

**Projekt badawczy Narodowego Centrum Nauki
nr 2014/15/B/ST10/04095 "Wyznaczanie współczynników emanacji
oraz emisji masowych i powierzchniowych izotopów
222-Rn i 220-Rn z minerałów metamiktycznych"**

Cele projektu

Celem naukowym projektu było wyznaczenie współczynników emanacji oraz wielkości emisji masowych i powierzchniowych izotopów radonu ^{222}Rn (radon) i ^{220}Rn (toron) z minerałów metamiktycznych. Dotychczas nie zostały przeprowadzone systematyczne badania emisji całkowitych, masowych oraz powierzchniowych izotopów ^{222}Rn i ^{220}Rn dla tak ważnej klasy minerałów. Hipoteza badawcza zakładała, że minerały metamiktyczne o najwyższych zaabsorbowanych dawkach promieniowania α (fergusonit, samarskit, uraninit) powinny charakteryzować się najmniejszymi emisjami izotopów ^{222}Rn i ^{220}Rn i tym samym najmniejszymi współczynnikami emanacji. Hipoteza zakładała również, że minerały o pośrednich wartościach zaabsorbowanych dawek promieniowania α (allanit, ceryt, perrieryt) powinny charakteryzować się najwyższymi emisjami radonu i toronu oraz współczynnikami emanacji.

Metoda badawcza

Podstawowym instrumentem badawczym do realizacji zakładanych celów projektu był detektor typu RAD7 do pomiarów koncentracji izotopów radonu. Miernik tego typu umożliwia bezpośredni pomiar stężenia promieniotwórczego izotopów ^{222}Rn i ^{220}Rn w powietrzu komory detektora w czasie rzeczywistym.

Rozróżnienie obu izotopów radonu następuje na zasadzie dyskryminacji impulsów pochodzących od cząstek α emitowanych przez ^{218}Po (energia cząstki $\alpha = 6.00$ MeV) oraz ^{216}Po (energia cząstki $\alpha = 6.78$ MeV). Izotop polonu ^{218}Po jest bezpośrednim produktem rozpadu ^{222}Rn natomiast ^{216}Po jest bezpośrednim produktem rozpadu ^{220}Rn . Celem bardzo dokładnego wyznaczenia aktywności promieniotwórczych gamma-emiterów w szeregach ^{238}U i ^{232}Th zastosowane zostały półprzewodnikowe detektory germanowe (HPGe) o minimalnej wydajności detekcji 32 i 45% oraz rozdzielczości energetycznej 0.86 keV w pikie 122 keV i 1.76 keV w pikie 1332 keV. Na podstawie zmierzonych aktywności promieniotwórczych zostały określone koncentracje ^{238}U i ^{232}Th oraz ^{226}Ra i ^{224}Ra w badanych próbkach, niezbędne odpowiednio do obliczenia zaabsorbowanej dawki promieniowania α oraz współczynników emanacji ^{222}Rn i ^{220}Rn .

Termin rozpoczęcia: 17.07.2015

Termin zakończenia: 16.01.2019

Kierownik projektu: dr hab. Dariusz Malczewski

EFEKTY REALIZACJI PROJEKTU

Osiągnięcia

1. Potwierdzenie głównej hipotezy badawczej projektu, że minerały metamiktyczne z największą wewnątrznie zaabsorbowaną dawką promieniowania alfa z rozpadów ^{232}Th , ^{238}U i ^{235}U , charakteryzują się najmniejszymi współczynnikami emanacji izotopów radonu ^{222}Rn i ^{220}Rn . Wyniki badań z interpretacją, zostały zaprezentowane na światowej konferencji Goldschmidt 2016 w Japonii i w poprzedzającej ją publikacji: Malczewski D., Dziurawicz M. (2015) " ^{222}Rn and ^{220}Rn emanations as a function of the absorbed α -doses from select metamict minerals" *American Mineralogist*, Vol. 100, pp 1378–1385.

2. Eksperymentalne wykazanie, że uszkodzenia radiacyjne spowodowane ciężkimi jądrami odrzutu z rozpadów alfa w szeregu promieniotwórczym ^{232}Th , tworzą główny mechanizm umożliwiający transport ^{222}Rn i ^{220}Rn z wewnętrznej objętości minerału położonej w znacznej odległości (rzędu kilkuset nanometrów) od jego zewnętrznej powierzchni. Wyjaśnienie tego mechanizmu wraz z opisem matematycznym zostały zamieszczone w publikacji: Malczewski D., Dziurawicz M., Krzykawski T., Stryjewski A. (2018) " ^{222}Rn and ^{220}Rn emanations from zircon crystals as a function of absorbed α -doses". *The Canadian Mineralogist*, Vol. 56, pp. 451-462.

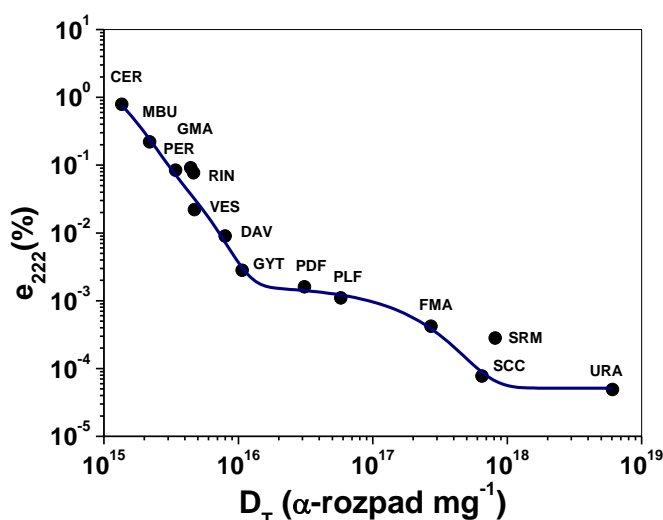
3. Przedstawienie, po raz pierwszy w literaturze światowej, ścisłego związku pomiędzy wielkościami emanacji izotopów radonu ^{222}Rn i ^{220}Rn a przebiegiem procesu termicznej rekrytalizacji (annealing) całkowicie metamiktycznego samarskitu. Podobna relacja funkcyjna, z bardzo dużym prawdopodobieństwem, jest oczekiwana dla innych rekrytalizowanych faz metamiktycznych. Wyniki wielkości emanacji radonowych dla próbek całkowicie metamiktycznego samarskitu w funkcji temperatury wygrzewania będącej głównym parametrem procesu rekrytalizacji, zostały zawarte w złożonej do druku w *American Mineralogist* publikacji: Malczewski D., Dziurawicz M. (2019) " ^{222}Rn and ^{220}Rn emanations from powdered samples of samarskite as a function of annealing temperature", oraz poprzedzającej ją publikacji o zmianach strukturalnych samarskitu podczas wygrzewania w argonie: Malczewski D., Grabias A. (2017) "Preliminary results of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of metamict samarskite after one-hour high temperature annealing in argon". *Nukleonika*, Vol. 62 (2): pp.141-144.

Uzyskane wyniki

Opis najważniejszych wyników uzyskanych podczas realizacji projektu przedstawiony jest w punktach poniżej.

1. Najważniejszym wynikiem uzyskanym w projekcie, jest obserwacja, że emanacje izotopu radonu ^{222}Rn z minerałów zawierających naturalnie najwyższe koncentracje uranu są bardzo niskie i zawierają się w przedziale od $10^{-2}\%$ (monacyt, turkestanit) do $10^{-6} - 10^{-7}\%$ dla samarskitu i uraninitu. Są to wartości zdecydowanie niższe, niż te dotychczas prezentowane w nielicznych artykułach w literaturze światowej.

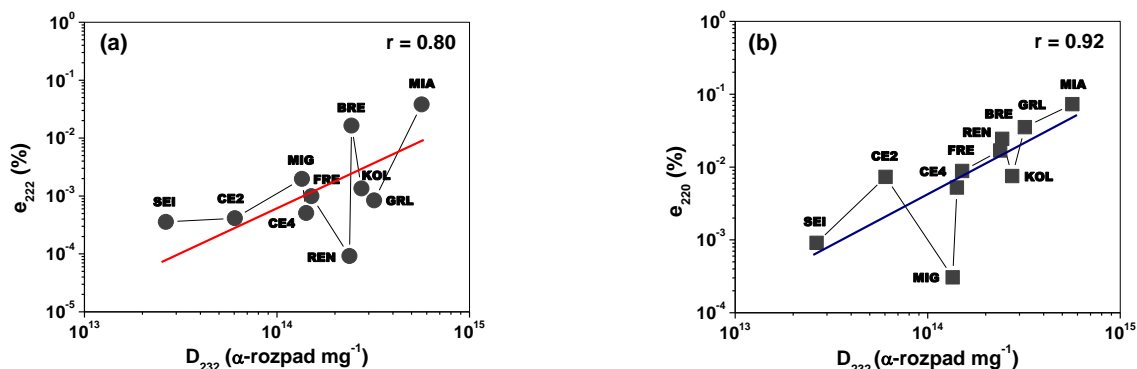
2. Z przeprowadzonych badań wynika, że współczynniki emanacji izotopu radonu ^{222}Rn z minerałów metamiktycznych z gromad: fosforanów, krzemianów i tlenków generalnie malały wraz ze wzrastającą wewnątrznie zaabsorbowaną dawką promieniowania alfa D_T (wyrażaną jako alfa-rozpad na miligram masy minerału, α -rozpad mg^{-1} , *ang.* α -decay mg^{-1}). Zależność tą dobrze ilustruje Rys. 1. Wyjątkiem od tej reguły były minerały metamiktyczne takie jak: branneryt, monacyt, toryt oraz turkestanit, które charakteryzowały się zawartością ^{232}Th powyżej 2.8% wag., i wewnątrznie zaabsorbowaną dawką promieniowania alfa z szeregu ^{232}Th (D_{Th}) powyżej $2.6 \times 10^{16} \alpha$ -rozpad mg^{-1} .



Rys. 1. Zmiany współczynnika emanacji ^{222}Rn $e_{222}(\%)$ z wybranych minerałów metamiktycznych w funkcji całkowitej zaabsorbowanej dawki promieniowania alfa (D_T) pochodzącej z rozpadów w szeregach ^{232}Th , ^{238}U i ^{235}U . Linia ciągła przedstawia dopasowanie funkcją: $e_{222}(\%) = a_0 + a_1 \exp(-D_T b_1) + a_2 \exp(-D_T b_2) + a_3 \exp(-D_T b_3)$, gdzie: $a_0 = 5.14 \times 10^{-5}$, $a_1 = 1.63 \times 10^{-3}$, $a_2 = 0.29$, $a_3 = 6.82$, $b_1 = 5.83 \times 10^{-18}$, $b_2 = 4.96 \times 10^{-16}$ i $b_3 = 1.78 \times 10^{-15}$.

Oznaczenia na wykresie: Cerite (CER), Monazite Buenopolis (MBU), Perrierite (PER), Gadolinite Marysin (GMA), Rinkite (RIN), Vesuvianite (VES), Davidite (DAV), Gadolinite Ytterby (GYT), Pyrochlore dark fraction (PDF), Pyrochlore light fraction (PLF), Fergusonite Madawaska (FMA), Samarskite Centennial Cone (SCC), Samarskite Ross Mine (SRM), Uraninite (URA). Na podstawie: Malczewski D., Dziurawicz M. ^{222}Rn emanations from selected metamict minerals. Abstract-312, Goldschmidt2016, Japan.

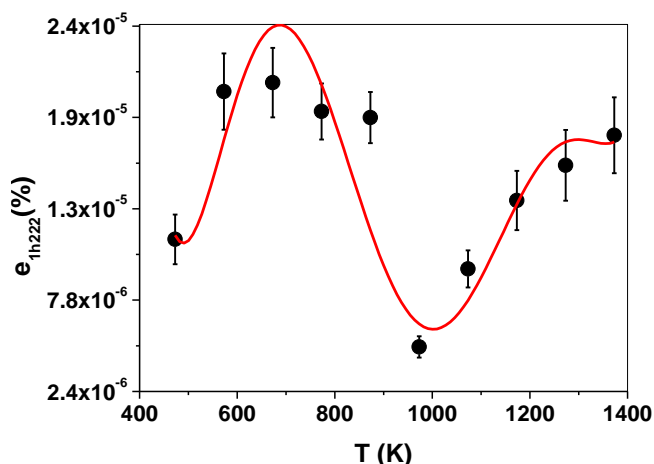
3. Badania krystalicznych i częściowo metamiktycznych cyrkonów poniżej progu metamiktyzacji (dawka całkowita $D_T < 10^{16} \alpha$ -rozpad mg^{-1}) wskazały, że głównym czynnikiem kontrolującym emisję zarówno ^{220}Rn i ^{222}Rn jest wielkość zaabsorbowanej wewnątrznie dawki promieniowania alfa D_{232} pochodzącej z szeregu ^{232}Th , a nie dawki alfa z szeregu ^{238}U , jak można było oczekiwać w przypadku izotopu ^{222}Rn . Zależność ta, jest przedstawiona na Rys. 2a i b.



Rys. 2. Zmiany współczynnika emanacji **(a)** ^{222}Rn , $e_{222}(\%)$, i **(b)** ^{220}Rn , $e_{220}(\%)$, z częściowo metamiktycznych cyrkonów względem zaabsorbowanej dawki promieniowania alfa z szeregu ^{232}Th (D_{232}). Linie ciągłe reprezentują dopasowanie metodą regresji liniowej: $e_{222} = 6.4 \times 10^{-17} \times D_{232} - 0.008$ oraz $e_{220} = 1.33 \times 10^{-16} \times D_{232} - 0.011$; r – współczynniki korelacji.

Oznaczenia i pochodzenie badanych cyrkonów: BRE (Brevik, Langesundsford area, Norway), CE2 (Ceylon, Sri Lanka), CE4 (Ceylon, Sri Lanka), FRE (Fredriksvörn, Larvik Plutonic Complex, Norway), GRL (Grass Lake, St. Lawrence, NY, USA), KOL (Kola Peninsula, Russia), MIA (Miask, South Ural, Russia), MIG (Minas Gerais, Caldas, Brazil), REN (Renfrew County, Ontario, Canada), SEI (Seiland, Seiland Igneous Province, Norway). Na podstawie: Malczewski D., Dziurawicz M., Krzykawski T., Stryjewski A. (2018) “ ^{222}Rn and ^{220}Rn emanations from zircon crystals as a function of absorbed α -doses”. The Canadian Mineralogist, Vol. 56, pp. 451-462.

4. Wyniki badań wielkości emanacji ^{222}Rn i ^{220}Rn ze sproszkowanych próbek metamiktycznego samarskitu wygrzewanych w szerokim zakresie temperatur od 473 do 1373 K wykazały ich ścisły związek ze zmianami strukturalnymi badanych próbek zachodzącymi podczas termicznej rekrytalizacji. Zmiany emanacji radonu ^{222}Rn w funkcji temperatury wygrzewania przedstawione są na Rys. 3. Tym samym wielkość emanacji radonowych może być jednym ze wskaźników stanu metamiktyzacji w odniesieniu do minerałów metamiktycznych.



Rys. 3. Zmiany współczynnika emanacji izotopu ^{222}Rn , $e_{1h222}(\%)$, dla próbek proszkowych całkowicie metamiktycznego samarskitu podczas annealingu w zakresie temperatur od 473 do 1373 K w atmosferze argonowej dla czasu wygrzewania. Linia ciągła reprezentuje dopasowanie funkcją wielomianową: $e_{1h222}(\%) = 3.47 \times 10^{-3} - 2.60 \times 10^{-5} \times T + 7.8 \times 10^{-8} \times T^2 - 1.19 \times 10^{-10} \times T^3 - 9.91 \times 10^{-14} \times T^4 - 4.23 \times 10^{-17} \times T^5 + 7.29 \times 10^{-21} \times T^6$. W zakresie temperatur 920 – 970 K następuje przejście z układu rombowego do fazy jednoskośnej (wysokotemperaturowej) samarskitu. Na podstawie: Malczewski D., Dziurawicz M. (2019) “ ^{222}Rn and ^{220}Rn emanations from powdered samples of samarskite as a function of annealing temperature”. *American Mineralogist*, manuscript no. 6988.

Zrealizowane cele

Wszystkie cele badawcze założone w projekcie zostały zrealizowane. Wykonano zaplanowane pomiary emisji izotopów radonu ^{222}Rn i ^{220}Rn z metamiktycznych fosforanów, krzemianów i tlenków oraz obliczono dla nich odpowiednie współczynniki emanacji. Łącznie na emisje radonowe zbadano ponad 70 próbek minerałów metamiktycznych w tym: monacyt, ksenotym, ceryt, cyrkon, gadolinit, perrieryt, rinkit, toryt, turkestanit, wezuwianit, betafit, branneryt, davidyt, fergusonit, pirochlor, samarskit, uraninit. Efektem realizacji wniosku jest pięć publikacji w czasopismach z listy JCR, a jedna dotycząca emanacji radonowych wyłącznie z metamiktycznych betafitów jest w trakcie przygotowywania.

Wyniki realizacji projektu przedstawione zostały na dwóch znaczących konferencjach międzynarodowych o zasięgu światowym: Goldschmidt2016, Yokohama, Japan 26.06-01.07.2016 oraz PEG 2017 (8th International Symposium on Granitic Pegmatites), Kristiansand, Norway, 13-19.06.2017.

Do istotnych osiągnięć dodatkowych projektu zaliczyć można opis spektroskopowy nieznannej fazy metamiktycznej z kamieniołomu Tuften z południowej Norwegii, w tym emanacji radonowych. Na podstawie przeprowadzonych badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej uzupełnionej o spektroskopię mossbauerowską, mikrosondę elektronową oraz spektroskopie promieniowania gamma i alfa stwierdzono, że jest to nowa krzemianowa faza jednoskośna indeksowana do grupy przestrzennej P121 dotychczas nie notowanej wśród faz jednoskośnych z gromady krzemianów. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracy: Malczewski D., Dziurawicz M., Krzykowski T., Grabias A. (2018) “Spectroscopic characterization and thermal recrystallization study of an unknown metamict phase from Tuften Quarry, southern Norway”. *The Canadian Mineralogist*, Vol. 56, pp. 365-373.

Wpływ na dyscyplinę

Publikacje wydane w ramach realizacji projektu zostały jedenastokrotnie zacytowane w czasopismach z listy JCR. Liczba pobrań pełnych tekstów z platformy ResearchGate wynosi 171. Spodziewany jest znaczący wpływ realizacji projektu na rozwój dyscypliny Nauk o Ziemi w obszarze badań związanych z uszkodzeniami radiacyjnymi w minerałach. Szczególnie znaczący wpływ oczekiwany jest po najważniejszych osiągnięciach projektu. W badaniach bezpośrednich emanacji

radonowych z minerałów metamiktycznych wynika, że te emanacje są o kilka rzędów wielkości mniejsze niż dotychczas prezentowane w literaturze i uzyskane z wykorzystaniem metod pośrednich detekcji izotopów radonu. Dodatkowo, minerały w stopniu najbardziej metamiktycznym i z największą zaabsorbowaną dawką promieniowania alfa charakteryzowały się najmniejszymi emanacjami radonu ^{222}Rn . Te podstawowe wyniki projektu zostały już w znacznym stopniu potwierdzone przez innych autorów w publikacjach: Eatkin M., Brownlee S. J., Baskaran M. and Barbero L. (2016) "Mechanisms of radon loss zircon: Microstructural controls on emanation and diffusion". *Geochim. Cosmochim. Acta* 184, 212-226 oraz Krupp, K., Baskaran, M. & Brownlee, S.J. (2017) "Radon emanation coefficients of several minerals: How they vary with physical and mineralogical properties". *American Mineralogist* 102, 1375-1383.

Z przeprowadzonych badań wynika, że istnieje konieczność opracowania modelu emanacji ^{222}Rn i ^{220}Rn z minerałów metamiktycznych uwzględniającego złożoność struktur (liczbę pozycji kationowych), wielkości zaabsorbowanych dawek promieniowania alfa z rozpadów ^{232}Th , ^{238}U i ^{235}U oraz w konsekwencji fraktalności struktur, będących wynikiem uszkodzeń radiacyjnych z tych rozpadów. Zaobserwowanie ścisłego związku pomiędzy wielkościami emanacji ^{222}Rn i ^{220}Rn z procesem termicznej rekrytalizacji całkowicie metamiktycznego samarskitu może wskazywać, że metoda detekcji radonu będzie użyteczna w badaniach zmian strukturalnych rekrytalizowanych faz metamiktycznych. Wyniki uzyskane tą metodą powinny być komplementarne do wyników uzyskanych z klasycznych już metod badawczych stosowanych w badaniach minerałów metamiktycznych takich jak: dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia mössbauerowska i spektroskopia w podczerwieni.