

УДК 543.449:549.651/.514.51/.32:544.778.4:539.4.015.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ
ФРАКЦИЙ РЯДА МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ
РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ****А.П. Симаков, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов**

Проведены исследования структуры поверхности механического разрушения шести минералов: альбита, лабрадора, кварца, алмаза, галенита и халькозина. Полученные индикатрисы рассеяния показали, что частицы порошков хрупких минералов в широком интервале размеров (10–150 нм) обладают гладкой поверхностью; пластичные минералы, напротив, обладают шероховатой поверхностью. Методом Гинье получен средний радиус частиц порошка галенита; он равен ~ 48 нм.

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, шероховатость поверхности, фрактальная размерность, метод Гинье, механическое разрушение минералов, пластичность, хрупкость, спайность.

Введение

В настоящее время все большее значение приобретает такое направление геологической науки, как наноминералогия. Эта область научного знания сориентирована на изучение нанометрового дискретного материального пространства в минералах и других средах, т.е. на изучение и, что немаловажно, создание систем и структур нанометровой размерности. Исключительность наномира заключается, прежде всего, в специфических поверхностных эффектах, доминирующих над объемными особенностями наноструктур (комплексов, кластеров) [1].

Мощный толчок к исследованию наномира дало появление электронных микроскопов и других высокоточных приборов, позволяющих производить прямые наблюдения и качественные анализы на данном уровне организации вещества. Безусловно, прямое наблюдение предпочтительней косвенному исследованию, но в ряде случаев можно столкнуться с чисто техническими ограничениями. Данные, получаемые методом электронной микроскопии, могут оказаться слишком дискретными для ряда задач, связанных, например, с получением численных параметров нестрого выдержанных периодических структур. К таким структурам относятся, в частности, структуры распада твердого раствора, характерные для многих групп минералов. При этом косвенные методики как раз и характеризуются тем, что на выходе дают интегральный показатель от широкого набора объектов, а значит, многократно повышается точность измерения искомой величины. Результаты исследований, полученные с помощью одной из таких методик, легли в основу этой работы.

Метод исследования – рентгеновское малоугловое рассеяние (МУР) – был выбран по двум основным причинам. Во-первых, этот метод позволяет изучать особенности рассеивающих объектов в диапазоне размеров ~5–200 нм, в котором как раз и должны проявляться характеристические свойства поверхностей минералов. Кроме того, для минералога данный диапазон размеров регистрируемых объектов интересен также с точки зрения изучения распада твердого раствора в природных кристаллах. В частности, этим методом могут изучаться пертитовый и перистеритовый распад в полевых шпатах, включения рутила в кварце, гематита в нефелине и др. Во-вторых, согласно теории МУР, при соответствующем построении индикатрисы рассеяния метод позволяет ответить на вопрос, обладает ли поверхность исследуемых частиц фрактальными свойствами, и если такие свойства обнаружены, то можно определить фрактальную

размерность, т.е. оценить степень «шероховатости» поверхности. Данный метод также позволяет исследовать особенности различных тонкодисперсных минеральных фракций как естественного, так и искусственного происхождения (абразивов, твердых минеральных смазок и т.п.). Под «особенностями» здесь подразумеваются не только внутренние неоднородности и периодические структуры, но и качество поверхности частиц, составляющих фракцию.

При механическом разрушении минералов структура их поверхности должна определяться рядом их физических свойств, таких как спайность, хрупкость, пластичность. [2]. Поэтому вызывает большой интерес проведение сравнительного анализа интегральных структурных характеристик таких поверхностей. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбран ряд минералов, в различной степени и комбинациях проявляющие названные свойства. Среди них – плагиоклазы (альбит и лабрадор), алмаз, кварц, галенит и халькозин.

Характеристика объектов исследования

В настоящей работе исследовался следующий набор минералов: алмаз, кварц, лабрадор, альбит, галенит, халькозин (см. таблицу).

Характеристика		Алмаз C	Кварц SiO ₂	Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	Лабрадор (Ca,Na)[AlSi ₂₋₃ O ₈]	Галенит PbS	Халькозин Cu ₂ S
Физические свойства	Совершенство спайности	Совершенная по {111}	Весьма несовершенная по {10 $\bar{1}$ 1}	Совершенная по {001}, средняя по {010}	Совершенная по {001}, средняя по {010}	Совершенная по {100}	Несовершенная по {110}
	Число систем плоскостей спайности	4	3	2	2	3	2
	Хрупкость	Весьма высокая	Высокая	Высокая	Высокая	Средняя	Низкая
	Пластичность	Весьма низкая	Низкая	Низкая	Низкая	Средняя	Высокая

Таблица. Ряд минералов с разными физическими свойствами

Отобранные минеральные образцы подвергались дроблению с последующим истиранием в ступке до максимально мелкого состояния. Исключение составляет только алмаз, который не подвергался истиранию, а только дробился. В ряде случаев полученный порошок разделялся на три фракции – частицы не крупнее 0,04 мм; от 0,04 до 0,1 мм; от 0,1 до 0,25 мм. Полученные порошки помещались в специально изготовленные кюветы. Материалом для кювет служила оптическая слюда (фтор–флогопит) в виде тонких пластин толщиной до 50 мкм. Такие пластины практически не рассеивают рентгеновские лучи под малыми углами и обладают низким коэффициентом ослабления.

Методика исследования

Метод МУР широко используется в мировой практике для изучения природных и синтетических материалов [3, 4]. Являясь продолжением рентгеноструктурного анализа на область неупорядоченных объектов и, следовательно, используя хорошо развитый аппарат теории дифракции, метод МУР дает прямую структурную информацию о природе исследуемых образцов.

Мы ограничим анализ возможностей применения МУР к исследованию структуры рассеивающих объектов лишь двумя методиками, которые были непосредственно использованы в настоящей работе. Первая из них – метод Гинье [5] – позволяет рассчитать средние размеры R частиц в условиях отсутствия их интерференционного взаимодействия. Если $I(q)$ – интенсивность рентгеновского рассеяния под углом θ ,

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta / 2)}{\lambda} \quad (1)$$

– модуль вектора рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения, то метод Гинье состоит в построении зависимости $\ln I(q)$ от q^2 , которая в случае рассеяния независимыми частицами представляет собой прямую линию, наклон которой определяется величиной R .

Другая использованная нами методика МУР – это возможность оценки фрактальных свойств поверхностей рассеивающих минералов. Для математического описания этих свойств поверхность исследуемого объекта мысленно покрывают одним слоем плотно упакованных шаров радиуса r . Если число таких шаров $N(r)$, то в случае

$$N(r) \sim r^{-D_s} \quad (2)$$

в достаточно широком интервале изменения r поверхность такого объекта называют фрактальной, а величину D_s – фрактальной размерностью этой поверхности. Для гладких поверхностей (например, для трехмерных геометрических тел) $D_s = 2$. В случае неклассической геометрии фрактальная размерность D_s принимает значения в пределах $2 < D_s < 3$, причем с ростом D_s поверхность становится все более шероховатой.

Согласно теории МУР, развитой в работе Бейла и Шмидта [6], интенсивность рентгеновского рассеяния на однородных частицах, обладающих фрактальной поверхностью, подчиняется закономерности

$$I(q) \sim q^{-(6-D_s)}, \quad (3)$$

причем применимость формулы (3) ограничена случаем, когда $qL \gg 1$, где L – максимальный размер частиц.

Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры Kratky. Использовалась рентгеновская трубка с медным катодом (линия излучения $\text{CuK}\alpha$, длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Детектором служил фотоэлектронный умножитель. Процесс получения кривых рассеяния был автоматизирован с помощью устройства сопряжения и программного обеспечения [7]. Юстировку рентгеновской камеры и первичную обработку результатов эксперимента проводили по методике, развитой в работе [8]. Коэффициент поглощения образца определяли с помощью приставки с движущейся щелью (Moving Slit Device) [9]. Во все представленные ниже экспериментальные индикатрисы рассеяния внесены коллимационные поправки на длину первичной щели и щели детектора. При этом была использована программа, основанная на применении сплайн-интерполяции при решении обратной коллимационной задачи [10–12].

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1–3 представлены экспериментальные индикатрисы рентгеновского малоуглового рассеяния на порошках всех исследованных минералов. Кривые построены в двойном логарифмическом масштабе с целью обнаружить (или опровергнуть) наличие фрактальных свойств поверхности частиц порошка.

После обработки результатов экспериментов (рис. 1) было обнаружено, что подавляющий вклад в интенсивность рассеяния вносит рассеяние на границе раздела минерал–вакуум, в то время как характер внутренних неоднородностей мало влияет на общий ход кривой рассеяния. Как видно, указанные индикатрисы в двойном логариф-

мическом масштабе представляют прямые линии, причем падение интенсивности в области прямолинейной зависимости составляет ~ 3 порядка. Этот факт, несомненно, свидетельствует о фрактальных свойствах поверхности данных минералов и, согласно (3), дает возможность оценить их фрактальную размерность: $D_s = 2$. Иными словами, было установлено, что поверхности порошков лабрадора и альбита абсолютно плоские.

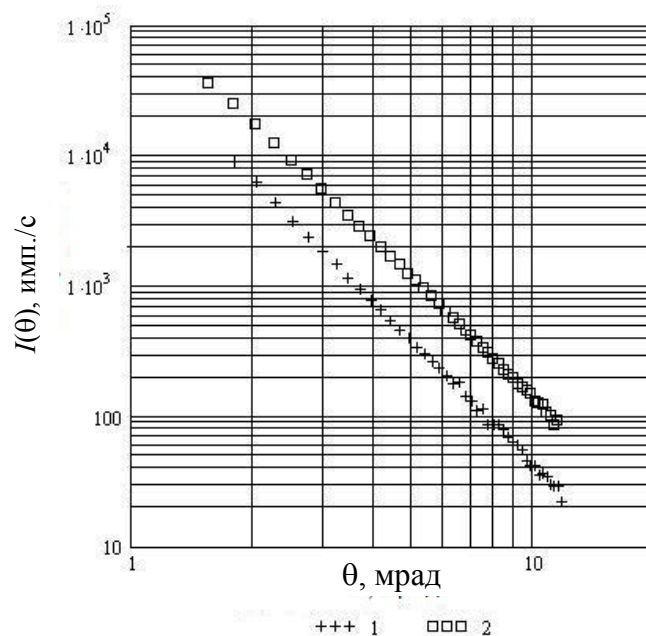


Рис. 1. Индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния на порошках альбита и иризирующего лабрадора (двойной логарифмический масштаб):
1 – иризирующий лабрадор; 2 – альбит

Чтобы проверить, не влияет ли на характер кривых рассеяния способ приготовления порошковых препаратов, были проведены рентгеновские измерения для фракционированных препаратов альбита. Результаты экспериментов показали, что при изменении длительности и способа истирания минерала в порошок, т.е. при изменении средних размеров частиц, кривые рассеяния остаются неизменными. Кроме того, прослеживалась обратная зависимость между средним размером частиц порошка и интенсивностью полезного сигнала [13]. Это еще раз свидетельствует о том, что именно рассеяние на границе образец–вакуум вносит основной вклад в суммарную интенсивность.

Далее мы рассмотрели вопрос: присущи ли абсолютно плоские рассеивающие поверхности лишь порошкам минералов с совершенной спайностью, или характер спайности не влияет на структуру рассеивающей поверхности. Была проведена съемка порошкового препарата кварца – минерала с весьма несовершенной спайностью. Полученная кривая рассеяния (рис. 2) в двойном логарифмическом масштабе обнаруживает линейную зависимость, полностью аналогичную указанной выше линейной зависимости для альбита и лабрадора. На том же рисунке представлена кривая рассеяния на порошке природного алмаза, полученном с помощью дробления. Как известно, алмаз обладает совершенной спайностью. Как видно, характер всех четырех кривых (рис. 1, 2), относящихся к образцам различной спайности, остается прежним: прямолинейная зависимость в широком интервале углов рассеяния и определяемая из наклона прямых одинаковая фрактальная размерность $D_s = 2$.

Таким образом, был сделан вывод о том, что характер рассеяния практически не зависит от качества спайности исходных минералов. Соответственно, за характер данной особенности рассеяния должно отвечать иное свойство минералов, идентичное как

для обоих плагиоклазов, так и для кварца. Наиболее очевидной общей чертой для них является то, что все эти каркасные силикаты обладают значительной хрупкостью и, соответственно, низкой пластичностью.

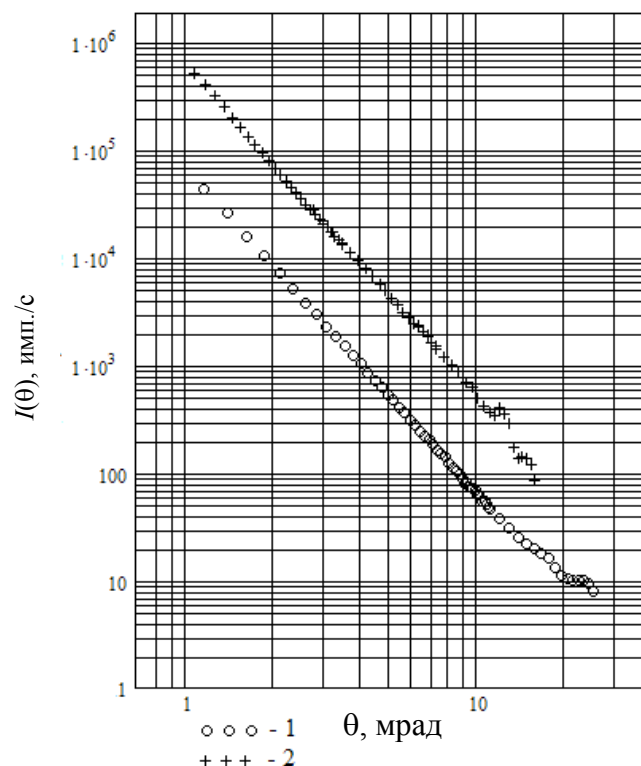


Рис. 2. Индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния на порошках кварца и алмаза (двойной логарифмический масштаб): 1 – кварц; 2 – алмаз

Для проверки влияния хрупкости минерала на качество поверхностей зерен исследуемых порошков была получена кривая рентгеновского малоуглового рассеяния (рис. 3) на порошке галенита – минерала, обладающего не только совершенной спайностью, но и средней пластичностью. Известно, что при истирании галенита в порошок все выступающие углы его спайных осколков окатываются, а получившиеся зерна приобретают эллиптические, приближающиеся к шарообразным, формы.

Обработка результатов эксперимента показала, что галенит как один из минералов свинца обладает высоким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей, что приводит к низкой интенсивности полезного сигнала даже при сравнительно небольших углах рассеяния. В связи с этим достаточно надежным можно считать лишь начальный участок кривой рассеяния – до ~ 4 мрад (рис. 3). Как видно, в двойном логарифмическом масштабе этот участок кривой рассеяния также дает прямую линию, отличную по наклону от соответствующих кривых рассеяния кварца и плагиоклазов. Тем не менее, ввиду небольшой протяженности линейного участка нельзя определить, насколько такой наклон воспроизводим для остальной части кривой рассеяния галенита.

На рис. 3 представлена также индикатриса рассеяния халькозина – сульфида меди с высокой пластичностью и двумя плоскостями несовершенной спайности. Как видно, на кривой рассеяния, построенной в двойном логарифмическом масштабе, также проявилась ярко выраженная линейная зависимость с наклоном, отвечающим фрактальной размерности $D_s = 2,5$. Такая фрактальная размерность свидетельствует о существенной шероховатости рассеивающей поверхности халькозина.

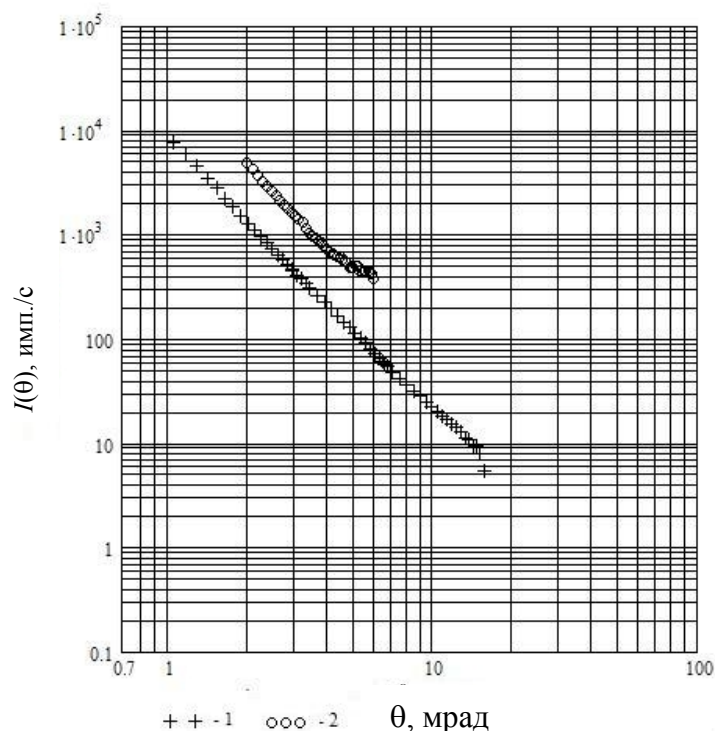


Рис. 3. Индикатрисы рентгеновского малоуглового рассеяния на порошках халькозина и галенита (двойной логарифмический масштаб): 1 – халькозин; 2 – галенит

Галенит, являясь сравнительно пластичным минералом, при истирании в порошок образует крупинки шарообразной формы. Как известно из теории МУР, индикатрисы рассеяния от однородных шаров обладают серией чередующихся максимумов и минимумов, причем минимумы достигают нулевой интенсивности. Если рассеивающий объект представляет систему невзаимодействующих незначительно искаженных по форме шаров (сфероидов), то максимумы и минимумы сглаживаются, но их положение меняется сравнительно мало. Поэтому по положению первого минимума можно оценить размеры сфероида. Расчеты показывают, что угол рассеяния θ_{\min} , соответствующий положению первого минимума на кривой рассеяния шаров, связан с радиусом шара R соотношением

$$R \approx \frac{3\lambda}{4\theta_{\min}}, \quad (4)$$

причем для однородных по плотности сфероидов с целью большей точности определения θ_{\min} можно использовать зависимость $I(q) \cdot \theta^4$ от θ^4 .

После дополнительной обработки данных эксперимента на галенитовом порошке (внесения коллимационных поправок и сглаживания скорректированной кривой) был построен график интенсивности рассеяния галенита в координатах $I(\theta) \cdot \theta^4$ от θ^4 . Получившаяся индикатриса имеет вид кривой с чередующимися минимумами и максимумами (рис. 4). Соотношение (4) для первого минимума приводит к значению среднего радиуса сфероидных частичек галенита $R = 49$ нм.

Другим способом оценки размеров частиц порошка галенита является метод Гинье. На рис. 4 представлено построение зависимости $\ln I(q)$ от q^2 . Как видно, в начальной части кривой наблюдается четко выраженная прямолинейная зависимость, наклон которой однозначно связан с квадратом электронного радиуса инерции R_g рассеивающих частиц. Как показывают оценки, при данном построении $R_g = 38$ нм, что в пересече-

те на средний радиус частицы дает $R = 48$ нм. Хорошая сходимость полученных двумя методами значений R позволяет говорить о высоком качестве оценки размеров частиц порошка галенита.

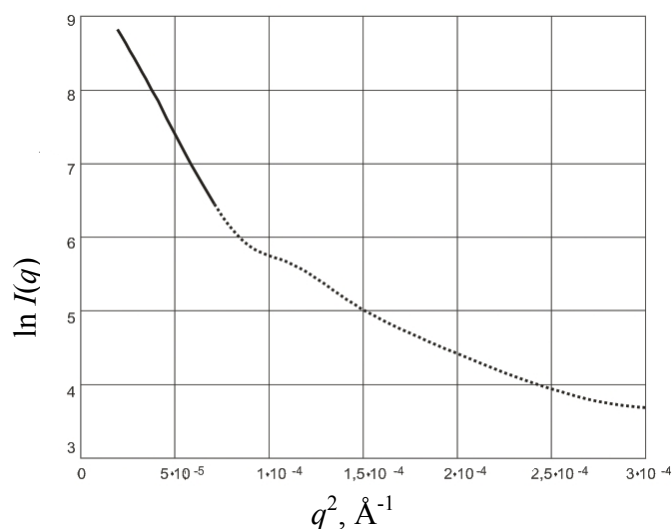


Рис. 4. График Гинье для интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния на порошке галенита. Прямолинейный участок выделен сплошной линией

Выводы

Показано, что порошки относительно хрупких минералов – лабрадора, альбита, кварца, алмаза – обладают в широком интервале размеров (10–150 нм) плоской поверхностью частиц независимо от качества спайности исследуемого минерала (фрактальная размерность $D_s = 2$). Порошки относительно пластичных минералов – галенита и халькозина – имеют в том же интервале размеров существенно более шероховатую поверхность ($D_s = 2,5$).

Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния порошка галенита позволил оценить средние размеры частиц, моделируемых сфероидами с небольшой степенью вытянутости. Показано, что построение Гинье приводит к среднему радиусу частиц $R \sim 48$ нм. Проведенная оценка того же среднего радиуса сфероидов, исходя из положения первого минимума, возникающего при рентгеновском рассеянии шарообразных частиц, дает значение $R \sim 49$ нм.

Показана эффективность применения малоуглового рентгеновского рассеяния для изучения структуры порошков минералов.

Литература

1. Юшкин Н.П. и др. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – СПб: Наука, 2005. – 581 с.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М., 1951. – 543 с.
3. Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation // Small-angle X-ray scattering. – London: Academic Press, 1983. – P. 53–84.
4. Porod G. General Theory // Small-angle X-ray scattering. – London: Academic Press, 1983. – P. 17–52.
5. Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. – New-York: Wiley, 1955. – 268 p.
6. Bale H.D., Schmidt P.W. The theory of small-angle X-ray scattering by the fractal surfaces. // Phys.Rev.Lett. – 1984. – Vol. 53. – P. 596–603.

7. Мельничук А.П., Прищепенок О.Б., Смирнов А.В., Федоров Б.А. Прецизионная юстировка камеры Краткого и программа первичной обработки данных рентгеновского малоуглового рассеяния // Изв. вузов. Приборостроение. – 2002. – Т. 45. – С. 48–54.
8. Мельничук А.П., Волков С.А., Смирнов А.В., Поживилко К.С., Зинчик А.А., Стафеев С.К., Федоров Б.А. Современные возможности компьютеризации малоуглового рентгеновского дифрактометра // Изв. вузов. Приборостроение. – 1998. – Т. 41. – С. 50–53.
9. Stabinger H., Kratky O. A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small angle scattering. The moving slit method // Makromol. Chem. – 1978. – V. 179. – № 6. – S. 1655–1659.
10. Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4. – № 3. – P. 210–223.
11. Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions. – London: Acad. Press, 1969.
12. Смирнов А.В., Сизиков В.С., Федоров Б.А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций. // Изв. вузов. Приборостроение. – 2006. – Т. 49. – С. 41–47.
13. Симаков А.П. Нанонеоднородности в плагиоклазах особенности малоуглового рентгеновского рассеяния от порошков минералов // Записки СПГГИ (ТУ). – 2007. – Т. 170. – Ч. 1. – С. 46–49.

<i>Смирнов Александр Витальевич</i>	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, smirnav@ifmo.ru
<i>Федоров Борис Александрович</i>	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, borfedorov@rambler.ru
<i>Симаков Антон Петрович</i>	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, магистр техники и технологий, аспирант, simakov@spmi.ru