

УДК 549.643.25

В.П. Іваницький, Г.М. Бондаренко, П.О. Вознюк

ЗАЛЕЖНІСТЬ РАДІАЦІЙНИХ ПОШКОДЖЕНЬ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ЕДЕНІТІВ ВІД ЇХНЬОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

За допомогою методу ядерної гамма-резонансної спектроскопії вивчено розподіл різновалентних катіонів заліза по октаедричних позиціях структури еденітів у процесі їх опромінення. Здійснено порівняння залежностей рівнів накопичення радіаційно окисненого заліза від хімічного складу еденітів та гастингситів.

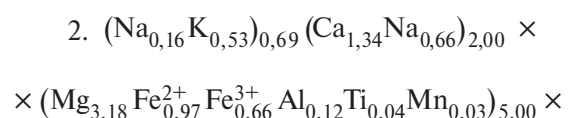
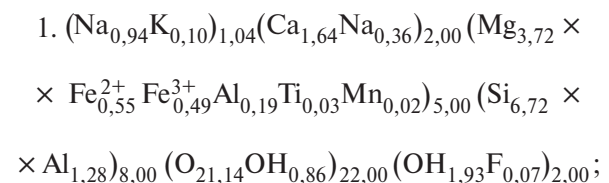
Вступ. Одним із перспективних технологічних напрямів ізоляції радіоактивних відходів (РАВ) від біосфери є захоронення їх у стабільних геологічних формаціях. Гарантії безпеки могильника та надійної довготривалої ізоляції радіонуклідів пов'язані з вибором геологічного середовища захоронення. Ресурс експлуатації сховищ РАВ визначається радіаційною стійкістю елементів їх конструкцій, гірських порід і мінералів, що їх складають. Перспективним для захоронення РАВ кристалічним масивом в Україні є Коростенський плутон. Аналіз петрохімічних, мінералогічних та геологічних властивостей масиву, вивчення об'ємів поширення і морфології тріщинно-жильного комплексу вмісних порід поставив низку запитань щодо радіаційної стійкості окремих мінеральних складових кристалічного масиву [1]. Значне поширення в складі порід плутону та його тріщинно-жильного комплексу отримали амфіболи [1, 18], а загальний вміст їх в об'ємі магматичних, метаморфічних і метасоматичних порід земної кори складає 7 % [10]. Ці факти привертають до них увагу як до актуальних об'єктів дослідження впливу радіації на їх структуру, фізико-хімічні властивості та радіаційну стійкість [3–9].

Сприйнятливість структурного заліза амфіболів до окиснення під впливом опромінення і стійкість радіаційно-хімічно окисненого заліза в часі за умов середовища, що його оточує,

дозволяє використовувати його як індикатор впливу радіаційних полів, а кінетичні параметри процесів його окиснення — як критерії радіаційної стійкості мінералів [3, 4, 6, 7]. Радіаційнопротекторні властивості мінералів залежать від умов опромінення та кристалохімічних особливостей їх структури. Достовірне визначення ролі останніх у протіканні процесів радіаційно-хімічного окиснення заліза в амфіболах пов'язане з розширенням видів досліджуваних амфіболів та накопиченням статистичних даних про них.

Мета, об'єкти та методи досліджень. Мета роботи — вивчення впливу рівнів концентрації структуротвірних катіонів різних позицій на процеси радіаційно-хімічного окиснення заліза в кальцієвих амфіболах еденітового складу, порівняно з амфіболами гастингситового складу (для останніх використані літературні дані [6]).

Вивчені еденіти, що представлені кристалохімічними формулами:



© В.П. Іваницький, Г.М. Бондаренко,
П.О. Вознюк, 2008

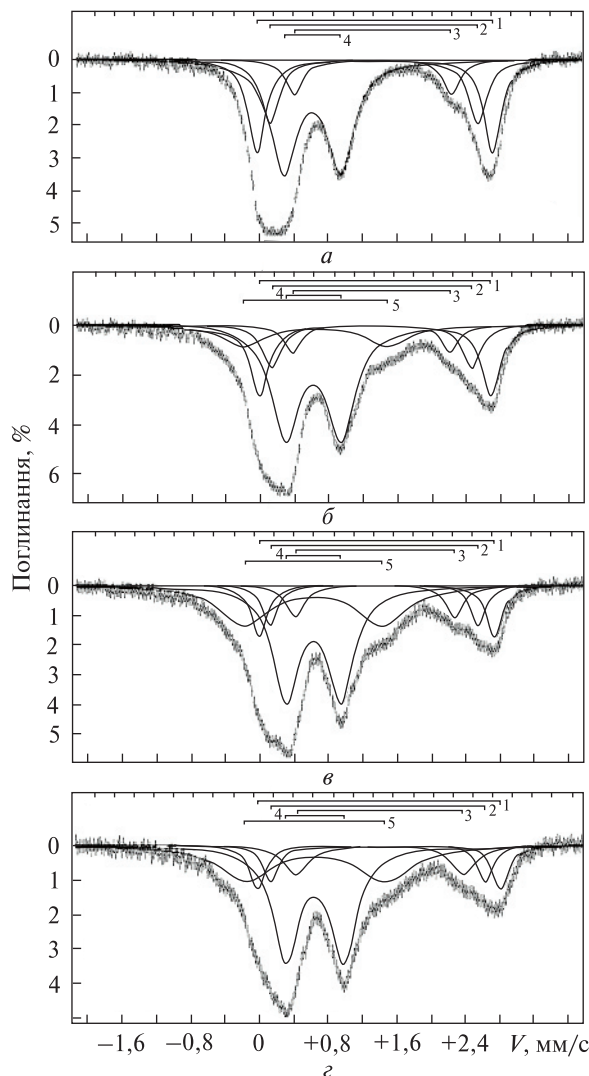
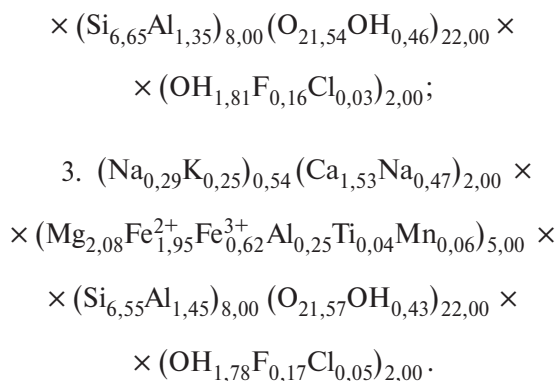


Рис. 1. Спектри ЯГР еденіту (зр. 2) в процесі опромінення. Доза опромінення, $n \cdot 10^8$ Гр: а – 0; б – 1,2; в – 4,7; г – 6,4. Дублети: 1 – $\text{Fe}^{2+}(M1)$; 2 – $\text{Fe}^{2+}(M3)$; 3 – $\text{Fe}^{2+}(M2)$; 4 – $\text{Fe}_1^{3+}(M1-3)$; 5 – $\text{Fe}_2^{3+}(M1-3)$



Зразки 1–3 виділено з амфіболіту (св. 738, гл. 169 м), із сіеніту в полі карбонатиту (св. 743, гл. 270 м) та із польовошпат-кальцієвої жили в карбонатиті (св. 784, гл. 252 м) відповідно

(Приазов'я). Зразки із колекції відділу регіональної і генетичної мінералогії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України.

Дози гамма-опромінення (D) склали $1,2 \cdot 10^8$, $2,8 \cdot 10^8$, $4,7 \cdot 10^8$, $5,7 \cdot 10^8$ і $6,4 \cdot 10^8$ Гр за потужності дози (P) 23 Гр/с.

Для визначення валентного стану заліза та його концентрації в нееквівалентних структурних позиціях використано метод ядерного гамма-резонансу (ЯГР). Комп'ютерну обробку спектрів виконано з використанням програми, що реалізує метод найменших квадратів. Моделювання спектрів, їх ідентифікацію проведено на основі раніше використаних нами підходів [3, 5, 6] та рентгеноструктурних даних [13].

Експериментальні результати та їх обговорення. ЯГР-спектроскопія еденітів. Закономірності зміни ЯГР-спектрів еденітів під впливом опромінення загальні для всіх зразків і можуть бути продемонстровані на прикладі спектрів одного зразка, опроміненого деякими фіксованими дозами (рис. 1). Під час моделювання спектрів виходили із результатів обробки профілей спектрів за допомогою програми звуження ліній [15] та досвіду вивчення кальцієвих амфіболів за допомогою методу ЯГР [3, 5, 6, 20]. Спектр вихідного зразка апроксимовано чотирма дублетами квадрупольного розщеплення з попарно рівними значеннями інтенсивності і напівширини ліній поглинання. Дублети 1–3 (рис. 1, а) пов'язані нами з резонансним поглинанням гамма-квантів ядрами катіонів закисного заліза в нееквівалентних октаедричних позиціях $M1$, $M2$, $M3$ структури – $\text{Fe}^{2+}(M1)$, $\text{Fe}^{2+}(M3)$, $\text{Fe}^{2+}(M2)$, а уширений дублет 4 – з сумарним поглинанням окисного заліза в усіх цих позиціях $\text{Fe}_1^{3+}(M1-3)$. Опромінення еденіту супроводжується зменшенням значень інтенсивності дублетів поглинання Fe^{2+} , яке найбільш відчутне для дублетів $\text{Fe}^{2+}(M1)$ і $\text{Fe}^{2+}(M3)$, а також появою нового найбільш уширеного дублета 5 – ($\text{Fe}_2^{3+}(M1-3)$), інтенсивність якого зростає зі збільшенням дози опромінення (рис. 1, б–г). Дублет $\text{Fe}_1^{3+}(M1-3)$ ідентифікований нами як результат резонансного поглинання генетично заселених в структуру в процесах кристалізації та еволюції мінералу іонів Fe^{3+} , а $\text{Fe}_2^{3+}(M1-3)$ – окиснених в процесі опромінення іонів. Для останнього дублета зафіксовані незвично великі значення квадрупольного розщеплення (Δ), що відзначалось і для кальцієвих амфібо-

лів інших різновидів [3, 5]. Ефект зростання значень Δ для дублета $Fe_2^{3+}(M1-3)$ пов'язаний з геометричними викривленнями координаційних поліедрів резонансних іонів за рахунок впливу наведених радіаційних дефектів та порушення енергетичних зв'язків у кристалах [3]; трактується як типоморфна ознака радіаційно окисненого заліза. Значно відчутніше під час опромінення еденітів зменшення інтенсивності дублетів $Fe^{2+}(M1)$ і $Fe^{2+}(M3)$, порівняно з $Fe^{2+}(M2)$, пояснюється переважним окисненням заліза в позиціях $M1$ і $M3$. Висока сприйнятливність Fe^{2+} в позиціях $M1$ і $M3$ пов'язана зі специфічним складом їх координаційних поліедрів, які формуються чотирма аніонами O^{2-} і двома OH^- . Останні беруть участь у окисненні катіонів Fe^{2+} , забезпечуючи локальну компенсацію заряду через радіаційне розщеплення OH^- -зв'язків і видалення протона із аніонного каркаса [3, 13].

Під час визначення концентрації заліза в різних позиціях ми виходили з припущення рівності коефіцієнтів резонансного поглинання для різновалентних іонів в усіх нееквівалентних позиціях. У цьому випадку відносні значення площі компонентів сумарного спектра

відповідають значенням концентрації заліза (n) в октаедричних позиціях, пов'язаних з цими компонентами. Виходячи із неточності вимірювання параметрів дублетів $Fe_1^{3+}(M1-3)$ і $Fe_2^{3+}(M1-3)$, викликану їх перекриванням, коректно вміст радіаційно окисненого заліза визначати як різницю між сумою внесків, визначеною по цих дублетах в опроміненому зразку і $Fe_1^{3+}(M1-3)$ — у вихідному. Розподіл різновалентних катіонів заліза по позиціях структури наведений в табл. 1. Зміну розподілу заліза по октаедричних позиціях зі збільшенням дози опромінення показано на рис. 2.

Як видно з наведених даних, для розподілу катіонів закисного заліза на одну позицію перших двох вихідних еденітів властива схема $Fe^{2+}(M3) > Fe^{2+}(M1) > Fe^{2+}(M2)$, а третього — $Fe^{2+}(M1) \geq Fe^{2+}(M3) \geq Fe^{2+}(M2)$. Катіонний розподіл зумовлюється внутрішньокристалічними чинниками та умовами кристалізації [12]. Реалізація схем розподілу Fe^{2+} в Са- і Са-На-амфіболах може бути також пояснена їх складом чи впливом накладених процесів [11, 14, 19]. Так, наявність першої схеми може бути результатом трансформації другої із них під дією посткристалізаційних процесів,

Таблиця 1. Результати визначення концентрації катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури еденітів

Номер зразка	Іон (позиція)	$D \cdot 10^8$, Гр					
		0	1,2	2,8	4,7	5,7	6,4
		n , % (ат. од.)					
1	$Fe^{2+}(M1)$	20,4 (0,21)	16,6 (0,17)	10,0 (0,11)	11,0 (0,11)	9,3 (0,10)	10,6 (0,11)
	$Fe^{2+}(M3)$	19,2 (0,20)	8,1 (0,09)	8,8 (0,09)	6,4 (0,07)	8,1 (0,08)	7,7 (0,08)
	$Fe^{2+}(M2)$	12,5 (0,13)	6,5 (0,07)	9,2 (0,10)	7,7 (0,08)	7,7 (0,08)	7,6 (0,08)
	$Fe_1^{3+}(M1-3)$	47,9 (0,50)	49,2 (0,51)	49,4 (0,51)	51,3 (0,53)	50,3 (0,52)	54,4 (0,57)
	$Fe_2^{3+}(M1-3)$	0	19,6 (0,20)	22,6 (0,23)	23,6(0,25)	24,6 (0,26)	19,6 (0,20)
	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,917	2,205	2,570	2,984	2,984	2,8762
2	$Fe^{2+}(M1)$	26,3 (0,43)	20,8 (0,34)	18,0 (0,29)	12,4 (0,20)	11,6 (0,19)	10,1 (0,16)
	$Fe^{2+}(M3)$	18,7 (0,31)	12,3 (0,20)	8,1 (0,13)	8,9 (0,15)	8,9 (0,15)	10,4 (0,17)
	$Fe^{2+}(M2)$	9,5 (0,15)	7,1 (0,12)	8,0 (0,13)	8,3 (0,14)	8,8 (0,14)	8,8 (0,14)
	$Fe_1^{3+}(M1-3)$	45,5 (0,74)	47,1 (0,76)	44,2 (0,72)	43,2 (0,70)	43,3 (0,71)	43,9 (0,72)
	$Fe_2^{3+}(M1-3)$	0	12,7 (0,21)	21,7 (0,36)	27,2 (0,44)	27,4 (0,44)	26,8 (0,44)
	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,835	1,488	1,933	2,378	2,413	2,413
3	$Fe^{2+}(M1)$	43,5 (1,12)	33,3 (0,85)	28,4 (0,73)	26,8 (0,69)	27,0 (0,69)	26,3 (0,68)
	$Fe^{2+}(M3)$	20,0 (0,51)	17,0 (0,44)	17,0 (0,44)	16,0 (0,41)	15,0 (0,38)	16,0 (0,41)
	$Fe^{2+}(M2)$	9,3 (0,24)	10,0 (0,26)	10,0 (0,26)	10,0 (0,26)	10,0 (0,26)	10,0 (0,26)
	$Fe_1^{3+}(M1-3)$	27,2 (0,70)	20,7 (0,53)	22,6 (0,58)	20,2 (0,52)	19,0 (0,49)	16,0 (0,41)
	$Fe_2^{3+}(M1-3)$	0	19,0 (0,49)	22,0 (0,56)	27,0 (0,69)	29,0 (0,75)	31,7 (0,81)
	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,374	0,658	0,805	0,894	0,923	0,912

Примітка. Похибка визначення сумарних концентрацій Fe^{3+} і Fe^{2+} — $\pm 5\%$.

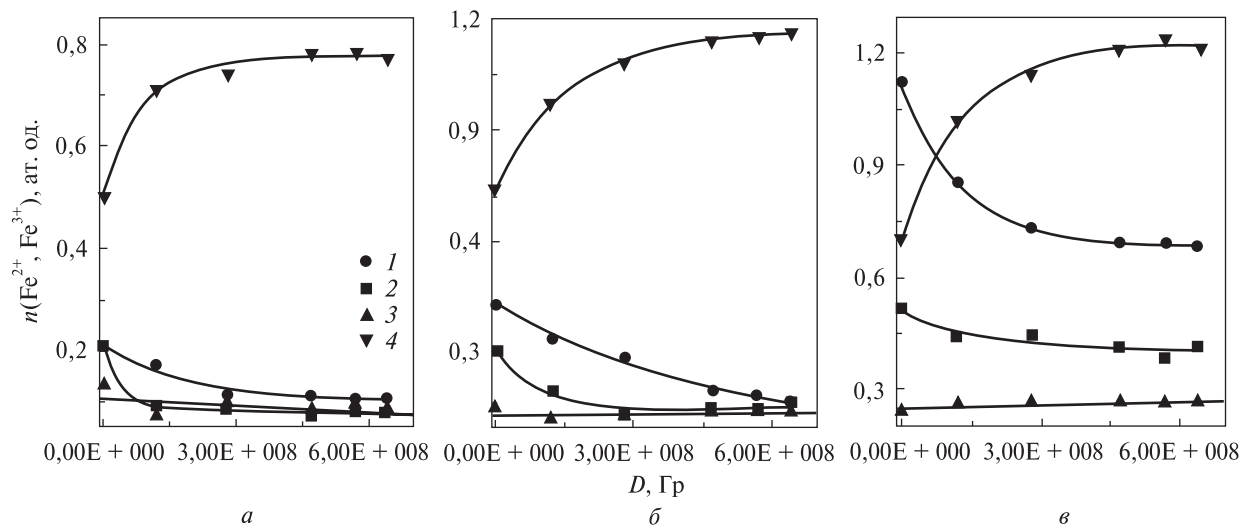


Рис. 2. Залежність розподілу катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях еденітів: а – в – зр. 1–3 відповідно. Дублети: 1 – $\text{Fe}^{2+}(M1)$; 2 – $\text{Fe}^{2+}(M3)$; 3 – $\text{Fe}^{2+}(M2)$; 4 – $\text{Fe}^{3+}(M1-3)$

що супроводжуються окисненням заліза та проявом переважної сприйнятливості до окиснення Fe^{2+} в позиціях $M1$, порівняно з $M3$ [14]. Переважна сприйнятливості $\text{Fe}^{2+}(M1)$ до термічного і радіаційного впливу експериментально показана [3, 14]. Про наявність Fe^{3+} не тільки в $M2$ -, але і в $M1$ - та $M3$ -позиціях вихідних еденітів свідчать збільшені, порівняно з дублетами Fe^{2+} , значення напівширини ліній дублетів $\text{Fe}_1^{3+}(M1-3)$. Значення концентрації радіаційно окисненого заліза в кожному із зразків 1–3 після їх опромінення максимальною дозою становили 26,3 % (0,27 ат. од.), 25,2 % (0,41 ат. од.) і 20,5 % (0,52 ат. од.) відповідно.

Для підвищення достовірності висновків щодо закономірностей протікання процесів радіаційно-хімічного окиснення заліза в амфіболах ми провели порівняльний аналіз результатів даної роботи для еденітів з аналогічними результатами, опублікованими для гастингситів [6]. Гастингситові та еденітові різновиди кальцієвих амфіболів за однакових варіацій хімічного складу октаедричних позицій відрізняються вмістом кремнію в тетраедричних позиціях. Для перших вміст Si_{IV} складає $5,5 \div 6,5$ ат. од., для других — понад 6,5 [16]. Згадані аналогії в складі октаедричних підґраток, до яких прив'язані процеси окиснення заліза, дозволяють розглядати процедуру співставлення залежностей параметрів радіаційної стійкості від катіонного складу для цих різновидів амфіболів як коректну в науковому і пошуковому плані.

Зміна концентрації Fe^{3+} в процесі опромінення еденітів і гастингситів, виходячи із експериментальних даних (рис. 3), задовільно описується експоненціальним рівнянням

$$n(\text{Fe}^{3+}) = a + b \cdot \exp(-D/c), \quad (1)$$

значення сталих якого для кожного зі зразків наведені в табл. 2. Видно, що значення коефіцієнта a в межах похибок визначення відповідають сумарній концентрації Fe^{3+} в зразках, опроміненіх максимальною дозою, а коефіцієнта b — концентрації радіаційно окисненого заліза в них же. Значення останніх збільшуються в рядах еденітів і гастингситів зі зростанням вмісту сумарного заліза в зразках. Поля зміни концентрацій Fe^{3+} в процесі опромінення амфіболів обох видів перекриваються. Це може бути пояснено близькістю варіацій хімічного складу їх катіон-кисневих стрічок октаедрів, до яких прив'язані радіаційні зміни. Максимальне зростання швидкості радіаційного окиснення заліза, яка визначається тангенсом кута нахилу кривих до осі D , спостерігається за дози до $2,8 \cdot 10^8$ Гр. За більших доз опромінення криві зміни $n(\text{Fe}^{3+})$ повільно виходять на "насичення", що пояснюється вирівнюванням значень швидкості наведення радіаційних дефектів (окиснення Fe^{2+}) і їх рекомбінації (відновлення Fe^{3+}).

Залежність накопичення радіаційно-хімічно окисненого заліза від катіонного складу. Наявність тенденції до зменшення накопичення радіаційно-хімічно окисненого заліза зі збільшенням значень співвідношень $\text{Mg}/(\text{Mg} +$

+ Fe²⁺) і Fe³⁺/Fe²⁺, а також його збільшення зі зростанням вмісту Fe²⁺ та сумарного заліза в октаедричних M1–3-позиціях структур вихідних гастингситів експериментально показано в [6]. Доказ справедливості цих тенденцій для еденітів, а також вияв впливу катіонів тетраедричних, M4- і A-позицій на процеси накопичення радіаційно окисненого заліза може бути отриманий зі співставлення згаданих залежностей для амфіболів обох видів. Вплив структуротвірних катіонів октаедричних M1–3- і A-позицій на рівень накопичення радіаційно окисненого заліза продемонстровано на рис. 4. Набір експериментальних даних для залежностей концентрацій радіаційно окисненого заліза — $n(\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+})$ від співвідношень Fe³⁺/Fe²⁺ і Mg/(Mg + Fe²⁺) (рис. 4, а, з) може бути описаний кривими, які демонструють спільність тенденції зменшення накопичення радіаційно окисненого заліза зі збільшенням ступеня окиснення заліза в структурі неопромінених зразків і вмісту в них магнію. Наявність цієї тенденції можна пояснити, з одного боку, існуванням деякої межі максимального окиснення заліза внаслідок опромінення, індивідуальної для кожного амфіболу (рис. 3) і залежної, в свою чергу, від вмісту загального заліза. З другого боку, зростання концентрації окиснених іонів Fe³⁺ та реакційно-нейтральних іонів Mg²⁺ збільшує ймовірність відновлення радіаційно окисненого заліза.

Аналогічна поведінка властива і для залежності $n(\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}) \sim f[n(\text{Na})]$ (рис. 4, е). Тенденція до спаду функції спостерігається, якщо в якості аргументу визначати концентрації Na як в A- і M4-позиціях окремо, так і разом. Із цього випливає: збільшення вмісту натрію в складі амфіболів посилює їх радіопротекторні

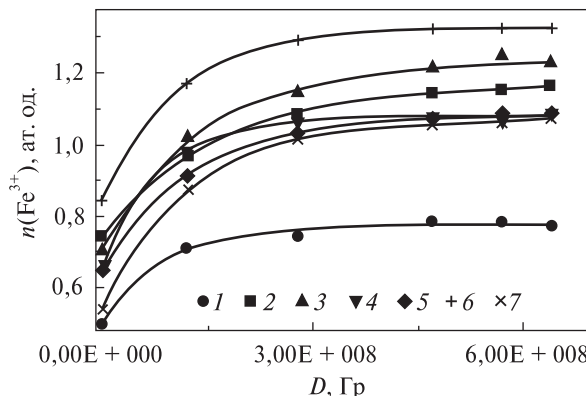


Рис. 3. Залежність сумарних значень концентрації катіонів Fe³⁺ в октаедричних позиціях еденітів (1–3) і гастингситів (4–7) від дози опромінення. Тут і далі використані дані по гастингситах із [6]. Точки — експериментальні значення, суцільні лінії — криві, розраховані за рівнянням (1)

характеристики, зокрема, зменшує сприйнятливність Fe²⁺ до окиснення під впливом опромінення. Підвищення радіаційної стійкості амфіболів зі збільшенням вмісту в них Na може бути пов'язано з частковою його участю в формуванні в складі материнської структури піроксенових (егіринових) ланцюжків, які орієнтовані впродовж амфіболових стрічок [2]. Наш досвід вивчення впливу гамма-випромінювання на структуру егірину (неопубліковані дані) показує їх високу радіаційну стійкість, яка проявляється в інертності іонів Fe²⁺ в їх структурі до окиснення за умови аналогічних радіаційних навантажень. Можливим внеском саме егіринової складової ми частково пояснили аномально високі радіопротекторні властивості магнезіоарфведсоніту, який містив надлишкову кількість лужних катіонів [7]. Навпаки, збільшення вмісту калію в A-позиціях структури еденітів і гас-

Таблиця 2. Деякі характеристики стану заліза та значення постійних функції (1) залежності концентрації Fe³⁺ від дози опромінення в еденітах (зр. 1–3) та гастингситах (зр. 4–7)

Номер зразка	$\Sigma(\text{Fe})$	Fe ³⁺ _{исх}	Fe ³⁺ _{обл}	Значення постійних функції $n(\text{Fe}^{3+}) = a + b \cdot \exp(-D/c)$		
				a	b	c · 10 ⁸ , Гр
				ат. од.		
1	1,04	0,50	0,77	0,772	-0,271	0,880
2	1,63	0,74	1,16	1,163	-0,421	1,613
3	2,57	0,70	1,22	1,231	-0,528	1,397
4	1,43	0,66	1,08	1,074	-0,414	0,811
5	1,73	0,65	1,08	1,084	-0,433	1,321
6	2,43	0,84	1,32	1,323	-0,483	1,041
7	3,97	0,54	1,07	1,069	-0,529	1,243

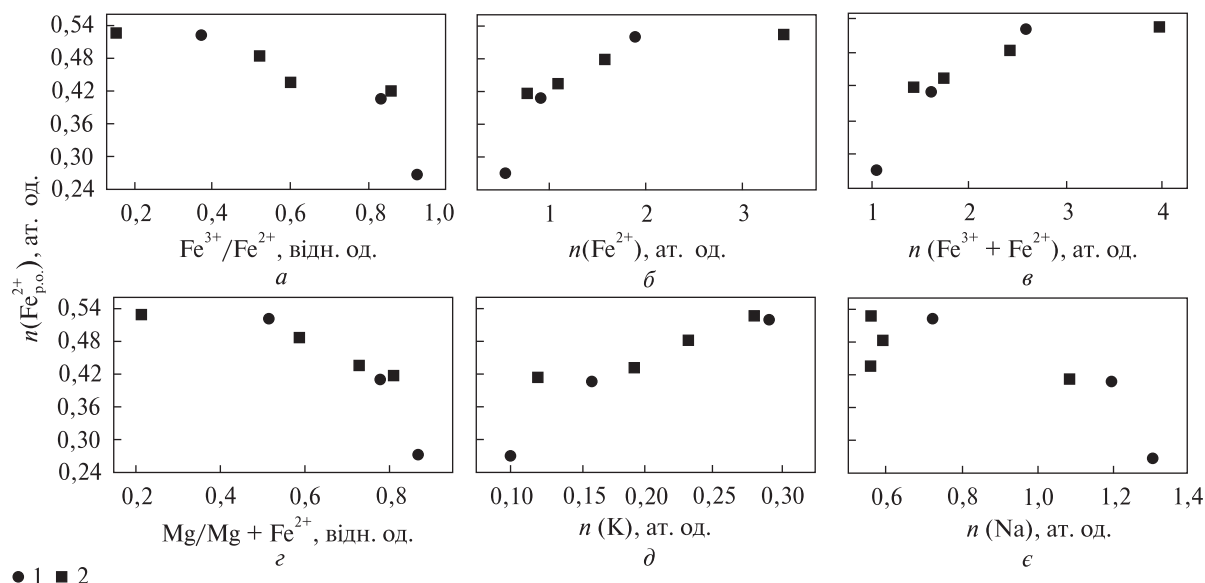
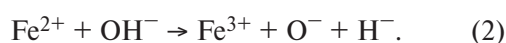


Рис. 4. Залежність вмісту радіаційно окисненого заліза в структурах еденітів (1) і гастингситів (2) від ступеня окиснення заліза (а), вмісту закисного (б) і сумарного заліза (в), співвідношення $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ (г), вмісту катіонів К (д) і Na (е)

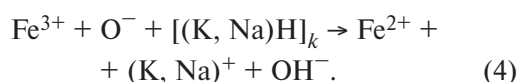
тингситів супроводжується активацією процесів радіаційно-хімічного окиснення Fe^{2+} і зростанням накопичення $\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}$ (рис. 4, д). Активуючу роль К на накопичення $\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}$ можна пов'язати з його участю в радіаційних перетвореннях Fe- і OH-вмісних алюмосилікатів. Зміна зарядового стану заліза відповідно до однієї з гіпотетичних точок зору на механізм радіаційного окиснення заліза в Fe- і OH-вмісних шаруватих і стрічкових силікатах супроводжується розщепленням структурних OH-зв'язків і має вигляд [14]:



Ймовірно, водень у вигляді іонів H^- дифундує із аніонного оточення катіона-реагента в А- і М4-позиції, де в поєднанні з іонами K^+ і Na^+ утворюють комплекси гідридних молекул калію і натрію:



В стрічкових силікатах, де міграція продуктів розкладу по стрічках обмежена, комплекси $[(\text{K}, \text{Na})\text{H}]_k$ під час їх термічної дисоціації грають роль відновлювачів заліза та структурних OH-груп:



Термічне відновлення радіаційно окисненого заліза і зруйнованих гідроксильних груп —

типоморфна ознака амфіболів, що зазнали впливу радіаційних полів [14]. Аналогічна гіпотеза відновлення тетраедричних катіонів Fe^{3+} гідридними молекулами лужних іонів була запропонована для пояснення явища термознебарвлення геліодорів [17].

Виходячи зі значень концентрації радіаційно окисненого заліза в трьох еденітах та чотирьох гастингситах (0,27, 0,42, 0,52, 0,42, 0,43, 0,48 і 0,53 ат. од. відповідно) та концентрації калію в них (0,10, 0,53, 0,25, 0,12, 0,19, 0,21 і 0,28 ат. од.), кількості іонів K^+ недостатньо для забезпечення окисно-відновних реакцій. Вірогідно, цей брак K^+ компенсується залученням до зазначених реакцій іонів Na^+ . Переважна кількість натрію в А- та М4-позиціях структури досліджуваних мінералів, порівняно з калієм (1,30, 0,82, 0,76, 1,08, 0,56, 0,59 і 0,55 ат. од. відповідно) та його радіопротекторні властивості нівелюють його роль як учасника окисно-відновних процесів.

Тенденція до збільшення накопичення окисненого заліза під впливом опромінення проявляється також зі збільшенням вмісту закисного і сумарного заліза в октаедричних позиціях вихідних амфіболів обох видів (рис. 4, б, в). З подібності обох залежностей випливає, що головна роль в накопиченні $\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}$ належить закисному залізу — елементу реагенту.

Аналіз залежностей накопичення $\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}$ від вмісту катіонів кремнію в тетраедрах, кальцію

в $M4$ -полієдрі, аніонів OH^- в октаедричних $M1$ - та $M3$ -позиціях досліджених амфіболів не виявив якихось закономірностей в їх поведженні. Цей факт, а також спостережений розкид точок на координатних площинах вказують на складний характер взаємного впливу множини структуротвірних елементів на процеси накопичення радіаційно-хімічно окисненого заліза. Значний вплив на відхилення експериментальних точок від описуваних залежностей може справляти упорядкованість у розподілі октаедричних пара- і діаманітних катіонів, що проявляється в формуванні областей переважного їх розташування у структурі — кластеризації [4, 7].

Висновки. Вивчено розподіл різновалентних катіонів заліза по нееквівалентних октаедричних позиціях структур еденітів у процесі їх опромінення. Зміну концентрацій Fe^{3+} в еденітах і гастингситах залежно від дози їх опромінення описано експоненціальним рівнянням типу (1). Значенням постійних коефіцієнтів a і b в рівнянні відповідають суми концентрацій Fe^{3+} в зразках, опроміненіх максимальною дозою, і концентрації радіаційно окисненого заліза в них. Проведено порівняння рівнів накопичення радіаційно окисненого заліза в структурі еденітів і гастингситів залежно від їх хімічного складу.

Виявлена тенденція зменшення накопичення радіаційно-хімічно окисненого заліза зі збільшенням ступеня окиснення заліза і магnezіальності складу вихідних зразків еденітів та гастингситів. Наявність тенденції пов'язана

зі збільшенням ймовірності відновлення радіаційно окисненого заліза за умови зростання в оточенні реакційно активних іонів Fe^{2+} концентрації окиснених (Fe^{3+}) і реакційно нейтральних (Mg) іонів.

Аналогічна тенденція відзначена за умов збільшення концентрації Na як в A - і $M4$ -позиціях нарізно, так і сумарно взятих. Підвищення радіаційної стійкості амфіболів зі збільшенням в них вмісту Na припустимо пояснити частковою його участю в формуванні піроксенових (егіринових) ланцюжків, які орієнтовані вздовж амфіболових стрічок і наділені високими радіопротекторними властивостями. Збільшення вмісту K в A -позиції, навпаки, активізує накопичення $\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}$ в структурах еденітів і гастингситів за їх опромінення. Останній ефект, виходячи із гіпотетичного механізму окиснення заліза, пов'язаний з роллю кожного із лужних катіонів у процесах окиснення.

Зафіксовано зростання вмісту $\text{Fe}_{\text{p.o.}}^{3+}$ зі збільшенням вмісту закисного і сумарного заліза у вихідних амфіболах обох видів. Розкид точок на всіх розглянутих діаграмах вказує на взаємозв'язок впливів структуротвірних елементів і розподілу їх по структурах на процеси накопичення радіаційно-хімічно окисненого заліза.

Результати корисні для прогнозування радіаційних змін структури амфіболів у часі і для дозиметрії радіаційного впливу на вмісні породи, а також для відновлення історії формування рудних полів, розширення пошукових критеріїв.

1. Белевцев Р.Я., Спивак С.Д. Трещинно-жильный комплекс в гранитах Коростенского плутона и его значение для захоронения радиоактивных отходов // 36. наук. праць Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2001. — Вип. 3/4. — С. 50–66.
2. Гончаров Ю.Н., Дриц В.А., Александров В.А. О новом структурном типе цепочечных силикатов, полученном в системе $\text{NaF}-\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ // XI Всесоюз. совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии: Тез. докл. — Иркутск, 1973. — С. 217–218.
3. Іваницький В.П., Вознюк П.О., Литовченко А.С., Бондаренко Г.Н. Исследование процессов радиационного окисления железа в амфиболах и кинетики их протекания (по данным метода ЯГР) // Минерал. журн. — 2001. — 23, № 1. — С. 42–54.
4. Іваницький В.П., Калиниченко А.М., Легкова Г.В. и др. Зависимость радиационной и термической устойчивости некоторых Fe- и OH-содержащих слоистых и ленточных алюмосиликатов от распределения октаэдрических катионов в их структурах // 36. наук. праць Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2004. — Вип. 10. — С. 43–52.
5. Іваницький В.П., Калиниченко А.М., Матяш И.В. и др. Изучение процессов термического и радиационного окисления и дегидроксиляции роговой обманки спектроскопическими методами // Геохимия. — 1977. — № 7. — С. 1073–1084.
6. Іваницький В.П., Литовченко А.С., Бондаренко Г.М. та ін. Кінетика радіаційно-хімічного окиснення заліза у структурах гастингситів // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 1. — С. 58–66.
7. Іваницький В.П., Литовченко А.С., Бондаренко Г.Н., Польшин Э.В. Магнезиоарфведсонит — радиационно устойчивая разновидность натриевого амфибола // Там же. — № 3. — С. 39–46.

8. Кривоконева Г.К., Сидоренко Г.А. Влияние радиационного облучения на некоторые породообразующие и рудные минералы // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Радиоактивные элементы в горных породах". — Новосибирск, 1972. — Ч. 2. — С. 153–154.
9. Кривоконева Г.К., Скляднева В.М., Битулева Н.Д. Структурные изменения керамических материалов под действием нейтронной бомбардировки в условиях высоких температур // Исследование строения и фазового состава минеральных объектов комплексом физических методов для решения технологических задач. — М.: ВИМС, 1981. — С. 68–84.
10. Лазаренко Е.К. Значение минералогических исследований в решении общегеологических проблем // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. — 1972. — № 2. — С. 123–140.
11. Лапидес И.Л., Валетов Т.А. Упорядоченность катионов в амфиболах. — М.: Наука, 1986. — 124 с.
12. Литвин А.Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. — Киев: Наук. думка, 1977. — 236 с.
13. Литвин А.Л., Іваницький В.П., Остапенко С.С. Влияние радиационного и термического воздействия на структуру железосодержащего Са-амфибола // Минерал. журн. — 1994. — 16, № 1. — С. 75–84.
14. Матяш И.В., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. и др. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. — Киев: Наук. думка, 1980. — 188 с.
15. Новиков Г.В. Метод анализа низкоразрешенных спектров. — М., 1987. — Деп. в ВИНТИ, № 4112-Б87.
16. Номенклатура амфиболов: докл. подкомитета по амфиболам комиссии по новым минералам и названиям минералов международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1997. — № 6. — С. 82–102.
17. Таран М.Н., Платонов А.Н., Калиниченко А.М., Поваренных А.С. Исследование природы окраски гелиодоров из Забайкалья // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1978. — № 5. — С. 415–419.
18. Шербаков И.Б. Петрология Украинского щита / Под ред. Д.С. Гурского. — Львов: ЗУКЦ, 2005. — 366 с.
19. Яковлев Б.Г., Литвин А.Л. О распределении катионов Fe²⁺ и Mg между структурными позициями кальциевых амфиболов из метаморфических пород // IX Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерального сырья: Тез. докл. — Казань, 1983. — С. 214–216.
20. Vancroft G.M., Brown J.R.A. Mössbauer study of coexisting hornblendes and biotites: quantitative Fe³⁺/Fe²⁺ ratios // Amer. Miner. — 1975. — 60, No 3–4. — P. 265–272.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення

Надійшла 05.05.2008

ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН і МНС України, Київ

Нац. ун-т харч. технологій, Київ

РЕЗЮМЕ. С помощью метода ядерной гамма-резонансной спектроскопии изучено распределение разновалентных катионов железа по октаэдрическим позициям структуры эденитов в процессе их облучения. Проведено сравнение зависимостей уровней накопления радиационно окисленного железа от химического состава эденитов и гастингситов.

SUMMARY. The distribution of iron cations on octahedral positions of edenite's structure in the process of their irradiation are studied by the method of NGR-spectroscopy. Accumulation levels of radiation-oxidized iron have been compared depending on chemical composition of edenites and hastingsites.