

УДК 535.37+539.1.074

Галина ХЮТТ, Леонид БРОДСКИЙ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦА В КАЧЕСТВЕ АВАРИЙНОГО ДОЗИМЕТРА

### Введение

В последнее время в печати высказываются сомнения в праве атомной энергетики на жизнь и требования о переходе на безопасные способы получения энергии. Однако, вне зависимости от экологической позиции приходится признать, что широкое распространение атомной энергетики — реальность наших дней и, по крайней мере, в ближайшее время она еще будет развиваться. В этих условиях очевидной становится необходимость создания надежной системы контроля радиационной ситуации — как текущей, так и аварийной. Несовершенство таковой в СССР убедительно проявилось при аварии на Чернобыльской АЭС. Эти же события показали недостаточность применяющихся методов контроля. Все же в настоящее время восстановление радиационных нагрузок на население, природную среду, здания в принципе возможно осуществить, используя в качестве детекторов природные материалы.

В связи с перспективами развития атомной энергетики в Прибалтийском регионе ГКНТ при СМ СССР поручил создать в ИГ АН ЭССР методический центр по аварийной дозиметрии на природных материалах.

Широко известны термолюминесцентные (ТЛ) методы датирования археологической керамики (Aitken, 1985), в которых используется светосумма, накопленная кварцем под воздействием естественного радиационного фона за период с момента изготовления. Те же идеи можно применить к определению разовой дозы, полученной современной керамикой (как строительной, так и бытовой). Такие исследования, в частности, были проведены в рамках международного сотрудничества по пересмотру дозиметрических характеристик ядерных взрывов в Хиросиме и Нагасаки (Haskell, Bailiff, 1985; Haskell и др., 1985).

В настоящей работе излагаются результаты, полученные при исследовании кварца, экстрагированного из керамических кирпичей.

### Экспериментальная процедура

Кварц попадает в кирпичи в основном с песком, который обычно составляет 10—15% массы сырья. Технология изготовления кирпичей предполагает обжиг в течение 5 ч при температурах больше 900 °С. Такая обработка обеспечивает полное стирание возрастной светосуммы, накопленной кварцем под воздействием естественного радиационного фона до момента обжига.

Настоящая работа связана с определением только  $\gamma$ -компоненты дозы, поэтому первым шагом в экстракции является удаление внешнего слоя кирпича (2—3 мм). Способ экстракции далее включает в себя раздавливание кирпича под прессом (или в тисках), выделение просеива-

нием фракции  $< 400$  мкм, отмучивание, обработку соляной кислотой для удаления карбонатов, обработку плавиковой кислотой. Последняя операция производится в несколько этапов со ступенчатым увеличением концентрации кислоты и с промежуточным промыванием образца водой для удаления образующейся глиняной взвеси (например, по 5 мин.: 5, 10, 20 и 40% HF). Затем следует высушивание и высеивание фракции 125—200 мкм. Окончательная очистка кварца производится в течение 40 мин концентрированной плавиковой кислотой в ультразвуковой ванне.

Облучение дозой до 300 рад производилось  $\beta$ -источником  $I$ -Sr с мощностью дозы 40 мР/мин, для более высоких доз использовался  $\gamma$ -источник  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы 90 Р/мин. Все ТЛ-измерения выполнялись на дозиметрической установке, созданной в ИГ АН ЭССР совместно с СКБ АН ЭССР, с использованием ФЭУ английской фирмы ЕМІ (тип 9514SA) и фильтра СЗС-22. Нагрев во время измерений производился со скоростью 2,5 град/с. Масса навески — от 5 до 15 мг.

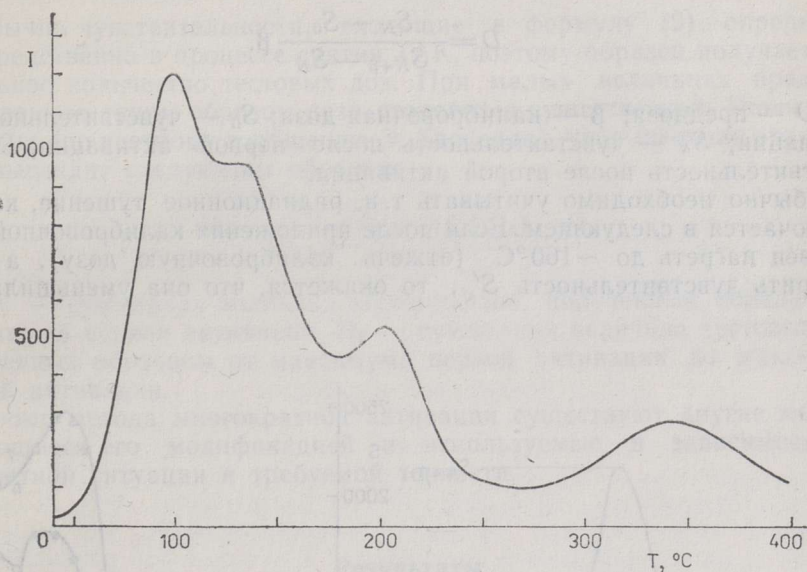


Рис. 1. Кривая термолюминесценции (ТЛ) кварца, экстрагированного из кирпичей, после  $\gamma$ - ( $\beta$ -) облучения.  $I$  — интенсивность ТЛ;  $T$  — температура.

На рис. 1 показана кривая ТЛ свежеоблученного образца кварца. Для дозиметрических целей можно воспользоваться уровнями захвата, обусловливающими пики ТЛ с  $T_{\text{макс}} \sim 100$  и  $340^\circ\text{C}$ . Наибольший интерес представляет низкотемпературный пик, так как с его помощью удастся охватить наиболее актуальную с точки зрения экологии область от 5 до 200 рад. С помощью высокотемпературного пика возможно восстановить дозы от 150 до  $10^5$  рад.

Восстановление доз на пике  $340^\circ\text{C}$  производится с помощью одного из традиционных методов ТЛ-дозиметрии. На пике же  $100^\circ\text{C}$  эти методы невозможны из-за быстрого фединга: по нашим экспериментальным данным 50%-ная потеря информации происходит примерно за 20 мин. Восстановление доз на мелком уровне захвата осуществляется методом преддозы.

**Метод преддозы** (Fleming, Stoneham, 1973) основан на зависимости роста чувствительности (очувствления) от величины поглощенной дозы, или преддозы (рис. 2). Если облученный кварц непосредственно перед



измерением дополнительно облучить небольшой, т.н. тестовой дозой ( $\sim 1$  рад), а затем измерить кривую ТЛ, то можно наблюдать пик  $100^\circ\text{C}$  с небольшой чувствительностью к дозе  $S_0$ . (Под чувствительностью понимается отношение интенсивности максимума ТЛ-пика к величине дозы. Если пользоваться одной и той же величиной тестовой дозы, можно говорить только об интенсивности ТЛ). Затем образец нагревают до некоторой определенной высокой температуры, скажем, до  $500^\circ\text{C}$  (активируют). После этого чувствительность  $S_N$  возрастает, при этом рост чувствительности прямо пропорционален величине преддозы.

Существует несколько методов для вычисления величины преддозы (Aitken, 1985 с. 153). В одном из них, т.н. **методе многократной активации**, после указанной процедуры образец подвергается облучению  $\beta$ -дозой, по величине близкой к предполагаемой преддозе (калибровочная доза). Затем образец опять нагревают до  $500^\circ\text{C}$  и измеряют чувствительность  $S_{N+\beta}$  (рис. 2). Рост чувствительности  $S_{N+\beta} - S_N$  теперь пропорционален величине калибровочной дозы. Таким образом, величина преддозы вычисляется по формуле

$$D = \frac{S_N - S_0}{S_{N+\beta} - S_N} \beta, \quad (1)$$

где  $D$  — преддоза;  $\beta$  — калибровочная доза;  $S_0$  — чувствительность до активации;  $S_N$  — чувствительность после первой активации;  $S_{N+\beta}$  — чувствительность после второй активации.

Обычно необходимо учитывать т.н. радиационное тушение, которое заключается в следующем. Если после приложениа калибровочной дозы образец нагреть до  $\sim 160^\circ\text{C}$  (отжечь калибровочную дозу), а затем измерить чувствительность  $S'_N$ , то окажется, что она уменьшилась по

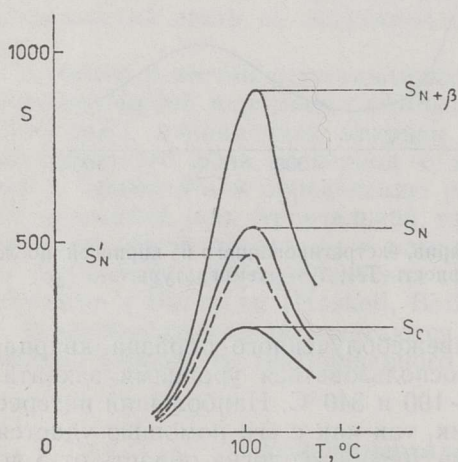


Рис. 2. Эффект преддозы для пика  $100^\circ\text{C}$ . Кривые ТЛ для одной и той же навески при одной и той же тестовой дозе:  $S_0$  — чувствительность кварца до нагрева;  $S_N$  — после нагрева до  $500^\circ\text{C}$ ;  $S'_N$  — после облучения калибровочной дозой и нагрева до  $160^\circ\text{C}$ ;  $S_{N+\beta}$  — после второго нагрева до  $500^\circ\text{C}$ ;  $T$  — температура.

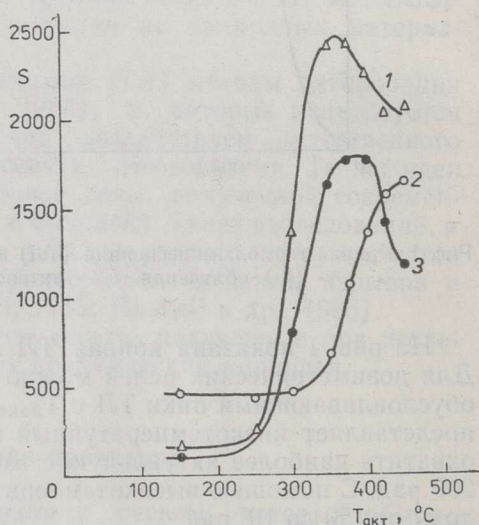


Рис. 3. Термоактивационные кривые (ТАК) кварца из кирпичей различных заводов. 1 — Азерский керамический завод; 2 — завод «Вырукиви», г. Выру; 3 — Таллинский завод строительной керамики.  $S$  — интегральная чувствительность в интервале температур  $80-120^\circ\text{C}$  в условных единицах,  $T_{\text{акт}}$  — температура активации.



сравнению с  $S_N$  (рис. 2). Последний рост чувствительности придется отсчитывать уже от этого уровня. Теперь формула (1) имеет вид

$$D = \frac{S_N - S_0}{S_{N+\beta} - S'_N} \beta, \quad (2)$$

где  $S'_N$  — чувствительность после облучения калибровочной дозой до второй активации.

Необходимо уточнить и понятие процесса активации. Степень очувствления зависит не только от величины преддозы, но и от температуры активации. Это можно обнаружить при нагреве образца последовательно до все более высоких температур, причем вид зависимости (термоактивационная кривая, или ТАК) у каждого объекта несколько отличается. Примеры ТАК приведены на рис. 3. Характерным является то, что с ростом температуры чувствительность сначала возрастает, затем начинает уменьшаться. Очевидно, что при определении дозы активацию необходимо проводить до температуры максимума ТАК. Поэтому для каждого нового объекта в первую очередь приходится снимать ТАК.

Обычно чувствительности, входящие в формулу (2), определяют непосредственно в процессе снятия ТАК, поэтому образец получает значительное количество тестовых доз. При малых величинах преддозы добавленная таким образом доза становится существенной. Уточненная формула (по частному сообщению Э. Хаскелла), учитывающая это влияние, выглядит следующим образом:

$$D = \frac{S_N - S_0}{S_{N+\beta} - S'_N} (\beta + D_2) - D_1, \quad (3)$$

где  $D_1$  — суммарная величина тестовых доз, полученных образцом до максимума первой активации,  $D_2$  — суммарная величина тестовых доз, полученных образцом от максимума первой активации до максимума второй активации.

Кроме метода многократной активации существуют другие методы, являющиеся его модификацией и используемые в зависимости от конкретной ситуации и требуемой точности.

## Результаты

Возможности дозиметрической установки не позволяют производить нагрев до температур, больших  $450^\circ\text{C}$ . Поэтому при снятии ТАК образец выдерживался при каждой очередной температуре в течение 3 мин для увеличения эффекта нагрева. На рис. 3 приведены примеры ТАК для кварца, экстрагированного из кирпичей, произведенных на различных заводах ЭССР. По вертикальной оси отложена интегральная интенсивность ТЛ в интервале от  $80$  до  $120^\circ\text{C}$ . Различия в форме кривых, по-видимому, вызваны различием входящего в состав сырья песка, так как максимальная температура обжига на всех трех заводах примерно одинакова ( $930$ — $950^\circ\text{C}$ ).

На рис. 4 и рис. 5 показана зависимость величины  $S_N - S_0$  от дозы (т. н. дозная зависимость) для кварца из кирпича Таллиннского завода строительной керамики. При этом на рис. 4 имеется в виду интегральная интенсивность ТЛ от  $80$  до  $120^\circ\text{C}$ , а на рис. 5 — максимальная интенсивность пика ТЛ  $100^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, верхний предел метода при учете экспоненциального характера зависимости составляет около  $200$  рад. Нижний предел, определяемый чувствительностью установки и точностью измерений, — около  $5$  рад. Таким образом, наиболее актуаль-



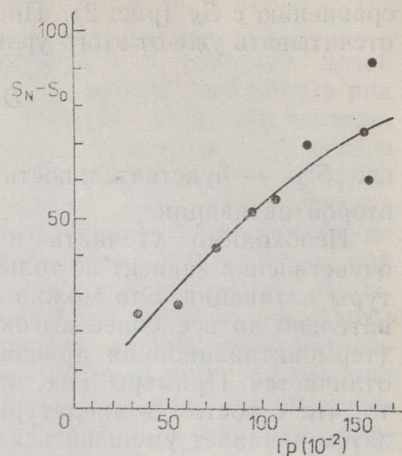
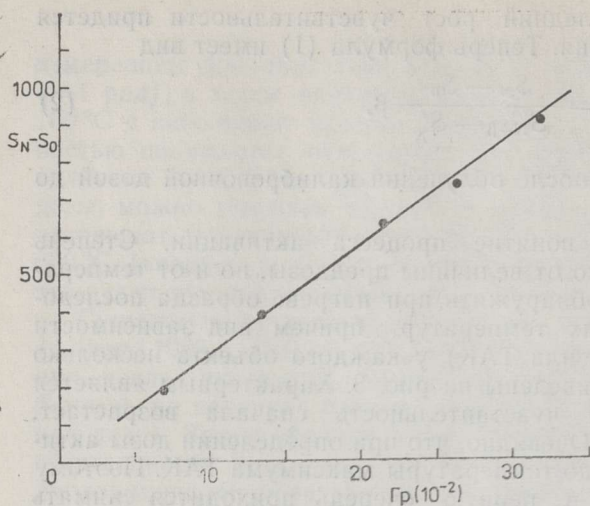


Рис. 4. Зависимость очувствления ( $S_N - S_0$ ) от дозы (линейная часть).

Рис. 5. Зависимость очувствления ( $S_N - S_0$ ) от дозы (экспоненциальная часть).

ная для жизнеобеспечения область доз оказывается доступной для восстановления.

На рис. 6 показана зависимость максимальной интенсивности ТЛ пика  $\sim 340^\circ\text{C}$  от дозы. Потери информации в этой температурной области не обнаружено. Возможность восстановления столь больших доз может быть полезной для оценки возможного аварийного воздействия на строительные объекты, а также при технологических процессах.

### Физический механизм

Несомненный интерес представляет возможная физическая модель явлений преддозы. Феноменологическую модель предложила Дж. Циммерман (Zimmerman, 1971) (рис. 7). Предполагается, что дырочная ловушка  $R$  имеет гораздо большее сечение захвата, чем дырочная ловушка  $L$ , на которой может происходить излучательная рекомбинация носителей заряда. Электронная ловушка  $T_1$  ответственна за ТЛ-пик  $100^\circ\text{C}$ .  $T_2$  достаточно глубока, чтобы не опустошаться при активации, и введена в модель для компенсации заряда.

После отжига при изготовлении, к примеру, кирпича, все ловушки пусты. При облучении преддозой подавляющую часть образующихся дырок захватывает резервуар  $R$ . Люминесцентные центры  $L$  при этом практически пусты. Ловушка  $T_1$  быстро опустошается в результате фединга. Если с помощью тестовой дозы заполнить  $T_1$ , то при измерении получится небольшой пик  $S_0$ .

При активации дырки освобождаются из ловушки  $R$ , появляется возможность их перезахвата на люминесцентные центры  $L$ . Таким образом, количество активных люминесцентных центров пропорционально количеству дырок на  $R$  и, следовательно, величине преддозы. После приложения тестовой дозы можно измерить пик  $100^\circ\text{C}$  с выросшей чувствительностью  $S_N$ .

Более детальное исследование механизма ТЛ в области  $100^\circ\text{C}$  было проведено С. Мак-Кивером с соавторами (McKeever и др., 1985) методом ЭПР и ТЛ. Была предложена следующая схема (рис. 8). Электронной ловушкой, обуславливающей пик  $100^\circ\text{C}$ , являются центры  $\text{Ge}^{4+} - e^-$ ,

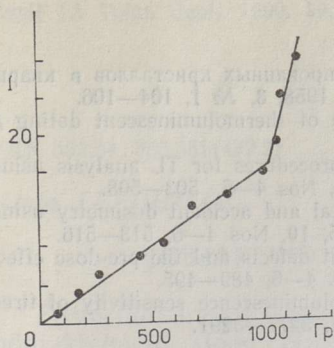


Рис. 6. Зависимость интенсивности в максимуме кривой ТЛ ( $T_{\text{макс}}=340^\circ\text{C}$ ) от дозы.

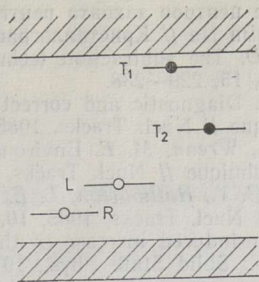


Рис. 7. Энергетическая диаграмма эффекта преддозы для пика  $100^\circ\text{C}$  в кварце.  $R$  — дырочная ловушка;  $L$  — люминесцентный центр;  $T_1, T_2$  — электронные ловушки.

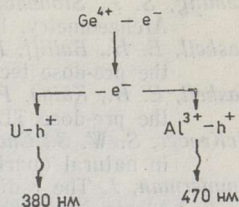


Рис. 8. Механизм рекомбинационной люминесценции в пике с  $T_{\text{макс}}=100^\circ\text{C}$ .

а рекомбинация происходит как на центрах  $\text{Al}^{3+}-\text{h}^+$ , обуславливающих свечение 470 нм, так и на неизвестных центрах  $\text{U}-\text{h}^+$  со свечением 380 нм. Однако, собственно эффект преддозы — очувствление — в рамках этой модели не объясняется. Показано только, что количество центров захвата  $\text{Ge}^{4+}-\text{e}^-$  и свечения  $\text{Al}^{3+}-\text{h}^+$  в результате активации не изменяется.

Остается предположить, что изменение чувствительности связано с центром  $\text{U}$ . Более того, увеличение количества  $\text{U}$ -центров, видимо, вызвано диффузией одновалентных ионов. К этой идее приводят следующие факты. Во-первых, ЭПР-методом в той же работе (McKeever и др., 1985) обнаружено активное движение одновалентных ионов ( $\text{Li}, \text{Na}$ ) в широком интервале температур. Во-вторых, Е. Н. Батрак (1958) показала, что интенсивность низкотемпературного ТЛ-пика в синтетическом кварце зависит от количества  $\text{Na}$  ( $\text{Li}$ ). Мы в дальнейшем планируем проверить это предположение.

## Выводы

Итак, в настоящее время в лаборатории ИГ АН ЭССР возможно проводить восстановление  $\gamma$ -доз в интервале от 5 до  $10^5$  рад на кварце, экстрагированном из кирпичей.

Как уже говорилось, около двух лет назад в рамках международного сотрудничества лабораториями США, Англии и Японии методом ТЛ-дозиметрии была осуществлена повторная реконструкция радиационной ситуации в Хиросиме и Нагасаки с момента взрыва. В целях межлабораторного сравнения результатов нами была восстановлена доза на одном из предложенных объектов. Данные других лабораторий (по частному сообщению Э. Хаскелла) — 10,3 и 10,6 рад; результат лаборатории ИГ АН ЭССР —  $12 \pm 8$  и  $6 \pm 4$  рад.

В настоящее время в стадии исследования с хорошей перспективой находятся другие элементы конструкций (черепица, керамическая облицовочная плитка, фаянс и др.).



## ЛИТЕРАТУРА

- Aitken, M. J. Thermoluminescence Dating. London, 1985.
- Баррак Е. Н. Исследование центров захвата рентгенизированных кристаллов в кварце с введенными ионами Na // Кристаллография, 1958, 3, № 1, 104—106.
- Fleming, S. J., Stoneham, D. The subtraction technique of thermoluminescent dating // Archaeometry, 1973, 15, 229—238.
- Haskell, E. H., Bailiff, I. K. Diagnostic and corrective procedures for TL analysis using the pre-dose technique // Nucl. Tracks, 1985, 10, Nos 4—6, 503—508.
- Haskell, E. H., Kaipa, P. L., Wrenn, M. E. Environmental and accident dosimetry using the pre-dose TL technique // Nucl. Tracks, 1985, 10, Nos 4—6, 513—516.
- McKeever, S. W. S., Chen, C. Y., Halliburton, L. E. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz // Nucl. Tracks, 1985, 10, Nos 4—6, 489—495.
- Zimmerman, J. The radiation-induced increase of thermoluminescence sensitivity of fired quartz // J. Phys. C: Solid State Phys., 1971, 4, 3277—3291.

Институт геологии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/XII 1988

Galina HÜTT, Leonid BRODSKI

### KVARTSI KASUTAMINE AVARII DOSIMEETRINA

On kirjeldatud meetodikat kvartsi ekstraheerimiseks keraamilistest tellistest ning mõõdetud kvartsi termoaktivatsiooni kõverad Eestis valmistatavate telliste järgi ja TL-signaali intensiivsuse sõltuvus doosist. Meetod võimaldab rekonstrueerida doose vahemikus  $5 \times 10^{-2}$ — $10^3$  Gy. On arutusel eeldoosi füüsilise mehhanismi mudel.

Galina HÜTT, Leonid BRODSKI

### QUARTZ AS AN ACCIDENT DOSIMETER

The technique of quartz extraction from ceramic bricks is described. Thermoactivation characteristics of the quartz of Estonian bricks are given and TL-signal dose response curves are measured. Environmental dose reconstruction span is  $5 \times 10^{-2}$ — $10^3$  Gy. The model of pre-dose physical mechanism is discussed.