# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ КВАРЦИТОВ УКРАИНЫ

Э.П. Шевякова, Б.В. Борц, Е.П. Березняк, Л.А. Саенко, Н.Д. Рыбальченко, Ф.В. Белкин

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина E-mail: bereznyak@kipt.kharkov.ua

Методами инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов установлено, что исходный кварцит представлен зернами  $\alpha$ -кварца ( $\approx$ 90%) и полуаморфным кремнеземистым цементом ( $\approx$ 10%), который в результате облучения с увеличением дозы последовательно кристаллизуется в виде мелких зерен вторичного кварца. Структура  $\alpha$ -кварца в кварците и его микротвердость после облучения до дозы  $10^8$  Гр остаются практически неизменными, так же как и плотность кварцита. Таким образом, исследованные кварциты обладают высокой стойкостью в условиях радиационного воздействия и представляются перспективными в плане использования их в качестве природной геологической среды для долговременного хранения РАО.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Существующая проблема изоляции радиоактивных отходов (РАО) требует проведения комплексных специализированных работ по выбору геологических формаций, пригодных сооружения в них хранилищ. В Украине наиболее перспективными являются три типа формаций: Украинский кристаллический шит. Лнепровско-Донецкая впадина и Северо-Западный Донбасс. В границах этих формаций рассматриваются три размещения хранилиша: варианта отчуждения ЧАЭС, в Народическом районе Житомирской области и в Днепропетровской области [1-3].

Эколого-геологические исследования, проведенные в последнее десятилетие, привели к выводу, что в Чернобыльском регионе имеются геологические образования, потенциально пригодные для сооружения в них геологического хранилища. В западной части этой территории как перспективные могут рассматриваться докембрийские породы, в первую очередь гранитоиды Коростенского месторождения, а также толща кварцитов Овручского месторождения [2].

Для обоснования возможности использования этих пород для длительного хранения РАО необходимо комплексное исследование их свойств, в первую очередь стабильности структуры в условиях воздействия на них ионизирующих излучений, источником которых являются РАО.

Объектом исследования в данной работе были выбраны кварциты Овручского природные месторождения В северо-восточной части Житомирской области. С целью прогнозирования устойчивости структуры кварцита к радиационному воздействию со стороны PAO проведены имитационные эксперименты по его облучению ускоренными электронами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение проводилось на линейном ускорителе электронов КУТ-1 при следующих параметрах:

энергия электронов  $E\approx 7~\text{MpB}$ , средний ток пучка I=500~мкA, температура облучаемых образцов  $T_{\text{обл}}\approx 40~^{\circ}\text{C}$ , поглощенная доза  $D_{\text{погл}}=10^7~\dots 10^8~\text{Гр}$  при флюенсе электронов  $\Phi=3\cdot 10^{16}\dots 3\cdot 10^{17}~\text{см}^{-2}$ .

Структура и фазовый состав кварцитов исследовались методами инфракрасной спектроскопии, кристаллооптического и рентгенофазового анализов. Спектры инфракрасного поглощения записывались на спектрофотометре UR-20 (Zeis, Jena) в диапазоне частот  $400...4000~\text{cm}^{-1}$  с погрешностью измерения  $\pm\,(2...7)~\text{cm}^{-1}$ .

Кристаллооптические измерения проводились на поляризационных микроскопах МИН-8, ПОЛАМ-211Л с применением иммерсионных жидкостей. Точность измерения величины показателей преломления составляет  $\pm$  0,003.

Рентгеноструктурный анализ производился на дифрактометре ДРОН-1,5 на отражение по схеме  $\theta$ -2 $\theta$  с фокусировкой по Брегу-Брентано в излучении медного анода с применением никелевого селективного фильтра.

Структура поверхности исходного и облученного электронами кварцита исследовалась в отраженном свете с помощью металлографического микроскопа OLYMPUS GX-51. Были измерены также плотность и микротвердость кварцита. Измерения плотности проводились пикнометрическим методом с использованием весов ВЛР-20. Микротвердость измерялась на установке LM 700 AT (LECO) при нагрузке 500 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

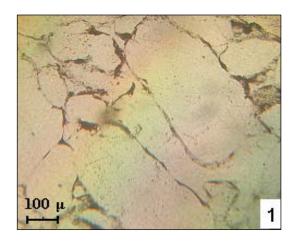
Известно, что кварциты формируются в результате преобразования кварцевых песков в условиях интенсивного воздействия температуры и давления. Преобладающим минералом в составе кварцитов является кварц, содержание которого в породе составляет 90...98 %. Процессы метаморфизма не только изменяют структуру песчаных пород, но и вызывают их самоочищение, в процессе которого удаляются неустойчивые к выветриванию минералы и глинистые примеси, а циркуляция обогащаемых кремнеземом растворов способствует возникновению

дополнительной оторочки кремнезема вокруг каждого обломочного кварцевого зерна [4].

Химический состав изученных в данной работе серых кварцитов Овручского месторождения представлен следующими окислами:

 $SiO_2$  - 97,52 %;  $Al_2O_3$  - 1,54 %;  $Fe_2O_3$  - 0,34 %; CaO - 0,12 %; MgO - 0,09 %;  $TiO_2$  - 0,09 %;  $Na_2O$  - 0,05 % [5].

Изучение структуры исходного кварцита в прозрачных шлифах в проходящем свете показало, что он представлен овальными зернами  $\alpha$ -кварца, содержание которых составляет  $\approx 90$  %, связанными полуаморфным кремнеземистым цементом ( $\approx 10$  %) (рис. 1).



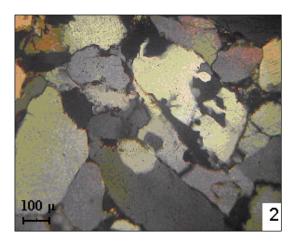


Рис. 1. Микроструктура исходного кварцита в прозрачном шлифе: 1- в одном николе; 2 - в скрещенных николях

Микроскопические исследования иммерсионных препаратов исходного кварцита показали, что зерна кварца в его структуре плотно прилегают друг к другу и имеют размеры от 0,06 до 0,12 мм. Наряду с прозрачными чистыми зернами отмечены зерна, содержащие отдельные газово-жидкие включения, а также зерна с примесью рудных минералов.

Ширина пленок связующего кремнеземистого цемента составляет 0,008...0,013 мм. Оптические константы кварцевых зерен соответствуют низкотемпературной  $\alpha$ -фазе SiO<sub>2</sub>: показатели преломления  $N_e=1,553\pm0,001;\;N_m=1,543\pm0,001;\;N_o=1,544\pm0,001;\;$ двупреломление  $\Delta=0,009.$ 

При кристаллооптических исследованиях облученного кварцита  $(D_{\text{погл}}=10^7...10^8\,\Gamma\text{p})$  обнаружено появление дымчатой окраски в зернах кварца, доля которых составляет  $\approx 35$  %. Различный цвет зерен вызван разным содержанием в исходном кварце изоморфной примеси ионов  $\text{Al}^{3+}$ , которые под действием облучения захватывают дырки и переходят в парамагнитное состояние, образуя  $\text{Al-O}^-$ -центры. Эти центры являются одновременно и центрами окраски [6,7].

В зернах кварца отмечается также проявление множественных прозрачных газово-жидких включений величиной до  $0{,}005\,$  мм, которые расположены беспорядочно или ориентированно.

Согласно [8], основными компонентами газовожидких включений в кварце являются вода (до 92%) и углекислота (до 8%).

Вероятно, исходный кварц содержал большое количество примесных ионов, которые в результате радиационно-стимулированной диффузии скапливаются в структурных каналах [9]. Этому в значительной степени способствует открытый характер структуры кварца, содержащей

структурные пустоты, соединенные каналами диаметром до 0,2 нм.

Такая миграция атомов и их локализация ранее наблюдались в структурах, которые образуются в кварце в результате облучения его нейтронами, ионами и  $\gamma$ -лучами [10 - 12].

В результате электронного облучения показатель преломления зерен исходного кварца не изменился, что подтверждает сохранение его исходной структуры.

Изменяется состояние цементирующего вещества, которое постепенно с увеличением дозы облучения кристаллизуется с формированием зерен вторичного кварца величиной до 0,012...0,015 мм со средним показателем преломления  $N_m=1,543\pm0,001$  (рис. 2).

Данные рентгеновской дифракции подтверждают результаты микроскопического показывают, что исследования И кварциты собой α-SiO<sub>2</sub> представляют В основном (гексагональная решетка c параметрами a =0,489(5) нм, c = 0,543(7) нм) и не содержат других кристаллических модификаций (рис. 3). Облучение приводит к увеличению числа зарегистрированных в образцах дифракционных отражений уменьшению полуширины соответствующих рефлексов. Так, например, полуширина линии 211 в исходном образце - 0,38°, а после облучения она составляет 0,33° (параметры решетки при этом в пределах ошибки эксперимента не меняются: а = 0,4907(1) HM, c = 0,5399(4) HM).

Появление дополнительных отражений можно объяснить образованием большого числа мелких зерен  $\alpha$ -SiO $_2$  при кристаллизации кремнеземистого цемента под облучением (см. рис. 3).

Однако, учитывая небольшую объемную долю

цемента, столь существенное изменение дифрактограммы вследствие указанного фактора представляется сомнительным. Кроме того, эта причина не может привести к наблюдаемому уменьшению полуширины линий кварца. Другое

объяснение может быть связано с повышением под облучением структурного совершенства кристаллической решетки исходного α-кварца в результате радиационной релаксации напряжений.

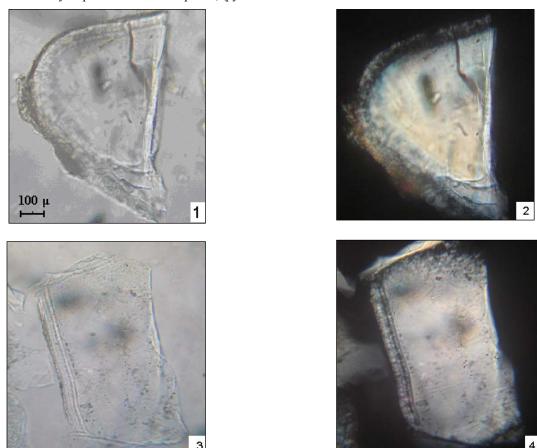


Рис. 2. Микрофотографии зерен кварцита в иммерсионной жидкости: 1- исходный кварцит в одном николе, 2- то же в скрещенных николях; 3- облученный электронами  $D=10^8$   $\Gamma p$  в одном николе, 4- то же в скрещенных николях

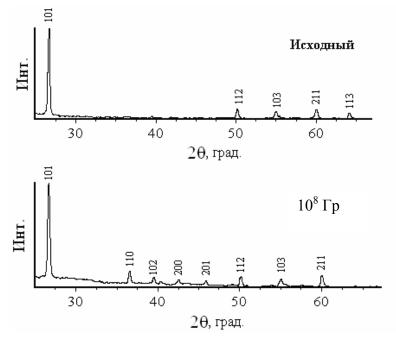


Рис. 3. Дифрактограммы кварцита до и после электронного облучения, полученные в Cu- $k_{\alpha}$ -излучении

Исследования инфракрасного спектра исходного кварцита также показали (рис. 4), что он представляет собой кристаллический  $\alpha$ -кварц с примесью аморфного кремнезема [2]. Это подтверждается наличием в спектре основных полос поглощения  $\alpha$ -кварца: 470, 700, 810, 1100 см $^{-1}$ . Не наблюдается дополнительных полос, харак-

теризующих присутствие других минералов или высокотемпературных модификаций кварца. Присутствие в спектре полос поглощения средней интенсивности в области частот 1600 и 3400 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии в исходном образце групп ОН<sup>-</sup>.

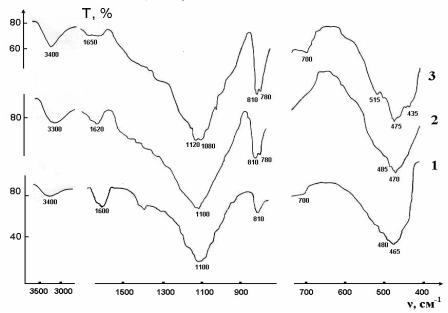
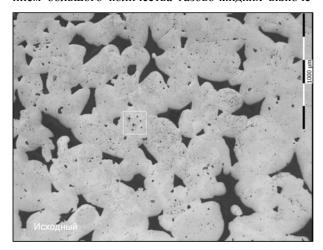


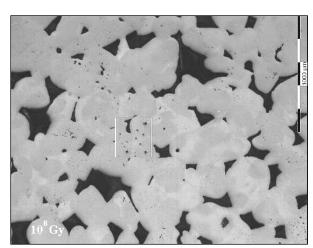
Рис. 4. ИК-спектры поглощения кварцита: 1 - исходный кварцит; 2 - после облучения электронами  $D=10^7$  Гр; 3 - то же  $D=10^8$  Гр

В результате электронного облучения с ростом дозы в области колебаний гидроксильных групп наблюдается перераспределение интенсивности полос, при котором резко уменьшается интенсивность максимума, характерного для деформационных колебаний группы ОН<sup>-</sup>.

Одновременно с этим увеличивается и становится более острой полоса в области 3400 см<sup>-1</sup>, характерная для колебаний молекул воды. Это может быть вызвано отмеченным выше формированием большого количества газово-жидких включе-

ний, содержащих Н<sub>2</sub>О. Кроме того, в указанном спектральном диапазоне  $(3370...3400 \text{ cm}^{-1})$ проявляются валентные колебания группы H-O-Al. Их образование можно объяснить тем, что водород, который входил в структуру исходного а-кварца в виде примеси и участвовал в формировании связей О-Н и Si-H, в результате электронного облучения захватывается освобождается И алюмокислородными тетраэдрами c образованием алюмоводородных комплексов OH(Al).





Puc. 5. Микроструктура поверхности кварцита в отраженном свете до и после электронного облучения (белыми квадратами отмечены следы от уколов алмазной пирамидки)

На оставшихся алюмокислородных тетраэдрах образуются дырочные  $\mathrm{Al}^+\mathrm{O}\text{-}\mathrm{Si}$ -центры, изменяющие окраску зерен.

Кроме того, при облучении постепенно увеличивается интенсивность всех основных полос поглощения, соответствующих  $\alpha$ -кварцу, отчетливо

проявляются дублеты 780, 810 и 1080, 1120 см<sup>-1</sup>, характерные для кристаллического кварца. Этот результат подтверждает высказанное предположение «совершенствовании» 0 кристаллической решетки α-кварца при его облучении исследованном диапазоне поглощенных доз.

Исследования поверхности исходного и облученного кварцита в отраженном свете не выявили заметной разницы (рис. 5).

Результаты измерений плотности и микротвердости кварцита до и после облучения приведены в таблице.

#### Свойства исходного и облученного электронами кварцита

Свойства кварцита	Исходный	Облученный D=5·10 <sup>7</sup> Гр	Облученный $D = 10^8  \Gamma p$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	$2,649 \pm 0,001$	$2,643 \pm 0,001$	$2,642 \pm 0,001$
Микротвердость, МПа	11210	11250	11260

Можно отметить незначительное уменьшение плотности и практическое постоянство микротвердости кварцита (представленного  $\alpha$ -кварцем) с ростом дозы облучения, что является характерным при воздействии облучения на минералы [13, 14].

#### выводы

- 1. Методами инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов установлено, что исходный кварцит представлен овальными зернами  $\alpha$ -кварца ( $\approx 90$  %) и полуаморфным кремнеземистым цементом ( $\approx 10$  %), который при увеличении дозы облучения последовательно кристаллизуется в виде мелких зерен вторичного кварца.
- 2. Кристаллическая структура исходного акварца в кварците после облучения электронами до дозы  $10^8$  Гр сохраняется, причем, судя по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, наблюдаются признаки ее совершенствования, что обусловлено может быть радиационностимулированной диффузией примесных ионов и радиационным отжигом точечных дефектов структуры исходного кварца. Плотность микротвердость кварцита в результате облучения существенно не меняются.
- 3. Полученные реультаты позволяют сделать вывод о том, что кварциты обладают устойчивой структурой к радиационному воздействию и представляются перспективными в плане использования их в качестве природной геологической среды для захоронения РАО.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения / Под. ред. Э.В. Соботовича. Киев: Издательский центр «Друк», 2003, 400 с.
- 2. В.В. Скворцов, Н.В. Александрова. Принципы создания геолого-информационной базы выбора места для захоронения долгосуществующих радиоактивных отходов // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2007, №6, с. 89-93.
- 3. С.Ю. Саенко, И.М. Неклюдов, Г.А. Холомеев, Б.А. Шиляев, 3.В. Тарасов. Математическое

- моделирование тепломассопереноса в геологическом защитном барьере после захоронения отработавшего ядерного топлива // Ядерная и радиационная безопасность. 2001, N24, с. 66-72.
- 4. И.М. Симанович. *Кварц песчаных пород*. М.: «Наука», 1978, 156 с.
- 5. Справочник по петрографии Украины. К.: «Наукова думка», 1975, 578 с.
- 6. J.A. Weil. A preview of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. Chem. Minerals. 1984, v.10, p.149-165.
- 7. Г.И. Икрамов, Г.Т. Петровский. *Радиационно-оптические эффекты в кислородсодержащих кристаллах и стеклах*. Ташкент: ФАН, 1985, 175 с.
- 8. А.А. Поцелуев, Д.И. Бабкин, В.И. Котегов. Состав и закономерности распределения газов в кварцах Калгутинского редкометального месторождения // Известия Томского политехнического университета. 2005, т. 308, № 2, с. 36-42.
- 9. В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, Б.З. Певзнер, И.Н. Толстихин. Исследование радиационных дефектов в синтетическом кварце методом малоуглового рассеяния нейтронов // Физика твердого тела. 2006, т. 48, в. 4, с. 637-643.
- 10. Ш.А. Вахидов, Э.М. Гасанов, М.И. Самойлович, У. Яркулов. *Радиационные эффекты в кварце*. Ташкент: ФАН, 1975, 187 с.
- 11. Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристалах: Сборник / Под ред. III.A. Вахидова. Ташкент: ФАН, 1978, 264 с.
- 12. И.М. Неклюдов, Э.П. Шевякова, Е.П. Березняк, В.Л. Уваров, Л.А. Саенко, Е.А. Борц. Влияние облучения на оптические свойства гранитных пород Украины // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2006, №4, с. 60-65.
- 13. I.L. Komov. *Radiation of mineralogy and geochemistry*. Киев: «Логос», 2004, 419 с.
- 14. В.Б. Дубровский. *Радиационная стойкость строительных материалов*. М.: «Стройиздат», 1977, 256 с.

# ВПЛИВ ЭЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОЛНИХ КВАРШИТІВ УКРАЇНИ

Е.П. Шев'якова, Б.В. Борц, О.П. Березняк, Л.О. Саєнко, Н.Д. Рибальченко, Ф.В. Белкін

Методами інфрачервоної спектроскопії, рентгеноструктурного і кристалооптичного аналізів встановлене, що вихідний кварцит представлений зернами  $\alpha$ -кварца ( $\approx$ 90%) і напіваморфним кремнеземним цементом ( $\approx$ 10%), який в результаті опромінення із збільшенням дози послідовно кристалізується у вигляді дрібних зерен вторинного кварцу. Структура  $\alpha$ -кварца у кварциті і його мікротвердість після опромінення до дози  $10^8$  Гр залишаються практично незмінними, також як і щільність кварциту. Таким чином, досліджені кварцити мають високу стійкість в умовах радіаційної дії і здаються перспективними в плані використання їх у якості природного геологічного середовища для довготривалого зберігання РАВ.

# THE EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NATURAL QUARTZITES OF UKRAINE

E.P. Shevyakova, B.V. Borts, E.P. Bereznyak, L.A. Sayenko, N.D. Rybalchenko, F.V. Belkin

By means of infrared spectroscopy, x-ray diffraction and crystal-optic analysis it was established that initial quartzit is presented by oval grains of  $\alpha$ -quartz ( $\approx$ 90 %), and semiamorphous siliceous cement ( $\sim$  10 %) which gradually crystallizes with formation of secondary quartz while the dose of irradiation increases. The structure  $\alpha$  -quartz in quartzit after the irradiation remains invariable, the density and microhardness of quartzite do not vary that also confirms the fact of preservation of its crystal structure. It allows drawing a conclusion that quartzites possess high firmness in conditions of irradiation and are represented as perspective in respect of their usage as natural geological environment for long-term storage of RWS.