

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩЕГО КВАРЦА

Е.П. Березняк, Б.В. Борц, Л.А. Саенко

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

E-mail: bereznyak@kipt.kharkov.ua

Изучены радиационно-стимулированные изменения структуры и фазового состава кварца (SiO_2), который входит в состав пяти основных разновидностей гранитоидных пород Украины, перспективных для захоронения радиоактивных отходов (РАО). Установлено, что во всех исследованных разновидностях гранитоидов диагностируются две модификации SiO_2 : низкотемпературный α -кварц и α -кварц с признаками наложенного метаморфизма, содержащий высокотемпературные модификации кремнезема. В результате электронного облучения низкотемпературного α -кварца до дозы $D = 10^8$ Гр отмечается частичное разупорядочение его кристаллической структуры. При тех же дозах облучения в α -кварце с признаками наложенного метаморфизма наблюдается радиационный отжиг дефектов его исходной структуры. При этом происходит модификационное фазовое превращение высокотемпературных модификаций SiO_2 в скрытокристаллическую водосодержащую форму кремнезема – опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективной геологической средой для долговременного хранения РАО в Украине являются кристаллические гранитоидные горные породы [1, 2]. С целью прогнозирования устойчивости структуры гранитоидных пород к возможному радиационному воздействию со стороны размещенных в них радиоактивных отходов были изучены структурные изменения, происходящие при облучении в одной из основных породообразующих фракций – кварце (SiO_2).

Кварц является одним из наиболее распространенных минералов, входящих в состав большинства магматических, осадочных и метаморфических пород. Основной кристаллической модификацией SiO_2 , существующей при обычных температурах (вплоть до 573°C) и давлениях, является α -кварц. Кристаллы α -кварца характеризуются тригонально-трапезедрическим видом симметрии с пространственной группой $C_{3i}2$ или $C_{3v}2$ [3].

Кристаллическая решетка кварца построена из кремнекислородных тетраэдров SiO_4 : находящийся в центре тетраэдра катион кремния связан с четырьмя окружающими его анионами кислорода, а каждый ион кислорода, осуществляя сцепление тетраэдров, связан с двумя ионами кремния. Связь между Si и O носит ионно-ковалентный характер.

В данной работе были изучены радиационно-стимулированные преобразования структуры и фазового состава породообразующего кварца, входящего в состав пяти основных разновидностей гранитоидных горных пород Украины с различным минералогическим составом. Во всех исследованных разновидностях гранитоидов были диагностированы две модификации SiO_2 : низкотемпературный α -кварц и α -кварц с признаками наложенного метаморфизма,

содержащий высокотемпературные модификации кремнезема.

Целью работы было изучение последовательности и интенсивности радиационно-стимулированных преобразований структуры и фазового состава породообразующего кварца в зависимости от степени его фазовой однородности и степени дефектности структуры в исходном состоянии.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследованы образцы кварца, отобранные из пяти основных разновидностей гранитоидных пород: плагиогранитов, гранодиоритов, кварцевых сиенитов и кварцевых диоритов. Отбор мономинеральных фракций кварца производился с помощью микроскопа МБС-19.

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 $T_{\text{обл}} \approx 40^\circ\text{C}$, поглощенная доза $D_{\text{полг}} = 10^7 \dots 10^8$ Гр, плотность потока электронов – $3 \cdot 10^{16} \dots 3 \cdot 10^{17}$ эл./см².

Этот диапазон доз был выбран для эксперимента, поскольку предельная доза внешнего облучения со стороны РАО, которая может быть набрана геологической средой за 1000 лет, составляет $\sim 10^7$ Гр [4, 5].

Структура и фазовый состав кварца исследовались методами инфракрасной спектроскопии и кристаллооптического анализа. 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 КВг 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 $\pm 0,003$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кварц, входящий в состав всех пяти исследуемых разновидностей гранитоидов, имеет светло-серый цвет со стекляннм блеском. Микроскопически в иммерсионных препаратах кварц представлен прозрачными, изометричными зернами неправильной формы с размерами от 0,025...0,10 до 0,3 мм (рис. 1).

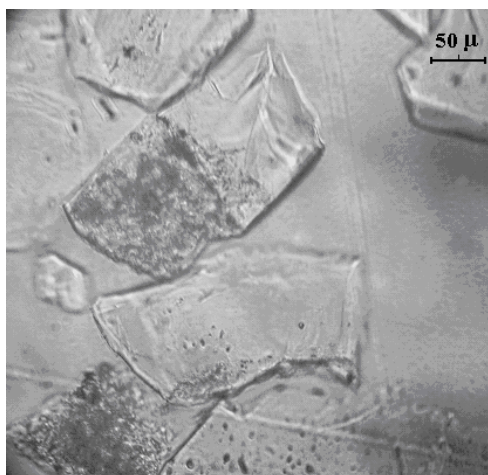


Рис. 1. Микрофотография зерен исходного кварца в иммерсионной жидкости, в проходящем свете, без анализатора

Во всех разновидностях гранитоидов присутствует чистый кварц, содержащий до 1 % примесей и включений, и кварц, содержащий до 10 % включений, преимущественно газовой-жидких, располагающихся как в полном беспорядке, так и в виде ориентированных цепочек и полос размерами до 0,005 мм. В скрещенных николях отмечается мозаичный и волнистый характер погасания.

В исследованных разновидностях гранитоидов диагностируются две модификации кремнезема: низкотемпературный α -кварц (показатель преломления $N_e = 1,552 \pm 0,003$; $N_o = 1,543 \pm 0,003$, величина двойного лучепреломления $N_e - N_o = 0,009$, положительное удлинение ($l = +$), прямой угол погасания) и кварц с признаками наложенного метаморфизма, содержащий высокотемпературные модификации кремнезема (показатель преломления $N_{cp} = 1,542 \pm 0,003$). Это объясняется изменением химического состава в процессе формирования породы [5].

На рис. 2 (кривая 1) приведен ИК-спектр низкотемпературного кремнезема, отобранного из исследуемых гранитоидных пород. В спектре присутствуют полосы поглощения сильной и средней интенсивностей, характерные для α -кварца: 470, 520, соответствующие деформационным колебаниям связи Si-O, и 695, 780, 795, 1105, 1180 cm^{-1} – валентным колебаниям связи Si-O, а также ряд мелких пиков, связанных с примесью полевцошатовой фазы: 455, 500 и 730 cm^{-1} , и полоса 1610 cm^{-1} , соответствующая колебаниям группы OH.

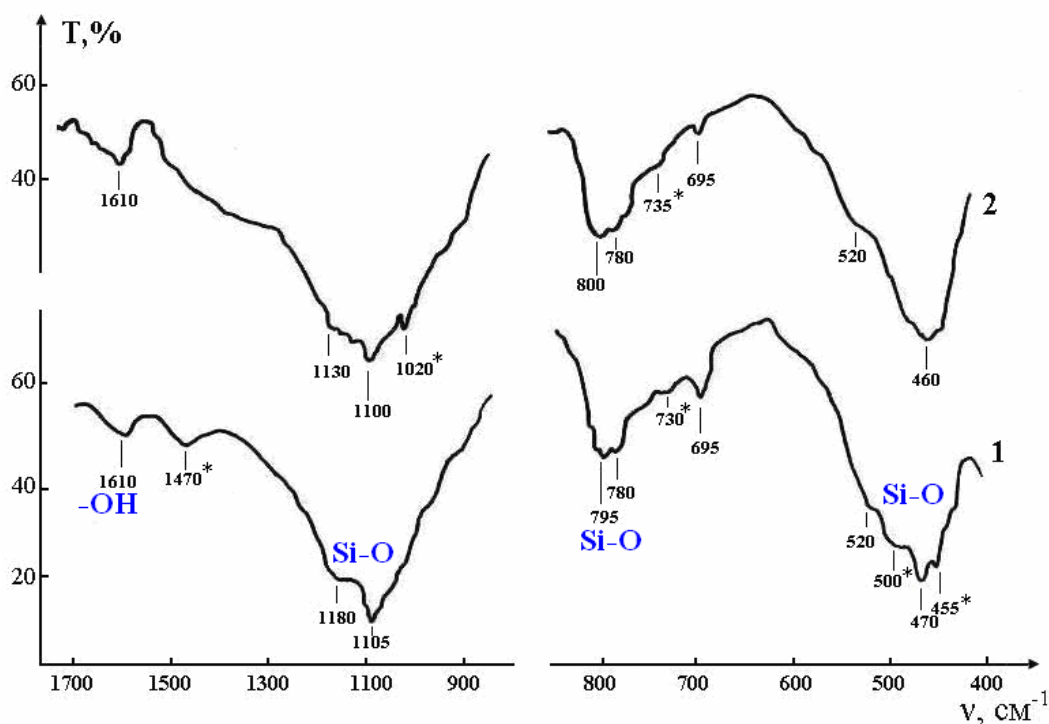


Рис. 2. ИК-спектры поглощения низкотемпературного кварца (α - SiO_2):

1 – исходный; 2 – после облучения до $D = 10^8$ Гр;

* полосы поглощения примесных минеральных фракций

Идентификация полос поглощения α -кварца приведена в таблице.

Идентификация полос ИК-поглощения в спектрах α -кварца (SiO_2)

Область спектра ν , cm^{-1}	Отнесение связей [5, 6]
426...520	Деформационные колебания Si-O в тетраэдрах кремнекислородного каркаса
700	Валентные колебания Si-O
778	Валентные колебания Si-O параллельно к оптической оси
798	Валентные колебания Si-O перпендикулярно к оптической оси
1100...1080	Валентные колебания Si-O в тетраэдрах кремнекислородного каркаса
1172	Валентные колебания Si-O

На рис. 3 (кривая 1) приведен ИК-спектр поглощения кварца с признаками наложенного метаморфизма. Его спектральная картина характеризуется наличием наиболее интенсивных полос, характерных для низкотемпературного α -кварца (470, 780, 795, 1105 и 1200 cm^{-1}). Однако в спектре отсутствуют характеристические полосы поглощения α -кварца (520 и 695 cm^{-1}), являющиеся критерием его кристалличности. Таким образом, исходный α -кварц, входящий в состав данного кремнезема, имеет кристаллическую структуру с большим количеством дефектов.

Кроме того, низкочастотное плечо полосы 1100 cm^{-1} обнаруживает серию мелких пиков (1010 , 970 и 930 cm^{-1}), характерных для высокотемпературных неупорядоченных модификаций кремнезема, таких как тридимит и кристобалит (см. рис. 3, кривая 1). Наличие неупорядоченных фаз с меньшей степенью кристалличности решетки подтверждается также снижением разрешения дублетной полосы в области $800...780 \text{ cm}^{-1}$, относящейся к Si-O-Si-колебаниям и наиболее зависящей от степени кристалличности структуры кварца.

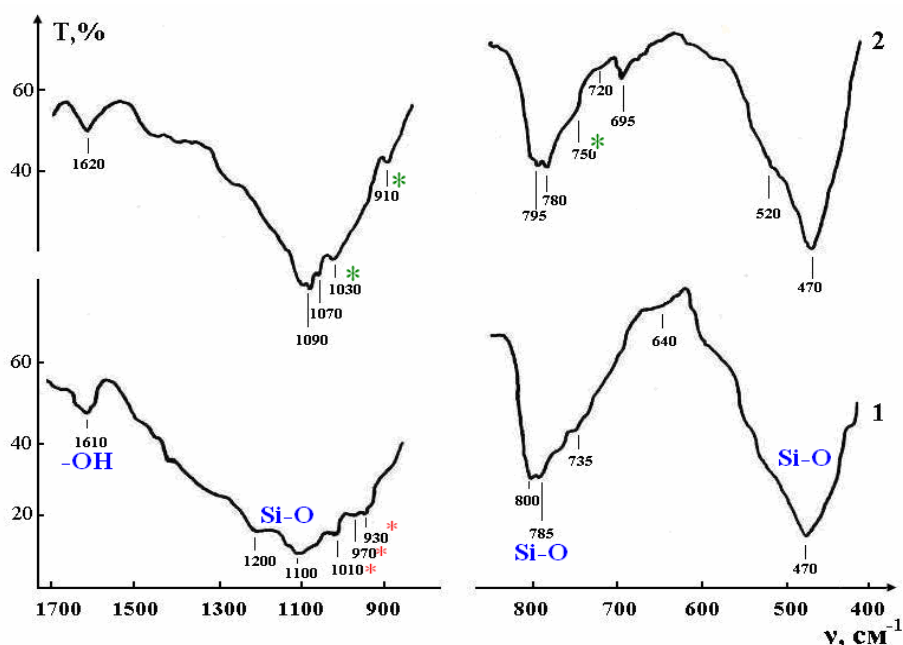


Рис. 3. ИК-спектры поглощения кремнезема с признаками наложенного метаморфизма:

1 – исходный; 2 – после облучения до $D = 10^8 \text{ Гр}$;

* – высокотемпературные модификации кремнезема; *искусственный опал

Кристаллооптические исследования кварца, облученного электронами до доз $10^7...10^8 \text{ Гр}$, показали, что α -кварц сохраняет свои исходные оптические константы с небольшим уменьшением двойного лучепреломления ($N_e - N_o = 0,007$) по сравнению с исходным ($N_e - N_o = 0,009$), что вызвано началом разупорядочения его кристаллической структуры. Форма и величина зерен не изменились.

В кварце с признаками наложенного метаморфизма отмечается изменение среднего показателя преломления ($N_{cp} = 1,542 \pm 0,003$) в сторону его повышения ($N_{cp} = 1,543 \pm 0,003$). Это связано с радиационно-стимулированным отжигом дефектов и примесей, содержащихся в исходной структуре α -кварца, входящего в состав этой разновидности.

Отмечено активное проявление прозрачных газовой-жидких включений овальной и линзовидной форм величиной до 0,005 мм и разнообразных по форме непрозрачных рудных включений величиной до 0,012 мм (рис. 4). Чаще зерна с многочисленными включениями встречаются в гранодиоритах и в нормальных гранитах.

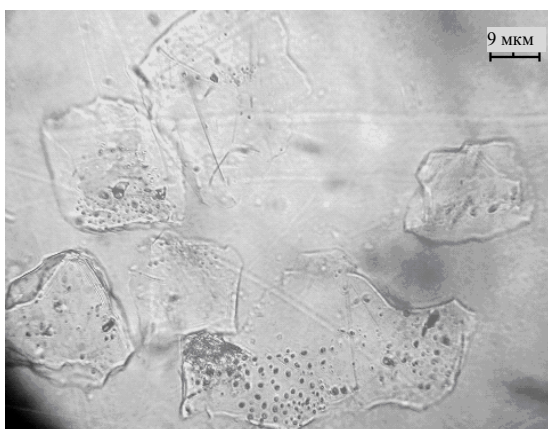


Рис. 4. Микрофотография зерен кварца в иммерсионной жидкости после облучения до $D_{\text{полг}} = 10^8$ Гр в проходящем свете без анализатора

Появилось около 30...35 % зерен, имеющих дымчатую окраску. Известно, что радиационное окрашивание кварца обусловлено наличием структурных изоморфных примесей и их валентных превращений, происходящих при облучении [8–11].

Наличие примесных ионов играет решающую роль в повышении устойчивости кристаллического кварца при облучении. Такие примеси могут выполнять функцию стоков для образованных при облучении точечных дефектов и замедляют вызванное радиацией фазовое превращение в высокотемпературную модификацию [12].

Анализ ИК-спектров облученных образцов низкотемпературного кремнезема показал, что в результате электронного облучения до дозы $D = 10^8$ Гр наблюдается незначительное снижение интенсивности и уширение основных полос ИК-поглощения α -кварца, свидетельствующее о начальной стадии разупорядочения его кристаллической структуры (см. рис. 2, кривая 2). Это подтверждается снижением двойного лучепреломления в облученных образцах низкотемпературного кварца.

ИК-спектры поглощения облученного кварца с признаками наложенного метаморфизма испытывают более существенные изменения. С ростом дозы облучения в спектре отчетливо проявляются все основные полосы низкотемпературного α -кварца: 470, 520, 695, 780, 795 и 1090 см^{-1} (см. рис. 3, кривая 2). Это говорит о том, что кристаллическая структура исходного α -кварца, входящего в состав данной разновидности, совершенствуется. Это может быть обусловлено радиационно-стимулированной диффузией примесных ионов и радиационным отжигом дефектов структуры исходного кварца. Этот вывод находится в согласии с данными

кристаллооптических исследований, приведенными выше.

В результате облучения до дозы 10^8 Гр полностью сглаживаются полосы поглощения высокотемпературных неупорядоченных модификаций кремнезема, которые лежали в диапазоне 1010...930 см^{-1} . Одновременно с этим в спектре проявляется ряд мелких пиков, характерных для спектра искусственного опала ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$): 750, 910 и 1030 см^{-1} .

Таким образом, под влиянием облучения происходит модификационное фазовое превращение, содержащихся в некоторых видах гранитоидных пород высокотемпературных модификаций SiO_2 , в скрытокристаллическую водосодержащую форму кремнезема – опал.

ВЫВОДЫ

В исследованных разновидностях гранитоидов диагностированы две модификации кварца: низкотемпературный α -кварц и α -кварц с признаками наложенного метаморфизма, содержащий высокотемпературные модификации кремнезема.

Установлено, что в результате электронного облучения низкотемпературного α -кварца до дозы $D = 10^8$ Гр наблюдаются небольшое уменьшение двойного лучепреломления и незначительное снижение интенсивности и уширение основных полос ИК-поглощения α -кварца, свидетельствующее о начальной стадии разупорядочения его кристаллической структуры под влиянием облучения. При тех же условиях происходит модификационное фазовое превращение высокотемпературных модификаций SiO_2 , входящих в кварц с признаками наложенного метаморфизма, в скрытокристаллическую водосодержащую форму кремнезема – опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При этом кристаллическая структура α -кварца с большим количеством дефектов, входящего в состав данной разновидности SiO_2 , совершенствуется в результате электронного облучения, что обусловлено радиационно-стимулированной диффузией примесных ионов и радиационным отжигом дефектов его исходной структуры.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в исследуемом интервале доз ($10^7 \dots 10^8$ Гр) обе изученные разновидности кварца обладают достаточной устойчивостью к воздействию облучения и сохраняют кристалличность до максимальной дозы – 10^8 Гр. Однако радиационно-стимулированный фазовый переход высокотемпературных модификаций кремнезема, входящих в состав α -кварца с признаками наложенного метаморфизма, может сопровождаться положительными радиационными деформациями, которые могут привести к возникновению микротрещин и локальному разрушению породы. Таким образом, более устойчивыми к радиационному воздействию будут гранитоиды, в состав которых входит низкотемпературный α -кварц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения / Под ред. Э.В. Собоновича. Киев: Издательский центр «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. У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман. Пороодообразующие минералы. М.: «Мир», 1966, т. 4, 316 с.
4. С.Ю. Саенко, И.М. Неклюдов, Г.А. Холомеев и др. Математическое моделирование тепло- и массопереноса в геологическом барьере после захоронения отработавшего ядерного топлива // *Ядерная и радиационная безопасность*. 2001, №4, с. 66-72.
5. Б.Г. Шабалин. Техногенные месторождения минерального сырья при захоронении радиоактивных отходов // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Гірнично-геологічна» (81)*. 2004, 150 с.
6. И.И. Плюснина. *Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре*. М.: Изд-во МГУ, 1983, 226 с.
7. И.И. Плюснина. *Инфракрасные спектры минералов*. М.: Изд-во МГУ, 1976, 175 с.
8. Van der Marel, H. Beutelspacher. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1976, 396 p.
9. I.L. Komov. *Radiation of mineralogy and geochemistry*. Киев: «Логос», 2004, 419 с.
10. Г.И. Икрамов, Г.Т. Петровский. *Радиационно-оптические эффекты в кислородсодержащих кристаллах и стёклах*. Ташкент: Изд-во ФАН Узбекской ССР, 1985, 176 с.
11. Ш.А. Вахидов, Э.М. Гасанов, М.И. Самойлович и др. *Радиационные эффекты в кварце*. Ташкент: Изд-во ФАН Узбекской ССР, 1975, 187 с.
12. Е.В. Колонцова, И.С. Погосова, А.А. Фотченков, И.Х. Абдукадырова. Влияние примесей на радиационную стойкость кристаллической структуры кварца // *ДАН СССР*. 1984, т. 275, №6, с. 1411-1415.

Статья поступила в редакцию 12.07.2012 г.

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ПОРОДОУТВОРЮЮЧОГО КВАРЦУ

О.П. Березняк, Б.В. Борц, Л.О. Саенко

Вивчено радіаційно-стимульовані зміни структури і фазового складу кварцу (SiO_2), який входить до п'яти основних різновидів гранітоїдних порід Україні, перспективних для поховання радіоактивних відходів (РАВ). Встановлено, що у всіх досліджених різновидах гранітоїдів діагностуються дві модифікації SiO_2 : низькотемпературний α -кварц і α -кварц з ознаками накладеного метаморфізму, який містить високотемпературні модифікації кремнезему. В результаті електронного опромінення низькотемпературного α -кварцу до дози $D = 10^8$ Гр відзначається часткове розупорядкування його кристалічної структури. При тих же дозах опромінення в α -кварці з ознаками накладеного метаморфізму спостерігається радіаційний відпал дефектів його початкової структури. При цьому відбувається модифікаційне фазове перетворення високотемпературних модифікацій SiO_2 в прихованокристалічну водомістку форму кремнезему – опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

THE EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON STRUCTURAL-PHASE STATE OF ROCK-FORMING QUARTZ

E.P. Bereznyak, B.V. Borts, L.A. Sayenko

The radiation-stimulated changes of the structure and phase composition of quartz (SiO_2), which is part of the five main granitoid rocks types in Ukraine promising for the radioactive waste (RW) disposal, were researched. It was established that in all species of studied granitoids two modifications of SiO_2 were diagnosed: a low-temperature α -quartz and α -quartz with signs of superimposed metamorphism, which contains high-temperature modification of silica. As a result of electron irradiation of low-temperature α -quartz to a dose of $D = 10^8$ Gy a partial disorder of its crystal structure was marked. At the same doses of α -quartz with evidence of superimposed metamorphism observed radiation annealing of defects in its original structure. At the same time the phase modification transformation of high-temperature modifications of SiO_2 to hydrous cryptocrystalline form of silica - opal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) occurs.