

УДК 549.612.2:548.539

РАДІАЦІЙНО ОКИСНЕНЕ ЗАЛІЗО В СТРУКТУРІ ТУРМАЛІНУ ТА ЙОГО ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ

В. Іваницький, О. Гречановська, О. Брик, Е. Польшин, Ю. Галабурда

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Методами месбауерівської спектроскопії та рентгенівського аналізу вивчено вплив гамма-опромінення й подальшої термічної обробки на стан заліза в структурі турмаліну і параметри його елементарної комірки. З'ясовано, що опромінення турмаліну приводить до радіаційно-хімічного окиснення заліза, яке супроводжується анізотропним зменшенням параметрів елементарної комірки, розміру октаєдрів та впорядкованості структури, а також зростанням її дефектності. Прожарювання опроміненого турмаліну до 500 °С зумовлює відновлення радіаційно-окисненого заліза і зростання його концентрації до рівня, близького до неопроміненого взірця. Це супроводжується зростанням параметрів елементарної комірки, розміру октаєдрів і впорядкованості структури. Подальше прожарювання взірця до 800 °С спричиняє значне окиснення всіх іонів Fe²⁺, унаслідок чого структурні параметри турмаліну знижуються. Отримані результати важливі для діагностики й визначення концентрації радіаційно-окисненого заліза в опроміненних взірцях турмаліну, удосконалення розшукових критеріїв на радіоактивні елементи, оцінки експлуатаційних характеристик захисних споруд і природних геологічних формацій, які використовують для захоронення радіоактивних відходів.

Ключові слова: турмалін, шерл, месбауерівська спектроскопія, рентгенівський аналіз, γ-опромінення, параметри елементарної комірки, радіаційно-окиснене залізо, радіоактивні елементи, радіоактивні відходи.

Турмалін – значно поширений у природі боросилікат, утворення якого пов'язують з пневматолітовими й гідротермальними процесами. Він трапляється в гранітах, гранітних пегматитах і грейзенах як продукт кристалізації флюїдів пізньої стадії та (чи) їхніх реакцій з породами більш ранньої стадії існування. У метаморфічних породах він є продуктом борового метасоматозу чи перекристалізації боровмісних осадів. Турмалін – типоморфний мінерал для оловорудних родовищ каситерито-силікатної формації, який кристалізується протягом усього рудного процесу [1]. Його склад та кристалохімічні особливості структури – чутливий індикатор фізико-хімічних параметрів рудного процесу. Співвідношення Fe³⁺/Fe²⁺ та ступінь упорядкування кристалічної структури природного турмаліну – типоморфні ознаки, що визначають склад і температуру середовища мінералоутворення [4]. У промисловості турмалін застосовують як термо- та п'єзоелектричну сировину. Його кольорові прозорі різновиди використовують як самоцвіти. Колір турмаліну залежить від дози його природного опромінення й температури нагрівання. Як поширений мінерал, турмалін може бути складовою геологічних формацій, пов'язаною з

них із захороненням радіоактивних відходів. Практичне застосування турмаліну потребує накопичення інформації про стабільність (або змінність) його конституційних характеристик у різних умовах зовнішнього впливу, у тім числі за умов радіаційного й термічного навантаження.

Структура турмаліну. Склад турмаліну змінюється в широких межах: від крайнього магнезійного члена (дравіту) до крайнього залізного (шерлу) і крайнього алюмінієвого (ельбаїту) і може бути виражений такою загальною формулою: $XY_3Z_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}](OH,F)_4$, де X – катіони Na^+ , які частково заміщуються Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} чи вакансією; Y – катіони Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} чи Li^+ , а Z – переважно Al^{3+} чи Fe^{3+} .

Турмалін – кільцевий силікат з ромбоєдричною елементарною коміркою, належить до тригональної сингонії з просторовою групою $R3m$ (C_{3v}^5). В основі його структури (рис. 1) є шестичленні кільця $(SiO_4)^4-$, які вздовж осі симетрії третього порядку (вісь подовження кристалу) чергуються з трикутними групами $(BO_3)^3-$ [16, 18].

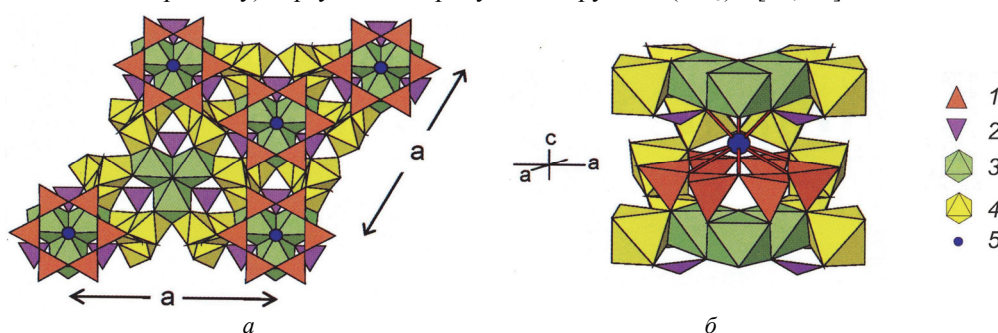


Рис. 1. Кристалічна структура турмаліну [18]:

a – проєкція в площині (001); b – загальний вигляд; 1 – TO_4 ; 2 – BO_3 ; 3 – YO_6 ; 4 – ZO_6 ; 5 – X .

Октаєдричні позиції катіонів Y розміщені всередині кільця, вони зв'язують кільця в колонку. Позиції Z разом з трьома гідроксильними групами розміщені з зовнішнього боку кожного кільця й поєднують сусідні колонки. Катіони X разом з четвертою гідроксильною групою розташовані в центрі кільця на осі третього порядку. Катіони Fe заселяють дві нееквівалентні октаєдричні позиції Y (b) і Z (c), координація яких становить $4O^{2-}$, $2OH^-$ і $5O^{2-}$, $1OH^-$, відповідно [1, 6, 9–11, 22, 23].

Перші схеми розподілу йонів заліза різної валентності по нееквівалентних структурних позиціях турмаліну ґрунтувались на їхній можливості заселяти обидві октаєдричні позиції залежно від складу мінералу й умов його утворення та еволюції [1, 6, 11, 14]. Кожній структурній позиції, заселеній іонами Fe^{2+} чи Fe^{3+} , у сумарному месбауєрівському спектрі (МС) турмаліну відповідав свій дублет квадрупольного розщеплення, відносна інтенсивність якого слугувала мірою заселення цієї позиції. Іноді прояв багатодублетності спектрів заліза пов'язували з впливом на його стан різного складу Mg -комплексів ближнього оточення [9].

Дослідження турмаліну різного складу та генезису з використанням месбауєрівської та оптичної спектроскопії [8, 15, 17, 20, 21] дали змогу виявити існування електронного обміну (делокалізації електронів) між іонами Fe^{2+} та Fe^{3+} .

Ранні дослідження впливу гамма-випромінювання на структуру Fe -вмісного турмаліну з використанням месбауєрівської спектроскопії засвідчили, що в разі опромінення

взірця невеликими дозами ($3,5 \cdot 10^6$ Гр) відбувається часткове відновлення катіонів Fe^{3+} , а в разі опромінення більшими – часткове їх окиснення [8]. З підвищенням температури експозиції простежувалися зміни в спектрах, що свідчить про активацію електронного обміну між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , дислокованими в Z- та Y-октаедрах, через наявні генетично успадковані й радіаційно-індуковані дефекти в ближньому лігандному оточенні йонів заліза. Після опромінення взірців турмаліну електронами з енергією 2 МеВ у їхній структурі відбувається часткове окиснення Fe^{2+} [21]. З підвищенням температури взірців, так само, як і в разі опромінення, фіксують зростання інтенсивності дублету, пов'язаного з електронним обміном між іонами Fe^{2+} , які заміщують Al^{3+} в октаедрах, і аніонними вакансіями, що утворюються у випадку цих заміщень. Обчислене значення енергії активації процесу електронного обміну становить 0,01–0,03 еВ.

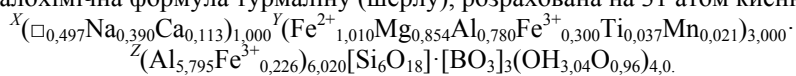
З'ясовано, що в разі ГЧ-опромінення турмаліну відбувається зміна інтенсивності, збільшення квадрупольного розщеплення та півширини ліній дублетів, що відповідають транс(Z)-станам і станам заліза зі змінною валентністю [19]. Такі зміни пояснили переходом між *цис*- і *транс*-положеннями за допомогою індукованого протонного обміну та електронним обміном між Fe^{2+} і Fe^{3+} у *цис*(Y)-положеннях.

Як бачимо, висновки праць, пов'язаних із впливом різних видів опромінення на стан заліза зі змінною валентністю, мають суб'єктивний характер і однозначно не пояснюють механізму електронного обміну.

Наша мета – вивчення впливу гамма-опромінення на кінетику радіаційно-хімічного окиснення заліза та параметри елементарної комірки (ПЕК) структури турмаліну, термічної стійкості радіаційно-окисненого заліза та радіаційно-індукованих змін ПЕК.

Взірці та методи дослідження. Досліджено турмалін із Сорокінської тектонічної зони (правий борт р. Буртичія) Приазов'я, що має такий склад, %: SiO_2 – 35,40; TiO_2 – 0,29; Al_2O_3 – 35,27; Fe_2O_3 – 4,17; FeO – 7,21; MnO – 0,15; MgO – 3,42; CaO – 0,63; Na_2O – 1,20; H_2O^+ – 1,92; Ba_2O_3 – 10,11; сума – 99,77 (K_2O та H_2O^- не визначали).

Кристалохімічна формула турмаліну (шерлу), розрахована на 31 атом кисню, така:



У ході дослідження впливу опромінення на структуру і властивості турмаліну використано такі методи: месбауерівська спектроскопія (ядерний гамма-резонанс) на ядрах ^{57}Fe – для контролю за валентним станом заліза, розподілом його по нееквівалентних позиціях у структурі турмаліну; рентгенівський аналіз – для прецизійного вимірювання параметрів елементарної комірки взірців турмаліну.

Гамма-опромінення взірців виконано на установці УК-250000. Фіксовані дози опромінення D становили, Гр $\cdot 10^8$: 2,13, 3,38, 4,15, 7,04, 9,08 і 10,22 за середньої потужності опромінення P 36 Гр/с. Такі дози зіставні з нагромаджуваними мінералами на радіаційних рудопроявах у геологічних масштабах часу.

МС вихідного та опроміненіх фіксованими дозами взірців турмаліну отримано за кімнатної температури експозиції на спектрометрі, що працює в режимі постійних прискорень, з використанням джерела ^{57}Co в матриці Rh. Для інтерпретації МС спектрів використано програму Distri, яка дала змогу визначити в сумарних МС імовірність розподілу ізомерних зсувів і за їхніми максимумами виявити у структурі спектрів окремі лінії поглинання та їхнє розташування на шкалі каналів.

Для апроксимації сумарних спектрів використано програму Univem2, що реалізує метод найменших квадратів.

Рентгенівський аналіз виконано на дифрактометрі ДРОН-2 (мідне випромінювання, $\text{Cu}_{K\alpha} = 0,154178$ нм). Знімання взірців проводили зі швидкістю 0,5 град./хв в інтервалі кутів 25–75° 2 θ . Як еталон використовували високочистий кремній ($a = 0,3571$ нм).

Розмір октаедричних позицій Y та Z і структурну впорядкованість досліджуваних природних, опромінених та прогрітих взірців турмаліну розраховували з використанням таких залежностей:

$$\begin{aligned} dZ &= 0,323c - 0,0392; \\ dY &= 0,752a - 0,6098 - 2dZ; \\ S &= 8,772 (1 - dZ/dY), \end{aligned}$$

де dZ і dY – розмір октаедрів; S – структурна впорядкованість взірців турмаліну [2].

Взірці прожарювали в трубчастій електропечі на повітрі протягом 1 год за фіксованої температури T в інтервалі від 150 до 800 °С (через 50 °С). Для вимірювання також використовували взірець, прогрітий в умовах хроматографії до кінцевої температури піролізу 850 °С.

Месбауерівська спектроскопія. Методом месбауерівської спектроскопії досліджено вплив гамма-випромінювання на стан заліза в структурі турмаліну та термічну стійкість радіаційно-окисненого заліза в його структурі. МС вихідного та опромінених фіксованими дозами взірців турмаліну (уже математично опрацьовані) показані на рис. 2.

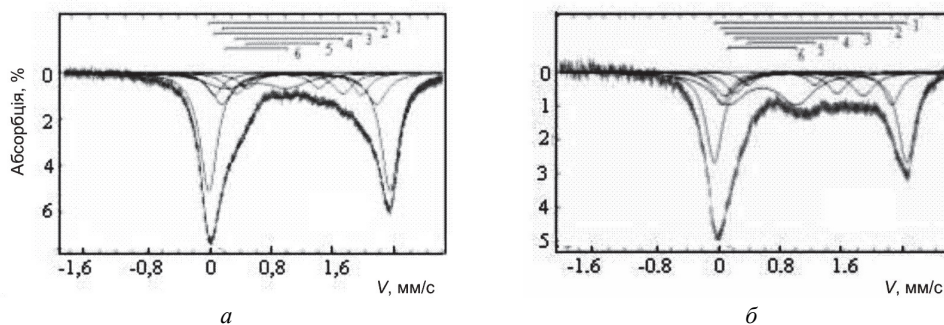


Рис. 2. МС вихідного (а) і опроміненого ($D = 10,22 \cdot 10^8$ Гр) (б) турмаліну, дублети:

1 – Fe^{2+} (Y); 2 – Fe^{2+} (Z); 3 – $\text{Fe}_1^{2.n+}$; 4 – $\text{Fe}_2^{2.n+}$; 5 – $\text{Fe}_3^{2.n+}$; 6 – Fe^{3+} (Y).

Як бачимо, між добре розрізненими лініями поглинання в інтервалі низьких і високих швидкостей зафіксована широка смуга. Визначено шість дублетів квадрупольного розщеплення, наближені параметри яких застосовані для апроксимації сумарних спектрів. Результати розділення МС на складові дублети показано на рис. 2. Схеми розподілу катіонів заліза по нееквівалентних позиціях структури турмаліну та інтерпретацію виділених дублетів ми прийняли аналогічними до прийнятих у цитованій праці з месбауерівської спектроскопії турмаліну [15]. Наприклад, дублети 1 і 2 (див. рис. 2, а) з максимальними значеннями квадрупольного розщеплення ($\Delta = 2,41$ і $2,06$ мм/с) були поставлені у відповідність резонансному поглинанню на ядрах іонів Fe^{2+} в октаедричних Y - і Z -позиціях, відповідно, а дублет б з мінімальним значенням розщеплення ($\Delta = 0,96$ мм/с) – іонів Fe^{3+} в Y -, Z -позиціях. Переважна інтенсивність дублету 1 порівняно з 2 свідчить про переважну заселеність іонами Fe^{2+} позиції Y . Дублети 3–5, що розташовані між високошвидкісними піками Fe^{3+} та Fe^{2+} і мають проміжні між іонами заліза різної валент-

ності значення ізомерного зсуву ($\delta = 1,19-1,10$ мм/с) і $\Delta = 1,95-0,96$ мм/с, відповідають поглинанню на ядрах іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , які пов'язані електронним обміном. Наявність у МС турмаліну трьох останніх дублетів зумовлена структурною нееквівалентністю пар іонів заліза, що беруть участь в електронному обміні. Енергія активації процесу електронного обміну між іонами заліза різної валентності пропорційна до частоти коливань ґратки, температури та відносного часу перебування делокалізованого електрона в позиції з нижчим потенціалом [15]. Значення потенційного бар'єра перенесення заряду значно залежить від відстані між катіонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , у яких відбувається електронний обмін, від міжатомних відстаней О–О усіх можливих пар, що мають спільні ребра октаєдрів [7]. Порівняно висока енергія активації для турмаліну свідчить про те, що електронний обмін відбувається між структурно нееквівалентними позиціями.

Зазначимо, що під час аналізу валентного складу заліза в турмаліні ми виходили з припущення, що електронний обмін є процесом взаємодії двох катіонів заліза різної валентності. Відповідно до прийнятого постулату, внески йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , розраховані з дублетів $\text{Fe}_1^{2.n+}$, $\text{Fe}_2^{2.n+}$ та $\text{Fe}_3^{2.n+}$, визначали поділом їхніх площ навпіл. Сумарні внески Fe^{2+} та Fe^{3+} у МС турмаліну розраховували як суми площ дублетів $\text{Fe}^{2+}(Y)$, $\text{Fe}^{2+}(Z)$ і $\text{Fe}^{3+}(Y, Z)$, відповідно, та половини площ дублетів $\text{Fe}_1^{2.n+}$, $\text{Fe}_2^{2.n+}$ і $\text{Fe}_3^{2.n+}$. За припущення рівності ймовірностей коефіцієнтів резонансного поглинання йонів різної валентності в усіх нееквівалентних положеннях значення відносних площ окремих дублетів спектра S еквівалентні концентраціям іонів заліза n у стані, що відповідає цьому дублету. Визначений таким способом внесок іонів Fe^{3+} у спектр вихідного взірця становив 24,9 %, а відношення сумарних площ дублетів Fe^{3+} до Fe^{2+} – 0,332. Залежність концентрації іонів заліза різної валентності в нееквівалентних структурних позиціях турмаліну від дози його опромінення показано на рис. 3.

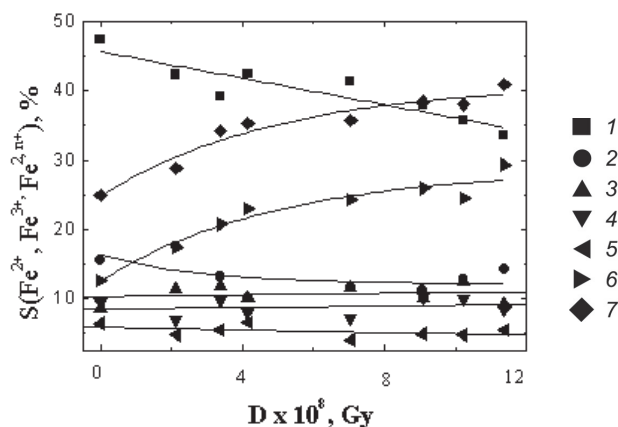
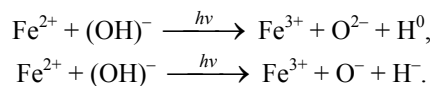


Рис. 3. Залежність концентрації різновалентного заліза в нееквівалентних структурних позиціях іонів турмаліну від дози опромінення:
1 – $\text{Fe}^{2+}(Y)$; 2 – $\text{Fe}^{2+}(Z)$; 3 – $\text{Fe}_1^{2.n+}$; 4 – $\text{Fe}_2^{2.n+}$; 5 – $\text{Fe}_3^{2.n+}$; 6 – $\text{Fe}^{3+}(Y, Z)$; 7 – $\text{Fe}^{3+}(S)$.

Зі збільшенням дози опромінення простежується зменшення концентрації йонів Fe^{2+} в обох структурних позиціях та, відповідно, збільшення в них Fe^{3+} . Ці зміни пов'язані з процесами окиснення заліза в структурі турмаліну під впливом опромінення. На деяких

стадіях опромінення за високих значень дози залежності $n(\text{Fe}^{3+}) = f(D)$ виходять на насичення, що пояснюють зрівноваженням кількості актів окиснення заліза та його відновлення (рекомбінації). Криві концентрацій Fe^{2+} і Fe^{3+} описувані експоненціальними залежностями. Зміни концентрації йонів заліза різної валентності є результатом збудження випромінюванням реакції їхнього радіаційно-хімічного окиснення за такими можливими схемами:



Кількість пар різновалентних іонів заліза, які пов'язані електронним обігом, практично не змінюється. Це може бути зумовлено тим, що йони Fe^{2+} , які беруть участь в електронному обміні, енергетично стабільніші порівняно з іонами Fe^{2+} , ближніми сусідами яких є катіони з незмінною валентністю.

Стійкість радіаційно-окисненого заліза в разі нагрівання опроміненого взірця ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) за даними месбауерівської спектроскопії показано на рис. 4, а. Як бачимо, після нагрівання взірця до $T \sim 500$ °С простежується зменшення концентрації Fe^{3+} до значення, близького до вихідного взірця, що може бути пов'язане з процесом термічного відновлення радіаційно-окисненого заліза. Наочніше та з меншим розкидом експериментальних точок це видно на рис. 4, б, який відображає залежність співвідношення інтенсивностей лівого та правого піків МС від температури прожарювання взірців. Зазначимо, що лівий пік відповідає за сумарне резонансне поглинання на ядрах іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , тоді як правий – тільки Fe^{2+} .

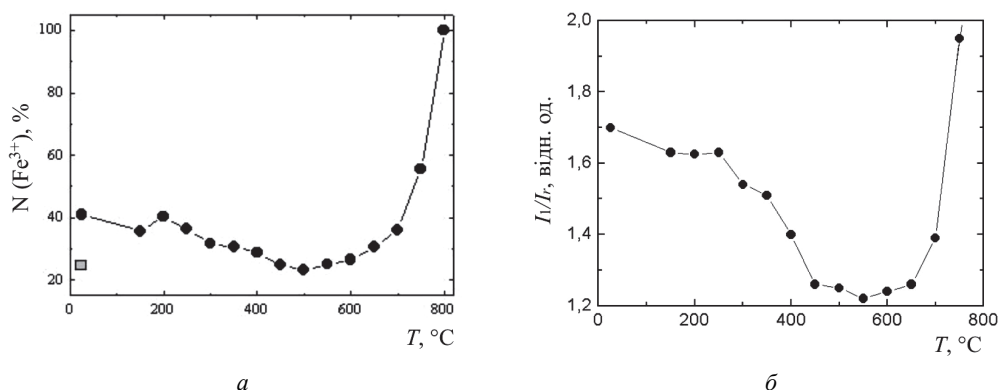


Рис. 4. Залежність концентрації Fe^{3+} у структурі опроміненого турмаліну (а, квадратик – вихідний взірець) та співвідношення пікових інтенсивностей лівого й правого піків його МС (б) від температури прожарювання.

Часткове відновлення заліза зафіксовано в опроміненому турмаліні ($D = 9,08 \cdot 10^8$ Гр) в разі його прогрівання до 850 °С за умов газової хроматографії. Аналогічне явище термічного відновлення радіаційно-окисненого заліза спостерігали в структурах Fe- і OH-вмісних амфіболів [5, 13] та кордієриту [24]. Опромінення кордієриту приводило до окиснення Fe^{2+} , що пов'язано з перерозподілом електронів. У літературі розглядають також інші бачення механізму відновлення Fe^{3+} [3, 13, 19].

Здатність радіаційно-окисненого заліза до термічного відновлення – типоморфна ознака взірців турмаліну, які зазнали впливу радіаційних полів. Термічне відновлення радіаційно-окисненого заліза і визначення його концентрації з використанням методу месбауерівської спектроскопії – методична розробка діагностики й визначення вмісту тривалентного заліза.

У випадку подальшого нагрівання взірця від 500 до 800 °С простежується зростання концентрації Fe^{3+} до 100 %, що можна пояснити процесом термічного окиснення заліза. Справді, під час попереднього вивчення термічних перетворень у структурі турмаліну методом месбауерівської спектроскопії з'ясовано [12], що процес окиснення Fe^{2+} відбувається в інтервалі 500–900 °С і закінчується розкладанням структури. Окиснення Fe^{2+} відбувається переважно в позиції $Y(b)$.

Рентгенівські дослідження. Методом рентгенівського аналізу досліджено вплив опромінення на параметри елементарної комірки та впорядкованість структури турмаліну, а також термічну стійкість структури опромінених взірців турмаліну та їхню впорядкованість у разі нагрівання.

Отримані результати засвідчують, що зростання дози опромінення супроводжується зміною конфігурації октаедричних залізовмісних позицій Y і Z (рис. 5). Розмір першої з них зменшується від 0,2058 у неопроміненому взірці до 0,2037 у максимально опроміненому ($D = 9,08 \cdot 10^8$ Гр).

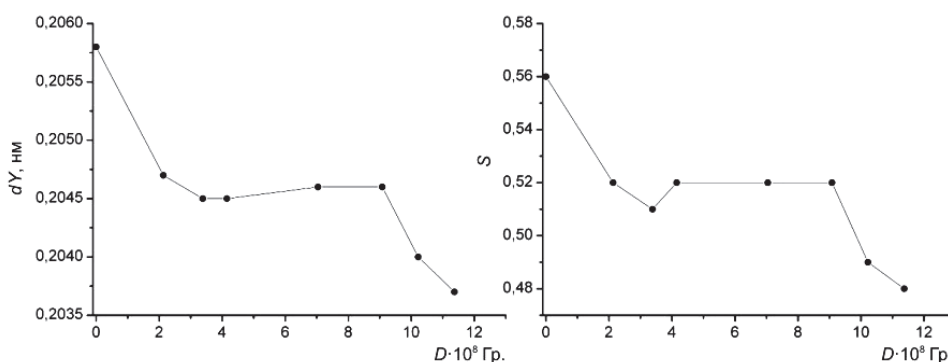


Рис. 5. Залежність розміру позиції Y та впорядкованості турмаліну від дози його опромінення.

Стискання октаедрів Y відбувається в напрямі c . Атоми кисню в вершинах октаедрів зміщуються в бік осі третього порядку, що приводить до згинання шестичленних тетраедричних кілець. Кожний тетраедр витягується в напрямі c [16]. Суттєве стискання переважно заповнених Fe^{2+} позицій Y та зростання дефектності структури може бути пов'язане з процесом радіаційного окиснення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Розміри ж октаедричної позиції Z у процесі опромінення змінюються значно менше. Як бачимо з рис. 5, структурна впорядкованість у цьому разі знижується від 0,56 для вихідного взірця до 0,48 для опроміненого максимальною дозою.

На рис. 6 показано залежність параметра a та об'єму V від дози опромінення турмаліну. Опромінення мінералу супроводжується анізотропним скороченням ПЕК, тобто параметри a та V зменшуються на 0,0023 нм і 0,0044 нм³, відповідно, а параметр c практично не змінюється. Отже, ґратка турмаліну відгукується на радіаційний вплив пере-

важно зміною параметрів у площині, у якій дислоковані структуроутворювальні катіони заліза зі змінною валентністю та аніони $(\text{OH})^-$, здатні через перерозподіл заряду під час окиснення Fe^{2+} забезпечити електронейтральність ґратки відповідно до наведених вище схем. Графічну залежність параметрів a та V від дози опромінення описують експоненційними рівняннями першого порядку:

$$a = 0,0024 \cdot \exp(-D/2,617E8) + 1,5943;$$

$$V = 0,0044 \cdot \exp(-D/2,313E8) + 1,5787.$$

Досліджено термічну стійкість структури опроміненого ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) турмаліну в разі його прожарювання протягом 1 год за кожної фіксованої температури до 800°C . Графічну залежність зміни параметрів a та V структури турмаліну від температури його прожарювання показано на рис. 7.

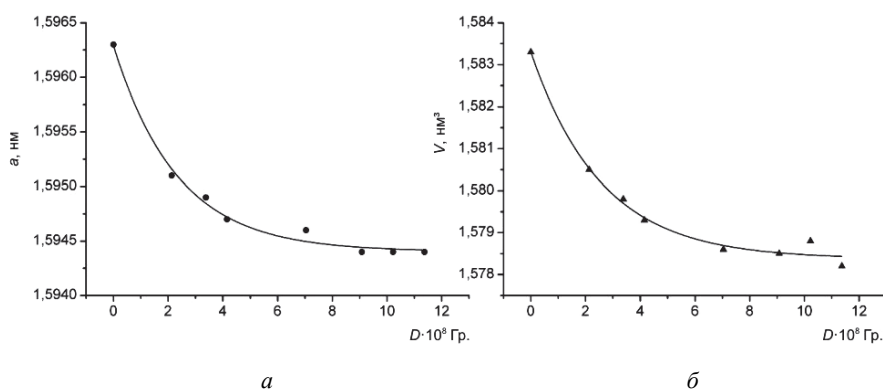


Рис. 6. Залежність ПЕК a (а) та V (б) від дози опромінення турмаліну.

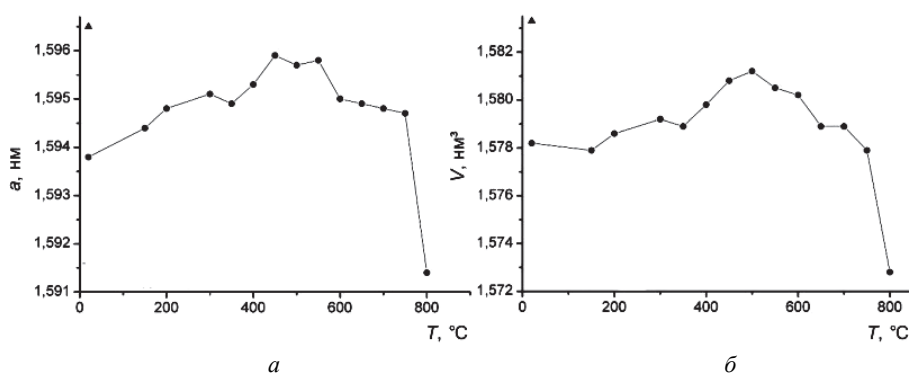


Рис. 7. Залежність ПЕК a (а) та V (б) опромінених ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) взірців турмаліну від температури прожарювання (чорний трикутник – вихідний взірець).

Під час нагрівання досліджуваного взірця до 500°C фіксують збільшення значень параметра a від $1,5938$ нм у структурі опроміненого непрожареного взірця до $1,5957$ нм у структурі прожареного, а об'єму V – від $1,5782$ до $1,5812$ нм³ (див. рис. 7). Розраховані розміри октаедрів Y у цьому випадку зростають з $0,2037$ до $0,2057$ нм, а впорядкованість структури S – з $0,48$ до $0,57$ (рис. 8).

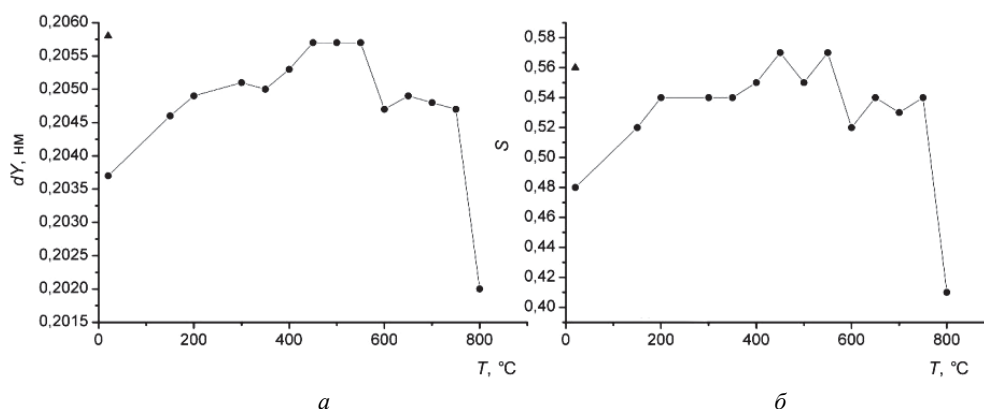


Рис. 8. Залежність розміру позиції Y (а) та впорядкованості S (б) опроміненних ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) взірців турмаліну від температури прожарювання (чорний трикутник – вихідний взірець).

Тобто значення всіх контрольованих параметрів опроміненого взірця турмаліну після прожарювання досягають рівня вихідного неопроміненого взірця. Ефект можна пояснити термоактивацією процесів відновлення радіаційно-окисненого заліза і збільшенням концентрації іонів Fe^{2+} з більшим іонним радіусом.

Подальше нагрівання вище температури 500 °C приводить до поступового зменшення параметра a й об'єму V елементарної комірки. За температури 800 °C відбувається різке зменшення параметра a до $1,5914$ нм, упорядкованості структури S до $0,41$ та зростання її дефектності (див. рис. 8). У цьому разі розмір октаедра Y зменшується від $0,2057$ до $0,2020$ нм. Зменшення значень контрольованих параметрів і спотворення октаедричної позиції є наслідком збудження в структурі процесів термічного окиснення попередньо відновленого заліза $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Розмір октаедричної позиції Z , мало заселеної катіонами заліза, майже не змінюється.

Термічна обробка опроміненого взірця до 850 °C, дослідженого за умов газової хроматографії, супроводжується наближенням контрольованих параметрів до їхніх значень для вихідного взірця. Ефект пов'язують зі збільшенням у структурі концентрації термічно відновленого радіаційно-окисненого заліза. Подібні зміни окиснювально-відновлюваних станів заліза та зумовлених ними змін ПЕК під впливом радіаційних і термічних обробок ми спостерігали і в структурі амфіболів [5, 13].

Отже, вплив гамма-опромінення на стан заліза в структурі турмаліну виявляється в активації процесів його радіаційно-хімічного окиснення в обох нееквівалентних октаедричних позиціях. Сумарний вміст Fe^{3+} за даними месбауерівської спектроскопії в разі опромінення максимальною дозою ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) збільшується з 25 до 38 %. Термічна обробка опроміненого взірця до ~ 500 °C приводить до відновлення радіаційно-окисненого заліза до рівня, близького вихідному взірцю. Використання цієї процедури обробки може слугувати методичною розробкою для діагностики радіаційно-окисненого заліза і визначення його концентрації у взірцях турмаліну, які зазнали впливу природних і експериментальних радіаційних полів. Аналогічне явище термічного відновлення радіаційно-окисненого заліза ми спостерігали також у структурах Fe- і OH-вмісних амфіболів [5, 13]. Мінімальна температура відновлення радіаційно-окисненого заліза, а та-

кож кінетика процесу відновлення за цієї температури залежать від складу взірця. Здатність радіаційно-окисненого заліза до термічного відновлення – типоморфна ознака взірців турмаліну, які зазнали впливу опромінення.

Рентгенівськими дослідженнями з'ясовано, що опромінення взірців турмаліну супроводжується анізотропним скороченням ПЕК, коли параметри a та V зменшуються, а c практично не змінюється. Тобто ґратка турмаліну відгукується на радіаційний вплив переважно зміною параметрів у площині, у якій дислоковані структуроутворювальні катіони заліза зі змінною валентністю та аніони $(OH)^-$, здатні через перерозподіл заряду в разі окиснення Fe^{2+} забезпечити електронейтральність ґратки. Суттєве стискання переважно заповнених Fe^{2+} позицій Y , зниження структурної впорядкованості та зростання дефектності структури пояснюють процесом радіаційного окиснення $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в октаедричних позиціях взірців турмаліну.

У разі нагрівання опроміненого турмаліну до $T = 500$ °С відбувається збільшення значень ПЕК a і V до рівня, близького до вихідного неопроміненого взірця. У цьому випадку розмір октаедрів Y та впорядкованість структури зростають і наближаються до значень вихідного неопроміненого взірця. Ефект можна пояснити процесом відновлення структурного радіаційно-окисненого заліза і збільшенням концентрації йонів Fe^{2+} з більшим іонним радіусом.

Подальше нагрівання вище температури 500 °С приводить до поступового зниження ПЕК a і V . За температури 800 °С відбувається різке зниження параметра a , розміру октаедра Y , упорядкованості структури S та зростання її дефектності. Зменшення значень контрольованих параметрів і спотворення октаедричної позиції є наслідком процесу термічного окиснення попередньо відновленого заліза $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Розмір октаедричної позиції Z , мало заселеної катіонами заліза, майже не змінюється.

Отримані результати можна використовувати як розшукові критерії на радіоактивні елементи, для діагностики й визначення концентрації радіаційно-окисненого заліза в опроміненних взірцях турмаліну, опису процесів генезису мінералів в умовах сумісного впливу термічної та радіаційної енергій, а також оцінки експлуатаційних характеристик захисних споруд і природних геологічних формацій, які використовують для захоронення радіоактивних відходів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гореликова Н. В. Распределение ионов железа в структуре турмалинов по данным мессбауэровской спектроскопии / Н. В. Гореликова, Ю. Д. Перфильев, Н. М. Бабешкин // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1976. – Ч. 105, вып. 4. – С. 418–427.
2. Горская М. Г. Моделирование структуры турмалинов по параметрам элементарной ячейки / М. Г. Горская, О. В. Франк-Каменецкая, В. А. Франк-Каменецкий // Методы дифракционных исследований кристаллического материала. – Новосибирск : Наука, СО, 1989. – С. 119–130.
3. Дослідження природи забарвлених геліодорів із Забайкалля / М. М. Таран, О. М. Платонов, А. М. Калініченко, О. С. Поваренних // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1978. – № 5. – С. 415–419.
4. Зависимость состава и физических свойств турмалина от условий его образования / В. И. Кузьмин, Н. В. Добровольская, Л. С. Солнцева, В. В. Коровушкин // Научные

- основы и практика использования типоморфизма минералов : 11 съезд ММА : материалы. – М., 1980. – С. 97–102.
5. Исследование кинетики процессов термического восстановления радиационно-окисленного железа в рибеките (по данным ЯГР- и ИК-спектроскопии) / В. П. Иваницкий, Е. А. Ильченко, Г. В. Легкова [и др.] // Минерал. журн. – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 45–55.
 6. Исследование кристаллохимических особенностей турмалинов месторождения касситерит-силикатной формации / Г. Н. Гончаров, В. В. Гавриленко, А. А. Калямин, А. В. Калямин // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1985. – Ч. 114, вып. 5. – С. 594–599.
 7. Литвин М. А. Оптические спектры и окраска породообразующих амфиболов / М. А. Литвин, А. Н. Платонов, В. М. Хоменко. – Киев : Наук. думка, 1992. – 184 с.
 8. Мессбауэровские исследования γ -облученных железистых эльбаитов / И. Е. Воскресенская, В. В. Коровушкин, Б. М. Моисеев, М. Н. Шипко // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 4. – С. 835–837.
 9. Неэквивалентные положения ионов железа и электронно-ядерные взаимодействия в турмалинах / В. Ф. Белов, В. В. Коровушкин, А. Ф. Белов [и др.] // Физика тв. тела. – 1974. – Т. 16, № 3. – С. 2410–2411.
 10. О влиянии условий кристаллизации на распределение Al, Fe (Mg) в октаэдрических позициях структуры турмалина / А. С. Лебедев, С. В. Каргальцев, В. И. Кузьмин, В. В. Коровушкин // Минерал. журн. – 1990. – Т. 12, № 1. – С. 24–33.
 11. Оптические и мессбауэровские спектры железа в турмалинах / А. С. Марфунин, А. Р. Мкртчян, Г. Р. Наджарян [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1970 – № 2. – С. 146–150.
 12. Перфильев Ю. Д. Изучение окисления турмалина в интервале температур 200–1100 °С / Ю. Д. Перфильев, Н. В. Гореликова, А. М. Бабешкин // 5 Всесоюз. совещ. по термическому анализу. – М. : Наука, 1973.
 13. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов / И. В. Матяш, А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1980. – 188 с.
 14. Burns R. G. Mixed valencies and site occupancies of iron in silicate minerals from Mossbauer spectroscopy / R. G. Burns // Can. J. Spectroscop. – 1972. – Vol. 17, N 2. – P. 51–59.
 15. Ferrou E. A. Mossbauer effect study on the mixed valence state of iron in tourmaline / E. A. Ferrou, H. Annersten, R. P. Gunawardane // Miner. Mag. – 1988. – Vol. 52, N 2. – P. 221–228.
 16. Foit F. Crystal chemistry of alkali-deficient schorl and tourmaline structural relationships / F. Foit // Amer. Mineral. – 1989. – Vol. 74. – P. 422–431.
 17. Fuchs Y. Fe-tourmaline synthesis under different T and fO_2 conditions / Y. Fuchs, M. Lagache, J. Linares // Amer. Miner. – 1998. – Vol. 83, N 5–6. – P. 525–534.
 18. Hawthorne F. C. Tourmaline the indicator mineral: from atomic arrangement to Viking navigator / F. C. Hawthorne & D. M. Dirlam // Elements. – 2011. – Vol. 7. – P. 307–312.
 19. I.R. – irradiation enhanced effects in tourmaline / M. Dambly, H. Pollak, R. Quartier, W. Bruyneel // J. Phys. (France). – 1976. – N 12, suppl. 1. – P. 807–810.
 20. Saegusa N. Analysis of the Mossbauer spectra of several iron-rich tourmalines (schorls) / N. Saegusa, D. C. Price, G. Smith // J. de Physique. – 1979. – Colloc. C2, suppl. – Vol. 40, N 3. – P. C2 456–C2 459.

21. Scorzelli R. B. Mossbauer spectra and electron exchange in tourmaline and staurolite / R. B. Scorzelli, E. Baggio-Saitovitch, J. Danon // *J. Physique (France)*. – 1976. – N 12, suppl. 1. – P. 801–805.
22. The distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ in iron-bearing tourmalines: A mossbauer study / E. Hermon, D. J. Simkin, G. Donnay, W. B. Muir // *Tschemm. Min. Petr. Mitt.* – 1973. – N 19. – P. 124–132.
23. The optical absorption spectra of tourmaline: importance of charge-transfer processes / G. H. Faye, P. G. Manning, I. R. Cosselin, R. J. Tremblay // *Can. Mineral.* – 1974. – Vol. 12, N 6. – P. 370–380.
24. Vance E. R. Heating and radiation effects on optical and Mossbauer spectra of Fe-bearing cordierites / E. R. Vance, D. C. Price // *Phys. and Chem. Miner.* – 1984. – Vol. 10, N 5. – P. 200–208.

*Стаття: надійшла до редакції 12.07.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

RADIATION-OXIDIZED IRON IN THE STRUCTURE OF TOURMALINE AND ITS THERMOSTABILITY

V. Ivanytskyi, O. Grechanovska, O. Bryk, E. Pol'shyn, Yu. Galaburda

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Influence of γ -radiation and subsequent heat treatment at the state of iron in the structure and cell parameters of tourmaline have been studied by methods of Mössbauer spectroscopy and X-ray analysis. It has been shown that irradiation of tourmaline stimulates radiation-chemical oxidation of iron. This process is accompanied by anisotropic reduction of cell parameters, size of octahedral, ordering of structure and growth of its defect formation. Annealing of irradiated tourmaline up to 500 °C gives rise to reactions recovery of radiation-oxidized iron and increases its concentrations to level close to non-irradiated sample. Recovery of iron is accompanied by the growth of the cell parameters, size of octahedral and ordering of its structure. Further annealing of the sample to the temperature of 800 °C causes the significant oxidation of all Fe²⁺-ions, resulting in reduced of structure parameters of the tourmaline. These results are useful for diagnostics and determination of the concentrations of radiation-oxidized iron in irradiated tourmaline, improvement of the exploration of the radioactive elements, estimation of protective facilities and natural geological formations which are used for the disposal of radioactive waste.

Key words: tourmaline, schorl, Mössbauer spectroscopy, X-ray, γ -irradiation, cell parameters, radiation-oxidized iron, radioactive elements, radioactive waste.

РАДИАЦИОННО ОКИСЛЕННОЕ ЖЕЛЕЗО В СТРУКТУРЕ ТУРМАЛИНА И ЕГО ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

В. Іваницький, Е. Гречановская, О. Брик, Е. Польшин, Ю. Галабурда

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03680 г. Киев-142, Украина
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновского анализа изучено влияние γ -облучения и последующей термической обработки на состояние железа в структуре турмалина и его параметры элементарной ячейки. Показано, что облучение турмалина приводит к радиационно-химическому окислению железа, которое сопровождается анизотропным уменьшением параметров ячейки, размера октаэдров и упорядоченности структуры, а также возрастанием её дефектности. Прокаливание облученного турмалина до 500 °C вызывает восстановление радиационно-окисленного железа и увеличение его концентрации до уровня, близкого к необлученному образцу. Это сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки, размера октаэдров и упорядоченности структуры. Дальнейшее прокаливание образца до 800 °C обуславливает значительное окисление всех ионов Fe^{2+} , благодаря чему уменьшаются структурные параметры турмалина. Полученные результаты важны для диагностики и определения концентрации радиационно-окисленного железа в облученных образцах турмалина, усовершенствования поисковых критериев на радиоактивные элементы, оценки эксплуатационных характеристик защитных сооружений и природных геологических формаций, которые используют для захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: турмалин, шерл, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновский анализ, γ -облучение, параметры элементарной ячейки, радиационно-окисленное железо, радиоактивные элементы, радиоактивные отходы.