

# Η ΟΞΕΙΔΩΣΙΣ ΤΟΥ ΟΛΙΒΙΝΗ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ \*

Υπό

Β. ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗ \*\*

## Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

Σκοπός τῆς παρούσης ἐργασίας εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μηχανισμοῦ ὀξειδῶσεως τοῦ Ὀλιβίνου καὶ τῶν σχέσεων μεταξὺ τοῦ κρυσταλλογραφικοῦ πλέγματος τοῦ Ὀλιβίνου καὶ τῶν προϊόντων ὀξειδῶσεως.

## Μ Ε Θ Ο Δ Ο Λ Ο Γ Ι Α

Ὡς ἀρχικὸν ὑλικὸν ἐχρησιμοποιήθησαν θραύσματα καθαρῶν κρυστάλλων Ὀλιβίνου συνθέσεως  $0.916 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.084 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$  (8,4 MOL Φαῦαλίτης).

Τὸ μέγεθος τῶν πρὸς ὀξειδῶσιν κρυστάλλων ἦτο 1 - 2 mm.

Διὰ τὴν θέρμανσιν ἐχρησιμοποιήθη κάμινος μὲ σωλήνας SILIT (Sic).

Ἡ σταθεροποίησις τῆς θερμοκρασίας ἦτο  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Τὸ δείγμα ἐτοποθετήθη ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ λευκοχρύσου.

Ἡ ἐξέτασις τοῦ ἀρχικοῦ ὑλικοῦ ὡς καὶ τῶν προϊόντων ὀξειδῶσεως ἐγένετο διὰ τῶν ἀκολουθῶν μεθόδων:

α) Μικροσκοπία λεπτῶν καὶ στιλπνῶν τομῶν καθὼς καὶ παρασκευασμάτων κόνεως.

β) Περιθλασιμετρία ἀκτίνων-Χ ἐπὶ κόνεως.

γ) Περιθλασιμετρία μονοκρυστάλλων διὰ τῆς συσκευῆς Buerger.

Ἡ περιθλασιμετρία κόνεως ἐγένετο δι' ἀκτινοβολίας Fe Ka μὲ φίλτρο Mn, καὶ ταχύτητα σαρώσεως  $1/2^\circ 2\theta/\text{min}$ .

Διὰ τὴν περιθλασιμετρίαν τῶν μονοκρυστάλλων ἐχρησιμοποιήθη ἀκτινοβολία Mo Ka μὲ φίλτρο Zr.

Διὰ τὴν λήψιν ἀκριβῶν γωνιῶν  $2\theta$  προσετέθη εἰς τὸ πρὸς ἐξέτασιν δεῖγμα χαλαζίας ἢ LiF ὡς ἐσωτερικὸν Standard.

Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν σταθερῶν τοῦ πλέγματος ἐγένετο διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων, μέσω προγράμματος ἠλεκτρονικοῦ ὑπολογιστοῦ.

\* UBER DIE OLIVINOXIDATION BEI HOHEN TEMPERATUREN

\*\* Dr. B. Perdikatsis, Institut for geological and mining research, Messogion 70, Athen, Ψηφιακὴ Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμῆμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Ἡ ὀξειδῶσις τοῦ Ὀλιβίνου ἐγένετο εἰς θερμοκρασίαν 1100° ἕως 1490°C εἰς ἀνοικτὴν ἀτμόσφαιραν ( $PO_2 = 0,21 \text{ atm}$ ).

### ΓΕΝΙΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

A. Θερμοκρασία : 1100°C.

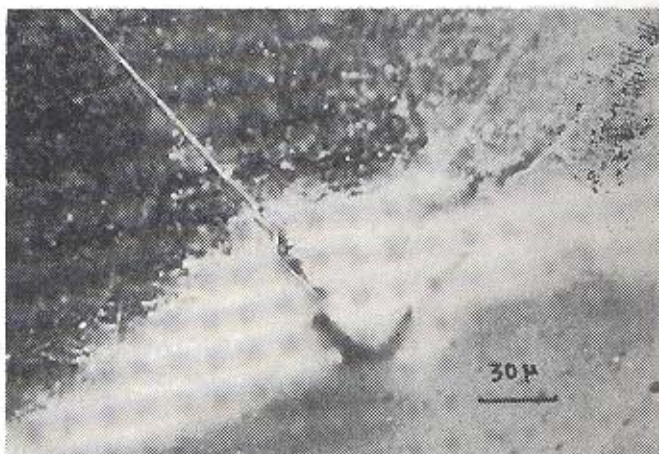
Χρόνος ὀξειδῶσεως : 15-45-165-265-400 ὥραι.

Μέγεθος κρυστάλλου: 2,5 mm.

Ὁ κόκκος περιβάλλεται ἀπὸ μίαν ζώνην αἱματίτου. Εἰς τὸ ἐσωτερικόν του συναντᾶται μαγνητίτης ὑπὸ μορφὴν λεπτοστάτων βελονῶν. Αἱ ρωγμῆαι τοῦ κρυστάλλου πληροῦνται ὑπὸ μαγνητίτου.

Εἰς τὰς ἐκβολὰς τῶν ρωγμῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ κόκκου δημιουργεῖται δέλτα ἀπὸ μεγάλους κρυστάλλους αἱματίτου.

Εἰς τὸν ὀξειδωμένον φλοιὸν τοῦ κόκκου συναντῶνται ἰδιόμορφοι κρύσταλλοι αἱματίτου (Εἰκὼν 1).



Εἰκ. 1 — Ὀλιβίνης εἰς 1100°C. Διακρίνεται κρύσταλλος αἱματίτου εἰς τὴν ἐξωτερικὴν ζώνη τοῦ ὀλιβίνου.

Οἱ κρύσταλλοι τοῦ μαγνητίτου αὐξάνουν συναρτήσει τοῦ χρόνου, παρατηρεῖται δὲ συγκέντρωσις αὐτῶν πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ Ὀλιβίνου.

Ὁμοίως συναρτήσει τοῦ χρόνου αὐξάνει τὸ μέγεθος τοῦ αἱματίτου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ Ὀλιβίνου.

B. Θερμοκρασία : 1300°C.

Χρόνοι ὀξειδῶσεως: 3 - 12 ὥραι.

Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ Ὀλιβίνου δημιουργεῖται ἐρυθρὰ ζώνη ὀξειδῶσεως. Παρατηρεῖται σχηματισμὸς μικρῶν ἐπιμήκων κρυστάλλων μαγνητίτου συγκεντρωμένων εἰς τὴν ἐξωτερικὴν ζώνη τοῦ Ὀλιβίνου.

Οί πρισματικοί κρύσταλλοι τοῦ μαγνητίτου παρουσιάζουν παράλληλον διευθέτησιν (Εἰκὼν 2).

Γ. Θερμοκρασία : 1490°C.

Χρόνος θερμάνσεως: 4-10-25-60 ὥραι.

Διὰ μικροὺς χρόνους, 4-10 ὥρας, σχηματίζεται μαγνητίτης κατὰ μήκος παραλλήλων εὐθειῶν, καθὼς καὶ μεμονωμένοι δενδρίται.



Εἰκ. 2—Ὀλιβίνης εἰς 1300°C. Παράλληλα διευθετημένοι κρύσταλλοι μαγνητίτου ἐντὸς τοῦ ὀλιβίνου.

Διὰ μεγαλύτερους χρόνους, 25-60 ὥρας, σχηματίζονται μεγάλοι κρύσταλλοι μαγνητίτου καὶ δημιουργοῦνται εὐμεγέθεις δενδρίται μαγνητίτου.

Τὰ ἀνωτέρω περιγραφόμενα δείγματα εἶναι ὅλα σιδηρομαγνητικά.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω παρατηρήσεων διὰ τὴν ὀξειδῶσιν δύναται νὰ λεχθοῦν τὰ κάτωθι:

Ἡ ὀξειδῶσις λαμβάνει χώραν ἀπὸ τὸ ἐξωτερικὸν πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ κόκκου. Μετὰ τὴν ἀρχικὴν ὀξειδῶσιν τῆς ἐπιφανείας τοῦ Ὀλιβίνου δημιουργεῖται πτώσις τῆς περιεκτικότητος εἰς  $Fe^{2+}$ . Κατ'αὐτὸν τὸν τρόπον δημιουργεῖται διάχυσις  $Fe^{2+}$  ἀπὸ τὸ κέντρον τοῦ κόκκου πρὸς τὸ ἐξωτερικὸν αὐτοῦ, ὃ ὅποιος καταναλίσκεται διὰ τὸν σχηματισμὸν αἱματίτου ἢ μαγνητίτου. Ἐπιβεβαίωσιν τούτου ἀποτελοῦν ἡ δημιουργία αἱματίτου ἐπὶ τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφανείας τοῦ Ὀλιβίνου καὶ ἡ δημιουργία δέλτα, μέσω διαφόρων ρωγμῶν τοῦ κρυστάλλου αὐτοῦ.

Ἐπειδὴ ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως εἶναι πολὺ μικρὴ, τὰ περισσότερα δείγματα δὲν ἐπιτυγχάνουν χημικὴν ἰσορροπίαν.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον θὰ ἔπρεπε νὰ μετατραπῆ ὄλος ὁ ὀξειδωμένος σίδηρος εἰς αἱματίτην, ἐφ' ὅσον διὰ τὰς συνθήκας ὀξειδώσεως εἶναι σταθερὸς ὁ αἱματίτης. Ἡ παρουσία τοῦ μαγνητίτου εἰς τὸ κέντρον τοῦ κρυστάλλου ἐξηγεῖται ἀπὸ τὸ γεγονός τῆς χαμηλωτέρας πίεσεως  $PO_2$ , εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ κρυστάλλου, ἀπὸ ἐκεῖνης, τῆς ἐπιφανείας τοῦ Ὀλιβίνου ( $PO_2 = 0,21 \text{ Atm}$ ).

Διὰ θερμοκρασίας μεγαλυτέρας τῶν  $1400^\circ C$  ἐπιτυγχάνεται ταχέως χημικὴ ἰσορροπία λόγῳ τῆς σταθερότητος τοῦ μαγνητίτου, εἰς τὸν φλοιόν, καθὼς καὶ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ Ὀλιβίνου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἢ διάχυσις τοῦ  $Fe^{2+}$  δὲν εἶναι ὑποχρεωτικὴ πρὸς τὸ ἐξωτερικὸν τοῦ κρυστάλλου ἀλλὰ πρὸς τὸ ἐπόμενον γειτονικὸν κέντρον (π.χ. ρωγμῆ).

Ὅτῳ δημιουργοῦνται μεγάλοι κρύσταλλοι μαγνητίτου καθὼς καὶ δενδρίται μαγνητίτου. Σὲ παρόμοια συμπεράσματα καταλήγουν ἐπίσης ὁ E. Stephen, Haggerty, καὶ Ian Baker (1967), οἱ ὅποιοι ὀξείδωσαν Ὀλιβίνας πλούσιους εἰς φαυαλίτην, ἕως  $1100^\circ C$ .

Ἡ θερμοκρασία μετατροπῆς αἱματίτου πρὸς μαγνητίτην κατὰ τὴν ὀξείδωσιν τοῦ Ὀλιβίνου δὲν δύναται νὰ προσδιορισθῆ ἀκριβῶς.

Σὲ παρασκευάσματα κόνεως μὲ μακροὺς χρόνους ὀξείδώσεως, ὅπου ἔχει ἐπέλθει κατάστασις ἰσορροπίας, δὲν δύναται νὰ προσδιορισθῆ ἀκτινογραφικῶς ἢ ὀπτικῶς αἱματίτης ἢ μαγνητίτης, παρὰ τὸ βέβαιον σχηματισμὸν τῶν. Ἀπὸ τοὺς  $1150^\circ C$  ἢ κόνις τοῦ Ὀλιβίνου γίνεται σιδηρομαγνητικὴ. Τὸ χρῶμα τῆς κόνεως εἶναι σκοτεινὸν ἐρυθρὸν ἕως καστανέρυθρον. Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι ὁ σιδηρομαγνητισμὸς ὀφείλεται εἰς τὸν μαγνητίτην θὰ πρέπει ἢ μετατροπὴ αἱματίτου - μαγνητίτου νὰ τοποθετηθῆ περὶ τοὺς  $1150^\circ C$ .

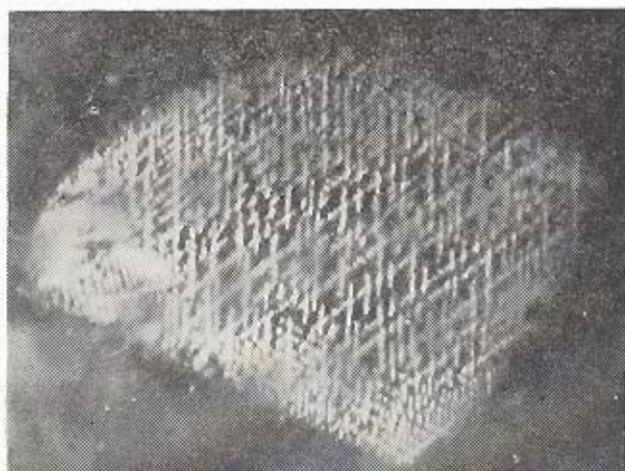
Ὁ μαγκεμίτης, ἢ σιδηρομαγνητικὴ φάσις  $Fe_2O_3$ , δὲν σχηματίζεται, λόγῳ τῆς ἐλαχίστης θερμικῆς σταθερότητός του, θὰ πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅμως ὅτι ὁ μαγκεμίτης μὲ δομὴ σπινελίου, ἀναμειγνύεται μὲ μαγνητίτην καὶ δύναται ὡς ἐκ τούτου νὰ ἐμφανισθῆ ἐκτὸς τῆς θερμικῆς του περιοχῆς. Ὁ τελικὸς προσδιορισμὸς τῆς θερμοκρασίας μετατροπῆς αἱματίτου - μαγνητίτου θὰ πρέπει νὰ γίνῃ μὲ Ὀλιβίνην πλούσιο εἰς φαυαλίτην. Ὁ σχηματισμὸς μικρῶν βελονῶν μαγνητίτου καθὼς καὶ δενδριτῶν, εἰς εὐθείας παραλλήλους, συνηγορεῖ διὰ τὴν προτίμησιν κατὰ τὸν σχηματισμὸν, ὀρισμένου κρυσταλλογραφικοῦ ἐπιπέδου.

Μετρήσεις εἰς λεπτὰς τομὰς ὀξειδωμένου ὀλιβίνου μὲ τὴν τράπεζαν Fjodorow ἀπέδειξαν ὅτι, τὸ ἐπίπεδον αὐτὸ συμπίπτει μὲ τὸ ἐπίπεδο  $\alpha - \beta$  τοῦ ὀπτικοῦ ἔλλειψοειδοῦς, δηλαδὴ μὲ τὸ ἐπίπεδο (100) τοῦ Ὀλιβίνου. Εἶναι ἀξιοσημείωτον ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῶν ὀξειδίων γίνεται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου (100) μὲ κακὸν σχισμὸν καὶ ὄχι ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου (010) μὲ σχετικῶς καλὸν σχισμὸν. Ὁ σχηματισμὸς τῶν ὀξειδίων ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου (100) δὲν πρέπει νὰ συνδέεται, ὡπωςδῆποτε, μὲ τοποταξικὰ φαινόμενα.

Ἡ ὑπαρξις τῶν δενδριτῶν μαρτυρεῖ πιθανὰς κρυσταλλοδομικὰς σχέσεις μεταξὺ Ὀλιβίνου καὶ μαγνητίτου (Εἰκὼν 3).

Οἱ κλῶνοι τῶν δενδριτῶν σχηματίζουν ἓνα τριγωνικὸ ὀρθορομβικὸ δίκτυο τὸ ὁποῖον ἐξαπλοῦται κανονικὰ ἐφ' ὄλου τοῦ κόκκου.





Εικ. 3 — 1490°C. Δενδρίται μαγνητίτου εντός όλιβίνου.

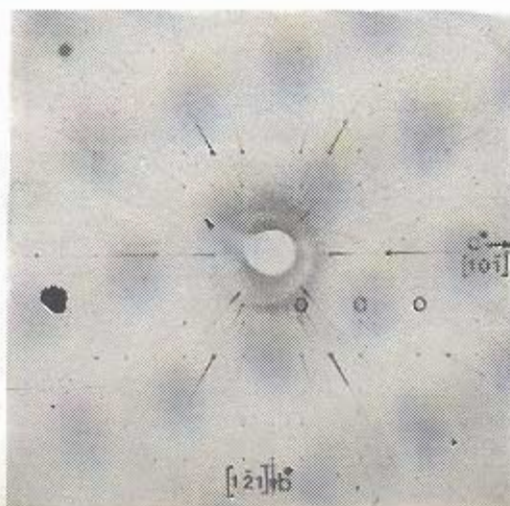
#### ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΟΛΙΒΙΝΟΥ

Διά τόν προσδιορισμόν τής περιεκτικότητος εις φαυαλίτη έχρησιμοποιήθη ή μέθοδος κατά K. J. Murata, H. Bastrom, N. W. Brancock (1965).

Κατά τήν μέθοδον αυτή χρησιμοποιείται ή διαφορά γωνίας  $2\theta$  τής ανακλάσεως (062) τοϋ όλιβίνου πρὸς τήν ανάκλασιν (220) τοϋ LiF.

Εις τήν παροϋσαν έργασίαν χρησιμοποιείται ή διαφορά τής γωνίας  $2\theta$  πρὸς τήν ανάκλασιν (121) τοϋ χαλαζίου (Εικὼν 5).

Τὸ πλεονέκτημα αὐτῆς τής μεθόδου εἶναι ὅτι μετρῶντας τήν διαφορὰν γωνίας



Εικ. 4 — Ώξειδωμένος όλιβίνης εις 1490°C. Ήπίπεδο (okl). Μο, Κα, Zr-Filt.  
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

πρὸς ἓνα ἐσωτερικὸν δείγμα ἀναφορᾶς, ἀποφεύγονται λάθη μετρήσεως, ὀφειλόμενα εἰς ἔλλιπὴ ρύθμισιν τῆς συσκευῆς.

Ὁ χαλαζίας προτιμᾶται τοῦ LiF διότι, μικρὰ ποσότης αὐτοῦ δίδει ἀρκετὰ ἰσχυρὰς ἀνακλάσεις, εἰς τρόπον ὥστε, ἐκτὸς τῆς ἀνακλάσεως (062), αἱ ὑπόλοιποι ἀνακλάσεις χρησιμοποιοῦνται διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τῶν γωνιῶν  $2\theta$  τοῦ ὀλιβίνου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον προσδιορίζονται οἱ γωνία  $2\theta$  με ἀκρίβεια  $\pm 0,01^\circ$ . Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν σταθερῶν τοῦ πλέγματος τοῦ ὀλιβίνου γίνεται με τὴν βοήθειαν προγράμματος ἠλεκτρονικοῦ ὑπολογιστοῦ, βασιζομένου εἰς τὴν μέθοδον τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων.

Εἰς τὸν πίνακα (1) ἀντιπαρατίθενται αἱ σταθεραὶ πλέγματος ἀρχικοῦ καὶ ὀξειδωμένου ὀλιβίνου. Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν σταθερῶν προκύπτει ὅτι τὴν μεγαλύτεραν μεταβολὴν ὑφίσταται ἡ σταθερὰ  $b_0$ .

Ἀἰξανομένου τοῦ βαθμοῦ ὀξειδώσεως αἱ ὀπτικάι σταθεραὶ μεταβάλλονται πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ φωστερίτη (Πίναξ 1).

#### Π Ι Ν Α Ξ 1

ΟΛΙΒΙΝΗΣ (8-2 mol% Φαυαλίτης)	ΟΛΙΒΙΝΗΣ 1490°C (1 mol% Φαυαλίτης)
$a^\circ = 4.758 \pm 002A$	$a^\circ = 4.757 \pm 001A$
$b_0 = 10.221 \pm 004A$	$b^\circ = 10.208 \pm 002A$
$c_0 = 5.991 \pm 002A$	$c_0 = 5.985 \pm 001A$
$n_a = 1.651$	$n_a = 1.639$
$n_\beta = 1.666$	$n_\beta = 1.654$
$n_\gamma = 1.686$	$n_\gamma = 1.672$
$2V_\gamma = 87^\circ$	$2V_\gamma = 88^\circ$

#### ΤΟΠΟΤΑΞΙΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΟΛΙΒΙΝΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΤΟΥ

Εἰς τὴν κρυσταλλικὴν δομὴν τοῦ μαγνητίτου τὰ ἄτομα τοῦ ὀξυγόνου σχηματίζουν πυκνωτάτην κυβικὴν συσσωμάτωσιν. Ἡ διάταξις αὐτὴ ἐπιτυγχάνεται εἰς τὴν ἐνδοκεντρωμένην κυβικὴν κυψελίδα (F) ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου (111). Εἰς τὴν κρυσταλλικὴν δομὴν τοῦ ὀλιβίνου τὰ ἄτομα τοῦ ὀξυγόνου σχηματίζουν ἐπίσης μίαν σχεδὸν πυκνοτάτην ἐξαγωνικὴν συσσωμάτωσιν, τὰ ἐπίπεδα τῆς ὁποίας εἶναι παράλληλα τοῦ ἐπιπέδου (100). Εἰς περίπτωσιν τοποταξικῶν σχέσεων ἢ πυκνωτάτη συσσωμάτωσις τοῦ ὀξυγόνου προσδιορίζει τὸν ἀλληλοπροσανατολισμὸν τῶν πλεγμάτων τοῦ ὀλιβίνου καὶ μαγνητίτου, γεγονὸς τὸ ὅποιο ἐπιβεβαιώθη ἀκτινογραφικῶς βάσει τῆς μελέτης ὀξειδωμένων μονοκρυστάλλων εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

Διὰ τὴν καλυτέραν κατανόησιν τῶν διαγραμμάτων, εἰς τὸν πίνακα (2) δίδονται αἱ σταθεραὶ πλέγματος, ἡ ὁμὰς συμμετρίας καὶ οἱ ἐπιτρεπόμενοι ἀνακλάσεις τῶν δομῶν τοῦ ὀλιβίνου καὶ μαγνητίτου.

Διὰ τὰ ἀκτινογραφήματα ἐχρησιμοποίηθη μονοκρυστάλλος ὀλιβίνου διαμέτρου 0,02 mm, ὁ ὁποῖος ὀξειδώθη εἰς τοὺς 1490°C. Τὰ ἀκτινογραφήματα ἐλήφθησαν με γωνιόμετρο Buerger, με ἀκτινοβολία Mo, Ka καὶ Φίλτρο Zr.

Διὰ τῆς ἀνωτέρω συσκευῆς ἐλήφθησαν τὰ ἐπίπεδα τοῦ ἀντιστρόφου πλέγματος (hol) καὶ (okl). Εἰς τὴν εἰκόνα (4) δίδεται τὸ ἐπίπεδο (okl) τοῦ ὀξειδωμένου ὀλιβίνου. Εἰς τὸ ἀνωτέρω ἀκτινογράφημα παρατηροῦνται ἀνακλάσεις εἰς τὰς θέσεις

## ΠΙΝΑΞ 2

ΟΛΙΒΙΝΗΣ	Ἐνακλάσεις
Ὁμάς συμμετρίας: $Pbn-mD_{2h}^{16}$	hkl : ὄλες οἱ ἀνακλάσεις
$a_o = 4.757 \text{ \AA}$	hko : » » »
$b_o = 10.208 \text{ \AA}$	hol : μόνο με $h+1 = 2n$
$c_o = 5.985 \text{ \AA}$	okl : μόνο με $K = 2n$
$Z = 4$	hoo : $h = 2n$
$V = 290 \text{ \AA}^3$	oko : $k = 2n$
	ool : $l = 2n$
ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ	Ἐνακλάσεις
Ὁμάς συμμετρίας: $O_h^7-Fd3m$	hkl : μόνο με $h + k = 2n$
$a^\circ = 8.391 \text{ \AA}$	$h+1 = 2h, k+1 = 2n$
$Z = 8$	okl : μόνο με $K = 2n, l=2n$ καὶ $K+l = 4n$
$V = 590 \text{ \AA}^3$	hhl : μόνο με $h + l = 2n$

## ΠΙΝΑΞ 3

## ΣΧΕΣΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΞΟΝΩΝ ΟΛΙΒΙΝΗ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΤΟΥ

		Εἰρέθη
$a_o = 1/3 e_1 + 1/3 e_2 + 1/3 e_3$	$a_o \text{ ὀλιβ.} = a_o m 1/3\sqrt{3} = 4.84 \text{ \AA}$	4.757 $\text{ \AA}$
$b_o = 1/2 e_1 - e_2 + 1/2 e_3$	$b_o \text{ ὀλιβ.} = a_o m 1/2\sqrt{6} = 10.32 \text{ \AA}$	10.208 $\text{ \AA}$
$c_o = 1/2 e_1 - 1/2 e_3$	$c_o \text{ ὀλιβ.} = a_o m 1/2\sqrt{2} = 5.93 \text{ \AA}$	5.985 $\text{ \AA}$

τῶν ἀνακλάσεων τοῦ ὀλιβίνου (031), (033), (035), αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀπηγορευμένοι διὰ τὴν ὁμάδα συμμετρίας τοῦ ὀλιβίνου,  $Pbnm$ .

Ἐκ τοῦ ἀκτινογραφήματος Buerger ὑπελογίσθησαν οἱ τιμὲς  $D$  αὐτῶν τῶν ξένων ἀνακλάσεων διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς κρυσταλλικῆς φάσεως ἐκ τῆς ὁποίας προέρχονται. Πρόκειται δι' ἀνακλάσεις μαγνητίτου μετὰ τὰς κάτωθι τιμὰς καὶ δείκτας:

$D 2.95 \text{ \AA}$	(220) ἢ συμμετρικά
$D 1.71 \text{ \AA}$	(422) ἢ »
$D 1.12 \text{ \AA}$	(624) ἢ »

Μὲ θετικοὺς τοὺς δείκτας τῶν ἀνωτέρω ἀνακλάσεων, αὐταὶ τοποθετοῦνται εἰς τὴν ζώνην  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Διὰ περιστροφῆς ἑνὸς διάξονος πρὸς τὴν κατεύθυνσιν  $x$ , ἡ ἀνωτέρω ζώνη μεταφέρεται εἰς τὴν  $[111]$ , οἱ δείκτες τῶν ἀνωτέρω ἀνακλάσεων γίνονται  $(2\bar{2}0)$ ,  $(4\bar{2}\bar{2})$ ,  $(6\bar{2}\bar{4})$ .

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ὁ ἄξων  $a_o$  τοῦ ὀλιβίνου, ὁ ὁποῖος εἶναι κάθετος Ψηφιακὴ Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου (okl) συμπίπτει μὲ τὴν διεύθυνση τοῦ μαγνητίτου [111]. Ἡ σύμπτωση αὐτὴ ἐπιβεβαιοῦται καὶ ἀπὸ τὸ ἀκτινογράφημα (hol).

Εἰς τὴν θέσιν τῆς ἀνακλάσεως (300)-ὀλιβίνου, ἡ ὁποία εἶναι ἀπηγορευμένη εὐρίσκεται ἡ ἀνάκλασις (333)-μαγνητίτου, εἰς τὴν θέσιν (500) ὀλιβίνου, ἡ (555)-μαγνητίτου. Μία σύγκρισις τῶν τιμῶν  $D^{(100)}$ -ὀλιβίνου καὶ  $D^{(111)}$ -μαγνητίτου, ( $a_0$ -ὀλιβίνου =  $1/3D^{(111)}$  μαγνητίτου), ὁδηγεῖ εἰς τὴν πρώτην ἐξίσωσιν τοῦ πίνακος (3).

Μεταξὺ τῶν ἀνισμάτων βάσεως τοῦ ὀλιβίνου καὶ μαγνητίτου ἰσχύουν αἱ αὐταὶ σχέσεις, αἱ ὁποῖαι ὑπάρχουν μεταξὺ τῶν δεικτῶν:

$$\begin{array}{ll} (031) \text{ ὀλιβίνου} & - (2\bar{2}0) \text{ μαγνητίτου.} \\ (033) & \text{»} - (4\bar{2}\bar{2}) \text{ »} \\ (035) & \text{»} - (6\bar{2}\bar{4}) \text{ »} \end{array}$$

Λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν ἀνωτέρω σχέσεων τῶν δεικτῶν καὶ τὸ ὀρθογώνιον τῆς βάσεως καταλήγομεν εἰς τὴν δευτέραν καὶ τρίτην ἐξίσωσιν τοῦ πίνακος (3).

Ἐκ τοῦ πίνακος (3) προκύπτει πλήρως ὁ προσανατολισμὸς τῶν δύο πλεγμάτων:

Ὀλιβίνης		Μαγνητίτης
[100]	//	[111]
[010]	//	[1 $\bar{2}$ 1]
[001]	//	[10 $\bar{1}$ ]

Αἱ ἀνωτέρω κρυσταλλογραφικαὶ σχέσεις δηλοῦν τὴν κοινὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὰς δομὰς τοῦ ὀλιβίνου καὶ μαγνητίτου.

Αἱ αὐταὶ σχέσεις παρατηρήθησαν καὶ εἰς φυσικῶς ὀξειδωμένους ὀλιβίνας, Starraba, F. S., 1924).

Παρόμοιαι κρυσταλλοδομικαὶ σχέσεις παρατηρήθησαν καὶ μεταξὺ ὀλιβίνου-

#### Π Ι Ν Α Κ Σ 4

Ὀλιβίνης	Γκαϊτίτης	Αἰματίτης
[100]	[100]	[00.1]
[010]	[010]	[10.0]
[001]	[001]	[21.0]

γκαϊτίτου καὶ ὀλιβίνου - αἰματίτου. (Cay and Le Maitre, Smith, Brown and Stephen, Spangenberg).

Ὁ πίναξ (4) δίδει τοὺς προσανατολισμοὺς κατὰ τοὺς ἀνωτέρω ἐρευνητάς.

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετᾶται ἡ ὀξειδωσις μονοκρυστάλλων Ὀλιβίνου. Παρατηρήσεις εἰς ὀξειδωμένους μονοκρυστάλλους δίνουν μίαν σαφῆ εἰκόνα



τοῦ μηχανισμοῦ ὀξειδώσεως. Εἰς τὴν ἐξωτερικὴν ζώνην τοῦ Ὀλιβίνου δημιουργοῦνται ὀξειδία σιδήρου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν δημιουργεῖται ἔλλειψις  $Fe^{2+}$ , εἰς τρόπον ὥστε ἡ περιεκτικότης εἰς  $Fe^{2+}$  νὰ ἐλαττωταὶ ἀπὸ τὸ κέντρον τῶν κρυστάλλων πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν. Ἡ ἐλάττωσις αὐτὴ τοῦ  $Fe^{2+}$  προκαλεῖ τὴν διάχυσιν αὐτοῦ πρὸς τὰς ρωγμὰς ἢ τὴν ἐξωτερικὴν ζώνην ὅπου καταναλίσκεται, σχηματίζοντας ὀξειδία σιδήρου.

Εἰς συνθήκας δημιουργίας μαγνητίτου σχηματίζονται δενδρίται μὲ τοποταξικὰς σχέσεις πρὸς τὸ πλέγμα τοῦ Ὀλιβίνου. Ὁ κρυσταλλογραφικὸς ἄξων  $a_0$  τοῦ Ὀλιβίνου εἶναι παράλληλος τῆς κατευθύνσεως [111] τοῦ μαγνητίτου, ὁ  $C_0$  τοῦ Ὀλιβίνου παράλληλος πρὸς τὴν κατεύθυνσιν  $[10\bar{1}]$  τοῦ μαγνητίτου καὶ ὁ  $b_0$  τοῦ Ὀλιβίνου παράλληλος μὲ  $[1\bar{2}1]$  τοῦ μαγνητίτου. Ὁ προσανατολισμὸς αὐτὸς τῶν δύο πλεγμάτων ἐξηγεῖται πλήρως διὰ τῶν κρυσταλλοδομικῶν σχέσεων τοῦ Ὀλιβίνου μετὰ τοῦ Μαγνητίτου.

### A B S T R A C T

The oxidation of the olivine monocrystals has been examined. Observations on these monocrystals show clearly the mechanism of oxidation. In the outer zone of olivine iron oxides are formed. As a result the  $Fe^{2+}$  concentration decreases from the center to the outerface of the crystals. This decrease causes the diffusion of  $Fe^{2+}$  towards the crevices or the outer zone where it is converted to iron oxides.

Under conditions of magnetite formation dendrites are formed which are in topotaxial relation to the olivine lattice. The crystallographic axis  $a_0$  of olivine is parallel to the [111] direction of magnetite, the  $c_0$  is parallel to  $[10\bar{1}]$  and the  $b_0$  is parallel with the  $[1\bar{2}1]$  of magnetite. The orientation of the two lattices can be explained by a consideration of the crystal structures of the olivine and magnetite.

### ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wurde die Oxidation Fe-haltiger Olivine an Pulver und Einkristallen verfolgt. Die Beobachtungen an den oxidierten Einkristallen lassen hierbei Rückschlüsse auf den Oxidationsmechanismus zu: In der Randzone kommt es jeweils zur Ausscheidung von Eisen-Oxiden. Dies bedingt eine Verarmung an  $Fe^{2+}$  in Oberflächenbereich, so dass ein  $Fe^{2+}$ -Konzentrationsgefälle von innen nach aussen in Mischkristall entsteht. Letzteres bedingt Diffusion von  $Fe^{2+}$  zur Korngrenze oder nach vorhandenen Spalten, wo es unter Bildung von Fe-Oxid verbraucht wird.

Im Stabilitätsbereich des Magnetits kommt es zur Bildung von Dendriten, die gesetzmässig mit Olivin verwachsen sind. Hierbei konnte gezeigt werden, dass  $a_0$ -Olivin parallel zu [111]-Magnetit,  $c_0$ -Olivin parallel zu  $[10\bar{1}]$ -Magnetit und  $b_0$ -

Olivin parallel zu  $(\bar{1}21)$ -Magnetit steht. Diese Gesetzmässigkeit wird durch die strukturellen Beziehungen zwischen Olivin und Magnetit erklärt.

#### REFERENCES

- ACTERBERG, F. P. (1964): Statistical analysis of X-ray for olivine — *Miner. Mag.* 33, 742-748.
- BAKER, I. & HAGERTY, S. E. (1967): The alternation of olivine in basaltic and associated lavas. Part II — *Contr. Miner. Petr.* 16, 258-273.
- BRAGG, W. L. & BROWN, G. B. (1926): Die Struktur des Olivins — *Zt. Krist.* 63, 538-556.
- CHUDOBA, K. F. & FRECHEN, J. (1943): Der Einfluss der Temperatur auf die Beziehungen zwischen Optik und Chemismus der Olivine — *N. Jb. Min. etc., Mh., Abt. A*, 91-106.
- BROWN, G., STEPHEN, I. (1959): A structural study of iddingsite from New South Wales — *Amer. Min.* 44.
- GAY, P. & LEMAITRE, R. W. (1961): Some observations on iddingsite — *Amer. Min.* 46, 92-111.
- HAGGERTY, S. E. & BAKER, I. (1967): The alternation of olivine in basaltic and associated lavas. Part I. *contr. Miner. Petr.* 16, 233-257.
- HOTZ, P. E. & JACKSON, E. D. (1963): X-ray determinative curve for olivines of composition Fo80-95 from stratiform and alpine-type peridotites — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 450-E, E101-E102.
- JACKSON, E. D. (1960): X-ray determinative curve for natural olivine of composition Fo80-90 — *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 400-B. B432-B434.
- KOLTERMANN, M. (1961): Die Bildung von Olivin mit niedriger Licht — und Doppelbrechung beim thermischen Zerfall der Serpentinminerale im Bereich von 800-1200° C. — *Ber. D.K.G.* 38, 543-557.
- KOLTERMANN, M. (1962): Der thermische Zerfall fayalithaltiger Olivine bei hohen Temperaturen — *N. Jb. Min., Mh.*
- MURATA, K. J., BASTRON, H. & BRANNOCK, W. W. (1965): X-ray determinative curve for Hawaiian olivines of composition Fo76-88 — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 525-c.
- SMITH, W. W. (1959): Pseudomorphoses after olivine in markle basalt. *Miner. Magaz.* 32.
- SPANGENBERG, K. (1949): Die Zersetzungsprodukte des Olivins aus dem Muttergestein der Lagerstätte dichten Magnesits vom Glgenberg bei Zobten — *Heidelb. Beitr. Min. Petr.* 1, 535-547.
- STARABA, F. S. (1924): *Publ. Inst. Geogr. Fis. R. Univ. Catania*, No. 18 — *Ref. in Zt. Krist.* 60, s. 343.
- STRUNZ, H. (1966): *Mineralogische Tabellen* — Leipzig.
- TROGER, W. E. (1959): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale — Teil I. Stuttgart.
- VULTEE, J. von (1952): Die orientierten Verwachsungen der Mineralien — *Fortschr. Miner.* 29-30, 297-378.
- WEISKIRCHNER, W. (1958): Das Verhalten von Olivin bei hohen Temperaturen — *Rend. Soc. Min. Ital.* 14, 335-358.
- HAUSMANN, G. (1967): Olivinoxidation unter definierten Sauerstoff-Partialdrucken — *Dipl. Arbeit*, Erlangen.
- YODER, H. S. & SAHAMA, T. G. (1957): Olivine X-ray determinative curve — *Amer. Miner.* 42, 475-491.

Στην Ἀνακοίνωση τοῦ κ. Περιδικάτση τῆς 30.5.78 ὁ κ. Κισκῦρας παρατηρεῖ τὰ ἑξῆς:

Ψηφιακὴ Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμῆμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

Στήν προκείμενη περίπτωση δὲν δικαιολογεῖται ἡ ὀξειδωσις τοῦ Φαυαλίτη σὲ Αἵματίτη μὲ ἀπλή μόνον θέρμανση τοῦ δείγματος στὶς ὑψηλὰς θερμοκρασίαις, πού ἀναφέρθησαν, γιὰ τὸ λόγον, ὅτι ἡ ὀξειδωσις εἶναι μιὰ ἐξώθερμη ἀντίδραση, πού γίνεται ὄχι μὲ ἀπορρόφηση, ἀλλὰ μὲ ἀποβολὴ θερμότητος. Δηλαδὴ ἡ ἴδια ἡ ὀξειδωσις θὰ θέρμαινε τὸ δεῖγμα.

Τὸ γεγονός, ὅτι ἐδῶ εἶχαμε ὀξειδωσις τοῦ δισθενῆ σιδήρου σὲ τρισθενῆ σὲ ὑψηλὰς θερμοκρασίαις, σημαίνει ὅτι κάτι ἔγινε, πού δημιούργησε κατάλληλες συνθήκας γιὰ τὴν ὀξειδωσις τοῦ δείγματος. Τὴν αἰτία πρέπει νὰ ζητήσουμε μέσα στὸ δεῖγμα. Ἐπειτα ἀπ' αὐτὸ ρωτᾶ, ἂν τὸ δεῖγμα τοῦ Φαυαλίτη περιεῖχε ἀσβέστιο ἢ μαγνήσιο, (ἀλκαλικὲς γαῖαι) πού θὰ μπορούσαν νὰ κάνουν τὸ περιβάλλον ἀλκαλικόν, δηλαδὴ ν' ἀλλάξουν τὸ pH κι' αὐτὸ μὲ τὴ σειρά του τὸ ὀξειδωτικὸ δυναμικὸ τῆς ἀντίδρασης.

Στὴν παρατήρησις αὐτὴ τοῦ κ. Κισκύρα ὁ κ. Περδικάτης δίδει τὴν παρακάτω ἀπάντησις :

Ἡ περιεκτικότης τοῦ δισθενοῦς σιδήρου στὸν ὀλιβίνην εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς μερικῆς πίεσεως τοῦ ὀξυγόνου ( $p_{O_2}$ ).

Ἡ συμπεριφορὰ αὐτὴ ἐξηγεῖται πλήρως καὶ θερμοδυναμικῶς. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας σὲ σταθερὴ μερικὴ πίεσις ὀξυγόνου, ἡ χημικὴ ἰσορροπία μετατοπίζεται σὲ ὀλιβίνην μὲ μικρότερη περιεκτικότητα φαυαλίτου.