

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МИКРОКЛИНОВ

Е.П. Березняк, И.В. Колодий, Л.А. Саенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: bereznyak@kipt.kharkov.ua

Изучены структурные изменения, происходящие при облучении в микроклинах, которые входят в состав пяти разновидностей гранитоидных пород Днепровско-Донецкой впадины, перспективных для захоронения радиоактивных отходов. Установлено, что исходные микроклины представлены двумя разновидностями: белой окраски (в кварцевом сиените, кварцевом диорите и гранодиорите) и розовой окраски (в нормальном граните и плагиограните). В исходном состоянии эти разновидности характеризуются различным фазовым составом и имеют разную степень упорядоченности кристаллической структуры. В результате электронного облучения максимального белого микроклина с увеличением дозы происходит образование структурных дефектов и уменьшение Al-Si-упорядоченности. При максимальной дозе облучения ($D = 10^8$ Гр) наблюдается переход микроклина из упорядоченного в промежуточное состояние. Процесс структурных изменений, происходящих под воздействием облучения в промежуточном розовом микроклизе, имеет ступенчатый характер и завершается полным разупорядочением структуры микроклина с образованием слабокристаллизованных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Поскольку гранитоидные породы рассматриваются в качестве геологической среды для долговременного хранения радиоактивных отходов в Украине, актуальным является выбор их разновидностей, наиболее устойчивых к радиационному воздействию [1, 2]. Для этого необходимо исследовать радиационную стойкость основных породообразующих минеральных фаз, входящих в состав гранитоидных пород. Наиболее распространенной группой минералов во всех типах гранитоидных пород являются полевые шпаты. Основа их структуры – бесконечный трехмерный каркас из кремнекислородных тетраэдров, в пустотах которого располагаются одно- и двухвалентные катионы – K, Na, Ca и другие. Эти минералы кристаллизуются в широком интервале температур и давлений и в зависимости от степени упорядочения атомов Al и Si по тетраэдрическим положениям структуры имеют различные полиморфные модификации: высокотемпературные – с полностью беспорядочным распределением атомов Al и Si и низкотемпературные, в которых это распределение носит почти полностью упорядоченный характер. Ранее, в работах [3, 4], были изучены структурные изменения и установлена последовательность фазовых переходов, происходящих при электронном облучении в низкотемпературном натриевом полевом шпате – альбите и высокотемпературном калиевом ортоклазе. Изученный в данной работе калиевый полевой шпат – микроклин $(K, Na)AlSi_3O_8$ – является главным породообразующим минералом, входящим в состав гранитов, гранодиоритов (сиенитов), пегматитов и гнейсов. Он представляет собой наиболее низкотемпературную упорядоченную разновидность калиевого полевого шпата. Все микроклины обладают триклинной симметрией, однако их кристаллическая решетка

может иметь различную степень триклинности (косоугольности). Образцы с наиболее косоугольной кристаллической решеткой называются максимальными микроклинами, в то время как остальные носят название промежуточных микроклинов [5].

Целью работы было изучение структурных изменений, происходящих при облучении в природных микроклинах, которые входят в состав пяти разновидностей гранитоидных пород Днепровско-Донецкой впадины.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования выбраны микроклины, выделенные из пяти видов гранитоидных пород Днепровско-Донецкой впадины: нормальных гранитов, плагиогранитов, гранодиоритов, кварцевых сиенитов и кварцевых диоритов. Отбор мономинеральных фракций производился методом механической дезинтеграции с последующей сепарацией с применением жидкости Клеричи.

Облучение проводилось на линейном ускорителе электронов ННЦ ХФТИ КУТ-1 при следующих параметрах: энергия электронов $E \approx 7$ МэВ, средний ток пучка $I = 500$ мкА, температура облучаемых образцов $T_{\text{обл}} \approx 40$ °С, поглощенная доза $D_{\text{полг}} = 10^7 \dots 10^8$ Гр при флюенсе электронов $\Phi = 3 \cdot 10^{16} \dots 3 \cdot 10^{17}$ эл./см².

Структура и фазовый состав микроклинов исследовались методами инфракрасной спектроскопии, кристаллооптического и рентгеноструктурного анализов. Спектры инфракрасного поглощения регистрировались на спектрофотометре UR-20 (Zeiss, Jena) в диапазоне частот $400 \dots 4000$ см⁻¹ с погрешностью измерения $\pm(2 \dots 7)$ см⁻¹. Образцы приготавливались в виде прозрачных спрессованных таблеток из смеси KBr и исследуемого вещества в количестве 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 модернизированном дифрактометре ДРОН-2 в излучении Cu-K α с применением Ni-селективно поглощающего фильтра. Дифрагированное излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором. Поскольку для микроклина характерна совершенная спайность по плоскостям {001} и {010}, по которым происходит разрушение образцов при их размоле, то для предотвращения формирования текстуры при приготовлении порошковых объектов для съемки они специально не прессовались. Дополнительно во время съемки образцы вращались в своей плоскости для получения более реальной дифракционной картины.

Была проведена первичная обработка экспериментальных данных: отделение фона, сглаживание, выделение и удаление K α_2 -дублетов. После этого проводился расчет параметров решетки микроклина. В первом приближении вычисления проводились по методикам, описанным в [6]. После этого приближенные значения параметров решетки уточнялись полнопрофильным методом Ритвельда [7]. Анализ полуширины линий (ширина линии на половине высоты FWHM) проводился в основном по линиям (-201), (220), (-202) и (131), критерием выбора служило отсутствие наложения линий. Кроме параметров решетки для контроля за структурным состоянием образцов анализировались также и характерные параметры полевых шпатов (степень триклинности $\Delta\rho$ и Al-Si-упорядоченность). Расчет степени триклинности проводился по формуле [6]:

$$\Delta\rho = 12,5 \cdot (d_{131} - d_{1-31}), \quad (1)$$

где $\Delta\rho$ – степень триклинности; d_{131} и d_{1-31} – межплоскостные расстояния для линий (131) и (1-31) соответственно.

Основным структурным мотивом микроклина являются кремнекислородные тетраэдры, в которых в зависимости от состава от одной четверти до

половины катионов кремния Si $^{4+}$ замещаются алюминием Al $^{3+}$. Причем, имеется четыре структурно различные тетраэдрические позиции (T $_{1o}$, T $_{1m}$, T $_{2o}$ и T $_{2m}$). В зависимости от распределения алюминия по этим позициям происходит Al-Si-упорядочение микроклина. Заполнение алюминием этих позиций рассчитывалось по следующим формулам [6]:

$$t_{1o} - t_{1m} = -1,264 \cdot (2g_{131} - 2g_{1-31}), \quad (2)$$

$$t_{1o} + t_{1m} = 7,880 - 0,790 \cdot (2g_{-204} - 2g_{060}), \quad (3)$$

$$t_{1o} = \frac{(t_{1o} + t_{1m}) + (t_{1o} - t_{1m})}{2}, \quad (4)$$

$$t_{1m} = (t_{1o} + t_{1m}) - t_{1o}, \quad (5)$$

$$t_{2o} = t_{2m} = \frac{1 - (t_{1o} + t_{1m})}{2}, \quad (6)$$

где t_{1o} , t_{1m} , t_{2o} и t_{2m} – коэффициенты заполнения алюминием соответствующих позиций T $_{1o}$, T $_{1m}$, T $_{2o}$ и T $_{2m}$; $2\nu_{131}$, $2\nu_{1-31}$, $2\nu_{-204}$ и $2\nu_{060}$ – углы дифракции соответствующих линий на дифрактограмме.

Рассчитанные по формулам (2)–(6) коэффициенты заполнения тетраэдрических позиций ионами алюминия брались в качестве предварительных значений и далее уточнялись вместе с другими структурными параметрами методом Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью кристаллооптических исследований установлено, что исходные микроклины представлены двумя разновидностями: белой окраски (в кварцевом сиените, кварцевом диорите и гранодиорите) и розовой окраски (в нормальном граните и плагиограните). Ниже проанализированы изменения, происходящие в этих разновидностях микроклина при облучении.

Белый микроклин. Этот тип микроклина представлен чистыми свежими зернами с характерной решетчатой структурой с небольшим количеством продуктов пелитизации (до 10 об.%) (рис. 1,а).



а



б

Рис. 1. Микрофотографии зерен белого микроклина в иммерсионной жидкости. Вид без анализатора: а – исходный белый микроклин; б – после облучения электронами, $D = 10^8$ Гр

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов показал, что они в основном состоят из микроклина (триклинная сингония, пространственная группа №2, С-1). Также на всех дифрактограммах присутствуют дополнительные линии, что свидетельствует о наличии второй фазы. Однозначно идентифицировать эту фазу не представляется возможным, но исходя из литературных данных [6] и судя по положению линий фазы на дифрактограммах, можно сделать вывод, что это натриевая разновидность полевых

шпатов – альбит. По соотношению интенсивностей линий альбита и микроклина определена массовая доля альбита, которая составляет порядка 5...9 %, в зависимости от образца.

Исходный образец белого микроклина (рис. 2) представляет собой максимальный упорядоченный микроклин. Степень триклинности составляет $\Delta\rho = 0,95$; практически весь алюминий сконцентрирован в позиции t_{1o} ($t_{1o} = 0,988$; $t_{1m} = 0,012$; $t_{2o} = t_{2m} = 0$). Параметры решетки: $a = 8,5981 \text{ \AA}$; $b = 12,9919 \text{ \AA}$; $c = 7,2346 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,659$; $\beta = 115,862$; $\gamma = 87,696$.

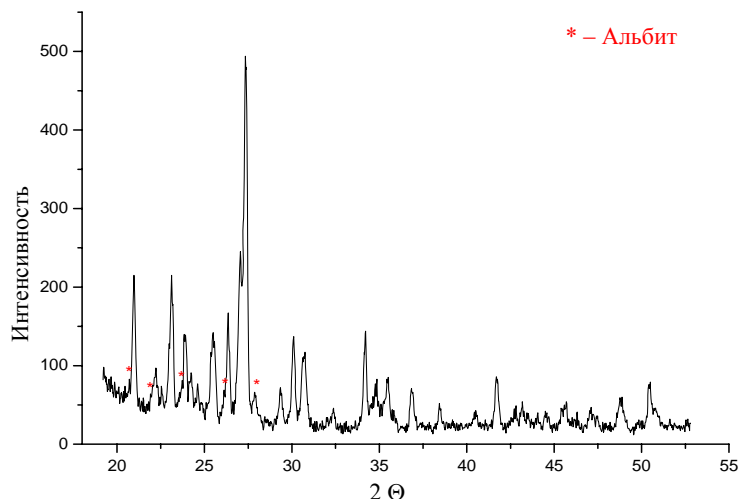


Рис. 2. Дифрактограмма исходного белого микроклина

В ИК-спектрах исходного белого микроклина присутствуют характерные для этого минерала максимумы поглощения средней и сильной интенсивностей: 435, 545, 595, 645, 735, 775 см^{-1} и группа полос в области 1040...1150 см^{-1} (рис. 3).

Полосы других фаз, в частности альбита, в спектре не проявляются, возможно, из-за малого содержания этой фазы. Идентификация полос ИК-поглощения микроклина приведена в табл. 1.

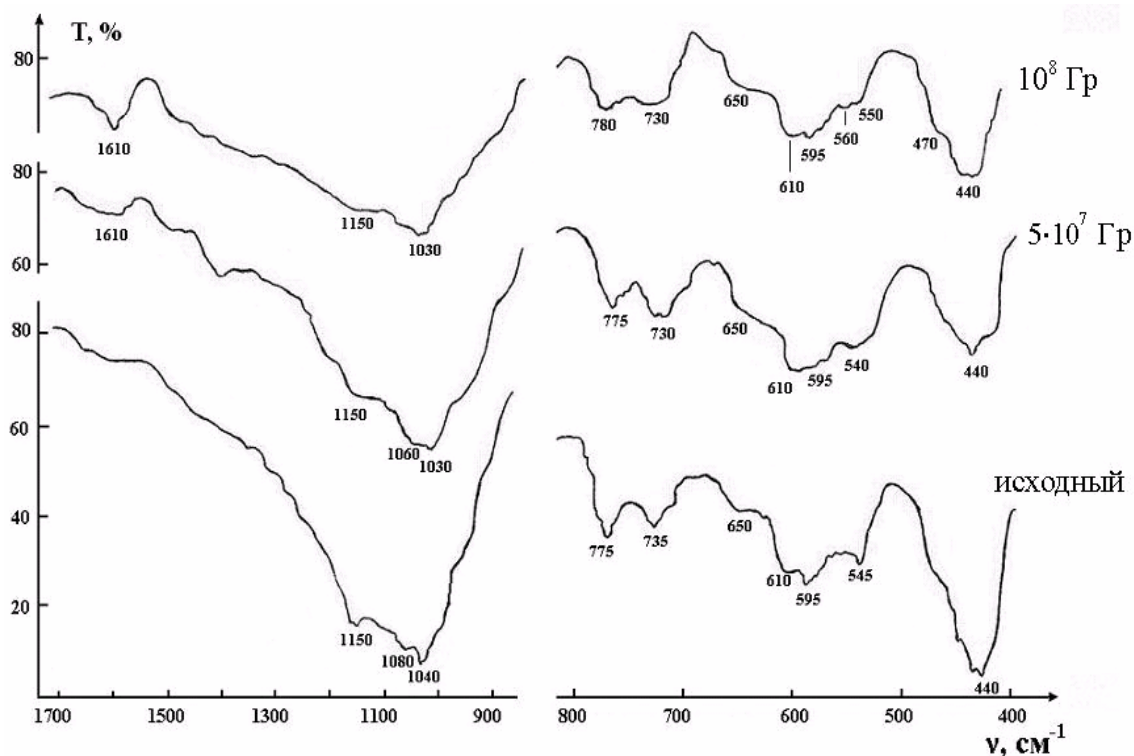


Рис. 3. ИК-спектры поглощения белого микроклина до и после электронного облучения

Идентификация полос ИК-поглощения в спектрах микроклина

Область спектра ν , см^{-1}	Отнесение связей [8]
1140...1160	Валентные колебания Si-O (антисимметричные валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Al}(\text{Si}))$)
1060...1080	
1020...1040	
775	Колебания Al-O (Al-O-Si)
735...740	
650...655	Валентные колебания Al-O
610	Симметричные валентные колебания Si-O-Si
590...595	
540...550	
500...400	Смешанные деформационные колебания $\delta(\text{O-Si}(\text{Al})\text{-O})$ и $\delta(\text{O-Si-O})$
430...435	Деформационные колебания Si-O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$

В результате электронного облучения, с увеличением дозы до 10^8 Гр, наблюдается последовательное уменьшение показателя преломления и снижение величины двойного лучепреломления белого микроклина за счет образования вторичных продуктов пелитизации и разупорядочения кристаллической решетки (табл. 2).

При облучении до дозы $D = 10^7$ Гр в образце белого микроклина наблюдается уменьшение полуширины линий на дифрактограмме ($\sim 2 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-3}$ рад) по сравнению с исходным образцом, что свидетельствует о слабом совершенствовании структуры под облучением (рис. 4). Также наблюдается небольшое увеличение степени триклинности $\Delta\rho = 0,96$, и несколько увеличивается концентрация алюминия в позиции t_{10} ($t_{10} = 0,99$; $t_{1m} = 0,01$; $t_{20} = t_{2m} = 0$). Подтверждением роста Al-Si-упорядоченности

является и увеличение угла β при практическом отсутствии изменений других параметров решетки ($a = 8,5980 \text{ \AA}$; $b = 12,9906 \text{ \AA}$; $c = 7,2348 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,658$; $\beta = 115,875$; $\gamma = 87,690$).

Дальнейшее увеличение дозы облучения до $D = 5 \cdot 10^7$ Гр (рис. 5) ведет к увеличению полуширины линий ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ рад) и увеличению параметров решетки. Это свидетельствует об образовании дефектов в структуре микроклина. Степень триклинности уменьшилась до $\Delta\rho = 0,95$, также уменьшилась концентрация Al в позиции t_{10} ($t_{10} = 0,944$; $t_{1m} = 0,056$; $t_{20} = t_{2m} = 0$). Это подтверждает факт уменьшения Al-Si-упорядоченности при данной дозе облучения. Параметры решетки составляют: $a = 8,5993 \text{ \AA}$; $b = 12,9949 \text{ \AA}$; $c = 7,2352 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,664$; $\beta = 115,877$; $\gamma = 87,694$. Таким образом, при указанной дозе идет процесс накопления дефектов в структуре и разупорядочения микроклина.

Таблица 2

Оптические константы микроклинов до и после электронного облучения

Оптические константы	Розовый микроклин	Белый микроклин
Удлинение	(-)	(-)
Показатель преломления исходных образцов	$N_g = 1,522 \pm 0,001$	$N_g = 1,527 \pm 0,001$
	$N_m = 1,515 \pm 0,001$	$N_m = 1,524 \pm 0,001$
	$N_p = 1,514 \pm 0,001$	$N_p = 1,519 \pm 0,001$
$\Delta = N_g - N_p$	$0,008 \pm 0,001$	$0,008 \pm 0,001$
Показатель преломления образцов, облученных до дозы 10^7 Гр	$N'_g = 1,521 \pm 0,001$	$N'_g = 1,526 \pm 0,001$
	$N'_m = 1,517 \pm 0,001$	$N'_m = 1,522 \pm 0,001$
	$N'_p = 1,516 \pm 0,001$	$N'_p = 1,520 \pm 0,001$
$\Delta = N'_g - N'_p$	$0,005 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,001$
Показатель преломления образцов, облученных до дозы 10^8 Гр	$N''_g = 1,521 \pm 0,001$	$N''_g = 1,526 \pm 0,001$
	$N''_m = 1,519 \pm 0,001$	$N''_m = 1,524 \pm 0,001$
	$N''_p = 1,518 \pm 0,001$	$N''_p = 1,523 \pm 0,001$
$\Delta = N''_g - N''_p$	$0,003 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,003$

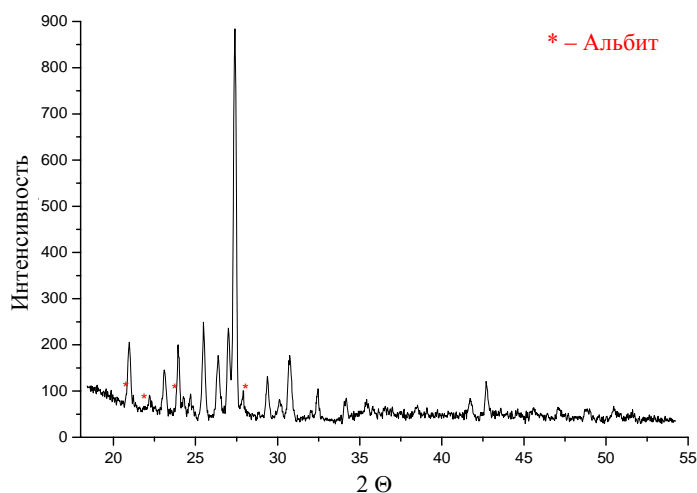


Рис. 4. Дифрактограмма белого микроклина после облучения до дозы $D = 10^7$ Гр

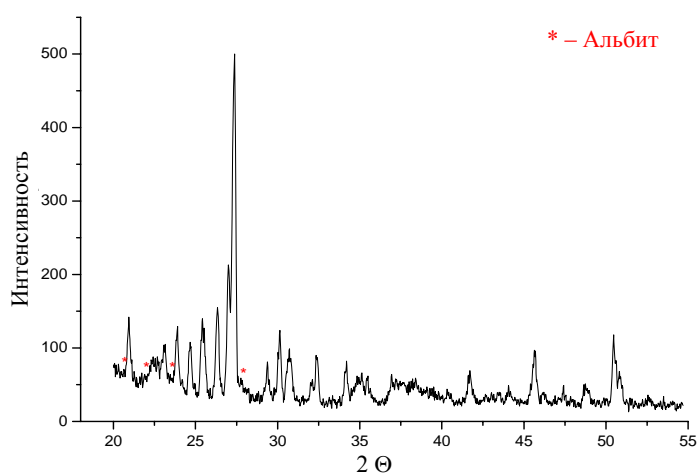


Рис. 5. Дифрактограмма белого микроклина после облучения до дозы $D = 5 \cdot 10^7$ Гр

При максимальной дозе облучения ($D = 10^8$ Гр) существенно уменьшается полуширина дифракционных линий по сравнению с дозой $D = 5 \cdot 10^7$ Гр ($\sim 1 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-2}$ рад), причем полуширина становится меньше, чем в необлученном образце ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ рад) (рис. 6). Также значительно уменьшаются параметры решетки, которые составляют: $a = 8,5977 \text{ \AA}$; $b = 12,9911 \text{ \AA}$; $c = 7,2335 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,655$; $\beta = 115,842$; $\gamma = 88,03$

(табл. 3). Степень триклинности значительно уменьшилась до значения $\Delta\rho = 0,75$. Заметно изменилось и распределение Al по четырем тетраэдрическим позициям: $t_{10} = 0,789$; $t_{1m} = 0,194$; $t_{20} = t_{2m} = 0,008$, т. е. ионы алюминия теперь распределены по всем четырем позициям с избытком в положении t_{10} . Такой характер распределения Al соответствует промежуточному микроклину.

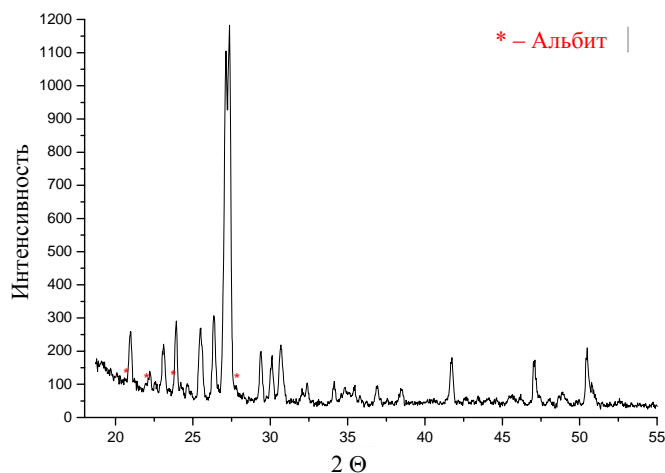


Рис. 6. Дифрактограмма белого микроклина после облучения до дозы $D = 10^8$ Гр

Исследование ИК-спектров облученных образцов белого микроклина показало, что его спектр меняется незначительно. С увеличением дозы облучения отмечается постепенное снижение интенсивности основных максимумов поглощения со смещением их в низкочастотную область

(см. рис. 3). Эти изменения вызваны частичным разрывом связей Si-O в каркасной структуре и перестройкой атомов Al и Si в тетраэдрических позициях, а также разупорядочением кристаллической решетки минерала.

Таблица 3

Результаты расчета параметров кристаллической структуры исходного и облученных образцов белого микроклина

Доза D, Гр	Параметры решетки						$\Delta\rho$	t_{10}	t_{1m}	t_{20}	t_{2m}
	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °					
0	8,5981	12,9919	7,2346	90,659	115,862	87,696	0,95	0,988	0,012	0	0
10^7	8,5980	12,9906	7,2348	90,658	115,875	87,690	0,96	0,99	0,01	0	0
$5 \cdot 10^7$	8,5993	12,9949	7,2352	90,664	115,877	87,694	0,95	0,944	0,056	0	0
10^8	8,5977	12,9911	7,2335	90,655	115,842	88,03	0,75	0,789	0,194	0,008	0,008

Розовый микроклин. Второй тип микроклина в исходном состоянии содержит большое количество пелитизированных зерен (до 50 об.%) (рис. 7,а). Его

розовая окраска обусловлена изоморфной примесью железа, которая придает характерный цвет минералу и породе в целом.



а



б

Рис. 7. Микрофотографии зерен розового микроклина в иммерсионной жидкости. Вид без анализатора:

а – исходный розовый микроклин; б – после облучения электронами, $D = 10^8$ Гр

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов показал, что они в основном состоят из микроклина (триклинная сингония, пространственная группа №2). Кроме этого на всех дифрактограммах присутствуют дополнительные линии, которые удалось идентифицировать как линии альбита – натриевой разновидности триклинных полевых шпатов. Однако исходный образец розовой окраски в отличие от белого микроклина представляет собой промежуточный микроклин (содержание – 84,6 %) и

альбит (15,4 %) (рис. 8). Степень триклинности микроклина равна $\Delta\rho = 0,70$; распределение алюминия по тетраэдрическим позициям составляет: $t_{10} = 0,850$; $t_{1m} = 0,131$; $t_{20} = t_{2m} = 0,002$. Параметры решетки: $a = 8,564$ Å; $b = 12,968$ Å; $c = 7,215$ Å; $\alpha = 90,41$; $\beta = 115,94$; $\gamma = 88,39$. Параметры решетки для альбита: $a = 8,135$ Å; $b = 12,785$ Å; $c = 7,158$ Å; $\alpha = 94,27$; $\beta = 116,6$; $\gamma = 87,685$.

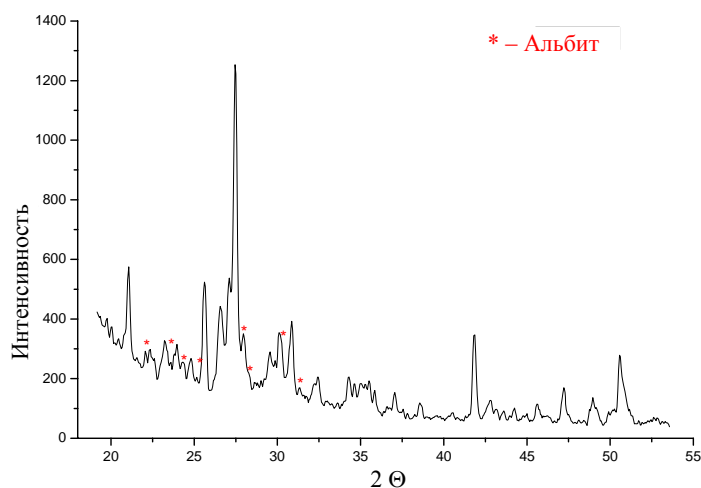


Рис. 8. Дифрактограмма исходного розового микроклина

В ИК-спектре поглощения розового микроклина присутствуют те же полосы, что и в белом микроклине, однако их максимумы несколько размыты, в связи с разупорядоченностью его исходной структуры (рис. 9).

При первой дозе облучения ($D = 10^7$ Гр) в образце наблюдается уменьшение полуширины линий на дифрактограмме ($\Delta \sim 10^{-2}$ рад) по сравнению с исходным образцом, что свидетельствует о совершенствовании структуры под облучением (рис. 10). При этом происходит слабое увеличение параметров решетки ($a = 8,568 \text{ \AA}$;

$b = 12,971 \text{ \AA}$; $c = 7,221 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,42$; $\beta = 115,91$; $\gamma = 88,48$). Несмотря на это, значительно уменьшилась степень триклинности до значения $\Delta\rho = 0,62$ и поменялось распределение алюминия по четырем позициям ($t_{1o} = 0,796$; $t_{1m} = 0,180$; $t_{2o} = t_{2m} = 0,012$). Эти два факта свидетельствуют о процессе разупорядочения микроклина, и алюминий стремится к статистическому заполнению всех четырех позиций. Массовая доля альбита в образце составляет 16,2 %, параметры решетки равны: $a = 8,137 \text{ \AA}$; $b = 12,79 \text{ \AA}$; $c = 7,158 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,26$; $\beta = 116,6$; $\gamma = 87,71$.

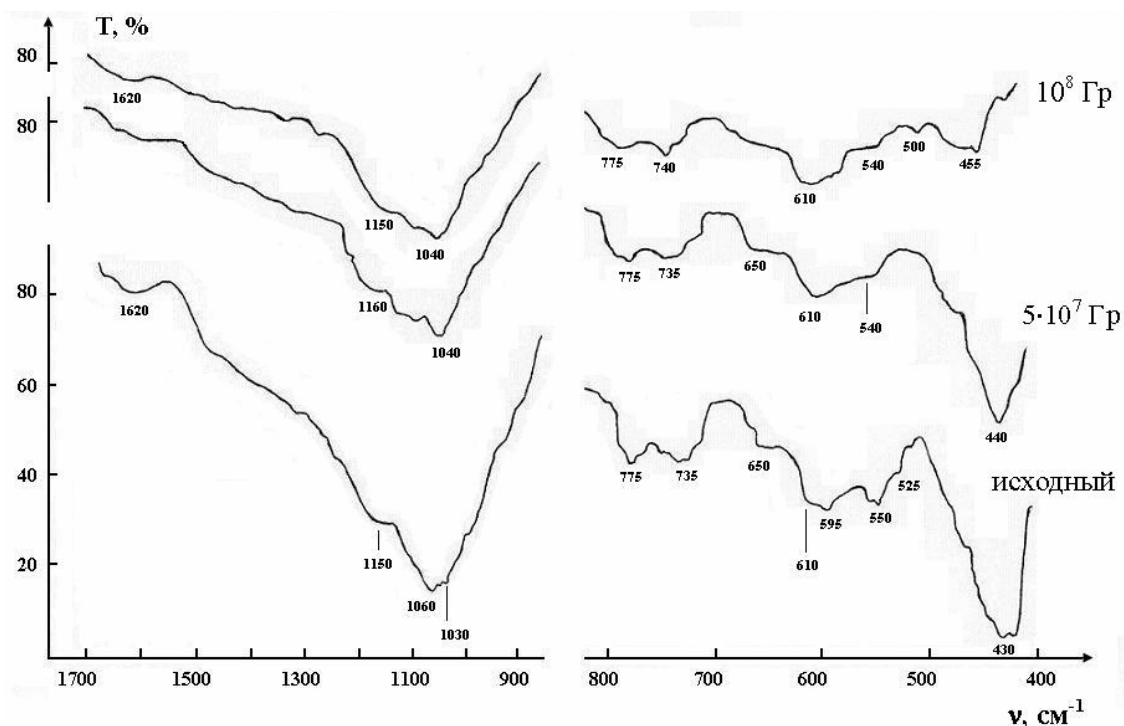


Рис. 9. ИК-спектры поглощения розового микроклина до и после электронного облучения

Дальнейшее увеличение дозы облучения до $D = 5 \cdot 10^7$ Гр (рис. 11) приводит к появлению на дифрактограмме кроме линий микроклина и альбита дополнительных линий, которые соответствуют высокотемпературной неупорядоченной модификации полевых шпатов – ортоклазу (такой

же химический состав, но моноклинная сингония, пространственная группа №12). Массовая доля ортоклаза в образце – 21 %, параметры решетки составляют: $a = 8,616 \text{ \AA}$; $b = 13,059 \text{ \AA}$; $c = 7,199 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90$; $\beta = 115,7$.

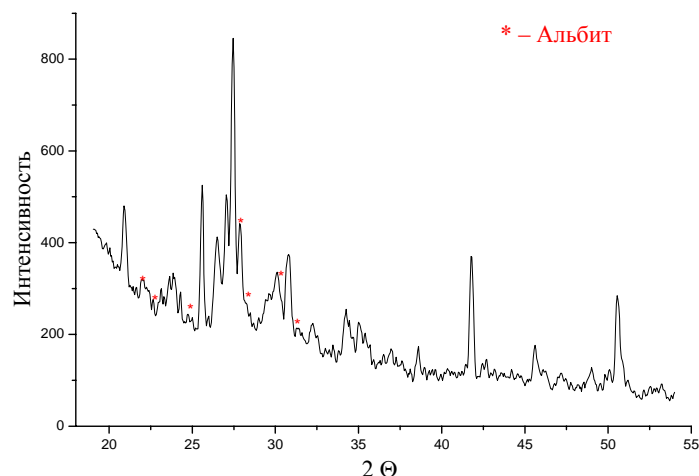


Рис. 10. Дифрактограмма розового микроклина после облучения до дозы $D = 10^7$ Гр

Несмотря на это, полуширина линий микроклина уменьшилась по сравнению с предыдущей дозой ($\Delta \sim 10^{-2}$ рад). При этом степень триклинности микроклина увеличилась до $\Delta r = 0,74$, также увеличилась концентрация Al в позиции t_{1o} ($t_{1o} = 0,863$; $t_{1m} = 0,101$; $t_{2o} = t_{2m} = 0,018$), т. е. часть микроклина претерпевает фазовый переход в более высокотемпературный и неупорядоченный ортоклаз. Такой переход, завершающийся формированием структурного состояния по симметрии и параметрам элементарной ячейки, близкого к высокотемпературной модификации, и

не обусловленный распадом исходного соединения или аморфизацией и последующей кристаллизацией, был ранее описан как один из типов радиационно-индуцированных структурных состояний в неметаллических кристаллах [9]. Массовая доля микроклина уменьшилась до 62,1 %, параметры решетки составляют: $a = 8,568 \text{ \AA}$; $b = 12,974 \text{ \AA}$; $c = 7,223 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,415$; $\beta = 115,906$; $\gamma = 88,466$. Массовая доля альбита в образце составляет 16,9 %, параметры решетки равны: $a = 8,139 \text{ \AA}$; $b = 12,788 \text{ \AA}$; $c = 7,106 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,37$; $\beta = 116,3$; $\gamma = 87,78$.

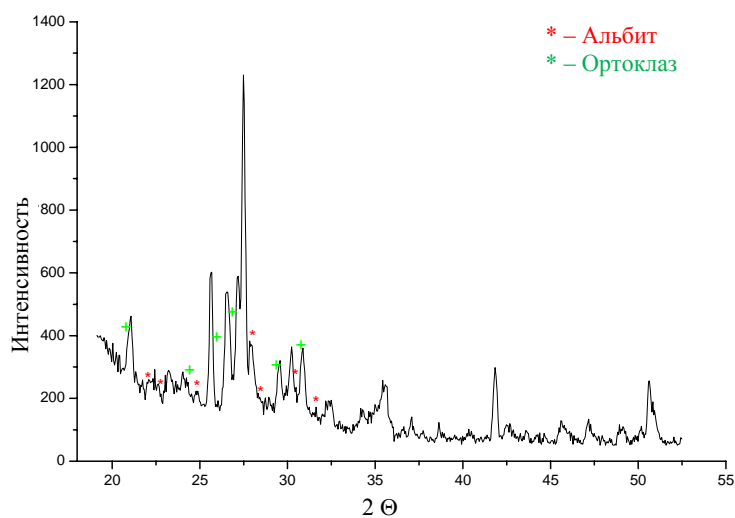


Рис. 11. Дифрактограмма розового микроклина после облучения до дозы $D = 5 \cdot 10^7$ Гр

При максимальной дозе облучения ($D = 10^8$ Гр) характер изменений в образце кардинально меняется. Во-первых, сильно увеличивается полуширина линий микроклина по сравнению с предыдущей дозой ($\Delta \sim 4 \cdot 10^{-2}$ рад) и достигает значений немного больше, чем в исходном образце, что свидетельствует о процессе дефектообразования (рис. 12). Во-вторых, резко уменьшается степень триклинности до значения $\Delta r = 0,55$, и значительно изменяется распределение Al по четырем тетраэдрическим позициям: $t_{1o} = 0,76$; $t_{1m} = 0,192$;

$t_{2o} = t_{2m} = 0,024$. Массовая доля микроклина составляет 60,2 %, параметры решетки равны: $a = 8,568 \text{ \AA}$; $b = 12,968 \text{ \AA}$; $c = 7,218 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,411$; $\beta = 115,906$; $\gamma = 88,497$. При этом массовая доля ортоклаза (20,7 %) и параметры решетки ($a = 8,615 \text{ \AA}$; $b = 13,062 \text{ \AA}$; $c = 7,202 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90$; $\beta = 115,74$) практически не изменились (табл. 4). Массовая доля альбита в образце составляет 19,1 %, параметры решетки равны: $a = 8,141 \text{ \AA}$; $b = 12,786 \text{ \AA}$; $c = 7,112 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,38$; $\beta = 116,3$; $\gamma = 87,82$.

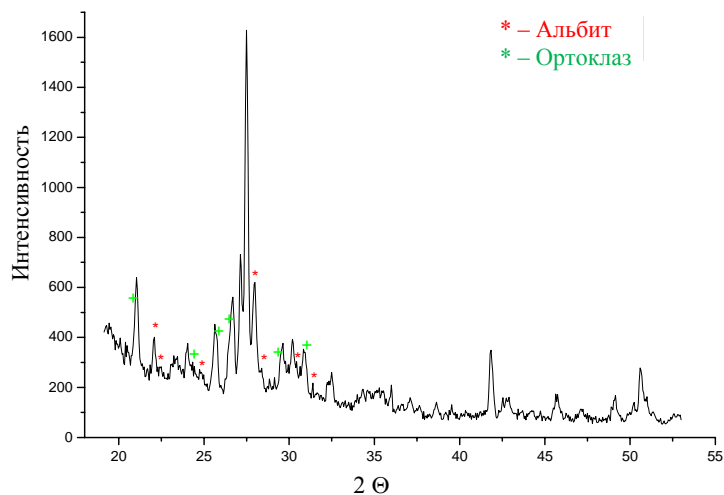


Рис. 12. Диффрактограмма розового микроклина после облучения до дозы $D = 10^8$ Гр

Стоит отметить, что массовая доля альбита при облучении постепенно увеличивалась с 15,4 до 19,1%. Можно предположить, что в микроклине калий частично замещен натрием, и под облучением происходит распад калий-натриевого шпата на калиевую и натриевую составляющие.

В ИК-спектрах розового микроклина после облучения наблюдаются существенные изменения. С ростом дозы до $5 \cdot 10^7$ Гр резко падает интенсивность всех основных полос поглощения,

некоторые из которых исчезают. Это может быть вызвано увеличением параметров решетки розового микроклина и ослаблением связей в его структуре.

Отмечается сдвиг полосы поглощения 550 см^{-1} в сторону низких частот, величина которого составляет 10 см^{-1} . Происходит отдаление пиков в областях 650 и 550 см^{-1} и резкое уменьшение интенсивности дублета $775, 735 \text{ см}^{-1}$, связанного с каркасной структурой полевого шпата.

Таблица 4

Результаты расчета параметров кристаллической структуры исходного и облученных образцов розового микроклина

Доза $D, \text{ Гр}$	Параметры решетки						Δp	t_{10}	t_{1m}	t_{20}	t_{2m}
	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$					
0	8,564	12,968	7,215	90,41	115,94	87,39	0,70	0,850	0,131	0,002	0,002
10^7	8,568	12,971	7,221	90,42	115,91	87,48	0,62	0,796	0,180	0,012	0,012
$5 \cdot 10^7$	8,568	12,974	7,223	90,415	115,906	87,466	0,74	0,863	0,101	0,018	0,018
10^8	8,568	12,968	7,218	90,411	115,906	88,497	0,55	0,76	0,192	0,024	0,24

При максимальной дозе облучения 10^8 Гр отмечается дальнейшее уширение и уменьшение интенсивности полос поглощения микроклина, сопровождающееся сглаживанием полос в областях $525, 550, 595$ и 650 см^{-1} (см. рис. 9). Эти изменения являются следствием постепенного разупорядочения и моноклинизации структуры микроклина под влиянием облучения. Отмечается появление мелких пиков 510 и 615 см^{-1} , связанных с продуктами вторичной пелитизации микроклина.

ВЫВОДЫ

Установлено, что микроклины, входящие в состав гранитоидных пород Днепровско-Донецкой впадины, представлены двумя разновидностями: белой окраски (в кварцевом сиените, кварцевом диорите и гранодиорите) и розовой окраски (в нормальном граните и плагиограните). Белая разновидность представляет собой максимальный

упорядоченный микроклин, а розовая – неупорядоченный микроклин с примесью промежуточного альбита.

В результате электронного облучения белого микроклина с увеличением дозы наблюдаются образование структурных дефектов и уменьшение Al-Si-упорядоченности. При максимальной дозе облучения ($D = 10^8$ Гр) происходит перераспределение ионов алюминия по четырем тетраэдрическим позициям, что приводит к переходу микроклина из упорядоченного в промежуточное состояние. При этом не происходит аморфизации исходного вещества.

Облучение розового микроклина сопровождается на начальных стадиях (при дозах $10^7 \dots 5 \cdot 10^7$ Гр) некоторым совершенствованием его исходной структуры за счет радиационного отжига дефектов. Однако при этом часть микроклина переходит в высокотемпературную разупорядоченную модифи-

кацию – ортоклаз, имеющий моноклинную сингонию. При максимальной дозе облучения 10^8 Гр происходит уменьшение степени триклинности и разупорядочение микроклина, и весь алюминий стремится к статистическому заполнению всех четырех тетраэдрических позиций. Наблюдается значительное уширение дифракционных линий, а также уменьшение интенсивности и сглаживание полос ИК-поглощения микроклина. Эти изменения являются следствием возникновения радиационных дефектов в веществе, постепенного разупорядочения и моноклинизации структуры микроклина с образованием слабо кристаллизованных продуктов вторичной пелитизации.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что гранитоиды, в состав которых входит белый микроклин, являются более радиационно-стойкими, чем породы, содержащие розовый микроклин. Это может служить критерием оценки устойчивости гранитоидов в целом при рассмотрении их в качестве геологической среды для долговременного хранения РАО.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения / Под ред. Э.В. Собоновича. Киев: «Друк», 2003, 400 с.
2. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами / Под ред.

И.М. Неклюдова. Киев: «Наукова думка», 2006, 253 с.

3. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Э.П. Шевякова, Е.П. Березняк, Е.В. Лифшиц. Влияние электронного облучения на структуру и фазовый состав неорганических материалов различных классов // *ДНАН Украины*. 1995, №1, с. 70-73.

4. 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.

5. У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман. *Породообразующие минералы*. М.: «Мир», 1966, т. 4, 316 с.

6. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов* / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: «Недра», 1983, с. 245–347.

7. R.A. Young. *The Rietveld Method*. IUCr, Oxford University Press, New York, 1993, 309 p.

8. И.И. Плюснина. *Инфракрасные спектры минералов*. М., 1977.

9. Е.В. Колонцова. Возможные типы радиационно-индуцированных структурных состояний в неметаллических кристаллах // *Радиационные эффекты в твердых телах*. Киев, 1977, с. 102-110.

Статья поступила в редакцию 25.11.2011 г.

ВПЛИВ СТРУКТУРНОЇ ВПОРЯДКОВАНОСТІ НА РАДІАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ МІКРОКЛІНІВ

О.П. Березняк, І.В. Колодій, Л.О. Саєнко

Вивчено структурні зміни, що відбуваються при опроміненні в мікроклінах, які входять до складу п'яти різновидів гранітоїдних порід Дніпровсько-Донецької западини, перспективних для поховання радіоактивних відходів. Встановлено, що вихідні мікрокліни представлені двома різновидами: білого забарвлення (в кварцовому сієніті, кварцовому діориті і гранодіориті) і рожевого забарвлення (в нормальному граніті і плагіограніті). У вихідному стані ці різновиди характеризуються різним фазовим складом і мають різну ступінь впорядкованості кристалічної структури. В результаті електронного опромінення максимального білого мікрокліну зі збільшенням дози відбувається утворення структурних дефектів і зменшення Al-Si-впорядкованості. При максимальній дозі опромінення ($D = 10^8$ Гр) спостерігається перехід мікрокліну з упорядкованого в проміжний стан. Процес структурних змін, що відбуваються під впливом опромінення в проміжному рожевому мікрокліні, має ступінчастий характер і завершується повним розупорядкуванням структури мікрокліну з утворенням слабокристалізованих продуктів.

THE EFFECT OF STRUCTURE ORDERING ON THE MICROCLINES RADIATION STABILITY

E.P. Bereznyak, I.V. Kolodij, L.A. Sayenko

The structural changes occurring during irradiation of microcline, which are part of the five varieties of Dniprovsko-Donetsk hollow granitoid rocks are promising for the disposal of radioactive waste were researched. It is established that there are two varieties of the microclines source: white color (in the quartz syenite, quartz diorite and granodiorite) and pink (in the normal granite and plagiogranite). In the initial state these species are characterized by different phase compositions and different degrees of the crystal structure ordering. As a result of the electron irradiation of white maximum microcline with the increasing of the dose the structural defects appear and the ordering in Al-Si decreases. At the highest dose of irradiation ($D = 10^8$ Gy) the transition observes from an ordered microcline to the intermediate state. The process of structural changes under irradiation in the intermediate pink microcline has a stepped character and ends with the complete disordering of the structure of microcline with forming of the weakly crystallized products.