

УДК 539.2:543.4+546.284

PACS:

## Радиационная стойкость темноцветных минералов, входящих в состав гранитоидов

Е.П. Березняк, Л.А. Саенко, Э.П. Шевякова

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,*

*Украина 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

*E-mail: bereznyak@kipt.kharkov.ua*

Методами инфракрасной спектроскопии и кристаллооптического анализа исследованы изменения структуры и фазового состава биотита и роговой обманки при облучении электронами.

Установлено, что в результате облучения активизируются процессы окисления железа и происходит последовательное разупорядочение кристаллической решетки биотита, что сопровождается изменением его основных оптических констант и вида ИК-спектров.

Изменения показателей преломления, плеохроизма, а также основных полос ИК-поглощения роговой обманки связаны с перестройкой в октаэдрической подрешетке, вызванной потерей структурных гидроксильных групп и процессами окисления железа.

**Ключевые слова:** спектроскопия, структура, биотит, облучение электронами, оптические константы.

Методами інфрачервоної спектроскопії та кристаллооптичного аналізу досліджені зміни структури та фазового складу біотиту та рогової обманки при опроміненні електронами.

Встановлено, що в результаті опромінення активізуються процеси окиснення заліза і відбувається послідовне розупорядкування кристалічної ґратки біотиту, що супроводжується зміною основних оптичних констант мінералу і вигляду його ІЧ-спектрів.

Зміни показників заломлення, плеохроїзму, а також основних смуг ІЧ-поглинання рогової обманки пов'язані з перебудовою в октаедричній підґратці, викликану втратою структурних гідроксильних груп та процесами окиснення заліза.

**Ключові слова:** спектроскопія, структура, біотит, опромінення електронами, оптичні константи.

The changes of structure and phase composition of biotite and common hornblende under electrons irradiation were investigated by the methods of infrared spectroscopy and crystal-optic analysis.

As a result irradiation the processes of oxidation of iron become more intensive and consecutive positional disorder of a crystal lattice of biotite was established. These processes are accompanied the change of basic optical constants of mineral and type of his IR-spectra.

The changes of indexes of refraction, pleochroism, and also basic bands of IR-absorption of hornblende related to reconstruction in octahedral sublattice, by the caused loss of structural hydroxyl-groups and processes of oxidization of iron.

**Keywords:** spectroscopy, structure, biotite, electrons irradiation, optical constants.

### Введение

Гранитоидные породы являются перспективными защитными материалами для безопасной изоляции радиоактивных отходов (РАО) [1,2]. Основными составляющими этих пород являются кварц, полевые шпаты, слюды (чаще всего темноцветная слюда – биотит) и амфиболы (роговая обманка). Поскольку гранитоиды являются многофазными объектами, то их свойства, а также радиационная стойкость, зависят от характеристик отдельных фаз, входящих в их состав.

Методом исследования радиационной стойкости материалов является изучение их свойств до и после облучения различными видами излучений.

С целью прогнозирования устойчивости

структуры гранитоидных пород к радиационному воздействию были изучены структурные изменения, происходящие при облучении двух составляющих гранитов – биотите и роговой обманке. Эти минералы обладают способностью образовывать в гранитоидной породе параллельно-ориентированные прослойки, при разрушении которых могут формироваться трещины. Кроме того, поскольку в составе исследуемых темноцветных минералов присутствует структурная либо несвязанная вода, можно предположить, что они являются наиболее чувствительными к радиационному воздействию компонентами гранитоидной породы.

Объектом исследования выбраны биотиты и роговые обманки входящие в состав гранитоидных пород Днепровско-Донецкой впадины.

### Методика эксперимента

Облучение электронами проводилось на линейном ускорителе ННЦ «ХФТИ» КУТ-1 (энергия электронов  $E \approx 7$  МэВ, средний ток пучка  $I = 500$  мкА, температура облучения  $T_{\text{обл}} \approx 40^\circ\text{C}$ , плотность потока частиц  $\Phi = 3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , поглощенная доза  $D_{\text{полг}} = 10^7 - 10^8$  Gy).

Изменения структуры и фазового состава биотитов при радиационном воздействии исследовались методами инфракрасной спектроскопии и кристаллооптического анализа. Спектры инфракрасного поглощения были записаны на спектрофотометре UR-20 (Цейс, Йена) в диапазоне частот  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , с погрешностью измерения  $\pm 2 - 7 \text{ см}^{-1}$ . Кристаллооптические измерения проведены на поляризационных микроскопах МИН-8, ПОЛАМ-211Л (ЛОМО, Санкт-Петербург) с применением иммерсионных жидкостей. Точность измерения величины показателей преломления составляет  $\pm 0,003$ .

### Результаты и их обсуждение

Исследуемый биотит является слоистым силикатным минералом, который относится к группе слюд. Его содержание в различных видах гранитоидных пород составляет от 5 до 20 объемных %.

Биотит может быть представлен как твердый раствор двух минералов: магнезиального состава –  $\text{H}_4\text{K}_2\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$  и железистого состава –  $\text{H}_4\text{K}_2\text{Fe}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ . При этом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может замещаться  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  почти на 20 %,  $\text{FeO}$  и  $\text{MgO}$  замещаются  $\text{MnO}$  (до 21%), частью  $\text{CaO}$  (до 14%),  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$  (до 6%),  $\text{H-F}$  (до 5,5%).

Химический состав биотита непостоянный и колеблется в следующих пределах:  $\text{SiO}_2$  33,1-40,8 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,2-18,8 %;  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,8-35,4 %;  $\text{MgO}$  1,4-23,9 %;  $\text{H}_2\text{O}$  7,7-9,6 %;  $\text{TiO}_2$  0,32-3,84 % [3].

Проведены кристаллооптические исследования и измерены основные оптические константы биотита до и после его облучения ускоренными электронами. Установлено, что показатели преломления исходного биотита ( $N_g = N_m = 1,630$ ) после электронного облучения до доз  $10^7 - 10^8$  Gy последовательно увеличиваются до 1,650 за счет окисления ионов  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  при переходе гематита в магнетит. Окраска минерала становится более интенсивных коричневых тонов в связи с окислением железа (рис. 1).

В предыдущих исследованиях было изучено влияния облучения нейтронами и  $\gamma$ -квантами на характер структурно-фазовых превращений в слюдах и установлен механизм дефектообразования и перестройки структуры слюд в результате радиационного окисления ионов железа при облучении в атмосфере воздуха [4-7].

Сравнение ИК-спектров исходного и облученного

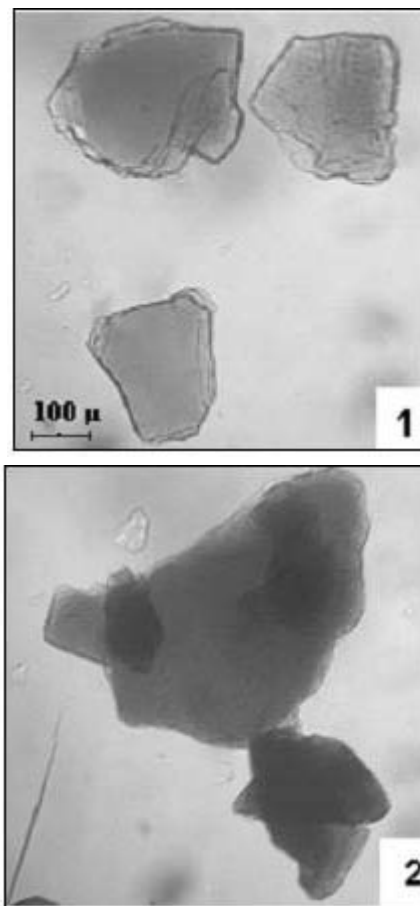


Рис. 1. Микрофотографии иммерсионного препарата биотита, вид без анализатора: 1 – исходный биотит, 2 – после облучения электронами,  $D = 10^8$  Gy.

биотита показало, что после облучения он сохраняет свою кристаллическую структуру, с частичным ее разупорядочением. Это подтверждается небольшим уменьшением интенсивности основных максимумов поглощения биотита:  $460$  и  $1010 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

При дозе  $10^8$  Gy в ИК-спектре отчетливо проявляются максимумы в области:  $585$  и  $640 \text{ см}^{-1}$ , которые вызваны увеличением процентного содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из-за радиационного окисления ионов железа. Кроме того, с ростом дозы облучения отмечается последовательное увеличение интенсивности полосы поглощения  $1620 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к деформационным колебаниям связи О-Н. Согласно [8] это объясняется замещением ионов калия молекулами воды с последующим образованием гидратированного биотита. Однако, на этой стадии преобразования структуры биотита чешуйки слюды не разрушаются.

Обыкновенная роговая обманка является характерным минералом для многих групп пород, таких как сиениты, диориты, гранодиориты и др. Она входит в группу амфиболов, относящихся к цепочечным силикатам и кристаллизующихся в ромбической или моноклинной сингонии. Структура роговой обманки характеризуется ленточно-слоистым строением и содержит кремне-алюмоокислородные тетраэдры,

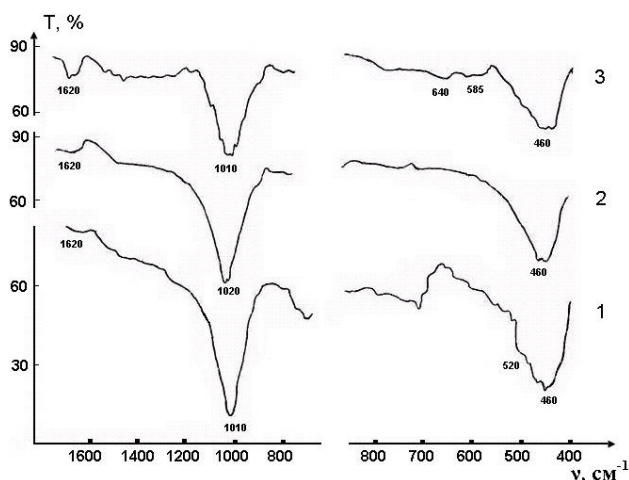


Рис. 2. ИК-спектры поглощения биотита: 1 - исходный биотит; 2 - после облучения электронами  $D = 10^7$  Gy; 3 - то же  $D = 10^8$  Gy.

соединенные в цепи состава  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$  [9].

Химический состав роговой обманки, входящей в состав нормальных гранитов (среднее из 9 анализов в процентах):  $\text{SiO}_2$  47,99 %;  $\text{TiO}_2$  0,46;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,27 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,24 %;  $\text{FeO}$  11,23 %;  $\text{MnO}$  0,25 %;  $\text{MgO}$  14,18 %;  $\text{CaO}$  12,91 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,69 %;  $\text{K}_2\text{O}$  0,67 %;  $\text{H}_2\text{O}$  0,97 %; F 0,03 % [3].

Как отмечалось в предыдущих работах [5], оптические свойства роговой обманки зависят от степени окисления, дегидроксиляции и соответствующего состояния электронной структуры минерала. Механизм окисления и дегидроксиляции связан с процессом миграции электрона и протона к поверхности, при котором их движение идет параллельно. Присутствие кислорода для осуществления такого процесса является необходимым в качестве катализатора реакции окисления, а процесс дегидроксиляции начинается после отрыва электрона от иона. При облучении в атмосфере воздуха, в присутствии кислорода, окисление и дегидроксиляция происходят параллельно без нарушения структуры посредством миграции протона и электрона с окислением на поверхности до  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2$  [10].

Кристаллооптические исследования исходной и облученной роговой обманки показали, что зерна (размерами от 0,020 до 0,085 мкм) по большей части вытянуты в длину, с резко выраженным плеохроизмом (рис.3). Окраска зерен постепенно, с увеличением дозы облучения, приобретает более темные тона по  $N_g$ , в связи с увеличением концентрации ионов радиационно-окисленного  $\text{Fe}^{3+}$ .

Оптические свойства роговой обманки до и после облучения представлены в таблице 1.

При облучении до доз  $10^7$  -  $5 \cdot 10^7$  Gy существенных изменений в ИК-спектрах образцов роговой обманки не отмечается.

При дозе облучения  $10^8$  Gy уменьшается степень разрешения пиков, расположенных в

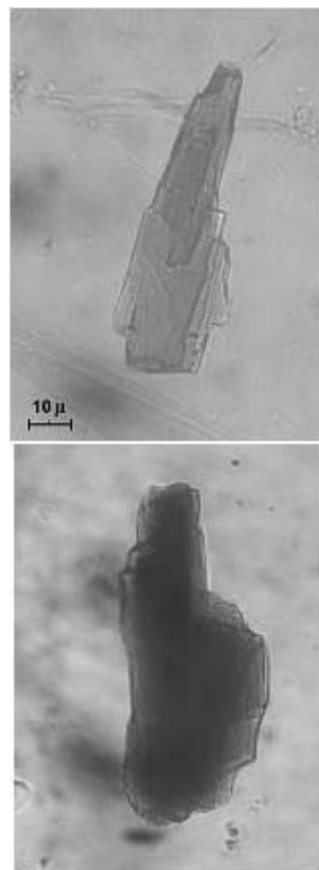


Рис. 3. Микрофотографии иммерсионного препарата роговой обманки, вид без анализатора: 1- исходная роговая обманка; 2 - после облучения электронами,  $D = 10^8$  Gy.

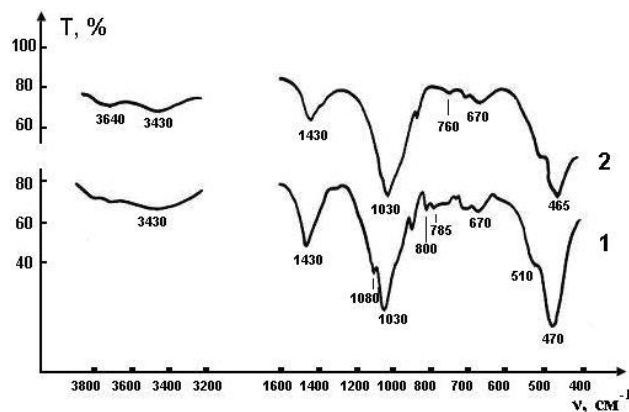


Рис. 4. ИК-спектры поглощения роговой обманки: 1 - исходная роговая обманка; 2 - после облучения электронами  $D = 10^8$  Gy.

пределах основной полосы поглощения в области  $900$ - $1100$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4). Наблюдается сдвиг некоторых полос поглощения в низкочастотную область спектра и исчезновение отдельных максимумов средней и слабой интенсивности. Эти изменения могут быть вызваны заменой ионов  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в комбинациях Me-OH.

Возникновение полосы поглощения в области  $3640$   $\text{cm}^{-1}$  можно связать с появлением железа в октаэдрическом окружении гидроксидов, в связи с окислением  $\text{Fe}^{2+}$ .

Установлено, что изменения показателей преломления, плеохроизма, а также степени разрешения, формы и частот основных полос ИК-поглощения амфибола связаны с перестройкой в октаэдрической подрешетке, вызванной потерей структурных гидроксильных групп и процессами окисления железа, приводящими к образованию магнетита и гематита.

### Выводы

В результате облучения биотита активизируются процессы окисления железа ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) в октаэдрических позициях структуры, и происходит последовательное разупорядочение его кристаллической решетки с ростом дозы облучения. Это проявляется в увеличении диффузности полос ИК-поглощения, изменении показателя преломления и окраски минерала.

Установлено, что изменения показателей преломления, плеохроизма, а также степени разрешения, формы и частот основных полос ИК-поглощения роговой обманки связаны с перестройкой в октаэдрической подрешетке, вызванной потерей структурных гидроксильных групп и процессами окисления железа.

Перечисленные особенности поведения изученных темноцветных минералов различных структурных типов при электронном облучении дают представление о начальных стадиях радиационного преобразования вещества. Это может быть использовано при комплексной оценке потенциальной геологической среды для захоронения РАО.

1. Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения. Под ред. Соботовича Э.В., Киев, Издательский центр «Друк», (2003), 400 с.
2. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами. Под ред. Неклюдова И.М. Киев, Наукова думка, (2006), 253 с.
3. W.A. Deer, R.A. Howie, J.Zussman. Rock-forming minerals, London, Longmans, (1962), v.3, 317 p.
4. В.Б. Дубровский. Радиационная стойкость строительных материалов, Стройиздат, М. (1977), 256 с.
5. В.П. Иваницкий, А.М. Калиниченко, И.В. Матяш и др.// ДАН УССР, сер. Б, 7, 593 (1977).
6. В.И. Подплетнев, Э.А. Подплетнева. Известия АН СССР. Неорг. мат., 15, № 9, 1661 (1979).
7. И.М. Неклюдов, Э.П. Шевякова, Е.П. Березняк, В.Л. Уваров, Л.А. Саенко, Е.А. Борц. ВАНТ, Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 4(89), 60 (2006).
8. G.F. Walker. Mineral. Mag., 28, 693 (1949).
9. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Наукова думка, К. (1966), 547 с.
10. В.П. Иваницкий, А.М. Калиниченко, И.В. Матяш, Н.Ю. Банзаракшеев, С.Д. Спивак. Геохимия, 7, 1073 (1977).

Таблица 1

Оптические свойства роговой обманки до и после облучения

| Доза электронного облучения   | Показатели преломления |       | Плеохроизм                 |                         |
|-------------------------------|------------------------|-------|----------------------------|-------------------------|
|                               | $N_g$                  | $N_p$ | По $N_g$                   | По $N_p$                |
| Исходный                      | 1,684                  | 1,663 | Зеленый                    | Светлый желто-зеленый   |
| $D = 10^7 \text{ Gy}$         | 1,688                  | 1,669 | Зеленый                    | Светлый желто-зеленый   |
| $D = 5 \cdot 10^7 \text{ Gy}$ | 1,693                  | 1,676 | Коричневато-зеленый        | Желто-зеленый           |
| $D = 10^8 \text{ Gy}$         | 1,702                  | 1,683 | Темный коричневато-зеленый | Светлый желто-буrowатый |