А.П.СИМАКОВ
Геолого-разведочный факультет, группа МГПМ-02,
ассистент профессора

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ НАНОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КРИСТАЛЛАХ ИРИЗИРУЮЩЕГО ЛАБРАДОРА И ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОШКОВ МИНЕРАЛОВ НА НАНОУРОВНЕ

Проведены исследования иризирующего лабрадора, неиризирующего лабрадора, альбита и кварца методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Для проведения эксперимента использовалась рентгеновская установка с *U*-образным коллиматором Кратки при длине волны 1,51 Å (Cu-альфа). Исследованию подвергались пластины лабрадора толщиной 0,1-0,2 мм, вырезанные перпендикулярно кристаллографической оси, и порошки минералов. В пластинах иризирующего лабрадора впервые обнаружено анизотропное рассеяние. Это рассеяние, по-видимому, связано с дефектами структуры иризирующих кристаллов с характерными размерами 50-150 нм. Кривые рентгеновского малоуглового рассеяния, полученные для иризирующего лабрадора и альбита в координатах «интенсивность рассеяния» – «модуль вектора обратного пространства» в двойном логарифмическом масштабе, обнаруживают ярко выраженную прямолинейную зависимость. Фрактальная размерность для данных кривых $D = 2$ свидетельствует о том, что частицы исследованных порошков плагиоклазов обладают плоской поверхностью в широком интервале – от 10 до 150 нм. Аналогичная картина рассеяния наблюдается на порошках кварца. Предполагается, что данная особенность рассеяния рентгеновских лучей не связана со свойством спайности минералов.

The small-angle X-ray scattering method was used to study samples of iridescent and non-iridescent labradorites, albite and quartz. An X-ray unit fitted with a U-shaped Kratky collimator was used in the research at the wavelength of 1,51 Å. 0,1-0,2 mm thick labradorite plates and powdered minerals were used as the samples; the plates were cut across the crystallographic axis. Anisotropic scattering has been found in the plates of iridescent labradorite for the first time in the history. This scattering is probably connected with structural defects in iridescent crystals, whose typical dimensions are 50-150 nm. The curves of small-angle X-ray scattering obtained for iridescent labradorite and albite in the «scattering intensity» – «inverse space vector module» coordinates show expressed rectilinear dependence on the log-log scale. The fractal parameter *D* of these curves equals 2. This proves that the investigated plagioclase powder particles are characterized with flat surface within a wide range of dimensions from 10 to 150 nm. Similar scattering characteristic were received when investigating the quartz powder. It may be preliminary hypothesized that these features of X-ray scattering do not depend on cleavage characteristics.

Природа широко известного явления иризации полевых шпатов, в частности лабрадора, на сегодняшний день достоверно не выяснена. Выдвинутые гипотезы не дают достаточно полного объяснения этому явлению. Вопрос остается открытым и составляет одну из минералогических загадок.

Явление иризации в лабрадоре связывается, как правило, с натрий-кальциевым перистеритовым распадом твердого раствора, который имел место в процессе охлаждения кристаллов. Эффект иризации создается интерференцией лучей света на перистеритах – тончайших пластинках, различающихся по составу основных химических компонентов.

Для изучения кристаллов лабрадора, в которых проявляется иризация, был использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния, позволяющий, как известно [1], исследовать неоднородности вещества на наноуровне. Для исследования полевых

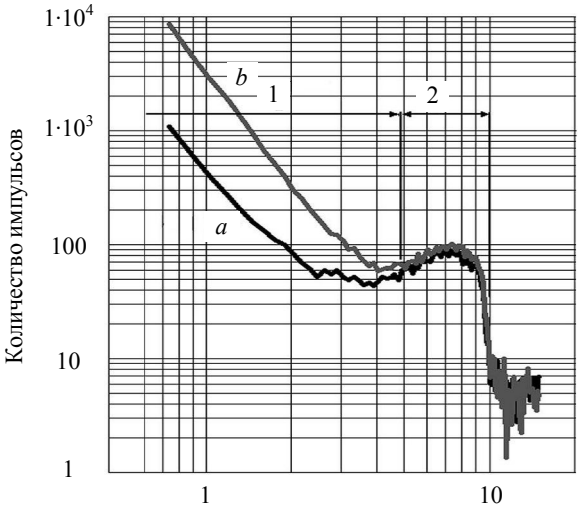


Рис.1. График зависимости интенсивности углового рассеяния иризирующего лабрадора от угла рассеяния. Положение образца в установке: ось *a* параллельна щели коллиматора; ось *b* ориентирована под 45° к щели коллиматора

1, 2 – области анизотропного и изотропного рассеяния соответственно

шпатов этот метод ранее не применялся, хотя вполне перспективен для выявления в кристаллах нанонеоднородностей, фиксации их линейных размеров и определения пространственной ориентировки.

Все эксперименты проводились на рентгеновской установке с *U*-образным коллиматором Кратки в физической лаборатории ИТМО (Санкт-Петербург). Устройство позволяет получить узкий рентгеновский пучок с весьма незначительным собственным фоновым рассеянием [2].

Данная установка позволяет определять структурные элементы, линейные размеры которых от 10 до 150 нм. Использовалась рентгеновская трубка с медным катодом, дающая излучение с длиной волны 1,51 Å. Рассеяние рентгеновского излучения фиксировалось под углами от 0,8 до 100 мрад относительно центра масс первичного пучка.

Исследовались пластинки размером 10 × 10 мм и толщиной порядка 0,1 мм, вырезанные из трех кристаллов лабрадора по {001}. Пластинки помещались в рентгеновскую камеру в специальном зажиме, который позволял изменять ориентировку кристаллографической оси *a* относительно щели коллиматора.

Один из полученных в результате экспериментов графиков зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния представлен на рис.1 [4, 5].

Во всех исследованных образцах лабрадора было выявлено изотропное рассеяние (рис.1) от объектов размером около 15 нм. Установлено, что положение максимума изотропного рассеяния мало зависит от степени иризации лабрадора. Следовательно, вероятность причинной связи иризации с такими объектами мала.

В ходе последних экспериментов было достоверно показано, что данное изотропное рассеяние обусловлено особенностями паразитного фона камеры, проявляющимися из-за необходимости использования ряда нестационарных настроек коллимационной системы при проведении экспериментов на подобных образцах природных кристаллов. Сразу же был разработан способ дополнительного экранирования коллиматора для предотвращения проявления данного эффекта в дальнейших экспериментах. Методика учета этой систематической погрешности находится на стадии обработки результатов.

Зафиксировано также анизотропное рассеяние (рис.1), характерное преимущественно для яркоиризирующих лабрадоров, тогда как в слабоиризирующем исследованном индивиде оно практически отсутствует. Весьма вероятно, что именно эта область рентгеновского рассеяния характеризует те особенности лабрадора, с которыми непосредственно связано явление иризации.

На растровом электронном микроскопе-микроанализаторе JSM-6460LV фирмы «Jeol» (Япония) в НОЦ СПГГИ (ТУ) были получены снимки поверхности спайности по {001} того же кристалла иризирующего лабрадора в режиме отраженных электронов (поверхность обрабатывалась кислотой по специальной методике [3]). На снимках четко фиксировались неоднородности порядка 200 нм.

Неоднородности такого размера, по теоретическим расчетам, должны фиксироваться в камере Кратки под углами менее 1 мрад [1]. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей монолитными кристалли-

ческими препаратами лабрадора оказалась недостаточной для четкого выделения полезного сигнала на столь малых углах [2]. Было решено использовать порошковые препараты.

Для последующего сравнения были проанализированы порошки иризирующего лабрадора и альбита. Полученные кривые МУР в координатах $\lg I(q)$ от $\lg q$ ($I(q)$ – интенсивность рассеяния, q – модуль вектора обратного пространства) обнаружили ярко выраженную прямолинейную зависимость, наклон которой, как следует из теории, определяет фрактальную размерность (D) поверхности рассеивающего объекта (рис.2, линии 1, 2).

Полученное значение $D = 2$ свидетельствует о том, что исследованные порошки плагиоклазов в широком интервале (от 150 до 10 нм) имеют плоскую поверхность. Справедливо предположить, что таким образом регистрируется рассеяние от границы «зерно порошка – вакуум камеры». Подтверждением этому является обратная зависимость между интенсивностью рассеяния и размером частиц порошка, выявленная при исследовании фракционированных по размеру частиц порошков альбита. Другими словами, интенсивность рассеяния в этом случае пропорциональна суммарной площади поверхности частиц порошка минерала.

Далее исследования развивались в двух направлениях. Во-первых, было проведено измерение порошка иризирующего лабрадора под сверхмалыми углами (рис.2, линия 4). В результате, на графике зависимости малоуглового рентгеновского рассеяния в двойном логарифмическом масштабе также проявилась прямолинейная зависимость $\lg I(q)$ от $\lg q$, со значением $D = 2$. Совмещение по интенсивности двух кривых малоуглового рентгеновского рассеяния иризирующего лабрадора графически подтвердило сопоставимость полученных данных (рис.2, линии 1, 4).

Во-вторых, было сделано предположение, что фиксируемые экспериментами плоские поверхности, ограничивающие зерна исследуемых порошков, связаны с совершенной спайностью исследуемых плагиоклазов. В качестве контрольного эксперимента была произведена съемка порошкового препарата минерала с весьма несовершенной спайностью – кварца. Полученный график обнаружил линейную зависимость, полностью аналогичную полученным при исследовании альбита и лабрадора (рис.2, линии 1-3).

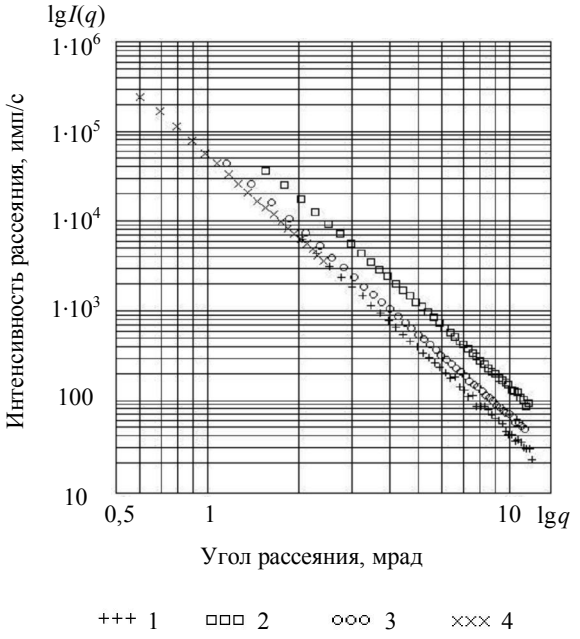


Рис.2. График зависимости рентгеновского малоуглового рассеяния в координатах $\lg I(q)$ от $\lg q$ порошков иризирующего лабрадора, альбита и кварца

1 – лабрадор; 2 – альбит; 3-кварц; 4 – лабрадор на сверхмалых углах (искусственно совмещен по интенсивности с линией 1)

Таким образом, в ходе исследования порошковых препаратов не удалось зафиксировать какие-либо внутренние неоднородности в кристаллах иризирующего лабрадора на нано- и микроуровне, что не говорит об их отсутствии. Нельзя забывать, что на наноуровне эффекты от различных поверхностей проявляются на порядки более ярко, чем на макро- и даже микроуровне, «затмевая» тем самым многие особенности вещества, обусловленные его пространственными, объемными особенностями. Одной из таких трехмерных особенностей в данном случае и является структура распада твердого раствора.

Исследованные порошки минералов (иризирующего лабрадора, альбита и квар-

ца) в широком интервале (от 150 до 10 нм) имеют плоскую поверхность. Это свойство идентично для минералов с совершенной (плагиоклазы) и весьма несовершенной (кварц) спайностью. Естественно предположить, что при измельчении минералов в порошок все поверхности обломков кристаллов, отличные от плоских (например, раковистые у кварца), с изменением размера зерен «вырождаются» в плоскости.

Работы в данном направлении будут продолжены с расширением круга задач, комплекса аналитических методов и набора минеральных видов, а также будет совершенствоваться специально разработанное программное обеспечение.

Работа поддержана грантом Американского фонда гражданских исследований и развития, Министерства образования и науки РФ и НОЦ-015 СПГГИ(ТУ) и грантом целевой программы Рособразование «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.2.2.3.1303).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев А.М.* Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев / А.М.Афанасьев, П.А.Александров, Р.М.Имамов. М.: Наука, 1989. 150 с.

2. *Бекренев А.Н.* Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории эксперимента / А.Н.Бекренев, Ю.С.Терминасов / Куйбышевский авиационный ин-т. Куйбышев, 1979. 85 с.

3. *Крамаренко Н.К.* Фазовый состав, пластинчатое строение и иризация плагиоклазов. Киев: Наукова думка, 1975. 108 с.

4. *Симаков А.П.* Опыт применения малоуглового рентгеновского рассеяния для выявления нанонеоднородностей в кристаллах иризирующего лабрадора. // Записки Горного ин-та. СПб, 2006. Т.167. Ч.1. С.292-294.

5. *Симаков А.П.* Попытка изучения фазовых неоднородностей в кристаллах иризирующего лабрадора методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Матер. докладов 8-й Межд. конференции «Новые идеи в науках о Земле». М., 2007. Т.3. С.276-279.

Научные руководители доц. *В.Л.Федоров*, д.г.-м.н. проф. *М.А.Иванов*