

УДК 549.451.1:539:1.03.06:548.4

¹А.С. Литовченко, д-р физ.-мат. наук²Ю.С. Полькова³В.В. Сьомка⁴О.Я. Кузнєцова, канд. техн. наук

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ НАКОПИЧЕННЯ І РЕКОМБІНАЦІЇ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ У СТРУКТУРІ ГАЛІТУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

^{1,3}Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, e-mail: lytovchenko @ mail.ru²Інститут новітніх технологій НАУ, e-mail: lytovchenko @ mail.ru⁴Аерокосмічний інститут НАУ, e-mail: nau int @ gala.net

Досліджено динаміку накопичення і рекомбінації радіаційних дефектів у зразках природного і синтетичного галіту методом електронного парамагнітного резонансу. Показано залежність накопичення F-центрів від їхнього розподілу в кристалі, що обумовлено його мікроструктурними особливостями. Виявлено, що в природному галіті гамма-випромінювання призводить до неоднорідного просторового розміщення дефектів. У місцях їх скупчення рекомбінація відбувається при менших температурах порівняно з рівномірним розміщенням. Виконані дослідження важливі з точки зору розробки критеріїв перспективності використання соляних формацій для ізоляції радіоактивних відходів.

Вступ

Найбільш перспективним способом вирішення проблеми надійної ізоляції радіоактивних відходів (РАВ) від середовища проживання людини є їх розміщення в глибоких геологічних соляних формаціях. Проведений аналіз безпеки остаточного поховання довгоіснуючих РАВ у глибоких геологічних структурах виявив цілу низку важливих явищ і процесів, що підлягають подальшому вивченню [1]. Серед них особливе місце належить радіаційним ефектам, що виникають у мінералах та гірських породах під впливом іонізуючого випромінювання з боку РАВ.

Взаємодія випромінювання з матеріалом геологічної формації призводить до формування в його структурі радіаційних дефектів, локального підвищення температури. Накопичення таких процесів може змінити первісні фізико-хімічні властивості вміщуючих порід, призвести до газотворення та вплинути на цілісність стінок сховища РАВ. Тому знання динаміки накопичення радіаційних дефектів є важливим з погляду безпечного розміщення РАВ.

Аналіз досліджень і публікацій

Гамма-опромінення NaCl (галіту) призводить до утворення нейтральних френкелівських дефектів (F-H пар) [2; 3], тобто аніонної вакансії з локалізованим електроном (F-центр) та міжвузлового атома галюїду, що утворює квазімолекулу Cl_2^- з одним із найближчих іонів Cl^- (H-центр). Подальша доля первинних радіаційних дефектів залежить від того, з якими учасниками реакції

вони зустрінуться в процесі дифузії по кристалу. Якщо H-центр зустрінеться з F-центром – відбувається взаємна рекомбінація з відновленням ґратки. Під час зустрічі подібних дефектів здійснюється їхня агрегація з утворенням більших комплексів [3]. Радіаційні процеси в досконалих штучних кристалах NaCl докладно вивчалися в багатьох працях [2–4]. Останнім часом у зв'язку з проблемою поховання РАВ у соляних формаціях подібні праці присвячують і галіту.

Постановка завдання

Основна мета наших досліджень полягала у використанні можливостей методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) при вивченні кінетичних закономірностей накопичення дефектів у зразках галіту із Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). Крім того, вивчалися процеси рекомбінації парамагнітних дефектів.

Об'єкти і методи досліджень

Об'єктом досліджень був безбарвний галіт з кам'яної солі нижньопермської соленосної формації ДДЗ. Оптично чистий галіт становить понад 99% зразків кам'яної солі, з якої відбирався. Для порівняння досліджувався штучний монокристал NaCl. Гамма-опромінення здійснювалося на кобальтовому джерелі потужністю 7,22 Гр/с при кімнатній температурі. Сумарна поглинена доза становила 100 МГр. Опромінені порошкоподібні зразки з розміром зерна 0,3–0,4 мм досліджувалися методом ЕПР. Природні зразки, їх аналіз та дані оптично-мікроскопічних досліджень подано кандидатом геолого-мінералогічних наук С.Б. Шехуною (Інститут геологічних наук НАН України).

Експериментальні результати

У спектрах ЕПР гамма-опромінених зразків спостерігалася поодиноким добре відома лінія, обумовлена ЕПР-поглинанням F-центрів ($g=1,993 \pm 0,001$, $\Delta H=120$ Гс), інтенсивність якої збільшувалася з підвищенням дози опромінення. Їх концентрація була визначена з використанням еталону $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Спектр ЕПР кожного досліджуваного зразка вагою (250 ± 3) мг записувався три рази. Аналізу зазначали усереднені значення інтенсивності спектрів ЕПР F-центрів, причому розкид інтенсивності спектрів при трьох записах не перевищував 5 %.

Експериментально встановлено, що в результаті гамма-випромінювання при температурі 300 К кінетична крива накопичення F-центрів в зразках галіту при досягненні максимальної поглинутої дози 100 МГр поступово виходить на стадію насичення, тоді як у штучному кристалі NaCl концентрація F-центрів зростає на всьому інтервалі використаних доз (рис. 1).

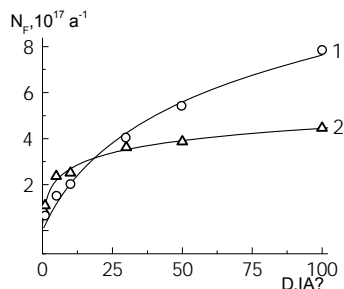


Рис. 1. Зміна концентрації F-центрів залежно від дози гамма-випромінювання при $T = 300$ К у штучному (1) та природному (2) зразках галіту; \circ , Δ – експериментальні дані; суцільні лінії – розрахункові дані, відповідні до рівняння (1)

При цьому накопичення в природному галіті відбувається в дві стадії:

1) швидке зростання забарвлення на початку опромінювання, пов'язане з формуванням F-центрів на вакансіях, що існували у кристалі до опромінення;

2) неперервне повільне лінійне зростання концентрації F-центрів, що утворилися на вакансіях, створених у результаті опромінення.

Вважається, що в природному галіті кількість аніонних вакансій у вихідному зразку може досягати 10^{17} – 10^{19} в 1 г, тоді як у штучному кристалі їх на кілька порядків менше [4].

Збільшення концентрації F-центрів N_F з дозою в штучному кристалі можна пояснити переважно дією процесу генерації дефектів над радіаційним руйнуванням. Тенденція N_F до насичення в природних зразках обумовлена встановленням рівноваги між цими двома процесами.

Головною причиною, яка обмежує зростання кількості точкових радіаційних дефектів в лужно-галоїдних кристалах (ЛГК) при температурах

близько 300 К є рекомбінаційна анігіляція вакансій та міжвузлових атомів [2]. Анігіляція пар з відновленням досконалої ґратки відбувається практично миттєво, якщо відстань у парі менше критичного радіуса R_0 , величина якого залежить від типу зв'язку даного твердого тіла й особливостей його структури. Статичну зону нестійкості можна зобразити у вигляді сфери розміром R_0 навколо кожної вакансії (F-центра). При потрапленні тільки-но створеного H-центра в таку сферу спонтанної рекомбінації відбувається взаємна анігіляція цих двох комплементарних дефектів. При температурах, коли міжвузлові атоми стають рухомими (≥ 20 – 30 К в діелектриках), вони здійснюють термоактивовані стрибки і в процесі такого дифузійного блукання можуть наблизитися до своєї вакансії ($r < R_0$) та рекомбінувати з нею чи віддалитися (з наступним захопленням домішками чи агрегатом), що призводить до накопичення дефектів.

Для опису експериментальної кінетики росту поодиноких F-центрів скористаємося теоретичною моделлю, що ґрунтується на простих імовірнісних міркуваннях. Введемо деякий характерний параметр кінетики накопичення F-центрів:

$$V = N_F v,$$

де N_F – концентрація накопичених дефектів; v – об'єм сфери спонтанної рекомбінації навколо вакансії ($v = \frac{4}{3} \pi R_0^3$, R_0 – радіус анігіляції F-H пар).

Вважаючи, що K – швидкість генерації френкелівських дефектів, зміну концентрації F-центрів з часом можна записати у вигляді

$$\frac{dN_F}{dt} = K(1-V); \quad \frac{dV}{dN_F} = vP,$$

де P – імовірність генерації F-центра за межами ефективного об'єму рекомбінації V .

Очевидно, що $P = (1-V)$. Інтегруючи обидва рівняння знаходимо

$$N_F = \frac{1}{\nu\rho} \ln(\nu K t + 1) = \frac{1}{\nu\rho} \ln\left(\frac{\nu K D}{I} + 1\right), \quad (1)$$

де ρ – густина NaCl ($2,17$ г/см³); I – потужність дози ($7,22 \cdot 10^{-6}$ МГр/с).

При значеннях $\nu = (6,18 \pm 0,32) 10^{-18}$ см³; $K = (4,72 \pm 0,85) 10^{12}$ с⁻¹ функція (1) найкращим чином описує експериментальні дані для природного галіту. Для штучного кристалу NaCl вони відповідно становили $(1,32 \pm 0,22) 10^{-18}$ см³ та $(0,47 \pm 0,08) 10^{12}$ с⁻¹. За даними ν було визначено радіус R_0 . Для штучного кристала NaCl радіус рекомбінації дорівнює $12a$ (стає ґратки $a = 0,565$ нм), що досить добре узгоджується з раніше отриманим значенням [5]. У випадку галіту експериментально отриманий радіус $R_0 = 20a$ явно завищений.

У межах розглянутої моделі гетерогенне формування дефектів, яке відбувається у реальній структурі галіту, аналітично описати важко. Якісна оцінка змушує гадати, що радіус R_0 має бути близьким до такого в штучному кристалі.

Запропонована модель добре описує отримані експериментальні дані, хоча вона і не враховує зворотні процеси, що насправді можуть обмежити ріст концентрації поодиноких F-центрів при великих дозах. Як наслідок – рівняння (1) передбачає логарифмічне зростання концентрації дефектів без її насичення. При включенні дифузії H-центрів та агрегації подібних дефектів “картина накопичення” суттєво ускладнюється. У цьому випадку вдається написати лише спрощене рівняння

$$\frac{dN_F}{dt} = K \exp(-\nu N_F) - K(\infty)N_F^2,$$

де $K(\infty)$ – константа дифузійно-контрольованої рекомбінації.

Аналізуючи відмінність у накопиченні радіаційних дефектів у зразках природного та штучного галіту (рис. 1), звернемося до даних оптично-мікроскопічних досліджень (рис. 2, 3).

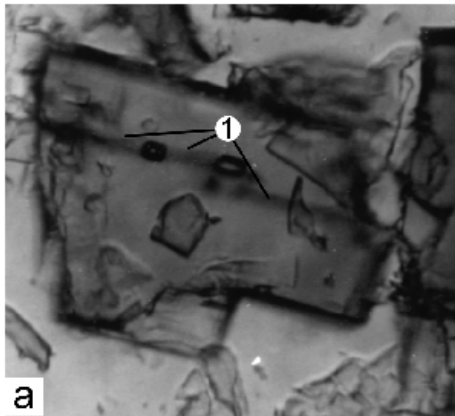


Рис. 2. Скупчення центрів забарвлення вздовж мікротріщин (А) у фрагментах зерен (нижня перм, Новоподільська пл., гл. ≈ 2295 м), збільшення \approx у 40 разів

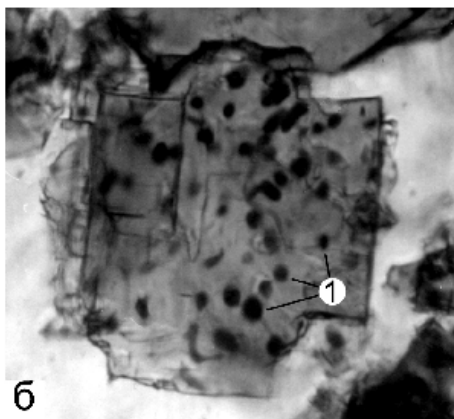


Рис. 3. Точкове (А) скупчення центрів забарвлення у видовжених зернах галіту (збільшення \approx у 40 разів)

Неоднорідність реакції галіту на опромінювання при $T = 300$ К проявилася в утворенні ділянок темно-синього кольору сильно пошкодженого галіту поряд із незабарвленими ділянками.

Причому накопичення центрів забарвлення відбувалося переважно вздовж мікротріщин та інших лінійних дефектів кристалічних ґрат (рис. 2). Іноді центри забарвлення утворювали сферичні точковіскупчення розміром до 0,05 мм (рис. 3). Це спостерігалось не лише в сусідніх зернах, але й навіть у межах одного зерна.

Причиною виникнення неомогенного просторового розташування радіаційних дефектів у неоднорідній структурі галіту слід вважати можливість виходу рухомих електронних збуджень (екситонів) на особливі послаблені дефектні місця та подальшого розпаду екситонів із народженням френкелівських дефектів. Така ситуація реалізується в ЛГК вже при $T = 30$ К, коли вільні екситони, які створюються радіацією, мігрують на величезні відстані [2]. Напевно цим пояснюється факт накопичення центрів забарвлення в структурі природного галіту переважно на дефектних ділянках, що становлять незначну частину всього об'єму кристала (рис. 3).

У таких пересичених F-центрами локальних областях зворотні процеси відбуваються швидше, ніж у досконалих ґратках штучного кристала з рівномірним розподілом дефектів, внаслідок чого зменшується N_F (рис. 1, крива 2).

Концентрація накопичених дефектів визначає, в свою чергу, радіаційну стійкість мінералу, що є одним із найважливіших критеріїв при виборі геологічного середовища розміщення РАВ. Проте, хоча в структурі галіту і накопичується вдвічі менша кількість дефектів, радіаційну стійкість такого кристалу визначають саме дефектні мікрооб'єми, в яких концентрація F-центрів та їх агрегатів може в декілька раз перевищувати концентрацію при їх хаотичному просторовому розподілі у вільному від дефектних ділянок об'ємі кристала.

Відомо, що зміна різних механічних, фізичних і хімічних властивостей твердого тіла, що спричинена опромінюванням, може бути зменшена за рахунок відпалювання при температурах вище температури опромінення.

Найбільш елементарний процес, що відбувається при відпалюванні, – відновлювання властивостей кристалів у результаті рекомбінації простих дефектів – вакансій і міжвузлових атомів. Вивчення різних процесів відпалювання дозволяє перевірити теорію виникнення радіаційних ефектів і сприяє з'ясуванню основних властивостей дефектів.

Висновки

Дослідження закономірностей відпалювання F-центрів в зразках галіту, які відпалювалися при кожній фіксованій температурі протягом 20 хв виявило, що їхня термічна стабільність залежить від дози опромінення (рис. 4).

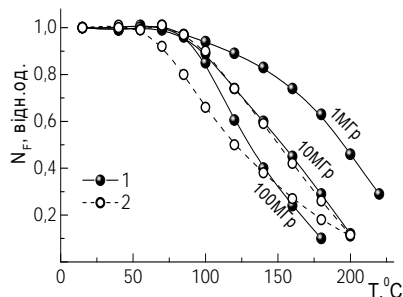


Рис. 4. Теплове руйнування F-центрів у природному () і синтетичному () галіті після опромінення різними дозами

Температурний інтервал відновлювання радіаційних порушень від 70–240 °С (при дозі 1 МГр) зі збільшенням радіаційного навантаження зміщується в область більш низьких температур і для максимальної поглиненої дози 100 МГр становить 60–180 °С. Це пояснюється значенням відстані l , яку необхідно пройти H-центру до його рекомбінації з вакансією. При високих дозах, коли накопичується багато дефектів, відстань l менше, а значить менша і величина енергії активації U , яка необхідна фону хлору для повернення до вакансії.

Для синтетичного і природного зразка криві теплового руйнування F-центрів приблизно однакові. Використовуючи вираз $U = 37 T$ кал/моль, де

T – температура переходу (K), яка розраховується з температурної залежності (рис. 4), можна легко визначити енергію активації процесу рекомбінації френкелівських дефектів. Величина енергії активації зменшується зі збільшенням дози опромінення: так, для дози 1 МГр $U = 18,50$ ккал/моль (0,80 еВ); 10 МГр – $U = 17,39$ ккал/моль (0,75 еВ); 100 МГр – $U = 16,65$ ккал/моль (0,72 еВ).

Отримані значення енергії активації відпалювання F-центрів практично збігаються з даними визначеними іншими методами [4].

Отже, гамма-опромінення природного галіту призводить до неоднорідного розподілу радіаційних дефектів в об'ємі зразка. Енергія активації процесу рекомбінації дефектів в місцях їх переважного накопичення менша порівняно з місцями їх рівномірного розподілу.

Список літератури

1. Лавров Н.П., Омеляненко Б.И. Геологические аспекты проблемы захоронения радиоактивных отходов // Геозкология. – 1994. – № 6. – С. 3–20.
2. Луцкич Ч.Б., Луцкич А.Ч. Распад электронных возбуждений с рождением дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
3. Шварц К.К., Экманиц Ю.А. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость. – Рига: Зинатне, 1989. – 187 с.
4. Gies H., Hild W., Kühle T., Mönig J. Radiation effects in rock salt: a status report. – München: GSF, 1994. – 148 p.
5. Hughes A.E., Pooley D.D. // J. Phys. Ser. C. 1971. – Vol. 4. – P. 1963.

Стаття надійшла до редакції 25.03.04.

А.С. Литовченко, Ю.С. Полькова, В.В. Сёмка, Е.Я. Кузнецова

Исследование динамики накопления и рекомбинации радиационных дефектов в структуре галита методом электронного парамагнитного резонанса

Исследована динамика накопления и рекомбинации радиационных дефектов в образцах природного и синтетического галита методом электронного парамагнитного резонанса. Показана зависимость накопления F-центров от их распределения в кристалле, что обусловлено его микроструктурными особенностями. Установлено, что в природном галите гамма-излучение вызывает неоднородное пространственное размещение дефектов. В местах их скопления рекомбинация происходит при меньших температурах по сравнению с равномерным размещением. Выполненные исследования важны с точки зрения разработки критериев перспективности использования соляных формаций для изоляции радиоактивных отходов.

A.S. Lytovchenko, J.S. Polkova, V.V. Syomka, H.J. Kuznetsova

Investigate the dynamics of accumulation and recombination of radiation defects in natural and synthetic halite samples has been investigated by means of electron spin resonance

The dynamics of accumulation and recombination of radiation defects in natural and synthetic halite samples has been investigated by means of electron spin resonance. The F-centers accumulation essentially depends on their distribution in crystal that caused by its microstructure properties. It was found out that in natural halite γ -irradiation produced the heterogeneous spatial distribution of defects. In places of preferable accumulation of defect the recombination occurs at smaller temperatures in comparison with their uniform arrangement. The realized investigations are important from the view of safe use of salt formations for radioactive waste isolation.