: Wiley, 245 p.

Willie, R. J. (1971), *The Dynamic Earth: Textbook on Geoscience*. New York: Wiley, 416 p.