

Reconstrucción de dosis a partir del efecto pre-dosis del cuarzo: procedimiento combinado de dosis aditiva y activación múltiple

V. Correcher, J.M. Gomez-Ros y A. Delgado

Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas,

Av. Complutense 22. Madrid 28040. España,

e-mail: v.correcher@ciemat.es; jm.gomezros@ciemat.es; antonio.delgado@ciemat.es

J. Garcia-Guinea

Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

Museo Nacional de Ciencias Naturales, C/José Gutiérrez Abascal 2. Madrid 28006. España,

e-mail: mcnjg44@mncn.csic.es

Recibido el 29 de agosto de 2008; aceptado el 20 de agosto de 2009

El efecto pre-dosis del pico de termoluminiscencia (TL) de 110°C del cuarzo da lugar a la utilización de técnicas muy sensibles para la estimación retrospectiva de dosis bajas. Sin embargo, se pudo observar que alícuotas de la misma fracción mineral presentaban distintos cambios de sensibilidad, por lo que se desarrolló un nuevo protocolo de medida basado en el mencionado efecto pre-dosis. Este procedimiento permite determinar de forma simultánea: (i) cambios de sensibilidad inducidos por la activación térmica y (ii) dependencia de la señal TL con la dosis, con una secuencia de medida donde se combinan las técnicas de dosis aditiva (DA) y activación múltiple (AM). La dosis estimada se obtiene por interpolación lo que permite una mayor precisión y exactitud del resultado.

Descriptores: Termoluminiscencia; cuarzo; efecto pre-dosis; dosis aditiva; activación múltiple.

The pre-dose effect of the 110°C thermoluminescence (TL) peak of quartz gives rise to the use of a sensitive technique to estimate of low-level doses under retrospective conditions. However, one can appreciate how aliquots of quartz, from the same mineral fraction, display different sensitivities. In this sense, we herein report on a new measurement protocol based on the aforementioned pre-dose effect. Such procedure includes additive dose (DA) and multiple activation (MA) steps and allows us to determine simultaneously (i) the sensitivity changes induced by the thermal activation and (ii) the TL dose dependence. This behaviour let us calculate the field accrued dose by interpolation thus permitting an increase of both precision and accuracy.

Keywords: Thermoluminescence; quartz; pre-dose effect; additive dose; multiple activation.

PACS: 78.60

1. Introducción

Las propiedades luminiscentes de materiales cerámicos, fases minerales u objetos de uso cotidiano, son de gran utilidad en datación geológica, arqueológica y en dosimetría retrospectiva [1-3]. La sensibilidad a la radiación ionizante del cuarzo, material empleado habitualmente, puede variar de manera sustancial de una cerámica a otra en función (i) de la composición química del cuarzo y (ii) del proceso de fabricación de la cerámica (donde se emplean calentamientos a partir de 800-900°C para ladrillos y del orden de 1000-1200°C en porcelanas) [4]. Conviene resaltar que pese a alcanzar estas temperaturas el SiO₂ habitualmente separado de los ladrillos tiene estructura cuarzo y no tridimita (la transición de fase se produce a 870°C), esto es debido a que el enfriamiento de la cerámica se efectúa lentamente. La variedad de técnicas luminiscentes existentes permite tener la posibilidad de comparar, de forma consistente, la evaluación de la dosis utilizando procedimientos distintos basados en la respuesta termoluminiscente (TL) de dos de los picos característicos del cuarzo: el pico de 110°C (utilizando el efecto pre-dosis) y el que aparece a 210°C (utilizando la técnica de la regeneración de la señal en una misma alícuota) [5].

El efecto pre-dosis en cuarzo está relacionado con los cambios de sensibilidad observados en el pico de TL de 110°C como consecuencia de la absorción de radiación ionizante a temperatura ambiente seguido de un calentamiento rápido (conocido como activación térmica) a temperaturas normalmente superiores a 500°C. El incremento de la sensibilidad es proporcional a la dosis que previamente ha absorbido el material [6]. El proceso que tiene lugar está basado en la información obtenida por resonancia de espín electrónica (RSE) [7] y consiste en una recombinación radiativa de electrones, procedentes de centros (GeO₄)⁻, con huecos (H₃O₄)^o cuya emisión dominante, a 380 nm, varía su sensibilidad durante el proceso de la pre-dosis. Paralelamente se origina una recombinación electrón-hueco [atrapados en centros (AlO₄)^o] que produce luminiscencia a 470 nm; sin embargo esta emisión mantiene constante su sensibilidad, siendo independiente del tratamiento de pre-dosis al que la muestra se haya sometido.

En este trabajo se describe un nuevo protocolo de medida basado en el efecto pre-dosis del pico de 110°C. En este nuevo procedimiento se combinan las técnicas de dosis aditiva (DA) y activación múltiple (AM) pudiendo determinar, de forma simultánea,

- (i) cambios de sensibilidad inducidos por la activación térmica y
- (ii) dependencia de la señal TL con la dosis.

La evaluación de la dosis se calcula por interpolación lo que implica una mayor precisión y exactitud del resultado.

2. Materiales y métodos

Los diez materiales cerámicos empleados para la realización de este estudio procedían de la zona afectada por el accidente de Chernobyl (ocho muestras, una de Ucrania y siete de Rusia) y de España (dos muestras). El procedimiento empleado para la separación de la fracción de cuarzo consistió en:

- (i) tratamiento mecánico consistente en la molturación de la muestra y posterior tamizado seleccionando la fracción correspondiente a un tamaño de 90-125 μm ; y
- (ii) tratamiento químico donde la fracción molturada se sumerge en HCl 1M durante 30 minutos con el fin de eliminar la presencia de carbonatos y posteriormente se ataca con HF concentrado (48%) durante 45 minutos para eliminar los aluminosilicatos presentes en la muestra.

La composición mineralógica de cada una de las diez muestras se caracterizó por difracción de rayos X empleando un difractómetro automático Siemens D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$. Los espectros fueron obtenidos desde 2 a 64° 2θ en pasos de 0.020° cada uno de ellos y 6 s de acumulación de señal. Se comprobó que las muestras utilizadas en este estudio correspondían a fracciones de cuarzo puro (Fig. 1).

Las medidas de luminiscencia se realizaron en un equipo de TL/OSL automatizado modelo TL-DA-12 desarrollado por Risø National Laboratory de Roskilde, Dinamarca, [8]. Este lector consta de una unidad principal con portamuestras, horno, irradiador provisto de una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ cuya tasa de dosis es 0.025 Gy/s calibrada con una fuente gamma de ^{60}Co en un laboratorio de calibración de patrones secundarios [9] y un tubo fotomultiplicador EMI modelo THORN

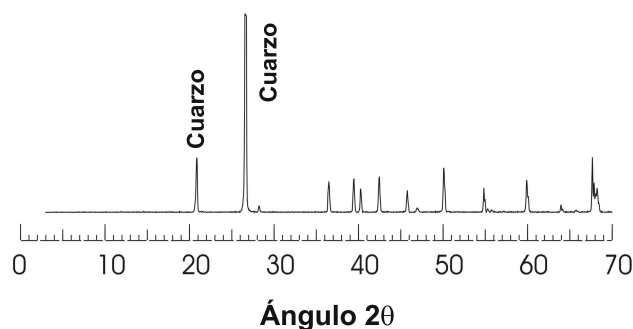


FIGURA 1. Análisis obtenido por difracción de rayos X de una fracción de ladrillo molturada (reducida a 90-125 μm) y tratada químicamente (HCl 1M y posterior ataque con HF concentrado al 48%).

9635QA. La emisión de las muestras fue registrada utilizando un filtro azul fabricado por Melles-Griot (FIB002), donde el máximo de transmisión está situado en 400 +25 -0 nm, su FWHM (Full Width at Half Maximum) es 80±16 y el mínimo de transmitancia es del 60%. Las muestras se molieron cuidadosamente para evitar un posible fenómeno de triboluminiscencia [10]. Las alícuotas en cantidades de 5.0±0.1mg se dispusieron sobre planchetas de acero inoxidable para llevar a cabo las medidas de TL que se efectuaron en presencia de nitrógeno gas.

2.1. Protocolo de medida

En este procedimiento, y debido a las características intrínsecas de las muestras de cuarzo, es preciso hacer un estudio detallado de las propiedades individuales de cada una de las alícuotas empleadas. Para desarrollar este protocolo son necesarias un mínimo de 9 alícuotas (3 grupos de 3 alícuotas) y, por razones prácticas, un máximo de 24 alícuotas (6 grupos de 4), dado que el lector utilizado en este trabajo tiene capacidad máxima de 24 posiciones. En el trabajo desarrollado se han utilizado 20 alícuotas (5 grupos de 4). La secuencia de medida es muy similar a la descrita por Bailiff [6]:

- (1) Medición de la sensibilidad inicial (S_o) del pico de 110°C suministrando una dosis de referencia β_o (25mGy) y calentamiento posterior hasta 180°C a una tasa de calentamiento de 6°C/s.
- (2) Activación térmica de la alícuota consistente en un calentamiento rápido específico para cada tipo de muestra individualmente (550°C).
- (3) Medición de la sensibilidad de la muestra, S_N , en las mismas condiciones que se han descrito en el paso (1).
- (4) Suministro de una dosis β de calibración (0.25-1Gy) a la muestra y calentamiento posterior hasta 180°C para borrar la contribución que ha generado la dosis dada.
- (5) Medida del *quenching* (o extinción) por radiación $S_{N'}$ igual que en el paso (1).
- (6) Nueva activación térmica en similares condiciones a (2).
- (7) Medida de la sensibilidad de $S_{N+\beta}$, como en (1).

La diferencia esencial radica en que a cada uno de los 5 grupos se le suministra, de partida, una dosis β previa (β_G), diferente para cada grupo de 4 alícuotas, en un rango de 0-1Gy. Así pues, el protocolo implica dos irradiaciones en condiciones de laboratorio y dos activaciones térmicas.

Una vez obtenidas las curvas, se toman los valores de las áreas de S_o , S_N , $S_{N'}$ y $S_{N+\beta}$ en un rango de temperatura de $\pm 30^\circ\text{C}$ con respecto a la posición del máximo. Asumiendo que:

- (a) la temperatura de activación térmica es la adecuada,

- (b) el cambio de sensibilidad de la muestra es lineal con la pre-dosis,
- (c) el cambio de sensibilidad por unidad de dosis para la dosis natural y la dosis de calibración son similares;
- (d) los valores de sensibilidad inicial medidos en el laboratorio son los adecuados y
- (e) los efectos de cambios de sensibilidad son atribuibles al cuarzo; la estimación de la dosis absorbida (DTL) se obtiene a partir de la expresión descrita por Bailiff [11] Ec. (1):

$$DTL = \frac{S_N - S_o}{S_{N+\beta} - S_{N'}}(2\beta_o + \beta) - \beta_o + \beta_G \quad (1)$$

3. Resultados y discusión

El diseño experimental del nuevo protocolo de medida se ha desarrollado para solventar algunas dificultades encontradas en el laboratorio al aplicar los métodos de AM y DA por separado:

- (1) Cambios de sensibilidad no deseados inducidos durante la activación térmica.
- (2) En algunas muestras, al aplicar la DA, se observa una dependencia no lineal con la dosis.
- (3) Variación de la sensibilidad entre alícuotas de la misma muestra que afecta principalmente a DA.

Después de la primera activación térmica se determina $S_{N+\beta_G}$ (donde N sería la dosis absorbida por la muestra antes de llegar al laboratorio y β_G la dosis aditiva dada al grupo de alícuotas). La segunda dosis suministrada a la muestra β_i (paso cuarto del procedimiento utilizado en AM [6]), es diferente para cada una de las 4 alícuotas del grupo en un rango de 0-1Gy. El criterio para la selección de la dosis β_i es que el valor medio de la diferencia de sensibilidad para cada alícuota tras la primera activación térmica $(S_{N+\beta_G} - S_o)_i$ esté dentro del rango comprendido por el valor medio de las diferencias de sensibilidad $(S_{\beta_i} - S_{N+\beta_G})$ para cada grupo; así la dosis se determina por interpolación a partir de estas variaciones de sensibilidad.

Por tanto, en cada grupo de cuatro alícuotas, se calculan valores medios (Δ_{NG}) con sus respectivas desviaciones estándar ($1\sigma_{NG}$) a partir de los cuatro incrementos $(S_{N+\beta_G} - S_o)_i$. Cada valor, individualmente, es comparado con el valor medio para determinar la coherencia del resultado obtenido. A partir de los valores de Δ_{NG} obtenidos de los cinco grupos, cada uno de los cuales con una β_G diferente, se determina la dependencia de la sensibilidad con la dosis tras la primera activación térmica. Los valores se obtienen tras procesar conjuntamente los datos de todos los grupos.

En la Fig. 2, donde está representada la variación de la sensibilidad del pico de 110°C del cuarzo en función de la

dosis tras la primera activación térmica en la muestra C54, se aprecia un comportamiento sublineal con la dosis, típico de todas las muestras estudiadas. El comportamiento exhibido por los valores medios de las muestras se ajusta muy bien ($r=0.9999$) a una expresión polinómica con un término cuadrático negativo. Sin embargo, se puede deducir a la vista de los resultados mostrados en la Fig. 2, que la evolución real de la sensibilidad de la muestra con la dosis, tras la primera activación, corresponde probablemente a una exponencial saturante, aunque la saturación se alcanza a dosis muy altas, nunca detectadas en el rango de dosis aplicado en este estudio.

En ambos casos, tanto si se utiliza una expresión polinómica o una exponencial saturante, se han obtenido ajustes matemáticos con muy buenos coeficientes de correlación, aunque los valores obtenidos para cada coeficiente de las ecuaciones, así como el valor del punto de corte con el eje de abscisas, varían considerablemente en función de la dosis aditiva máxima suministrada a la muestra. Ésta es la causa por la que la estimación de la dosis por extrapolación no es fiable y el protocolo de medida aquí descrito se basa en una evaluación de la dosis por interpolación.

A partir de los resultados obtenidos tras la segunda activación térmica (cada alícuota i -ésima en un grupo ha recibido una dosis β_i diferente) se define la dependencia de la sensibilidad con la dosis, para cada grupo por separado. Esta diferencia en el tratamiento entre la primera y segunda activación es debida a que en algunas muestras la variación de la sensibilidad con la dosis se ve afectada por la dosis total absorbida. Se observa que la variación en la sensibilidad tras la segunda activación térmica es inversamente proporcional a la dosis aditiva suministrada (Fig. 3)

En la Fig. 3 se han representado únicamente tres de las cinco dosis aditivas suministradas, los otros dos valores (correspondientes en este caso a 0.2 y 0.35Gy) siguen la misma tendencia que los mostrados en la Fig. 3. Se aprecia que los valores correspondientes a 0Gy (la dosis aditiva menor) presentan un mayor incremento en la sensibilidad que los

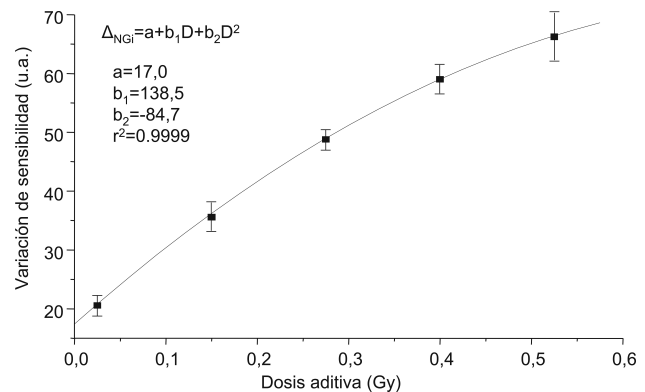


FIGURA 2. Dependencia de la sensibilidad con la dosis tras la primera activación térmica del pico de 110°C del cuarzo procedente de la muestra C54 (fracción de 10mm).

TABLE I. Dosis acumulada natural calculada en diez muestras procedentes del área afectada por el accidente de Chernobyl (8) y de ladrillos españoles (2). Las dosis de referencia de los ladrillos rusos y ucranianos ha sido calculada mediante los procedimientos de AM, DA y con el pico de 210°C del cuarzo. Las dosis naturales de los ladrillos españoles fueron determinadas por AM y pico de 210°C; la dosis de referencia de estos ladrillos se toma a partir de la dosis natural + una dosis simulando la accidental de 500 mGy (suministrada en el laboratorio de patrones secundarios del CIEMAT).

Muestra		Dosis Absorbida (mGy)	
Localización	Fracción (mm)	Total	Nuevo Protocolo
C42	10	401±22	404±20
C54	10	850±85	720±36
C55	20	182±17	210±16
C56	40	170±8	179±11
C57	10	187±6	181±14
C58	10	285±16	283±13
C59	10	223±2	210±12
C60	10	243±17	243±15
SPV-01	10	(212+500)±24	673±16
SPG-01	10	(403+500)±36	896±21

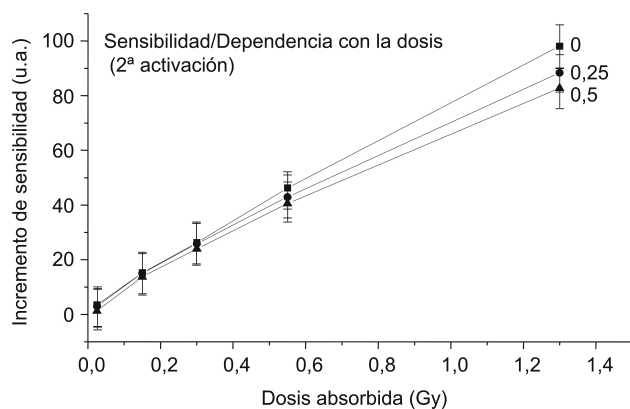


FIGURA 3. Dependencia de la variación de sensibilidad con la dosis total absorbida tras la segunda activación térmica en la fracción de 40mm de la muestra C54. Se han representado tres valores diferentes de dosis aditiva inicial (0, 0,25 y 0,5Gy) de los cinco suministrados.

obtenidos para dosis aditivas mayores (siempre teniendo en cuenta que se comparan los valores obtenidos a partir de una misma dosis β de calibración). Una de las ventajas que supone la aplicación de este método es la detección de muestras anómalas por sus características luminiscentes y no, como se hace habitualmente en el caso de la evaluación a partir de una única alícuota, por discrepancias notables en el valor medio de la estimación de la dosis.

Un parámetro importante que afecta a la estimación de la dosis y que con el protocolo que aquí se describe se puede solventar, es el cambio de sensibilidad que en ocasiones se induce entre la primera y la segunda activación térmica. Para confirmar si se ha producido una variación en la sensibilidad del material, basta comparar los incrementos que se producen en la señal de TL obtenidos a las mismas dosis en las dos etapas de activación térmica. En el protocolo de medida se

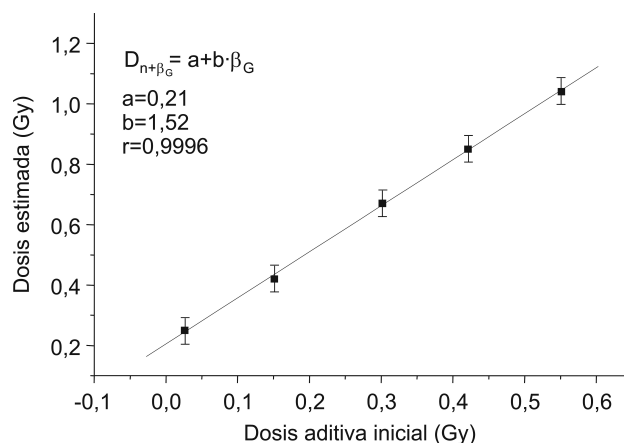


FIGURA 4. Dosis total ($D_{N+\beta G}$) estimada a partir de la dosis aditiva inicial. La buena linealidad, dada por el coeficiente de correlación (r) indica la independencia del factor de calibración con la dosis. El valor de la pendiente (b) es el inverso del factor de calibración; a partir del término independiente (a) se puede estimar el valor de la dosis de campo acumulada a partir del procedimiento de medida.

obtiene la dosis total absorbida ($D_{N+\beta G}$) por interpolación, a partir de:

- (1) los resultados de la primera activación;
- (2) la variación de la sensibilidad correspondiente a las dosis $N+\beta G$;
- (3) los valores de Δ_{NG} y
- (4) la dependencia con la dosis calculada tras la segunda activación térmica [Ec. (2)].

Así

$$D_{N+\beta G} = F_2(\Delta_{NG}), \quad (2)$$

donde F_2 es una función de segundo orden, dependiente de la dosis, obtenida a partir de los resultados de la segunda activación térmica.

Las dosis aditivas iniciales se utilizarán como dosis de calibración, por lo que al representar los valores de la dosis estimada absorbida frente a la dosis aditiva dada, es posible determinar, por una parte el factor de calibración para cada muestra en particular y por otra parte el valor de N (Fig. 4). En todas las muestras estudiadas, el comportamiento de ambos valores de dosis ($D_{N+\beta G}$ y βG) se ajusta a una ecuación lineal [Ec. (3)] del tipo:

$$D_{N+\beta G} = a + b \cdot \beta G, \quad (3)$$

donde b es el valor de la pendiente de la recta y que se puede interpretar como el factor de conversión de la dosis inicial estimada por el procedimiento de medida o lo que es lo mismo el inverso del factor de calibración.

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos al emplear este procedimiento en 10 muestras de las que se conocían los valores de la dosis acumulada (estimados al aplicar, de forma individual, las técnicas de AM, DA y la regeneración de señal del pico de 210°C [5]). Las dos muestras españolas (SPV-01 y SPG-01), más antiguas que las rusas y ucranianas, fueron irradiadas (simulando una dosis accidental) en el laboratorio de patrones secundarios del CIEMAT con una dosis de 500mGy utilizando una fuente de ^{137}Cs .

En general, se observó una buena correlación entre los resultados obtenidos por el nuevo procedimiento y los demás. Las máximas discrepancias se observaron para las muestras de las localizaciones C54 (donde la dosis calculada con el nuevo protocolo se subestima en un 13 %) y C55 (la dosis se sobreestima en un 15 % respecto al valor de referencia).

4. Conclusiones

Con este procedimiento basado en el efecto pre-dosis del cuarzo y donde se combinan datos de varias alícuotas, se obtiene información sobre la variación de la sensibilidad de las muestras con la dosis y se detectan posibles cambios inducidos por las activaciones térmicas que necesariamente han de emplearse en el protocolo de medida. La dependencia de la sensibilidad con la dosis permite evaluar, por interpolación, la dosis acumulada por la muestra a partir de las dosis suministradas a las muestras en el laboratorio.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT con el proyecto FIS2007-61823 y CAM (MATERNAS-S-0505/MAT/000094).

-
1. I.K. Bailiff, *Radiat. Meas.* **27** (1997) 923.
 2. V. Correcher, D. Molina y J. Garcia-Guinea, *Rev. Mex. Fís.* **49** (2003) 235.
 3. J. Garcia-Guinea, V. Correcher, M. Lombardero y R. Gonzalez-Martin *Int. J. Environ. Heal. R.* **14(4)** (2004) 285.
 4. A. García-Verdúch, *Técnica Cerámica* **195** (1998) 505.
 5. I.K. Bailiff *et al.*, *Radiat. Meas.* **32(5-6)** (2000) 609.
 6. I.K. Bailiff, *Radiat. Meas.* **23** (1994) 471.
 7. X.H. Yang y S.W.S. McKeever, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** (1990) 237.
 8. L. Bøtter-Jensen y G.A.T. Duller, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **20** (1992) 549.
 9. V. Correcher y A. Delgado, *Radiat. Meas.* **23** (1998) 411.
 10. J. Garcia-Guinea y V. Correcher. *Spectrosc. Lett.* **33** (2000) 103.
 11. I.K. Bailiff, Pre-dose dating. En: '*Scientific Dating Methods Advanced Scientific Technique*', vol 1 Eurocourses. Ed. H.Y. Göksu (M. Oberhofer y D. Regulla. Kluwer Academic Pub. Dordrecht, CEC. 1991) p. 155.