

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИРОДНЫХ БИОТИТАХ

© 2010 г. Э. П. Шевякова, Е. П. Березняк, Б. В. Борц, Л. А. Саенко

ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков

Методами инфракрасной спектроскопии и кристаллооптического анализа исследованы изменения структуры и фазового состава обычного и гидратированного биотита (одной из основных составляющих гранитоидов) при облучении электронами и γ -квантами. Установлено, что в результате радиационного воздействия активизируются процессы окисления железа и происходит последовательное разупорядочение кристаллической решетки биотита с увеличением дозы облучения до 10^8 Гр. Под влиянием облучения обычный биотит сохраняет свою кристаллическую структуру, в то время как гидратированный биотит испытывает фазовый переход с образованием слабо кристаллизованной глинистой фазы (вермикулита). Эти процессы сопровождаются изменением основных оптических констант минерала и вида его ИК-спектров.

Ключевые слова: биотит, электронное облучение, облучение γ -квантами, инфракрасная спектроскопия, кристаллооптический анализ, кристаллическая структура, разупорядочение.

Введение

Одной из основных задач атомной энергетики является решение проблемы надежной изоляции радиоактивных отходов (РАО) атомных электростанций (АЭС) Украины, включая радиоактивные массы, образовавшиеся в результате аварии на 4-м блоке ЧАЭС [1, 2]. При глубинном захоронении РАО основным барьером для распространения радионуклидов будет служить геологическая среда.

Гранитоидные породы Украины являются перспективными материалами для безопасного хранения РАО [3]. Поскольку гранитоиды являются многофазными объектами, то их свойства, в частности радиационная стойкость, зависят от характеристик отдельных фаз. Основными составляющими фазами гранитоидов являются кварц, полевые шпаты и слюды. Слюды чаще всего представлены биотитом. Биотит (темноцветная слюда) - это слоистый силикатный минерал, содержание которого в различных видах гранитоидных пород составляет от 5 до 20 объемных %. Для прогнозирования устойчивости структуры гранитоидных пород к радиационному воздействию необходимо иметь информацию о поведении под облучением отдельных фаз гранитоидов. Целью настоящей работы было изучение структурных изменений, происходящих в биотитах разного типа при облучении их высокоэнергетичными электронами и γ -квантами.

Объекты исследования и методика эксперимента

Объектом исследования выбраны обычные и гидратированные биотиты, выделенные из гранитоидных пород Днепровско-Донецкой впадины (нормальные граниты, плагиограниты, гранодиориты, кварцевые сиениты и кварцевые диориты) и Украинского кристаллического щита (янцевский гранит).

Химический состав слюд, ввиду его сложности, до сих пор не выяснен полностью. Обычно это сложная изоморфная смесь нескольких сложных алюмосиликатов, главным образом силикатов алюминия, щелочей, оксидов магния, железа и воды, содержание которой составляет 0,92 - 5,30 % [4].

Биотит может быть представлен как твердый раствор двух минералов: магнезиального состава - $H_4K_2Mg_6Al_2Si_6O_{24}$ и железистого состава - $H_4K_2Fe_6Al_2Si_6O_{24}$. При этом Al_2O_3 может замещаться Fe_2O_3 почти на 20 %, FeO и MgO замещаются MnO (до 21 %), частью CaO (до 14 %), K_2O-Na_2O (до 6 %), $H-F$ (до 5,5 %). Химические составы биотитов, а также вермикулита (продукт преобразования биотита) для сравнения приведены в таблице.

Химический состав изученных биотитов и вермикулита [4]

Окислы	Содержание, мас. %		
	Обычный биотит	Гидратированный биотит	Вермикулит
SiO ₂	38,22	33,40	34 - 37
TiO ₂	2,96	1,02	1 - 2
Al ₂ O ₃	14,71	16,88	10 - 13
Fe ₂ O ₃	3,83	5,80	5 - 17
FeO	13,84	24,57	1 - 3
MnO	0,52	0,23	-
MgO	13,45	5,40	10 - 24
CaO	1,46	1,27	0,5 - 2
Na ₂ O	0,50	0,20	0,5 - 1
K ₂ O	7,90	6,47	0,5 - 1
F	-	0,28	-
P ₂ O ₅	-	0,03	-
H ₂ O ⁺	1,89	4,51	9 - 20
H ₂ O ⁻	0,60	0,22	
Сумма	99,88	100,28	

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

Облучение γ -квантами проводилось на линейном ускорителе ННЦ «ХФТИ» ЛУ-20 ($D_{\text{полгл}} = 10^7 - 10^8$ Гр, средняя энергия γ -квантов $E \approx 660$ кэВ, $T_{\text{обл}} \approx 50$ °С). В обоих случаях облучение проводили в атмосфере воздуха.

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 составляла $\pm 0,003$.

Результаты и их обсуждение

Поведение при облучении всех изученных разновидностей биотитов одного класса (обычных и гидратированных) оказалось подобным, поэтому в дальнейшем приводятся результаты, полученные при исследовании обычного и гидратированного биотитов, отобранных из нормального гранита.

Кристаллооптические исследования показали, что оптические константы обычного биотита при облучении высокоэнергетичными электронами заметно изменяются. Так, показатели преломления биотита, которые в исходном состоянии составляют $N_g = N_m = 1,630$, после электронного облучения до доз $10^7 - 10^8$ Гр последовательно увеличиваются до 1,650. Такое изменение может быть обусловлено окислением ионов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ при переходе гематита (Fe_2O_3) в магнетит (Fe_3O_4). В пользу такого вывода свидетельствует изменение окраски биотита с проявлением интенсивных коричневых тонов (рис. 1), а также результаты более ранних исследований [5 - 8].

Сравнение ИК-спектров исходного и облученного обычного биотита показало, что после облучения он сохраняет свою кристаллическую структуру с частичным ее разупорядочением. Это подтверждается небольшим уменьшением интенсивности основных полос по-

глощения биотита (рис. 2). При дозе 10^8 Гр в ИК-спектре отчетливо проявляются максимумы в области 585 и 640 см^{-1} , которые вызваны увеличением процентного содержания ионов Fe^{3+} из-за радиационного окисления ионов железа.

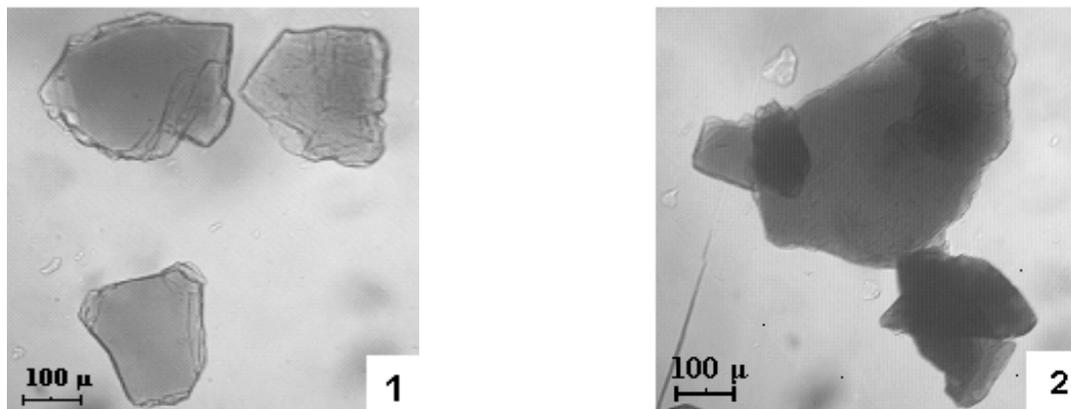


Рис. 1. Микрофотографии иммерсионного препарата биотита, вид без анализатора: 1 – исходный биотит; 2 – после облучения электронами, $D = 10^8$ Гр.

Кроме того, с ростом дозы облучения отмечается последовательное увеличение интенсивности полосы поглощения 1620 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям связи О-Н. Согласно [9], это обусловлено замещением ионов калия молекулами воды с последующим образованием гидратированного биотита. Однако на этой стадии преобразования структуры биотита слюдяные чешуйки сохраняют целостность.

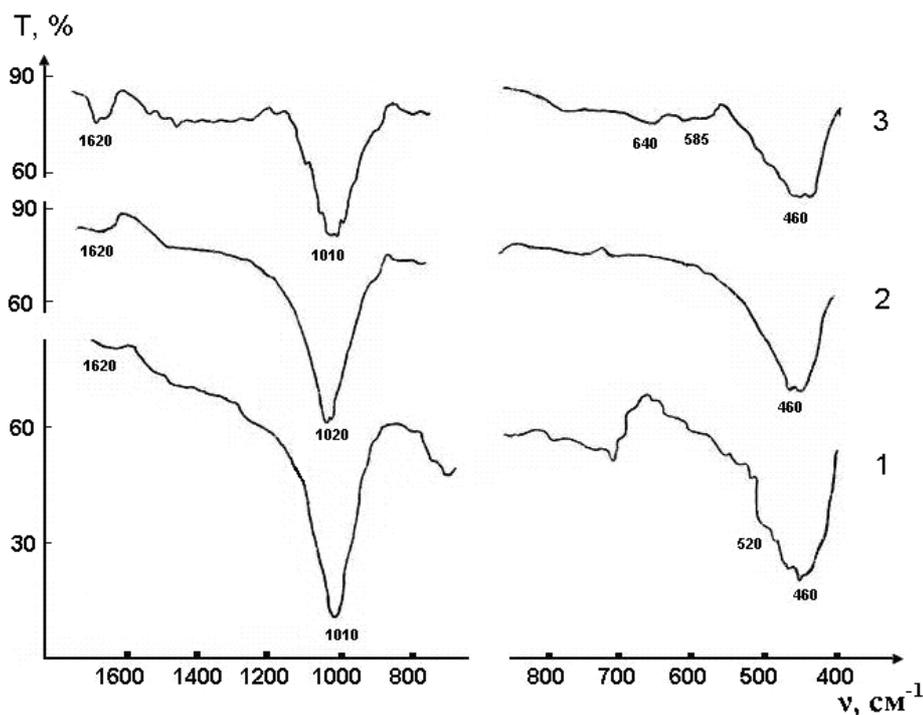


Рис. 2. ИК-спектры поглощения биотита: 1 – исходный биотит; 2 – после облучения электронами, $D = 10^7$ Гр; 3 – то же, $D = 10^8$ Гр.

Гидратированный биотит (гидробиотит) относится к триоктаэдрическим слюдам, в которых часть ионов натрия или калия замещена молекулами H_2O , и отличается более высоким содержанием воды по сравнению с обычными слюдами. В гидробиотите все ионы Fe^{2+} окислены до Fe^{3+} .

Показатели преломления облученного до дозы 10^8 Гр гидратированного биотита увеличиваются до 1,670 – 1,685 по сравнению с 1,668 в исходном образце. Его окраска приобретает темные коричневые тона за счет проявления оксидных фаз (рис. 3). В отдельных участках наблюдается снижение N_m до 1,575 за счет новообразования слабо кристаллизованной глинистой фазы – вермикулита ($11(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot 3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\cdot 11\text{SiO}_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$), который по сравнению с биотитом обладает меньшими светопреломлением и двупреломлением. Вермикулит является продуктом вторичного преобразования биотита и может содержать в себе до 20 % воды (см. таблицу).

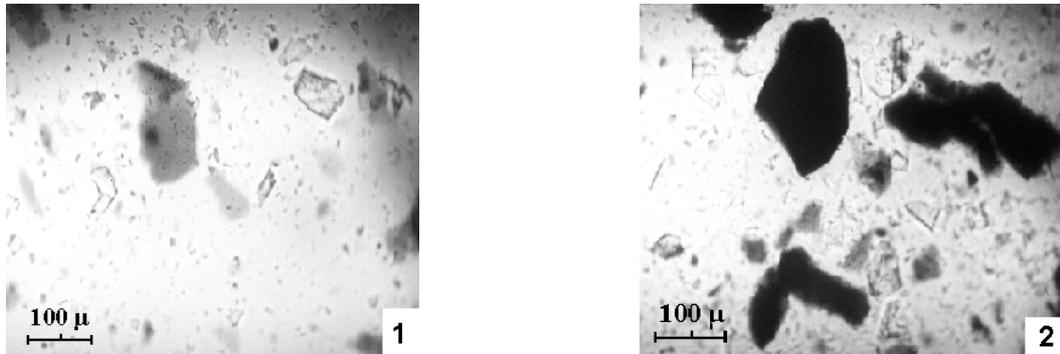


Рис. 3. Микрофотографии иммерсионного препарата гидратированного биотита, вид без анализатора: 1 – исходный биотит; 2 – после облучения γ -квантами, $D = 10^8$ Гр.

Структура вермикулита содержит слои с центральной сеткой (Mg, Fe)-ионов, находящихся в октаэдрической координации. Между этими слоями присутствуют молекулы воды, максимальное содержание которых соответствует двум слоям водных молекул на один межслоевой промежуток [4].

В ИК-спектрах облученного до дозы 10^8 Гр гидратированного биотита наблюдаются изменения, свидетельствующие о потере межслоевой воды, которая сопровождается разрушением кристаллической решетки исходного вещества и переходом его в слабо кристаллизованную глинистую массу вермикулитового состава. Об этом свидетельствует появление мелких пиков, характерных для вермикулита: 680 , 730 , 3630 и 3790 cm^{-1} (рис. 4). Наблюдается существенное снижение уровня пропускания, что, вероятно, вызвано тонкодисперсным строением новообразованных фаз. Вода в этой фазе, судя по форме и положению полос в области $3400 - 3800$ cm^{-1} , присутствует в виде несвязанных молекул H_2O .

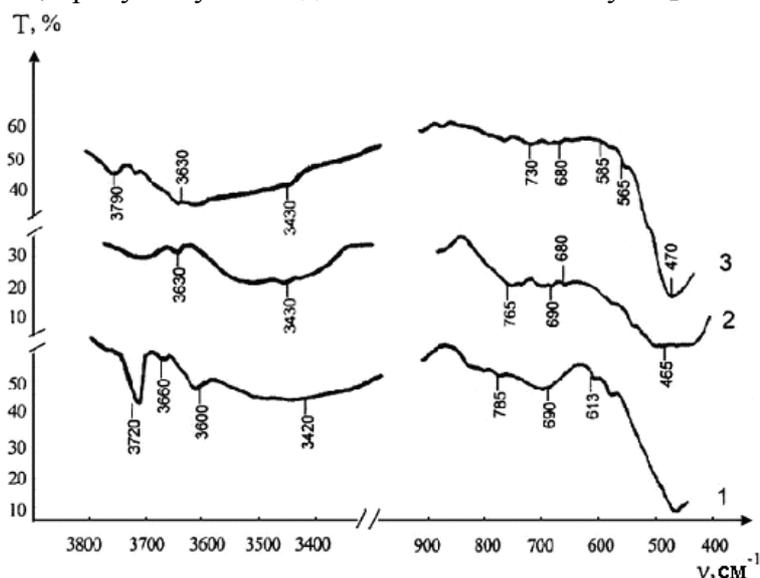


Рис. 4. ИК-спектры поглощения гидратированного биотита: 1 – исходный гидратированный биотит; 2 – после облучения γ -квантами, $D = 10^7$ Гр; 3 – то же $D = 10^8$ Гр.

При максимальной дозе облучения в ИК-спектре гидратированного биотита отчетливо проявляются мелкие максимумы в области $550-730\text{ см}^{-1}$ связанные с новообразованием оксидов железа и титана.

Выводы

В результате облучения биотита как электронами, так и γ -квантами активизируются процессы окисления железа ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) и происходит последовательное разупорядочение кристаллической решетки биотита с ростом дозы облучения. Эти процессы сопровождаются изменением основных оптических констант минерала и вида его ИК-спектров.

После облучения до максимальной дозы $\sim 10^8$ Гр обычный биотит сохраняет свою кристаллическую структуру, в то время как гидратированный биотит испытывает фазовый переход с образованием слабо кристаллизованной глинистой фазы (вермикулита).

Поскольку радиационная стойкость гранитоидной породы в целом в значительной степени определяется устойчивостью к действию излучений входящих в ее состав минералов, более устойчивыми будут гранитоиды с минимальным количеством гидратированного биотита. Это может служить качественным критерием при выборе разновидностей гранитов для долговременного хранения РАО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соботович Э.В., Шестопалов В.М., Белевцев Р.Я., Яковлев Б.Г. Состояние проблемы захоронения радиоактивных отходов в Украине и геологические аспекты их изоляции // Проблемы Чернобыльской зоны відчуження. - 1996. - Вип. 3.- С. 5 - 16.
2. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами / Под ред. И. М Неклюдова. - К.: Наук. думка, 2006. - 253 с.
3. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И.. Изоляционные свойства кристаллических пород в связи с проблемой захоронения высокоактивных отходов // Геология рудных месторождений. - 2001.- Т. 43. - № 1. - С. 6 - 23.
4. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. - London: Longmans, 1962. - Vol. 3. - 317 p.
5. Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1977. - 256 с.
6. Иваницкий В.П., Калиниченко А.М., Матяш И.В. и др. Влияние упорядоченности октаэдрических катионов на радиационные структурно-химические изменения биотита // ДАН УССР. - Сер. Б. - 1977. - Т. 7. - С. 593 - 595.
7. Подплетнев В.И., Подплетнева Э.А. Влияние ионизирующей радиации на электрофизические свойства слюд // Изв. АН СССР. Неорг. мат. - 1979. - Т. 15. - № 9. - С. 1661 - 1664.
8. Неклюдов И.М., Шевякова Э.П., Березняк Е.П. и др. Влияние облучения на оптические свойства гранитных пород Украины // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. - 2006. - Вып. 4(89). - С. 60 - 65.
9. Walker G.F. The decomposition of biotite in the soil // Mineral. Mag. - 1949. - Vol. 28. - 693 p.

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В ПРИРОДНИХ БІОТИТАХ

Е. П. Шев`якова, О. П. Березняк, Б. В. Борц, Л. О. Саєнко

Методами інфрачервоної спектроскопії та кристалооптичного аналізу досліджено зміни структури і фазового складу звичайного й гідратованого біотиту при опроміненні електронами та γ -квантами. Установлено, що в результаті радіаційного впливу активізуються процеси окиснення заліза й відбувається послідовне розупорядкування кристалічної ґратки біотиту із збільшенням дози опромінення до 10^8 Гр. Під впливом опромінення звичайний біотит зберігає свою кристалічну структуру, тоді як гідратований біотит зазнає фазового переходу з утворенням слабо кристалізованої глинистої фази (вермікуліту). Ці процеси супроводжуються зміною основних оптичних констант мінералу та вигляду його ІЧ-спектрів.

Ключові слова: біотит, електронне опромінення, опромінення γ -квантами, інфрачервона спектроскопія, кристалооптичний аналіз, кристалічна структура, розупорядкування.

RADIATION-INDUCED PROCESSES IN NATURAL BIOTITES**E. P. Shevyakova, O. P. Bereznyak, B. V. Borts, L. O. Sayenko**

The changes of structure and phase composition of regular and hydrated biotite at radiation exposure of electron bombardment and γ -quanta were investigated by the methods of infrared spectroscopy and crystal-optic analysis. As a result radiation the processes of oxidation of iron become more intensive and consecutive positional disorder of a crystal lattice of biotite with the growth of a dose of irradiation was established. After regular biotite is irradiated to the maximum dose $\sim 10^8$ Gy, it keeps the crystal structure, while hydrated biotite undergoes phase transition with formation poorly crystalline a clay phase (vermiculite). These processes are accompanied the change of basic optical constants of mineral and type of his IR-spectra.

Keywords: biotite, electron irradiation, γ -irradiation, IR-spectroscopy, crystal-optic analysis, crystal-line structure, disorder.

Поступила в редакцию 27.04.10