

## Propiedades termoluminiscentes de una albita de minas Geraes (Brasil)

J. GARCIA-GUINEA, J.<sup>1</sup>, F. PITALUA<sup>1</sup>, V. CORRECHER<sup>2</sup>, L. SANCHEZ-MUÑOZ<sup>3</sup>, F.J. VALLE-FUENTES<sup>4</sup>, P. LOPEZ-ARCE<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Museo Nacional Ciencias Naturales. José Gutiérrez Abascal 2 Madrid 28006

<sup>2</sup>CIEMAT. Madrid 28040

<sup>3</sup>Dpto. Química Inorgánica. Univ. Jaume I. Burriol. Castellón 12080

<sup>4</sup>Inst. Cerámica y Vidrio (CSIC). Madrid 28049

<sup>5</sup>Centro Tecnológico (AITEMIN). Toledo 45007

Se estudian las posibilidades dosimétricas de la albita (feldespato sódico) por métodos termoluminiscentes utilizando la región espectral del azul (alrededor de los 400nm). Se registran las posiciones espectrales de emisión de luz de este material irradiado con rayos X y con radiación gamma en un equipo automático de termoluminiscencia Risø. La albita puede ser empleada potencialmente en el campo de la reconstrucción de dosis post-accidental ya que sus propiedades termoluminiscentes en la región espectral del azul presentan buenas características dosimétricas. Se observa que la albita es muy sensible a la radiación, presenta una excelente linealidad con la dosis (0.06-8Gy), muestra una gran estabilidad con el tiempo, tiene reproducibilidad aceptable y puede detectar bajos rangos de dosis (60mGy). Sus curvas de termoluminiscencia tienen una estructura compleja asociada a una distribución continua de trampas en todo el rango de temperaturas. Este comportamiento podría explicarse como consecuencia de la formación-aniquilación dinámica de centros  $[AlO_4/alkali]^-$  y  $[AlO_4]^o$ .

*Palabras clave:* Termoluminiscencia, albita, dosimetría, radiaciones, espectro

### Thermoluminescent properties of an albite from minas Geraes (Brazil)

Albite sodium feldspar is studied by thermoluminescent methods using the blue region of the spectra (circa 400nm) and the possible uses as a dosimeter are explored. The light emission of the spectra bands of natural and irradiated albite under X and gamma rays are determined using automated RISØ thermoluminescence equipment. Albite is a potential material to be used as retrospective dosimeter due to its good blue thermoluminescence characteristics in good agreement with the dosimetric requirements. It is sensitive to radiation, possesses a good linearity (0.06-8Gy), shows an acceptable stability in time, it is highly reproducible and can detect low levels of dose (60mGy). The TL glow curves emission exhibit a very complex structure associated to a continuous trap distribution. This behaviour could be explained as a consequence of a dynamic creation-annihilation of a  $[AlO_4/alkali]^-$  and  $[AlO_4]^o$  centres.

*Keywords:* Thermoluminescence, albite, dosimetry, radiations, spectrum.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los feldspatos son materia prima fundamental en cerámica y vidrio, presentes abundantemente en las rocas, son imprescindibles en trabajos de dosimetría ambiental y en dataciones geológicas y arqueológicas. En el caso de grandes desastres en zonas pobladas, por ejemplo, Chernobyl (1986), la cuantificación de dosis de radiación recibida durante el accidente es imprescindible para estimar su incidencia sobre la salud, por ejemplo, analizando materiales inorgánicos cercanos por termoluminiscencia, es decir, fases minerales (cuarzo, feldespato) presentes en materiales cerámicos, rocas y suelos (1) El feldespato sódico (albita) es apreciado como materia prima cerámica por su bajo punto de fusión y por su pureza. Las redes de feldespato sódico pueden ser triclinicas C1 (albita con cuatro posiciones T) o monoclinicas C2/m (monoalbita, con solo dos posiciones T) dependiendo también del grado de orden-desorden Si/Al. La formación de una u otra depende de las condiciones térmicas de su origen geológico o de los tratamientos termales que haya sufrido posteriormente (2-3). Los feldspatos alcalinos muestran un determinado número de bandas espectrales de emisión termoluminiscente alrededor de 290nm, 340nm, 380-450nm, 550nm y 700nm (2). La banda de emisión a 290nm es particularmente intensa en las albitas y en las pertitas, sin embargo es termolábil y no se puede utilizar, por lo que en datación y dosimetría siempre se utilizan las emisiones azules (alrededor de los 400nm) (4-5). En datación y en dosimetría retrospectiva es im-

portante conocer la respuesta de la señal de TL cuando se expone la muestra a radiación (6-7). El grado de estabilidad de la información luminiscente de la muestra es otro de los parámetros a conocer, de este factor dependerá la validez del material para su utilización en el campo de la reconstrucción de dosis post-accidental en dosimetría o de la estimación de la edad en datación geológica y arqueológica. En este trabajo se analizan las posibilidades dosimétricas de la albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) ya que sus propiedades termoluminiscentes en la región espectral del azul cumplen con las características exigidas a un dosímetro. Las curvas de termoluminiscencia muestran una estructura compleja asociada con una distribución continua de trampas en todo el rango de temperatura.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La muestra de albita transparente estudiada fue recogida en una bolsa de sustitución de un cuerpo pegmatítico de Gobernador Valadares (Minas Geraes, Brasil). Este tipo de cristales euhédricos de cleavelandita-albita en cavidades pegmatíticas se forman por procesos recientes [(~10-50 miles de años, (M.a.)) de hidrotermalización en granitos de unos 500 M.a. (8). El análisis químico de la muestra realizado con la técnica de absorción atómica utilizando un espectrómetro Per-

king Elmer 2380 indica un contenido en álcalis y alcalinotérreo de  $K_2O$  0,35%;  $Na_2O$  10,78%;  $CaO$  0,13%) con una fórmula mineralógica aproximada  $AlSi_3O_8(Na_{0.97}, K_{0.03})$ . Su característica estructural es prácticamente idéntica a la de la albita Amelia (Virginia, USA, ficha 9-466).

Las medidas de termoluminiscencia espectral de alta sensibilidad se realizaron en el espectrómetro de la Universidad de Sussex (U.K). Las señales fueron registradas en el rango 200nm-800nm y se recogieron para ajustarlas a la respuesta espectral del sistema. La irradiación de la muestra se realizó con un tubo de rayos X Philips MGMCN101 a 15 mA y 25kV, proporcionando dosis de  $10 Gy min^{-1}$  (9).

Las medidas de termoluminiscencia (TL) en la región espectral del azul se efectuaron en un equipo de TL/OSL automatizado modelo TL-DA-12 desarrollado por Risø National Laboratory de Roskilde, Dinamarca. El lector consta de una unidad principal con portamuestras, horno, irradiador provisto de una fuente de  $^{90}Sr/^{90}Y$  cuya tasa de dosis es  $0.021 Gy s^{-1}$  calibrada con una fuente gamma de  $^{60}Co$  en un laboratorio de calibración de patrones secundarios (4) y un tubo fotomultiplicador EMI modelo THORN 9635QA. La emisión de la albita fue registrada utilizando un filtro azul fabricado por Melles-Griot (FIB002) donde el máximo de emisión está situado en  $425 \pm 25 -0 nm$ , su FWHM es  $80 \pm 16$  y el mínimo de transmitancia es del 60%. Todas las medidas se efectuaron en presencia de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ C \cdot s^{-1}$  hasta una temperatura máxima de  $500^\circ C$ . Las alícuotas molidas a  $90 \mu m$  en cantidades de  $5.0 \pm 0.1 mg$  se dispusieron sobre planchas de acero inoxidable para llevar a cabo las medidas de termoluminiscencia.

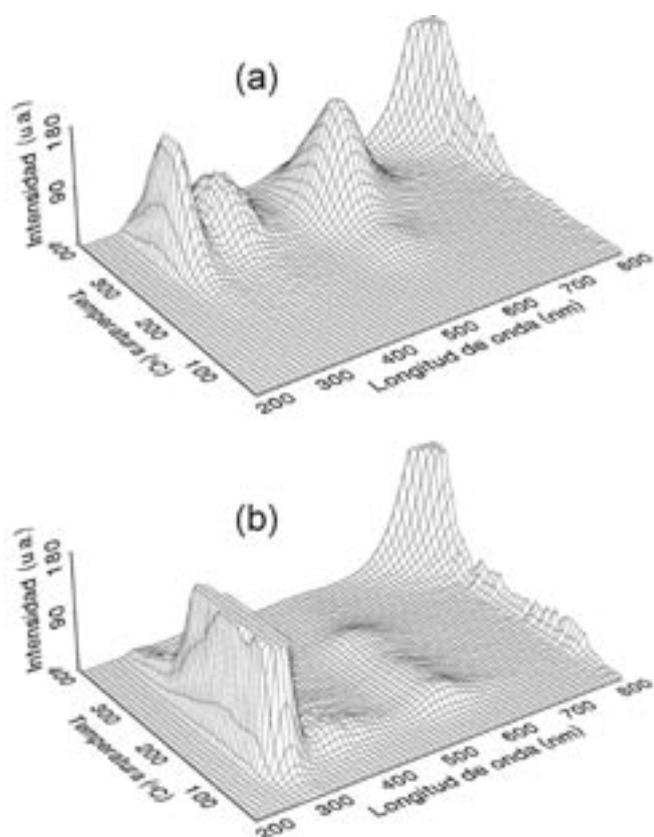


Figura 1.- Gráficos de termoluminiscencia espectral de alta sensibilidad de la albita de Brasil (temperatura vs longitud de onda vs intensidad fotónica): (a) muestra natural, (b) muestra previamente irradiada con 50Gy de rayos X. El pico a 290nm aumenta mucho más que los de longitudes de onda más largas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1(a) muestra la termoluminiscencia 3DTL de la albita natural con tres picos de coordenadas: (290nm,  $320^\circ C$ , 180ua), (375nm,  $325^\circ C$ , 90ua) y (550nm,  $300^\circ C$ , 170ua) mientras que en la figura 2(b) se presenta la albita irradiada con rayos X a 50Gy se comprueba como estos picos se desplazan a las coordenadas: (290nm,  $125^\circ C$ , 450ua), (375nm,  $125^\circ C$ , 30ua) y (550nm,  $30^\circ C$ , 170ua). La región espectral seleccionada es la azul (325nm) porque el pico UV (290nm) es termolábil y presenta desvanecimiento anómalo de señal por fenómenos de autodifusión iónica de sodio por lo que no se puede usar para datación y dosimetría (4).

Las figuras 2(a) y 2(b) muestran, curvas de termoluminiscencia natural (TLN) y termoluminiscencia inducida por radiación gamma (TLI) representando intensidad (I en unidades arbitrarias, u.a.) en función de la temperatura (en  $^\circ C$ ) obtenidas a partir de las alícuotas de la albita. En las curvas de TLN, destaca la presencia inicial de dos máximos, que sufren un desplazamiento al aumentar la temperatura hacia zonas de alta temperatura por la envolvente. Mientras el tratamiento térmico no alcanza los  $360^\circ C$  el segundo máximo no se ve afectado, pero los tratamientos térmicos más elevados hacen que el comporta-

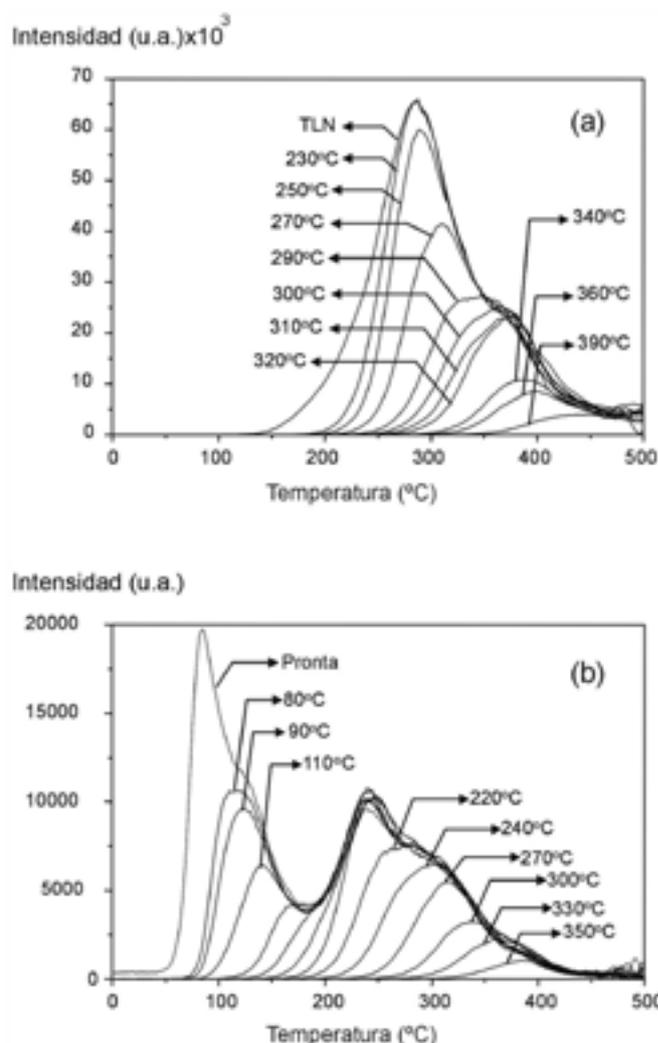


Figura 2.- Estructura física de las trampas de la albita (a) natural y (b) irradiada con 1Gy. Las muestras fueron precalentadas hasta una temperatura ( $T_{stop}$ ) determinada a  $2^\circ C s^{-1}$  y posteriormente leídas hasta  $500^\circ C$  a una tasa de calentamiento de  $5^\circ C s^{-1}$ .

miento de este máximo sea similar al descrito anteriormente para el de menor temperatura. Este movimiento monotónico de los máximos se asocia a un progresivo vaciado de trampas llenas que se encuentran en niveles energéticos muy próximos (distribución continua de trampas). En consecuencia, los picos de termoluminiscencia no están definidos por el proceso típico de termoluminiscencia donde la temperatura del máximo depende de los parámetros de atrapamiento (i.e. profundidad de la trampa -E- y el factor de frecuencia -s-) que se define por una ecuación general [1] del tipo:

$$\beta E / kT_m^2 = n^b s \exp(-E / kT_m) \quad [1]$$

(donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $n$  es el número de portadores de carga,  $b$  es un valor determinado empíricamente conocido como orden de cinética,  $s$  depende de la frecuencia de vibración térmica y del coeficiente de transmisión y el último término del segundo miembro de la ecuación es un factor de entropía). En el caso de la TL de la albita, el proceso se ajusta a una distribución de tiempos de vida ( $\tau$ ) de los electrones en las trampas definido por la ecuación [2] (10-12).

$$\tau = (1 / s) \exp(E / kT) \quad [2]$$

El comportamiento observado en muestras de albita calentadas hasta 500°C (borrando la señal natural) y posteriormente irradiadas con una dosis de 1Gy empleando radiación beta, es muy similar al descrito en las curvas de TLN. Su estructura corresponde a una distribución continua de trampas que podría explicarse como consecuencia de la formación-aniquilación dinámica de centros  $[AlO_4/alkali]^+$  y  $[AlO_4]^\ominus$ . Debido a este tipo de estructura, la utilización de estos materiales en el campo de la dosimetría pasa por seleccionar en la curva de TL el rango de temperatura más estable (13-14).

La variación de intensidad de TL con la dosis de radiación se ha medido en un rango de 1-8Gy. Como se observa en la figura 3b, la respuesta TL, tomando el área de la curva entre 50°C-500°C de cada una de las muestras (ver figura 2a), es lineal con la dosis en el rango estudiado. Se observa una excelente linealidad con la dosis con valores del coeficientes de regresión ( $r$ ) del orden de 0,998.

Para determinar la estabilidad de la señal luminiscente con el tiempo, se irradiaron muestras, previamente calentadas para borrar toda la emisión de TLN, con una dosis de 1Gy utilizando una fuente de  $^{90}Sr/^{90}Y$  y se almacenaron a temperatura ambiente en luz roja para evitar procesos de fototransferencia inducida por UV o por la parte más energética del espectro. En la Fig. 3a se representa la evolución de la intensidad relativa de la emisión luminiscente con el tiempo hasta seis meses. El cálculo de este valor se realizó comparando la señal obtenida de un grupo de cuatro alícuotas almacenadas con la señal pronta obtenida para cada una de las muestras irradiadas con una dosis de 1Gy; así se elimina la influencia de la variación del peso. El comportamiento observado se puede ajustar a una exponencial decreciente de primer orden con un aceptable coeficiente de correlación (0,960). Se aprecia que hasta que no han transcurrido sesenta días no se produce una estabilización de la señal que se mantiene hasta los 6 meses de almacenamiento, habiendo disminuido la señal en un 60%. Sin embargo, a esta dosis, la señal de TL es lo suficientemente intensa como para poder detectar señal debida a radiación accidental. Los parámetros de ajuste y los coeficientes de regresión obtenidos en cada caso fueron ajustados con un límite de confianza del 95%.

#### 4. CONCLUSIONES

La albita es un feldespato que potencialmente podría ser empleado en el campo de la reconstrucción de dosis post-accidental ya que sus propiedades termoluminiscentes en la región espectral del azul presentan buenas características dosimétricas. Se ha observado que

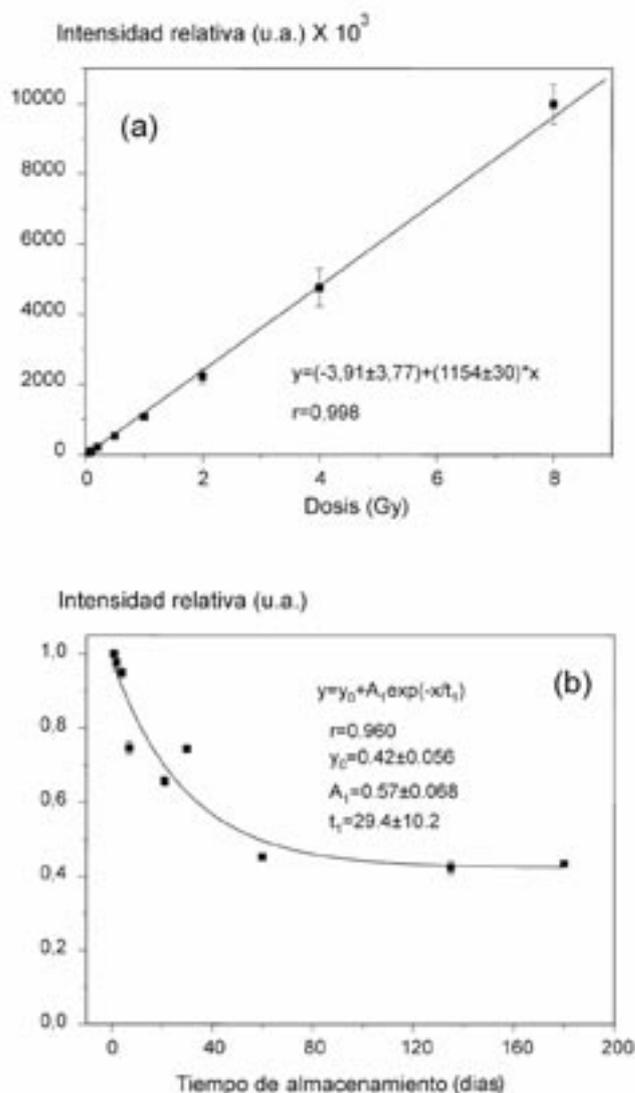


Figura 3. (a) Respuesta de la señal de luminiscencia con la dosis en el rango de 0.06-8Gy. (b) Evolución con el tiempo de la emisión de termoluminiscencia azul de albita irradiada con 1Gy almacenada en luz roja a temperatura ambiente. El ajuste realizado corresponde a límite de confianza del 95%.

se trata de un material que posee las siguientes características: a) sensible a la radiación; b) presenta una excelente linealidad con la dosis en el rango de interés (0.06-8Gy) no apreciándose comportamiento sublineal o supralineal en dicho rango de dosis. c) pese a decrecer su intensidad relativa un 60%, muestra una gran estabilidad con el tiempo (por encima de 3 meses); d) pertenece a un grupo de minerales abundantes en la naturaleza lo que implica que miembros de su serie (plagioclasas) son susceptibles de ser empleados con los mismos fines; (e) los resultados obtenidos presentan una aceptable reproducibilidad que viene dada por una baja dispersión de los valores estimados y (f) es posible detectar bajos rangos de dosis (60mGy).

Las curvas de luminiscencia térmicamente estimulada, tanto naturales como inducidas, mostraban una estructura compleja asociada en ambos casos con una distribución continua de trampas en todo el rango de temperatura. Este comportamiento, que podría explicarse como consecuencia de la formación-aniquilación dinámica de centros  $[AlO_4/alkali]^+$  y  $[AlO_4]^\ominus$ , es un fenómeno que se ha observado en otros aluminosilicatos.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (proyecto BFM2002-00048). Los espectros de termoluminiscencia de alta sensibilidad fueron realizados en la Universidad de Sussex (UK) con la ayuda del Prof. P.D. Townsend.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Correcher V., Gomez-Ros JM, Delgado A., The use of albite as a dosimeter in accident dose reconstruction. Correcher V., Gomez-Ros, JM, Delgado A., *Radiat Protect Dosim.* **84**(1-4), 547-549, (1999).
2. Kroll, H., Bambauer H.U. Achirmer U., The high albite-monalbite and analbite-monalbite transitions. *Am. Mineral.* **65**, 1192-1211, (1980).
3. Sánchez-Muñoz, L., Garcia-Guinea, J., Lopez-Andres, S. Caracterización estructural simple de feldespatos alcalinos: metodología de trabajo. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, **30**(2), 69-79 (1991).
4. Garcia-Guinea J., Rendell H.M., Sanchez-Muñoz L. Luminescence spectra of alkali feldspars: Some relationships between structural features and luminescence emission. *Radiat. Protect. Dosim.* **66** (1-4) 395-398 (1996).
5. Prescott JR, Fox PJ. Three-dimensional thermoluminescence spectra of feldspars *Jour Phys D-Appl. Phys* **26** (12): 2245-2254 (1993).
6. Poolton NRJ, Botterjensen L, Johnsen O. On the relationship between luminescence excitation spectra and feldspar mineralogy. *Radiation Meas* **26** (1): 93-101 (1996)
7. Benoit PH, Hartmetz CP, Batchelor JD, Symes SJK, Sears DWG. The induced thermoluminescence and thermal history Of plagioclase feldspars. *American Miner.* **86** (7-8): 780-789 (2001)
8. Viana RR, Manttari I, Kunst H, Jordt-Evangelista H. Age of pegmatites from eastern Brazil and implications of mica intergrowths on cooling rates and age calculations. *Jour South Amer Earth Sci.* **16** (6): 493-501 (2003)
9. Luff B.J. Townsend P.D.. High sensitivity thermoluminescence spectrometer. *Meas. Sci. Technol.* **4**, 65-71, (1992).
10. Correcher V., Delgado A.. On the use of natural quartz as transfer dosimeter in retrospective dosimetry". *Radiat. Meas.* **29**(3-4) 411-414 (1998).
11. Aitken M.J.. "Thermoluminescence Dating". Academic Press, London. (1985).
12. Martini M., Spinolo G., Vedda A., Arena C.. Phosphorescence and thermally stimulated luminescence of amorphous quartz. *Solid State Commun.* **91**(9) 751-756 (1994).
13. Martini M, Paleari A, Spinolo G, Vedda A. Role of  $[AlO_4]$  centers in the 380-nm thermoluminescence of quartz. *Physical Rev B.* **52** (1): 138-142 (1995)
14. Garcia-Guinea J, Correcher V, Rodriguez-Badiola Analysis of luminescence spectra of leucite (KAISiO<sub>3</sub>) E. *Analyst* **126** (6): 911-916 2001.

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

