

УДК 548.4 : 539.16 : 549.514.51

МИНЕРАЛОГИЯ

Б. М. МОИСЕЕВ, Л. Т. РАКОВ

ОБРАЗОВАНИЕ Al - И E -ЦЕНТРОВ В КВАРЦАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 26 XII 1974)

Известно, что концентрация электронно-дырочных центров в минерале (э.д.ц.) зависит от его свойств и от величины дозы радиоактивного облучения.

Последняя особенность э.д.ц. используется в палеодозиметрии, изучающей распределение в минералах доз излучений радиоактивных элементов, содержащихся во вмещающих породах, в зависимости от различных эпигенетических процессов. В качестве минерала-дозиметра, как правило, используется кварц, в котором доза оценивается по концентрации Al - или E -центров, измеряемой из спектров электронного парамагнитного резонанса (¹⁻⁴).

Al -центр в кварце связан с захватом дырки на дефектном алюмокислородном тетраэдре, где ион кремния изоморфно замещен ионом алюминия. Парамагнетизм группы E -центров объясняется наличием неспаренного электрона на разорванной (вследствие образования вакансий кислорода или кремния) связи $Si-O$ (⁵⁻⁷).

В природе в зависимости от окружающих источников облучения кварц подвергается воздействию различных видов радиации. Образование э.д.ц. в естественных условиях обусловлено γ -квантами (распад ⁴⁰K, ²³⁸U и т. д.), α - или β -частицами и ядрами отдачи распада ²³⁸U и Th. Вопрос о том, какой вид излучений и в какой мере ответствен за накопление дозы природного облучения, сегодня остается открытым. Аналогичная проблема существует и при рассмотрении термолюминесценции природного кварца (⁸). Целью работы является выяснение эффективности различных видов радиации (α , β и γ) для образования в природных условиях в кварце Al - и E -центров.

Для исследования были выбраны поликристаллические образцы кварца из пород, содержащих повышенные концентрации урана. Породы из различных районов Советского Союза представляли аркозовые терригенные осадочные толщи. Возраст их варьировал от 1 до 120 млн. лет. Кварц из такого типа пород содержит значительные концентрации E -центров. Характер пород обеспечивал равномерное облучение продуктами распада урана при достаточно высокой величине поверхности кварцевых зерен. Эмпирически на этих образцах было установлено, что концентрация E -центров (C_E) качественно может быть выражена в виде

$$C_E = k \ln(1 + ct),$$

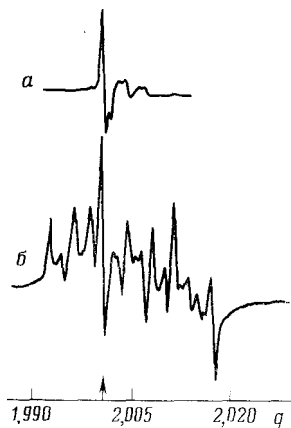


Рис. 1. Спектр э.п.р. облученного поликристалла кварца. Спектр снят при 300° K (а) и при 77° K (б)

где k — радиационная чувствительность образца, c — концентрация в породе радиоактивного элемента (^{238}U , Th), t — время облучения.

Для изучения воздействия α -, γ - и β -излучений в лабораторных условиях на эффективность образования исследуемых центров образцы кварцев подвергались облучению α -частицами от источника ^{238}Pu с активностью 200 мС, дозой $8 \cdot 10^8$ рад, электронами с энергией 0,9, 1,25 и 1,8 Мэв на ускорителе и γ -квантами под ^{60}Co дозой $1 \cdot 10^8$ р. Измерение э.д.п. проводилось на э.п.р. спектрометре РА-100 с длиной волны 3 см. Изучено в общей сложности свыше 20 образцов. Приборная точность измерения концентрации не ниже 10%.

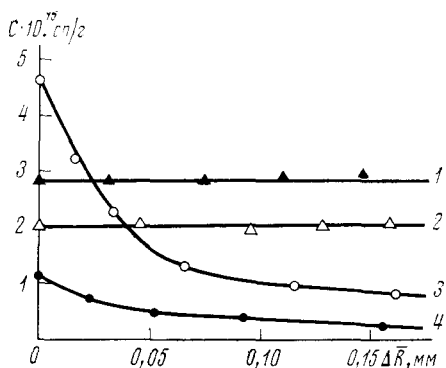


Рис. 2

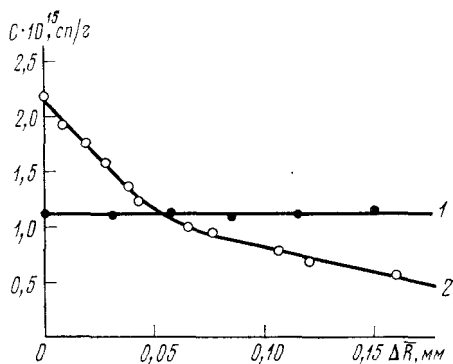


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентрации Al- и E-центров (C_{Al} и C_E) после лабораторного α - или γ -облучения от изменения среднего радиуса кварцевого зерна. 1 — C_{Al} после γ -облучения ($1/5 \times$); 2 — C_E после γ -облучения ($20 \times$); 3 — C_E после α -облучения; 4 — C_{Al} после α -облучения

Рис. 3. Зависимость C_{Al} и C_E от изменения среднего радиуса кварцевого зерна для кварцев из пород с повышенным содержанием ^{238}U . 1 — концентрация C_{Al} ; 2 — концентрация C_E

Экспериментально было обнаружено, что кварцы из пород, содержащих повышенные концентрации урана, и кварцы, облученные в лабораторных условиях α -, β - и γ -радиацией, обнаруживают в поликристаллах сходные спектры э.п.р. (рис. 1). Интенсивная линия при 300°K с $g=2,001$ соответствует группе E-центров. Линии в районе $g=2,0035$ и $2,0065$ относятся, предположительно, к дырочным центрам, ассоциируемым с OH-группой и другими компенсаторами. Спектр при 77°K обусловлен Al-центром, при $g=2,001$ на фоне с.т.с. от ^{27}Al наблюдается линия от E-центров.

Из сравнения площадей спектров Al- и E-центров следует, что отношение C_{Al}/C_E после лабораторного α -, β - и γ -облучения принимает в среднем значение соответственно 0,25; 30; 130. Следовательно, парамагнитные E-центры образуются в основном при воздействии α -частиц. Al-центры возникают вследствие γ -радиации и электронов.

Можно предположить, что те же эффекты в кварце имеют место в условиях природного облучения, для которого $C_{\text{Al}}/C_E=5$.

Для проверки этого положения на естественно облученных кварцах был проведен эксперимент, основанный на различии проникающей способности α -частиц и γ -квантов.

С этой целью было прослежено изменение C_E и C_{Al} по радиусу зерна минерала после α -, γ - и природного облучения. Для этого образцы кварца после облучения подвергали последовательному растворению в концентрированной плавиковой кислоте. На каждой стадии растворения измерялись C_E и C_{Al} . Изменение среднего радиуса кварцевого зерна после растворения $\Delta \bar{R} = R_0 - \bar{R}$ определялось по изменению веса растворяемой пробы

ΔP из следующей зависимости:

$$\Delta \bar{R} = R_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta P}{P_0}} \right),$$

где R_0 — первоначальный радиус кварцевого зерна, равный 0,40 мм, P_0 — исходный вес пробы, R — средний радиус кварцевого зерна после растворения.

Изучение под микроскопом формы кварцевых зерен в процессе их растворения показало допустимость принятого приближения о сферической форме отдельных кристаллов.

Для изучения распределения C_E и C_{Al} по зерну в кварцах из пород, содержащих повышенные концентрации ^{238}U , отбирался неколотый, т. е. с естественной поверхностью, материал из фракции $(-1+0,5$ мм). Для очищения поверхности зерен кварца пробу предварительно обрабатывали в соляной кислоте. Контрольные пробы под электронным микроскопом показали, что образцы представляют собой мономинеральную фракцию α -кварца с чистой кристаллической поверхностью.

Результаты измерения концентрации C_E и C_{Al} при последовательном растворении образцов кварца, подвергнутых облучению в лабораторных условиях, и образцов природного кварца представлены на рис. 2 и 3. Изменение среднего радиуса кварцевого зерна $\bar{R}$ на $\Delta \bar{R}=0,15$ мм вызывало уменьшение C_E и C_{Al} после искусственного α -облучения и C_E в кварцах из пород в 4–5 раз.

Концентрации C_E и C_{Al} после γ -облучения и C_{Al} в кварцах из пород при этом оставались постоянными. Обнаруженная зависимость C_E и C_{Al} наблюдалась на всех образцах, взятых из разных районов Советского Союза.

Анализ распределения C_E и C_{Al} показывает, что обнаруженная закономерность не является следствием свойства поверхности минерала, а обусловлена характером его облучения. Расчет толщины слоя кварца, на который проникают α -частицы ⁽⁹⁾, дал в среднем 0,040 мм. Все изученные кварцы, облученные в лабораторных и естественных условиях, показали на графике перегиб зависимости $C_E(\Delta \bar{R})$ в области $\Delta \bar{R}=0,04-0,05$ мм (см. рис. 3).

Высокую эффективность α -облучения в образовании C_E можно объяснить значительной по сравнению с γ -радиацией способностью α -частиц при распаде уранового ряда создавать вакансии кислорода и кремния в решетке кварца. Это находится в согласии с предложенной ранее Виксом моделью E -центра ⁽¹⁰⁾.

Доминирующей ролью α -частиц в ураноносных породах определяется повышенное значение C_E в кварц-полевошпатовых сростках по сравнению с C_E в мономинеральной кварцевой фракции той же породы.

Таким образом, можно считать, что естественная концентрация парамагнитных E -центров в кварцах создается преимущественно под действием α -частиц. Al -центры рождаются исключительно γ -квантами. Этот вывод позволяет использовать кварц в палеодозиметрии как селективный дозиметр α - и γ -фона.

Поступило
25 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Марфунин, Л. В. Бершов, В сб.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии, Л., 1970. ² Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, ЖТФ, т. 28, 143 (1958). ³ О. В. Барташевич, В. И. Данчев и др., В сб. Геохимич. и аналитич. методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд, ч. 1, М., 1974, стр. 60. ⁴ А. С. Марфунин, Л. В. Бершов, ДАН, т. 193, № 2, 412 (1970). ⁵ R. A. Weeks, C. M. Nelson, J. Am. Ceram. Soc., v. 43, 8, 399 (1960). ⁶ A. R. Ruffa, Phys. Rev. Lett., v. 25, 10, 650 (1970). ⁷ М. И. Самойлович, Итоги науки, в. 1, 1969, стр. 118. ⁸ Р. И. Шежмаметьев, Оптика и спектроскопия, т. 24, в. 3, 505 (1973). ⁹ Л. Р. Кимель, В. П. Машкович, В кн. Защита от ионизирующих излучений, М., 1972. ¹⁰ J. G. Castle, D. W. Feldman et al., Phys. Rev., v. 130, 2, 577 (1963).