## ИОНОПУЧКОВЫЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ОЛИВИНОВ (Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

А. М. Окатьева<sup>1</sup>, Е. В. Егоров<sup>2</sup>, Л. Л. Кашкаров<sup>3</sup>, Н. Г. Полухина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – ФИ РАН им. П. Н. Лебедева, Москва <sup>2</sup> – ИПТМ РАН, Черноголовка, Egorov@iptm.ru <sup>3</sup> – ИТАХ РАН им. Вернадского, Москва

Минерал оливин представляет собой твердый раствор  $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ , 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 железокаменных метеоритов (палласитов) [Willie, 1971]. В частности, сравнительный анализ примесного состава и степени неидеальности кристаллической структуры оливинов разных составов земного и внеземного происхождения позволяет надеятся 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  $a_1 = 0.4762$  нм,  $b_1 = 1.0225$  нм,  $c_1 = 0.5994$  нм, соответствующих форстериту, до  $a_2 = 0.4815$  нм,  $b_2 = 1.0466$  нм,  $c_2 = 0.6099$  нм, свойственных фаялиту [Birle et al., 1968]. Это соответствует следующим интервалам изменения параметров:  $\Delta a = 0.0053$  нм,  $\Delta b = 0.0241$  нм,  $\Delta c = 0.0105$  нм. Координационное число структуры z = 4. При изменении состава от форстерита к фаялиту плотность оливинов меняется от 3.2 до 4.4 г/см<sup>3</sup>. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> бесцветен. Замещение атомов Mg на Fe приводит к появлению зеленоватого оттенка, а при значительной концентрации железа – к изменению цвета до коричневато-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<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> магнитная восприимчивости вдоль кристаллографических осей имеют значение  $\chi_c = 77.2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_b = 58.2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_a = 56.9 \cdot 10^{-6}$  [Ferre et al., 2005].

В данной работе выполнены экспериментальные исследования оливинов земного и космического происхождения методами ионопучкового анализа [Егоров, Егоров, 2006], рентгеновской дифрактометрии и рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении потока возбуждения от поверхности изучаемого образца (РФА ПВО) [Klockenkamper, 1997]. На рисунке 1 приведен РФА ПВО спектр монокристалла оливина (Mg<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с ориентацией (0k0) земного происхождения. 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 тоже 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 резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов водорода. На рисунке 2 показаны экспериментальные спектры резерфордовского обратного рассеяния, полученные для случайной ориентации кристалла относительно направления распространения потока ионов Н<sup>+</sup> и осевого каналирования вдоль направления [0k0], а также теоретические спектры. Обработка спектра случайной ориентации показала, что состав образца соответствует (Mg<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Спектр каналирования показывает на низкое кристаллическое совершенство данного кристалла, хотя на основе анализа данных дифрактометрии, приведенных на рисунке 3,



3000



Рис. 1. Спектр выхода рентгеновской флуоресценции для монокристалла (Mg<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ориентация (0k0), полученный в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения МоКα. Цена канала  $\delta E = 15.5$  эВ, показан каждый второй канал.

Рис. 2. Экспериментальный и теоретические спектры РОР ионов  $H^+$  ( $E_0 = 1.1 \text{ M}$ эВ), полученные для оливинового монокристалла (Mg<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ориентация (0k0), для его случайного углового положения относительно направления распространения ионов H<sup>+</sup> (&) и для положения осевого каналирования (/). Цена канала  $\delta E = 1.9$  кэВ, показан каждый третий канал.



Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы области рефлекса (020) (а) для монокристалла (Mg<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (излучение FeKαβ) и развертка этого рефлекса в условиях фиксированного положения детектора  $2\theta = 21.76^{\circ}$ .

это не очевидно. Там показан фрагмент дифрактограммы этого кристалла в области рефлекса (020), полученный с использованием медного излучения, а также угловая развертка этого рефлекса, зарегистрированная в условиях неподвижного детектора. Значение полуширины для обоих сечений узла обратной решетки, которые фактически представляют показанные фрагменты, не дают оснований ожидать низкого совершенства кристаллической решетки оливинового кристалла, хотя РОР измерения показывают обратное.

Кроме изучения оливинов земного происхождения в работе была проанализирована группа оливиновых монокристаллов палласитовой природы. Результаты этих исследований приведены в таблице 1. Таблица показывает, что состав оливинов группируется около двух концентрационных позиции: (Mg<sub>0.93</sub>Fe<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и (Mg<sub>0.86</sub>Fe<sub>0.14</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Имеющиеся данные не позволяют связать состав оливинов со степенью их монокристалличности. К сожалению крайняя малость размеров не позволили выполнить для них параллельные ионопучковые исследования.

Таблица 1

№	Сечение отражения, мм <sup>2</sup>	Ориен- тация	Отклоне- ние ψ = (ω-θ)	Рефлекс	Полу- ширина Δθ/θ <sub>0</sub>	Состав	Кристал- личность
1	3	(020)	≈0.2°	(020)	$3 \cdot 10^{-2}$	$(Mg_{0.84}Fe_{0.16})_2SiO_4$	низкая
2	4	(134)	≈0.13°	(134)	$8 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.88}Fe_{0.12})_2SiO_4$	средняя
3	3	(020)	≈0.7°	(020)	$4 \cdot 10^{-2}$	$(Mg_{0.84}Fe_{0.16})_2SiO_4$	высокая
4	5	(131)	<0.1°	(131)	$1 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.91}Fe_{0.09})_2SiO_4$	высокая
5	5	(101)	≈3.6°	(101)	$1 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.88}Fe_{0.12})_2SiO_4$	высокая
6	4	(021)	≈0.5°	(021)	$2 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.93}Fe_{0.07})_2SiO_4$	средняя
7	7	(002)	≈3.1°	(002)	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.86}Fe_{0.14})_2SiO_4$	возможна текстура
8	4	(041)	≈3.8°	(041)	$1.10^{-3}$	$(Mg_{0.92}Fe_{0.08})_2SiO_4$	высокая
9	5	(112)	≈13°	(112)	$6 \cdot 10^{-3}$	$(Mg_{0.94}Fe_{0.06})_2SiO_4$	средняя

## Результаты дифрактометрических исследований группы монокристаллов оливинов внеземного происхождения



Рис. 4. Дифрактограммы мелкополикристаллической фракции оливина  $(Mg_{0.93}Fe_{0.07})_2SiO_4$ , полученные для хаотической ориентацией кристаллитов (а) и с текстуры (001) (б).

Еще одним направлениям, 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  $(Mg_{0.93}Fe_{0.07})_2SiO_4$  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 хаотическим распределением ориентацией кристаллитов по объему. Использование текстурирования во многих случаях может облегчить интерпретацию генезиса геологических пород по результатам диагностики их оливиновых фракций.

## Литература

*Eгоров В. К., Егоров Е. В. //* Интеграл. 2006–2007. № 6. № 1–2. *Birle J. D. and all //* Amer. Min. 1968. V. 53. P. 807–824. *Ferre E. C. and all //* Tectonophysics. 2005. V. 398. P. 141–166. *Klockenkamper R.* Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. New York: Wiley, 1997. 245 p. *Willie R. J.* The Dynamic Earth: Textbook on Geoscience. New York: Wiley, 1971. 416 p.