

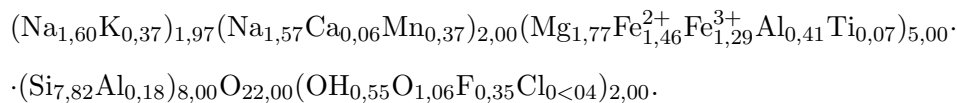
В. П. Іваницький, А. С. Литовченко, Г. Н. Бондаренко,
Е. В. Польшин

Вплив упорядкування розподілу катіонів у А-та октаедричних позиціях на радіаційну стійкість натрієвих амфіболів

(Представлено академіком НАН України Е. В. Соболевичем)

The influence of irradiation on the process of iron oxidation in structures of sodium amphiboles — magnesioarfvedsonite and magnesioriebeckite is studied by the NGR-spectroscopy. It is established that magnesioarfvedsonite possesses higher radiating stability. The difference in radiating stabilities of the minerals is explained from the point of view of the octahedral cation ordering and the alkaline cation contents in the A-position.

Технології захоронення радіоактивних відходів (РВ) пов'язані з використанням в якості матеріалів захисних конструкцій мінеральної речовини та гірських порід, стійких у часі до радіаційного впливу. Поширеність амфіболів як мінеральних складових порід земної кори стимулює вивчення їх радіаційної стійкості [1–3]. Радіаційна стійкість мінералів визначається за складом, особливостями структури та умовами опромінення. Вивчення впливу складу та особливостей структури на радіаційну стійкість натрієвих амфіболів — мета даної роботи. Як критерій радіаційної стійкості амфіболів нами прийнято сприйнятливість структурних катіонів заліза до радіаційно-хімічного окиснення під впливом опромінення [1–4]. Радіаційно окиснене залізо в ролі стійкого в часі дефекту структури є показником взаємодії решітки мінералу з радіаційною енергією. Для дослідження використано зразки магнезіоарфведсоніту складу:



Особливості його складу — підвищений, порівняно зі стехіометричним, вміст лужних катіонів $(X + A) = 3,97$ ат. од., що з надлишком достатньо для заповнення позицій А і М4 і що не укладається у відомі межі хімічного складу для амфіболів натрієвої групи. Невизначеність у розшифровці структур амфіболів з $(X + A) > 3,97$ ат. од. (оскільки і $(X + A) < 2$) неподолана, і питання про подібні структури не вирішено [5]. Відомі [2] показники радіаційної стійкості для магнезіорібекіту — мінералу однієї групи з дослідженим — ми використали для зіставлення з отриманими для магнезіоарфведсоніту і обґрунтування поглядів на причини його стійкості.

Валентний стан катіонів заліза та їх розподіл по октаедричних позиціях вивчено з використанням спектроскопії ядерного гамма-резонансу (ЯГР). Обробку спектрів проведено на основі моделі Дж. Банкрофта [6]. Вплив ближніх катіонних координаційних сфер (у тому числі і характер заповнення позиції А) модель не враховує. Комп'ютерна обробка спектрів виконана з використанням методу найменших квадратів.

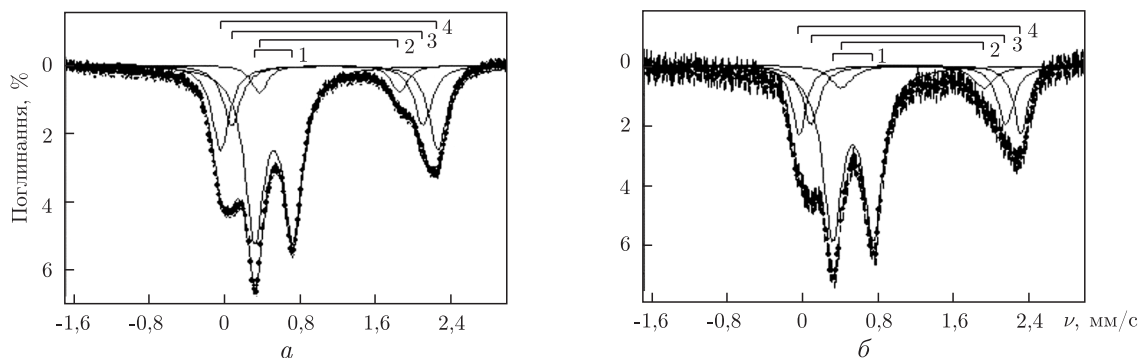


Рис. 1. Спектри ЯГР вихідного (а) та опроміненого $D = 6,4 \cdot 10^8$ Гр (б) зразків магнезіоарфведсоніту

Гамма-опромінення проведено на установці УК-250000. Дози опромінення (D): $1,2 \cdot 10^8$, $2,8 \cdot 10^8$, $4,7 \cdot 10^8$, $5,7 \cdot 10^8$ і $6,4 \cdot 10^8$ Гр при середній потужності дози (P) — 23 Гр/с.

Деякі з отриманих спектрів показані на рис. 1, а визначені параметри для використаної моделі розкладу результуючих спектрів на чотири дублети квадрупольного розщеплення наведені в табл. 1. Як вхідні дані для процедури математичної обробки спектрів використано припущення про рівність інтенсивностей і напівширин ліній поглинання в кожному дублеті квадрупольного розщеплення. При визначенні відносних концентрацій заліза (n) ви-

Таблиця 1. Параметри спектрів ЯГР магнезіоарфведсоніту в процесі його опромінення

$D \cdot 10^8$ Гр	Іон, позиція	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	S , % (n , ат. од.)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
0	Fe^{2+} (M1)	1,38	2,86	0,28	24,0 (0,66)	1,041
	Fe^{2+} (M3)	1,36	2,52	0,28	17,4 (0,48)	
	Fe^{2+} (M2)	1,38	1,85	0,26	7,6 (0,21)	
	Fe^{3+} (M1-3)	0,630	0,51	0,30	51,0 (1,40)	
1,2	Fe^{2+} (M1)	1,43	3,00	0,28	21,9 (0,60)	1,099
	Fe^{2+} (M3)	1,41	2,64	0,32	17,9 (0,49)	
	Fe^{2+} (M2)	1,44	1,98	0,32	7,7 (0,21)	
	Fe^{3+} (M1-3)	0,63	0,54	0,32	52,5 (1,45)	
2,8	Fe^{2+} (M1)	1,44	3,09	0,30	16,9 (0,46)	1,283
	Fe^{2+} (M3)	1,41	2,74	0,29	17,9 (0,49)	
	Fe^{2+} (M2)	1,45	1,99	0,28	9,0 (0,25)	
	Fe^{3+} (M1-3)	0,63	0,57	0,35	56,2 (1,55)	
4,7	Fe^{2+} (M1)	1,43	2,94	0,26	17,4 (0,48)	1,283
	Fe^{2+} (M3)	1,40	2,62	0,30	18,3 (0,50)	
	Fe^{2+} (M2)	1,42	1,92	0,26	8,1 (0,22)	
	Fe^{3+} (M1-3)	0,66	0,54	0,33	56,2 (1,55)	
5,7	Fe^{2+} (M1)	1,43	2,94	0,23	17,8 (0,49)	1,252
	Fe^{2+} (M3)	1,40	2,60	0,29	18,5 (0,51)	
	Fe^{2+} (M2)	1,39	1,96	0,29	8,1 (0,22)	
	Fe^{3+} (M1-3)	0,66	0,54	0,33	55,6 (1,53)	
6,4	Fe^{2+} (M1)	1,37	2,89	0,23	17,5 (0,48)	1,283
	Fe^{2+} (M3)	1,36	2,54	0,26	17,4 (0,48)	
	Fe^{2+} (M2)	1,40	1,86	0,34	8,9 (0,24)	
	Fe^{3+} (M1-3)	0,63	0,53	0,30	56,2 (1,55)	

Примітка: δ — ізомерний зсув відносно нітропрусида натрію; Δ — квадрупольне розщеплення; Γ — напівширина лінії поглинання; S — відносна площа компоненти; n — концентрація заліза в даній позиції. Похибка визначення δ , Δ , Γ — $\pm 0,03$ мм/с, S , n — $\pm 10\%$.

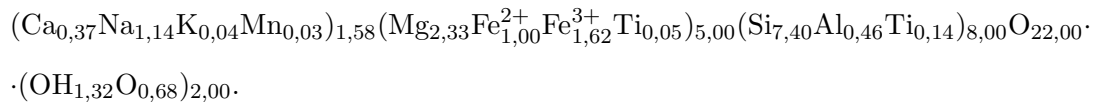
ходили з рівності коефіцієнтів резонансного поглинання різновалентних іонів заліза в усіх нееквівалентних позиціях.

Приймаючи до відома інтерпретацію [6], дублети 1–4 (див. рис. 1) нами приписані резонансному поглинанню гамма-квантів на ядрах іонів заліза в октаедричних позиціях: $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{M3})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ й $\text{Fe}^{3+}(\text{M1-3})$. Розподіл катіонів заліза по позиціях відповідає схемі: $\text{Fe}^{2+}(\text{M3}) > \text{Fe}^{2+}(\text{M1}) > \text{Fe}^{2+}(\text{M2})$. Перевага в заселенні позиції M3 іонами Fe^{2+} може бути результатом переважного окиснення $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ у посткристалізаційних процесах [7, 8]. На це вказує висока ступінь окиснення заліза та низький вміст гідроксильних груп.

Опромінення мінералу викликає збільшення відносної площі дублету $\text{Fe}^{3+}(\text{M1-3})$ і відповідне зменшення сумарного внеску дублетів Fe^{2+} . Ці зміни можуть бути пов'язані з радіаційно-хімічним окисненням Fe^{2+} . Залежність концентрації Fe^{3+} від дози опромінення може бути описана за допомогою функції $n = a + b \exp(D/c)$, де a , b , c — сталі. Аналогічні закономірності властиві і для інших натрієвих (магнезіорибекіт), натрієво-кальцієвих (тараміт) і кальцієвих (чермакіт, еденіт, гастингсит, магнезіогастингсит і магнезіальна рогова обманка) амфіболів [2, 3].

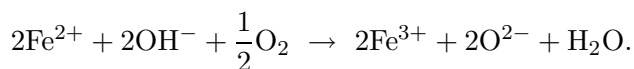
Як результат впливу опромінення зафіксовано збільшення значень Δ дублетів Fe^{2+} . Ефект може бути пов'язаний зі структурними змінами в найближчому оточенні Fe^{2+} .

Рівень окиснення заліза в магнезіоарфведсоніті при рівних дозах опромінення значно менший (див. табл. 1), ніж в амфіболах інших складів [2, 3]. Причину цих відмінностей доцільно шукати, зісталяючи отримані результати по магнезіоарфведсоніту та опубліковані дані по амфіболу спорідненого натрієвого типу — магнезіорибекіту, який описується кристалохімічною формулою [2]:



Для обох порівнюваних вихідних натрієвих амфіболів властиві близький вміст закисного і окисного заліза в октаедричних позиціях, істотно різний вміст лужних катіонів в позиціях А і М4. Рівні радіаційно окисненого заліза при максимальній дозі опромінення для магнезіоарфведсоніту та магнезіорибекіту становили 0,15 і 0,43 ат. од. або 5,2 і 16,4% відповідно. Причини відмінностей в сприйнятливості Fe^{2+} до радіаційного окиснення в структурі порівнюваних амфіболів можуть бути пояснені впливом як розкритих, так і невідомих факторів, серед яких: 1) співвідношення структуротвірних катіонів Fe і Mg, ступінь окиснення заліза, вміст ОН-груп [3]; 2) упорядкованість (кластеризація) октаедричних катіонів [2]; 3) заселеність позиції А лужними катіонами (нерозкритий фактор). Проаналізуємо роль цих факторів у формуванні радіопротекторних властивостей обох амфіболів.

Для амфіболів гастингситового складу продемонстрована тенденція до збільшення радіаційного виходу Fe^{3+} зі збільшенням вмісту сумарного заліза та Fe^{2+} , а також зі зменшенням значень $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ [3]. Виходячи з близьких значень цих показників для обох порівнюваних мінералів — складових першого фактора — їх вклад у вихід радіаційно-окисненого заліза буде також близьким. Більш значимою в збільшенні радіаційної стійкості магнезіоарфведсоніту, ймовірно, є роль структурних ОН-груп як учасників процесу окиснення заліза [10]:



Низький вміст ОН-груп у магнезіоарфведсоніті (0,55 ат. од.), порівняно з магнезіорибекітом (1,32 ат. од.), — вагомий бар'єр для розвитку реакції окиснення заліза і значима складова високої радіаційної стійкості першого з них.

Роль кластеризації катіонів у формуванні радіаційної стійкості мінералів пов'язана з меншою енергією зв'язку залізистих областей з кристалічною решіткою порівняно з магнезіальними. Для рибекіту зафіксовано більш високу, порівняно з арфведсонітом, ступінь кластеризації октаедричних катіонів [5]. Так, у рибекіті Fe^{3+} заселяють тільки позиції М2, а Fe^{2+} — М1 і М3, в арфведсоніті Fe^{3+} і Fe^{2+} розосереджені по всіх трьох октаедричних позиціях. У рибекітах усі катіони Fe^{3+} зосереджені в комірках з вакантною позицією А, а в арфведсонітах вони утворюють змішані тріади в основному з заселеною позицією А. Наведені дані дозволяють розглядати внесок кластеризації октаедричних катіонів як одного з можливих факторів зниження радіаційної стійкості рибекіту, порівняно з арфведсонітом.

Виходячи з наведених кристалохімічних формул, вміст і розподіл лужних катіонів — найбільш істотні відмінності цих мінералів. Вони, ймовірно, є головними факторами, які спричиняють різницю в рівнях радіаційно-окисненого заліза. Правомірність цього припущення витікає із термічних властивостей натрієвих амфіболів. На кривих ДТА арфведсонітів встановлено відсутність екзотермічного ефекту (~ 520 °С), який властивий рибекітам і пов'язаний з окисненням заліза [11]. Окиснення потребує дифузії кисню по каналах, що утворюються позицією А [9]. Згідно з вмістом лужних катіонів ($X + A$), що становить 3,97 для магнезіоарфведсоніту і 1,58 для магнезіорибекіту, позиція А для першого з них заселена, для другого — вакантна. Заселені позиції А затруднюють дифузію кисню і, таким чином, блокують процес окиснення заліза, забезпечуючи високий рівень радіаційної стійкості арфведсоніту. Отже, вміст лужних катіонів, на наш погляд, є домінуючим фактором формування радіаційної стійкості (сприйнятливості Fe^{2+} до радіаційного окиснення) магнезіоарфведсоніту.

Таким чином, на підставі викладеного можна стверджувати таке. Вивчено розподіл катіонів по нееквівалентних октаедричних позиціях структури натрієвого амфіболу — магнезіоарфведсоніту. Визначено рівні радіаційно-хімічного окиснення заліза в його структурі залежно від дози опромінення. На підставі зіставлення отриманих результатів для магнезіоарфведсоніту та літературних даних для магнезіорибекіту — мінерального виду тієї ж групи — констатовано більш високу радіаційну стабільність структури першого з них. Розкрито причини, що впливають на енергетичний стан катіонів Fe^{2+} і визначають їх сприйнятливість до радіаційного окиснення. Причини головних відмінностей в радіаційній стійкості цих амфіболів інтерпретовані з точки зору наявності упорядкованості (розупорядкованості) катіонів в октаедричних позиціях М1-3 і вакантності (заселення) позицій А у рибекітах (арфведсонітах).

Роль лужних катіонів, що заповнюють позиції А, у формуванні радіаційної стійкості магнезіоарфведсоніту пов'язана з блокуванням ними каналів, за якими кисень дістається до катіонів Fe^{2+} .

Результати можуть бути використані при оцінці придатності кристалічних порід в якості бар'єрів при захороненні РВ, а також для оцінки ступеню радіаційного метаморфізму навколорудних мінералів.

1. Матяш И. В., Калиниченко А. М., Литовченко А. С. и др. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. — Киев: Наук. думка, 1980. — 188 с.

2. *Иваницкий В. П., Вознюк П. О., Легкова Г. В., Литовченко А. С.* Кинетика окислительно-восстановительных реакций железа в структурах кальций-натриевых амфиболов, подвергнутых воздействию радиационных и тепловых полей // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. Зб. наук. праць. Т. 2; вип. 1. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2004. – С. 315–337.
3. *Иваницкий В. П., Литовченко А. С., Бондаренко Г. М. та ін.* Кинетика радіаційно-хімічного окиснення заліза в структурах гастингситів // *Мінерал. журн.* – 2007. – **29**, № 4. – С. 58–66.
4. *Литвин А. Л., Иваницкий В. П., Остапенко С. С.* Влияние радиационного и термического воздействия на структуру железосодержащего Са-амфибола // *Там же.* – 1994. – **16**, № 1. – С. 75–84.
5. *Литвин А. Л.* Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. – Киев: Наук. думка, 1977. – 236 с.
6. *Vancroft G. M.* Quantitative estimates of site populations in an amphibole by the Mossbauer effect // *Phys. Lett. A.* – 1967. – **26**, No 1. – P. 17–18.
7. *Иваницкий В. П., Калинин А. М., Матяш И. В. и др.* Распределение ионов железа в структуре роговых обманок по данным ЯГР и ПМР // *Там же.* – 1980. – **2**, № 5. – С. 34–39.
8. *Канепит В. Н., Нозик Ю. З.* Распределение катионов в кристаллической структуре арфведсонита по данным дифракции нейтронов // *Геохимия.* – 1982. – № 10. – С. 1523–1525.
9. *Adisson W. E., Sharp J. H.* A mechanism for the oxidation of ferrous iron in hydroxylated silicates // *Clay Miner. Bull.* – 1962. – **5**, No 1. – P. 73–79.
10. *Латидес И. Л., Коваленко В. И., Брандт С. Б.* Термические эффекты в щелочных амфиболах // *Экспериментальное исследование минералообразования.* – Москва: Наука, 1971. – Т. 1. – С. 91–95.
11. *Латидес И. Л., Валетов Т. А.* Упорядоченность катионов в амфиболах. – Москва: Наука, 1986. – 124 с.

*Інститут геохімії, мінералогії
та рудотворення НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 10.05.2007

УДК 550.834

© 2007

В. С. Мостовой

Оптимальные оценки параметров микросейсмического фона

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

The structural analysis and identification of the dynamic parameters of structures, whose spectral characteristics occupy the seismic and lower parts of acoustic spectral bands are the extremely important themes in models of the monitoring of such structures with the purpose of a prediction of essential changes in dynamic characteristics. From the point of view of geometric sizes, these objects are large man-made or natural geological objects. The method of dynamic identification provides an opportunity to investigate the behaviour of a structure by means of non-destructive tests, allows estimating „the health” of this structure and a possible requirement for more detailed monitoring. The article gives a methodology for the identification of main structural parameters, such as the main eigenfrequencies and the Q-factor of a structure on these frequencies.

Пассивный мониторинг представляет интерес для объектов с источниками эмиссионных сигналов, таких как геологические разломы, являющиеся источниками эмиссии сейсмических сигналов [1–3], параметры которых подлежат определению и являются характеристикой структуры [4]. При оценке параметров модели пассивного мониторинга в геофизических