

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛА ИЛЛИТА

Ван Цайлунь, Еремеев Р.С.

Научный руководитель: Мышкин В. Ф., д.ф.-м.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: saylun1224@gmail.com

Глинистые минералы широко используются при захоронении радиоактивных отходов (РАО). РАО могут разрушать структуру минерала с образованием вакансий атомов. Такие вакансии возможны также в природных глинах. Например, в диоктаэдрических смектитах одна треть октаэдрических позиций может быть вакантна. Таким образом, октаэдрический лист с вакантными цис-узлами называется цис-вакантной (ЦВ) конфигурацией (рис. 1,а), а с вакантными транс-узлами называется транс-вакантной (ТВ) конфигурацией (рис. 1,б). Природные диоктаэдрические смектиты охватывают широкий диапазон пропорций ЦВ и ТВ структур, и обычно монтмориллониты являются ЦВ, а иллиты - ТВ [1].

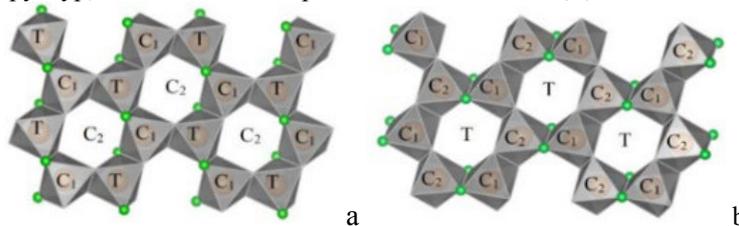


Рис. 1. Октаэдрический лист (а) цис-вакантной конфигурации и (б) транс-вакантной конфигурации в диоктаэдрических смектитах [2]. Зеленые круги – ОН, С1, С2 - цис-октаэдр, Т – транс-октаэдр

Моделировали энергию взаимодействия иона лития с кристаллитом иллита, имеющего вакансию в структуре. Карта распределения энергии связи иона лития со структурой иллита, в которой отсутствует один атом кремния в тетраэдрическом слое, приведена на рис. 2. На рис. 2, а приведены схема элементарной ячейки, содержащей вакансию кремния, двумерное распределение энергий связи в ячейке с вакансией. В целом картина аналогична с распределением энергии в бездефектном иллите.

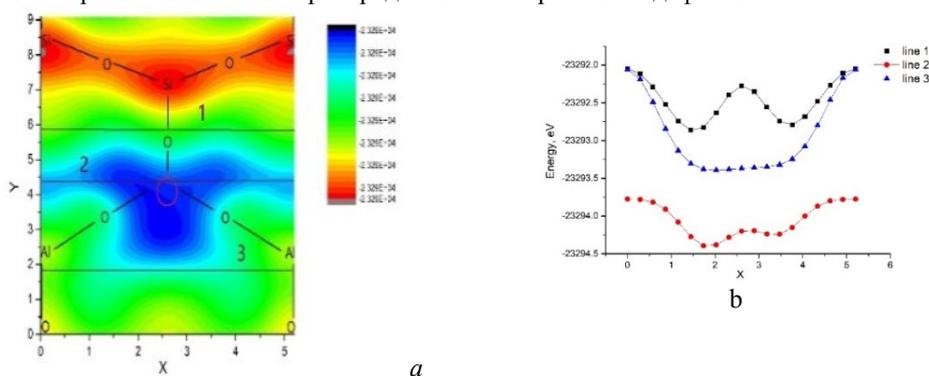


Рис. 2. Энергия связи Li^+ с иллитом, имеющим вакансию в узле кремния: а – двухмерная картина распределения энергии вокруг вакансии, б – распределение энергии связи по заданным направлениям

При наличии вакансии области низких энергий взаимодействия с ионом соседних элементарных ячеек соединяются. Это означает, что появляется направление с более низким энергетическим порогом, чем в неразрушенной структуре, представляющим собой канал для «быстрой» диффузии межслоевого иона. Такой скачок при диффузии возможен на третью позицию, в отличие от второй для целостной структуры иллита. При малых флюэнсах количество таких внутренних вакансий незначительно и влиянием вакансии на эффективную величину коэффициента диффузии можно пренебречь.

При переходе через область с высокой энергией по направлению 1, содержащей кислород (цепь атомов: Si-O- вакансия) перепад энергии составляет 0,5976 эВ, а возле вакансии (цепь атомов: вакансия) – 0,1979 эВ. Вакансия приводит к существенному уменьшению энергетического барьера между соседними структурами, формирующими энергетическую яму.

Очевидно, что одновалентные ионы щелочных элементов также могут быть захвачены в потенциальную яму вакансии атома без образования химической связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsipursky, S.I.; Drits, V.A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner.* 1984, 19, 177–193.
2. Wang, X.; Li, Y.; Wang, H. Structural Characterization of Octahedral Sheet in Dioctahedral Smectites by Thermal Analysis. *Minerals* 2020, 10, 347.