

Efecto de la radiación en las propiedades termoluminiscentes de lavas

V. Correcher

CIEMAT, Dosimetría de Radiaciones,
Av. Complutense 22, Madrid, 28040, España,
e-mail: v.correcher@ciemat.es

D. Molina

Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones,
Apartado Postal 6195, CP 10600, La Habana, Cuba,
e-mail: daniel@cphr.edu.cu

J. Garcia-Guinea

CSIC, Museo Nacional de Ciencias Naturales,
C/José Gutiérrez Abascal 2, Madrid 28006, España,
e-mail: mcnjg44@mncn.csic.es

Recibido el 24 de septiembre de 2002; aceptado el 13 de febrero de 2003

En este trabajo se ha estudiado la emisión azul de termoluminiscencia (TL) de lavas de distintas áreas geográficas (Costa Rica, Islas Canarias, Islas Hawai, Islandia e Italia) y procedentes de distintas erupciones, para su posible utilización tanto en el campo de la datación (geológica y arqueológica) como en dosimetría retrospectiva. Debido a que la emisión de luz está íntimamente relacionada con los defectos puntuales existentes en la estructura del material asociados a la presencia de diferentes fases minerales, se realizó un estudio por difracción de rayos X para determinar los principales componentes de las lavas observando la presencia, en distintas proporciones, de cristobalita, plagioclasas y filosilicatos. Cada una de las lavas fueron artificialmente irradiadas para comprobar la dependencia de la señal luminiscente con la dosis en el intervalo de 1-25 Gy, observando una respuesta lineal con la dosis en todos los casos y no apreciándose saturación en la emisión TL. Tanto la señal procedente de muestras naturales (TLN) como las muestras irradiadas en el laboratorio (TLI), mostraban una compleja estructura asociada con una distribución continua de trampas a temperaturas superiores a 100°C, que podría explicarse como consecuencia de la formación-aniquilación dinámica de centros $[AlO_4/alcali]^+$ y $[AlO_4]^\circ$. En TLI se observó que a una temperatura próxima a 85°C, aparecía un máximo cuya estructura correspondía a una distribución discreta de trampas, coexistiendo por tanto los dos tipos de estructura de trampas en el mismo material.

Descriptores: Termoluminiscencia; distribución continua de trampas; radiación; lavas.

Blue thermoluminescence (TL) emission from different lavas of many places (Costa Rica, Canary Islands, Hawaii Islands, Iceland and Italy) corresponding to different eruptions has been studied to know its potential use in the field of dating and retrospective dosimetry. Due to the light emission is linked to the point defects of the crystalline lattice structure, X-ray diffraction analyses were performed to determine the components of this polymineral material that mostly are cristobalite, plagioclase and phyllosilicates. Exposures to different doses (in a range of 1-25 Gy) were given to each sample to determine the evolution of the TL signal with the irradiation under laboratory conditions. In all cases, a linear response could be observed and no saturation has been detected in this range of doses. Both natural (NTL) and induced (ITL) TL signal exhibit a complex glow curve structure associated to a continuous trap distribution over 100°C that could be attributed to the formation-annihilation $[AlO_4/alcali]^+$ and $[AlO_4]^\circ$ centres. In ITL signal a discrete electron trap distribution (at lower temperature ~85°C) could be detected, thus the coexistence of both trap structure could be appreciated in this material.

Keywords: Thermoluminescence; continuous trap distribution; radiation; lava-flows.

PACS: 78.60

1. Introducción

Uno de los aspectos que en los últimos tiempos ha cobrado importancia en el área de la dosimetría del estado sólido, ha sido la caracterización de diversos materiales naturales (cuarzos, aluminosilicatos, etc.) para su aplicación tanto en dosimetría retrospectiva como en datación. Esta caracterización se ha basado en el estudio del efecto que la radiación puede producir en las propiedades luminiscentes del material en cuestión. Debido a las características mineralógicas y sus propiedades termoluminiscentes, los materiales volcánicos (lavas) pueden ser utilizados en el campo de la data-

ción (tanto geológica como arqueológica) [1] y potencialmente en dosimetría retrospectiva. Lo que se conoce como la “puesta a cero” de la muestra, es decir el borrado de la señal luminiscente, coincide con la última erupción que tuvo lugar, por lo que toda la emisión luminiscente será consecuencia de la radiación ambiental (radioisótopos naturales y radiación cósmica) y de una posible radiación accidental. Es importante tener en cuenta que la emisión luminiscente se puede ver alterada por lo que se conoce como *fading* anómalo [2] y por señal de TL espúrea [3] ambos como consecuencia de la presencia de plagioclasas en la composición mineralógica de las lavas. El problema al emplear estos materiales con

finos dosimétricos radica en que su composición intrínseca no contiene cuarzo, lo que implica la dificultad en la aplicación de los métodos tradicionales de pre-dosis [4] o dosis aditiva [3]. Se han realizado algunos estudios de datación utilizando cuarzo asociado a materiales volcánicos [5-6]. Una de las dificultades añadidas a su baja presencia es determinar su origen, ya que puede ser: (1) xenolítico, que se trata de cuarzo recalentado en erupciones posteriores a su cristalización, en cuyo caso podría emplearse como cuarzo separado de un material cerámico cualquiera; o (2) volcanogénico, que no ha sido recalentado desde que se produjo su cristalización. En esta situación, la distribución de trampas de huecos, trampas de electrones, centros de recombinación luminiscente, etc. es muy diferente para ambas especies, por lo que el efecto pre-dosis puede ser muy distinto en ambos casos. En esta situación, lo razonable es recurrir a los feldespatos como materiales alternativos, ya que pueden ser empleados como dosímetros [7]. Sobre esta base, y conociendo que la composición de las lavas está mayoritariamente formada por silicatos y aluminosilicatos, resulta de gran utilidad la caracterización de sus propiedades luminiscentes para poder determinar la actividad volcánica de determinadas zonas.

En este trabajo se estudian las propiedades luminiscentes de lavas procedentes de distintas zonas geográficas basándose en: (1) tener documentada la última erupción que tuvo lugar en la zona, con lo que se cuenta con un valor aproximado de la fecha en que tuvo lugar el blanqueo o "puesta a cero" de cada muestra; (2) un distinto origen de las muestras que permite comprobar si la respuesta de TL depende de la variación en la composición mineralógica; (3) la sensibilidad a la radiación a distintas dosis; y (4) la estructura de las trampas implicadas en el proceso de la luminiscencia.

2. Materiales y métodos

Las muestras fueron seleccionadas de ocho partes diferentes del mundo correspondientes a: (a) *Océano Pacífico* (Parque Nacional de Haleakala al este de Maui, Hawaii, donde la muestra fue tomada en la última erupción que tuvo lugar en 1997); (b) *Océano Atlántico* (Islas Canarias: la erupción de Chahorra en la ladera del Pico Viejo del Parque Nacional del Teide en Tenerife, 1798 y la erupción de Chinyero en Tenerife, 1909; volcán de Teneguía en La Palma, 1971 y Parque Nacional de Timanfaya en Lanzarote, 1736); volcán de Hekla en Islandia (1998); (c) *América Central*, volcán de Poas en Costa Rica (1400) y (d) *Mar Mediterráneo*, el Vesuvio en Italia (1944).

La composición mineralógica de cada una de las ocho muestras se caracterizó por difracción de rayos X empleando un difractor automático Siemens D-5000 con radiación CuK_α . Los espectros fueron obtenidos desde 2° a $64^\circ 2\theta$ en pasos de 0.020° cada uno de ellos en 6s.

Las medidas de luminiscencia se realizaron en un equipo de TL/OSL automatizado modelo TL-DA-12 desarrollado por Riso 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 0.021 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 9635QA. La emisión de las lavas fue registrada utilizando un filtro azul fabricado por Melles-Griot (FIB002), donde el máximo de transmisión está situado en $425 \pm 25 -0 \text{ nm}$, su FWHM (Full Width at Half Maximum) es 80 ± 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 $5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta una temperatura máxima de 450°C . Las muestras se molieron cuidadosamente para evitar un posible fenómeno de triboluminiscencia [10]; seleccionando un tamaño de grano de $90\text{-}125 \mu\text{m}$. Las alícuotas en cantidades de $5.0 \pm 0.1 \text{ mg}$ se dispusieron sobre planchetas de acero inoxidable para llevar a cabo las medidas de termoluminiscencia.

Para establecer el sistema de distribución de las trampas implicadas en el proceso de la luminiscencia, se ha empleado la técnica basada en calentamientos parciales de un grupo de muestras previamente borradas e irradiadas en condiciones de laboratorio y, por otra parte, con un grupo de muestras naturales (sin el tratamiento de calentamiento e irradiación artificial previa). La metodología empleada está basada en [11]: 1) un calentamiento lineal hasta una temperatura determinada (T_{stop}); 2) enfriamiento rápido de la muestra hasta temperatura ambiente; y 3) calentamiento posterior hasta una temperatura superior, con una tasa de calentamiento similar a la empleada en el paso 1). Cada T_{stop} se aplica individualmente a cada una de las alícuotas de un grupo de muestras tanto naturales como irradiadas para evitar un posible cambio de sensibilidad en las propiedades luminiscentes del material. Así pues, el proceso completo se repite varias veces sobre muestras 'nuevas' utilizando valores de T_{stop} progresivamente mayores.

3. Resultados y discusión

Previamente al estudio de la respuesta termoluminiscente de las muestras seleccionadas procedentes de distintas zonas geográficas, se analizó la composición mineralógica de cada una de ellas mediante difracción de rayos X (Fig. 1). El resultado del análisis semicuantitativo se muestra en la Tabla I observándose la presencia mayoritaria de plagioclasas (feldespatos calcosódicos) y augita. Sólo en las muestras procedentes de Tenerife se ha observado una presencia detectable de forsterita (u olivino) y en la muestra de la isla de La Palma se aprecia un alto contenido de actinolita comparable al de cristobalita. Pese al alto contenido de hierro en las muestras, sólo en aquellas procedentes de Haleakala y de Poas se ha podido detectar la presencia de óxido de hierro (hematites); en el resto, la presencia de Fe se manifiesta en augita (es un piroxeno) y actinolita (anfíbol). Es interesante destacar que a excepción de augita y actinolita, el resto de las fases minerales detectadas por difracción de rayos X presentan

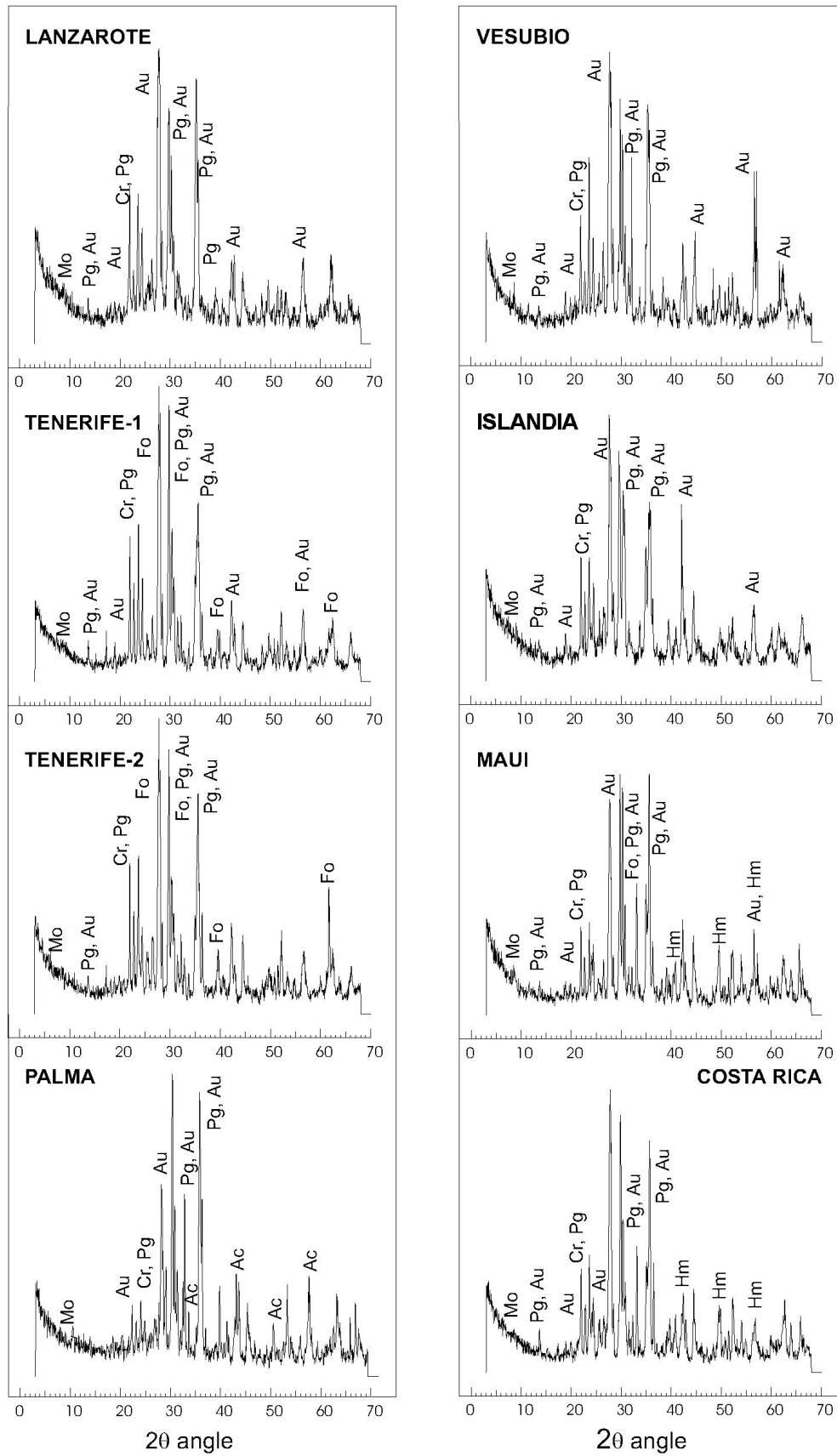


FIGURA 1. Análisis obtenido por difracción de rayos X de cada una de las muestras estudiadas.

TABLA I. Análisis semicuantitativo, realizado por difracción de rayos X, del contenido de fases minerales presentes en cada una de las lavas estudiadas donde Pg. es plagioclasa [(Na,Ca)(Al,Si)₂O₈], Aug augita [(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆], Cr cristobalita [SiO₂], Mo montmorillonita [(Na,Ca_{0.5})_{0.33}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O], Fo forsterita [Mg₂SiO₄], Act actinolita [Ca₂(Mg,Fe⁺²)₅Si₈O₂₂(OH)₂] y Hem hematitas [Fe₂O₃].Tenerife 1 y 2 corresponden respectivamente a las erupciones de Chinyero y Pico Viejo.

	Pg	Aug	Cr	Mo	Fo	Act	Hem
Lanzarote	45 %	25 %	15 %	15 %	–	–	–
Tenerife-1	40 %	25 %	10 %	20 %	5 %	–	–
Tenerife-2	40 %	20 %	10 %	25 %	5 %	–	–
La Palma	20 %	30 %	10 %	30 %	–	10 %	–
Italia	40 %	20 %	10 %	30 %	–	–	–
Islandia	45 %	35 %	10 %	10 %	–	–	–
Maui	35 %	30 %	5 %	15 %	–	–	15 %
Costa Rica	35 %	40 %	10 %	10 %	–	–	5 %

emisión TL en la región del azul (plagioclasas [12], cristobalita [13], montmorillonita [14], forsterita [15] y hematite [16]).

En las Figs. 2a y 2b se muestran, respectivamente, curvas de termoluminiscencia natural (TLN) y termoluminiscencia inducida por radiación (TLI) representando intensidad (I en unidades arbitrarias, u.a.) en función de la temperatura (T en °C) obtenidas a partir de alícuotas de lavas procedentes de Costa Rica.

En las curvas de TLN, se observa una estructura donde destaca la presencia inicial de dos máximos, que a medida que sufren precalentamientos progresivamente mayores, desde una T_{stop} de 190 a 300°C, sufren un desplazamiento del primer máximo (240°C) hacia zonas de alta temperatura por la envolvente. Mientras el tratamiento térmico no alcanza los 300°C el segundo máximo no se ve afectado, pero tratamientos térmicos más rigurosos (a partir de una T_{stop}=350°C) hacen que el comportamiento de este segundo máximo sea similar al descrito anteriormente para el de menor temperatura. Este movimiento monótonico de los máximos se asocia a un progresivo vaciado de trampas llenas que se encuentran en niveles energéticos muy próximos. Es conocido como distribución continua de trampas. En consecuencia, los picos de termoluminiscencia no estarían 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 del tipo

$$\beta E/kT_m^2 = n^b s \exp(-E/kT_m), \tag{1}$$

(donde β 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)[3]. El proceso vendría dado por una

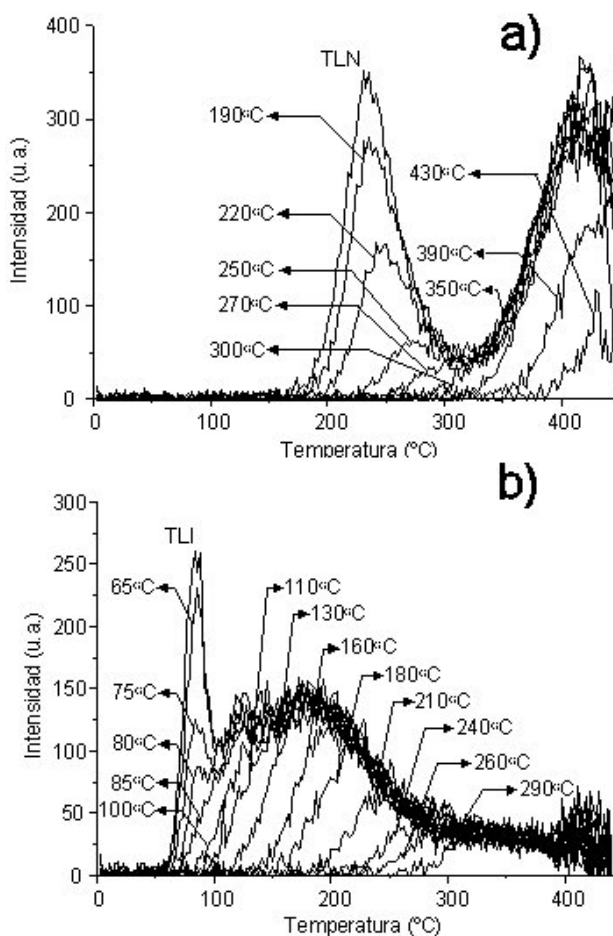


FIGURA 2. Curvas de TL (a) natural (TLN) y (b) inducida (TLI) 5Gy obtenidas de lava de Poas. En ambas figuras se observa la estructura de las trampas tras alcanzar la temperatura T_{stop}. Distribución continua en (a) y la coexistencia de distribución discreta (a T_{stop} inferior a 85°C) y distribución continua (a partir de 85°C) en (b).

distribución de tiempos de vida (τ) de los electrones en las trampas definido por la expresión [17]

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

Este comportamiento ha sido observado también en otros aluminosilicatos (feldespatos sódicos –albita-[18] y potásicos –microclina- [19]).

El comportamiento observado en muestras calentadas hasta 500°C (borrando la señal natural) y posteriormente irradiadas con una dosis de 5Gy empleando radiación beta, es muy similar al descrito en las curvas de TLN, para temperaturas superiores a 100°C. Es decir su estructura corresponde a una distribución continua de trampas que podría explicarse como consecuencia de la formación-aniquilación dinámica de centros $[AlO_4/alcali]^+$ y $[AlO_4]^o$. Sin embargo, en la zona de baja temperatura (inferior a 100°C), se observa que conforme se aumenta la temperatura de precalentamiento el máximo situado a 85°C disminuye su intensidad sin que su posición en la curva de TL y su forma se vean alteradas. Para evitar que la curva pudiera verse afectada por lo que se conoce como 'fading' anómalo debido al alto contenido de plagioclasas presente en la muestra, las curvas obtenidas se consideran curvas prontas; es decir, el tiempo transcurrido entre la irradiación y la medición de la curva de TL es el menor posible (inferior a 40 segundos). El comportamiento de este pico implica una distribución discreta de trampas y es similar al observado en materiales sintéticos (TLD100 y GR200) habitualmente empleados en dosimetría personal[18]. La coexistencia de los dos tipos de estructura de trampas, aunque no es frecuente, ha sido también observado en el sistema de corindón-diaspora natural ($Al_2O_3-AlOOH$)[20].

La respuesta obtenida en las muestras correspondientes a las otras lavas estudiadas es muy similar a la anteriormente descrita, tanto en lo referente a su estructura de trampas como en la posición de los picos. Las diferencias que principalmente se observaron se muestran en la Fig. 3 y son:

- 1) la intensidad de la TLN varía considerablemente de unas muestras a otras lo cual es debido a la fecha en que tuvo lugar la última erupción, es decir, la última "puesta a cero" del material y
- 2) la proporción en la intensidad de los picos de las curvas varía de unas muestras a otras debido fundamentalmente a la diferencia del contenido mineralógico (Tabla I). Las curvas de TLI de la Fig. 3 son curvas prontas obtenidas para cada una de las muestras irradiadas con una dosis beta de 10Gy.

Otro aspecto de interés en datación y dosimetría retrospectiva es la respuesta que la señal de luminiscencia manifiesta cuando la muestra es expuesta a radiación. En este sentido, se ha realizado un estudio para comprobar la variación de intensidad de TL con la dosis en un intervalo de 1-25Gy. Como se observa en la Fig. 4, la respuesta TL, tomando el área de la curva entre 50-450°C de cada una de las muestras, es lineal con la dosis en el intervalo estudiado. Se aprecia una diferencia considerable, en cuanto a intensidad de señal se refiere, entre unas localizaciones y otras, debido muy probablemente a la composición mineralógica de cada una de ellas. En todos los casos se observó una excelente linealidad con la dosis con valores de los coeficientes de regresión (r) nunca inferiores a 0.998. En la Tabla II se muestran los parámetros de ajuste y los coeficientes de regresión obtenidos para cada una de las muestras que fueron ajustados con un límite de confianza del 95 %.

4. Conclusiones

Las lavas de distintos orígenes y procedentes de erupciones muy distantes en el tiempo, muestran cualitativamente una composición mineralógica muy similar: cristobalita, plagioclasas (feldespatos calcosódicos) y filosilicatos (augita, montmorillonita, forsterita y actinolita). Las curvas de TL, tanto naturales como inducidas, obtenidas para cada una de las ocho lavas estudiadas mostraban una estructura compleja

TABLA II. Respuesta TL de las lavas tras ser expuestas a distintas dosis de radiación (1-25Gy) con una fuente beta. Parámetros de ajuste lineal donde a es el término independiente, b el valor de la pendiente y r el coeficiente de regresión lineal (error estadístico correspondiente a 2σ).

Muestra	a	b	r
Lanzarote	-1273±292	673±19	0.9984
Tenerife 1	307±40	143±3	0.9990
Tenerife 2	112±35	514±3	0.9999
La Palma	-785±456	1243±30	0.9988
Vesubio	297±59	237±4	0.9992
Islandia	169±30	78±2	0.9987
Maui	355±45	243±3	0.9997
Costa Rica	247±131	2305±18	0.9999

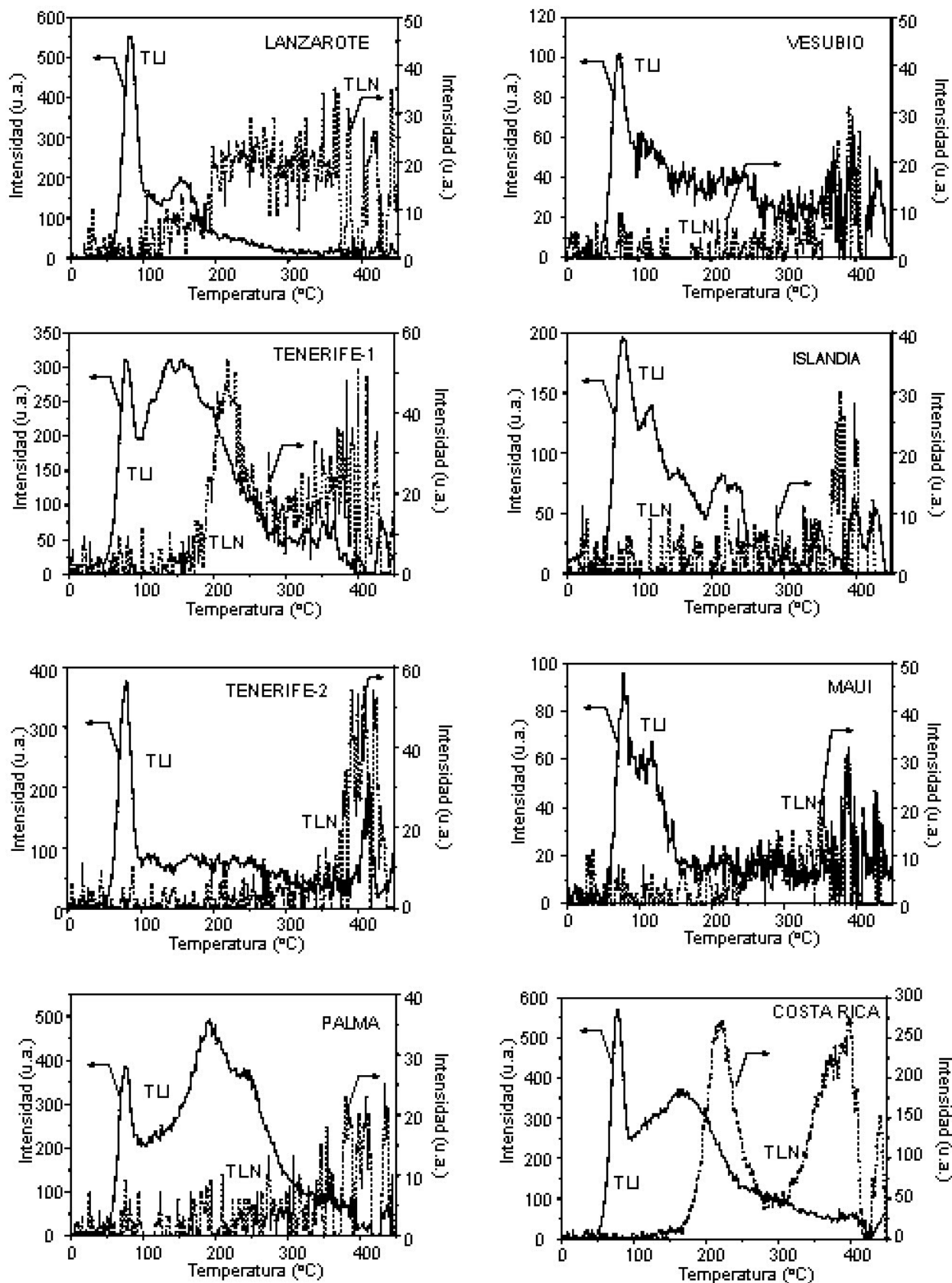


FIGURA 3. Curvas de TL natural (---) y de TL inducida (—) con una dosis de 10 Gy, para cada una de las lavas estudiadas. El tiempo transcurrido entre la irradiación y la medición de las curvas de TL inducidas fue inferior a 40 segundos, por lo que estas curvas se consideran como curvas prontas. Todas las muestras se calentaron hasta una temperatura de 450°C a una tasa de calentamiento de 5°C·s⁻¹.

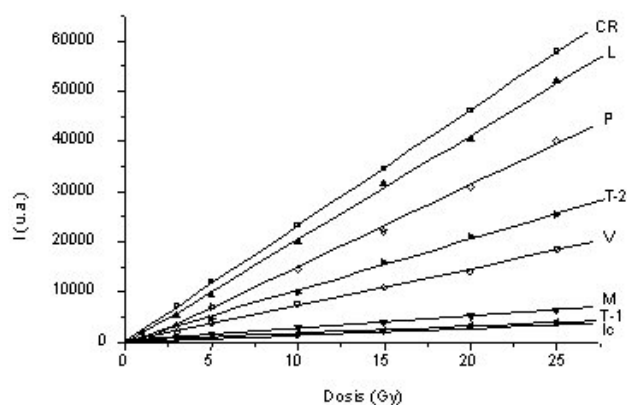


FIGURA 4. Estudio de la respuesta TL (en el intervalo de 50-450°C) con la dosis (hasta 25Gy) de cada una de las lavas procedentes de Costa Rica (CR), Lanzarote (L), La Palma (P), Tenerife Pico Viejo (T2) y Chinyero (T1), Vesubio (V), Maui (M) e Islandia (Ic). En todos los casos la respuesta se ajusta a una ecuación lineal con muy buenos coeficientes de correlación (el error estadístico corresponde a 2σ).

asociada con una distribución continua de trampas a temperaturas superiores a 100°C, que podría explicarse como consecuencia de la formación-aniquilación dinámica de centros $[\text{AlO}_4/\text{alcali}]^+$ y $[\text{AlO}_4]^\ominus$. A temperaturas próximas a 85°C, en TLI, aparecía un máximo cuya estructura correspondía a una distribución discreta de trampas, coexistiendo por tanto los dos tipos de estructura de trampas. En todos los casos se apreció una respuesta TL lineal con la dosis en el intervalo de 1-25Gy, típico de la datación y dosimetría retrospectiva. En ningún caso se observó un comportamiento sublineal o supralineal en el intervalo de dosis estudiado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la AIEA con la beca CUB/01006P concedida a D. Molina y por la CICYT con el proyecto BFM2002-00048. Asimismo, los autores agradecen a Vicente Unamuno y a Rafael González su dedicación para la realización de este trabajo.

1. A.J.C. Zink y R. Visocekas, *Radiat. Meas.* **27** (1997) 251.
2. A.G. Wintle, *Nature* **245** (1973) 143.
3. M.J. Aitken, *Thermoluminescence Dating* (Academic Press, London, 1985).
4. I. Bailiff, *Radiat. Meas.* **23** (2-3) (1994) 471.
5. Y.G. Chen, W.S. Wu, C.H. Chen y T.K. Liu, *Quaternary Sci. Rev.* **20** (2001) 869.
6. S.H. Li y G.M. Yin, *Quaternary Sci. Rev.* **20** (2001) 865.
7. G. Hütt., I. Jaek y J. Tchonka, *Quaternary Sci. Rev.* **7** (1988) 381.
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** (3/4) (1998) 411.
10. J. García-Guinea y V. Correcher, *Spectrosc. Lett.* **33** (1) (2000) 103.
11. S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of solids* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1985).
12. S.M. Barnett y I.K. Bailiff, *J. Phys. D Appl Phys* **30** (4) (1997) 683.
13. V. Sulimov, S. Casassa, C. Pisani, J. Garapon y B. Poumellec, *Model Simul Mater Sci Eng.* **8** (5) (2000) 763.
14. Y. Uchida, Y.L. Nobu, L. Momiji y K. Matsui, *J. Sol-Gel Sci Techn.* **19** (1-3) (2000) 705.
15. N. Zotov, Y. Yanev y B. Piriou, *Phys. Chem. Miner.* **29** (4) (2002) 291.
16. F. Boulvain, *Sediment. Geol.* **145** (3-4) (2001) 269.
17. M. Martini, G. Spinolo, A. Vedda y C. Arena, *Solid State Commun.* **91** (9) (1994) 751.
18. V. Correcher, J.M. Gómez-Ros y A. Delgado, *Radiat. Prot. Dosim.* **84** (1-4) (1999) 547.
19. V. Correcher, J. García-Guinea, A. Delgado y L. Sánchez-Muñoz, *Radiat. Prot. Dosim.* **84** (1-4) (1999) 503.
20. J. García-Guinea, J. Rubio, V. Correcher y F.J. Valle-Fuentes, *Radiat. Meas.* **33** (2001) 653.