

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛУПРОЗРАЧНЫЙ ОБСИДИАН СЕРОГО ЦВЕТА В ОБЛАСТИ ДОЗ ОТ 5 ДО 500 КГР

Н.Р. АГАМАЛЯН^{1*}, И.А. ГАМБАРЯН^{1,2}, Е.А. КАФАДАРЯН¹,
М.Н. НЕРСИСЯН¹, А.Т. ГЮЛАСАРЯН¹, Г.Н. ЧИЛИНГАРЯН¹

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Армянский государственный педагогический университет имени Х. Абовяна,
Ереван, Армения

*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 10 января 2023 г.)

Полупрозрачные образцы обсидиана серого цвета (объемные и порошкообразные) были облучены при комнатной температуре γ -фотонами со средней энергией 1.25 MeV и с различными дозами от 5 до ~500 кГр от источника излучения Co^{60} . Известно, что γ -облучение влияет на оптические свойства стекла в зависимости от состава, а также от наличия дефектов в стеклянном каркасе. Анализ образцов обсидиана проводился посредством абсорбционной и отражательной спектроскопии в УФ, видимой и ИК областях, а также посредством ЭПР измерений для характеристики полупрозрачного обсидиана серого цвета в зависимости от различных доз γ -облучения. Разностные спектры пропускания между необлученным образцом и облученными разными дозами позволили выделить три полосы поглощения 368, 386 и 442 нм, за которые ответственны ионы Fe^{3+} в различном окружении. Содержание гидроксильных ОН-групп, определяемое по поглощению в полосе $\sim 4500 \text{ см}^{-1}$, в диапазоне используемых доз не изменяется. ЭПР измерения показали характерные для ионов Fe^{3+} три сигнала с g-факторами ~ 6.0 , ~ 4.2 и ~ 2.0 , интенсивность которых в зависимости от увеличения дозы облучения растет. В области указанных доз γ -облучения обсидиан оказался стойким к созданию парамагнитных дефектов NBOHC.

1. Введение

Обсидиан, будучи натуральным алюмосиликатным стеклом вулканического происхождения, состоит из $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ и Ca) и содержит различные элементы, присутствующие в большом ($> 1 \text{ мас}\%$), малом ($0.1-1.0 \text{ мас}\%$) и следовом ($< 0.1 \text{ мас}\%$) количествах, включенных в силикатный каркас в ходе образования стекла. Обсидиан может также содержать значительное количество воды в обеих формах – ОН-групп и в форме молекулярной воды, которые сильно влияют на их физические и химические свойства, а также кристаллические включения (так называемые микролиты, вплоть до $1-5 \text{ мас}\%$) в стеклянной матрице.

Из-за вредного воздействия ионизирующего излучения на живые организмы

и окружающую среду возникает необходимость уменьшить потери от их воздействия за счет так называемого экранирующего процесса. Процесс экранирования означает просто сдерживание прохождения гамма-лучей до безопасного предела, который не влияет на материю. Стекла, содержащие тяжелые металлы, чаще всего используются в процессах радиационной защиты, в особенности, когда они прозрачны, их можно использовать во многих приложениях, таких как ядерные исследовательские центры и ядерные реакторы. Экранирующее поведение исследовалось с разных точек зрения, таких как стабильность структуры и оптических свойств.

Известно, что γ -облучение влияет на оптические свойства стекла в зависимости от состава, а также от наличия дефектов в стеклянном каркасе [1–3]. Целью настоящей работы было исследовать влияние γ -облучения на оптические свойства натурального полупрозрачного обсидиана серого цвета с различными дозами от 5 до ~ 500 кГр от источника излучения Co^{60} для использования этого материала в защитных целях от ионизирующего излучения.

2. Экспериментальная часть

Оптическая абсорбционная спектроскопия проводилась с использованием двойных спектрофотометров СФ-8, SHIMADZU UV-1800 и Specord M-80 в спектральной области 0.2–5 мкм. Образцы обсидиана представляли собой полированные прямоугольные призмы с сечением 3×3 мм² и 2×2 мм² и высотой ~ 20 мм соответственно для оптических и ЭПР измерений. Регистрация спектров диффузного отражения в УФ–видимой области проводилась с использованием спектрофотометра Specord M-40 с приставкой фотометрического шара в спектральной области 225–800 нм; в качестве эталона применялся порошкообразный MgO. Для измерений использовали измельченный в порошок обсидиан.

Для определения содержания в исследуемом обсидиане количества общего железа и других элементов, а также содержания оксидов использовали комбинированный метод быстрого гамма-активационного анализа (PGAA) и инструментальный метод нейтронно-активационного анализа (NAA) [4].

Содержание Fe^{3+} в исследуемом обсидиане изучали посредством ЭПР с использованием спектрометра ЭПР 10-МИНИ (St. Petersburg Instruments) в X-диапазоне (~ 9.5 ГГц) с модуляцией поля 100 кГц, амплитудной модуляцией 5 Гс, мощностью микроволнового излучения 3 мВт при низких температурах (85 К) и 5 мВт при комнатной температуре (300 К) и постоянной времени 0.05 с. Гамма-облучение образцов обсидиана осуществляли источником Co^{60} при комнатной температуре со средней энергией 1.25 МэВ и с дозами от 5 до 500 кГр.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Абсорбционная спектроскопия γ -облученного обсидиана

На рис.1 представлены спектры пропускания T от УФ до ближней ИК области исследуемых образцов обсидиана до и после γ -облучения различными дозами с указанием полос поглощения и областей, за которые ответственны те или иные

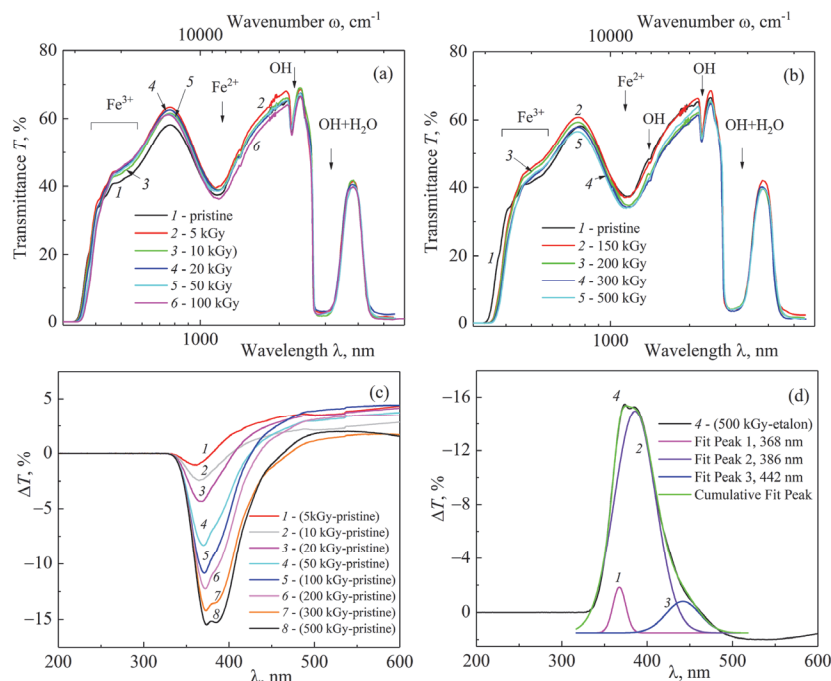


Рис.1. Спектры пропускания T от УФ до ИК области для образцов обсидиана соответственно до облучения и после облучения дозами от (а) 5 до 100 кГр и (б) 150 до 500 кГр при комнатной температуре; (с) разностные спектры пропускания ΔT между необлученным образцом и облученными разными дозами образцами и (d) разложение разностного спектра для дозы 500 кГр.

ионы и молекулы. Край фундаментального поглощения в УФ области формируется за счет поглощения ионов железа, в том числе поглощения, вызванного переносом заряда кислород–металл (ОМСЕ) с участием ионов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$. В приведенных спектрах пропускания образцов обсидиана присутствуют полосы, связанные с содержанием в обсидиане молекул H_2O и гидроксильных ОН-групп. Их идентификация и подробные количественные оценки были осуществлены нами ранее и приведены в работе [5]. На рис. 1а,б видна широкая и интенсивная полоса поглощения с центром на $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$, хорошо известная и приписываемая в основном разрешенному переходу ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$ ионов Fe^{2+} , занимающих искаженные октаэдрические позиции [6].

В УФ диапазоне на спектрах виден сдвиг пропускания T в область длинных волн в зависимости от дозы облучения. Разностные спектры пропускания ΔT между необлученным образцом (эталон) и облученными разными дозами образцами проявляют наличие широкой и асимметричной полосы поглощения, которая увеличивается по интенсивности в зависимости от увеличения дозы облучения и при больших дозах, расщепляется. Разложение этой полосы на гауссовские составляющие для образца, подвергнутого максимальной дозе облучения 500 кГр, выявили 3 составляющие со значениями пиков 368, 386 и 442 нм, первая из которых может быть приписана к позициям ${}^{[5,6]}\text{Fe}^{3+}$ [7, 8], а две другие обычно относят к тетраэдрическим позициям ${}^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ [9].

В исследуемых образцах обсидиана содержание гидроксильных ОН-групп определялось по известной методике [2] из пиковых и интегральных интенсивностей (площадей) полосы поглощения на 4500 см^{-1} , связанной с комбинационными колебаниями Si(Al)–ОН групп в ближней ИК области. Оно составило 0.35 мас% по пиковому и 0.45 мас% по интегральному поглощению в полосе на 4500 см^{-1} , что несколько больше по сравнению с прежде измеренными значениями (соответственно 0.20 мас% и 0.26 мас%) [2]. Нахождение величин поглощения на 4500 см^{-1} проводилось с учетом корректировки базовой линии. Для наглядности на рис.2 показана зависимость оптической плотности от волновых чисел (по этим зависимостям определялось содержание гидроксильных групп) для образцов толщиной 2 мм до облучения и после максимальной дозы γ -облучения. Поскольку определение площади полосы поглощения более чувствительно к ошибкам при подгонке базовой линии, чем определение высоты пика, чаще используется пиковое значение поглощения, а не интегральное поглощение. Из рис.2 видно, что воздействие γ -облучения на образцы обсидиана вплоть до 500 кГр практически не повлияло на содержание в них ОН-групп.

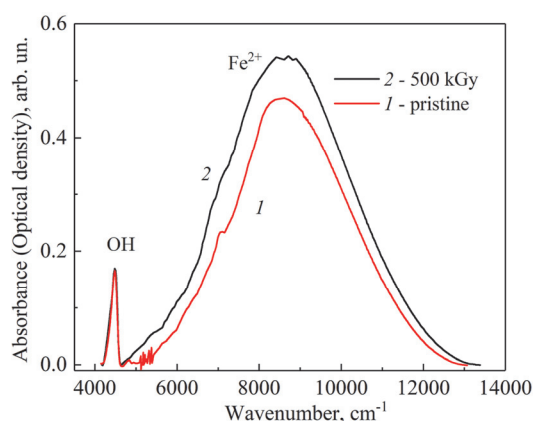


Рис.2. Спектры поглощения в ближней ИК области для образцов обсидиана соответственно до облучения (1) и после облучения (2) дозой 500 кГр при комнатной температуре.

В табл.1 приводятся значения площади под кривой оптической плотности полосы, которая приписывается переходу ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$ ионов Fe^{2+} и которая пропорциональна их содержанию в материале, для образцов обсидиана до и после облучения различными дозами. Резкие изменения значения площади под кривой (интегральное поглощение) происходят при дозах облучения 5 и 10 кГр (соответственно ~ 1800 и $\sim 1600\text{ см}^{-1}$), при 20 и 50 кГр интегральное поглощение восстанавливается до значения необлученного образца ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$). При дозах 100, 150, 200 и 300 кГр оно становится $\sim 1800\text{ см}^{-1}$ и при максимальной дозе в 500 кГр достигает максимальной же величины $\sim 2080\text{ см}^{-1}$.

3.2. ЭПР спектроскопия железа в γ -облученном обсидиане

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является чувствительным методом для исследования Fe^{3+} и других парамагнитных центров в природных и

Табл.1. Значения интегрального поглощения полосы при $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$, приписываемой разрешенному переходу $^5T_2(D) \rightarrow ^5E(D)$ ионов Fe^{2+}

Доза, кГр	Площадь под кривой оптической плотности полосы при $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$ (Fe^{2+}), см^{-1}
0	1650
5	1800
10	1570
20	1680
50	1700
100	1820
150	1850
200	1830
300	1830

искусственных стеклах. Хотя химический состав обсидианов включает в себя и другие парамагнитные элементы в дополнение к железу, их концентрации относительно низки, поэтому спектры ЭПР в значительной степени обусловлены ионами Fe.

Спектр ЭПР в X-диапазоне ионов Fe^{3+} в силикатных стеклах характеризуется интенсивным асимметричным сигналом с g -фактором ~ 4.2 и сопровождающимися двумя более слабыми сигналами с g -факторами ~ 2.0 и ~ 6.0 . Резонансы с g -факторами 4.2 и 6.0 возникают от парамагнитных переходов изолированных ионов Fe^{3+} в позициях с ромбическими и аксиальными искажениями, соответственно. Атрибуция сигнала с g -фактором ~ 2 менее ясна [10], предложены различные объяснения: 1) сигнал является результатом обменного взаимодействия пар или кластеров из более чем двух атомов Fe^{3+} , в том числе и в обсидиановых стеклах [11]; 2) парамагнитный сигнал, вызванный Fe^{3+} в аксиально-искаженных местах. Соотношение этих двух вкладов зависит от состава стекла и окислительного состояния железа. В работе [10] полагают, что вклад в широкий сигнал с g -фактором ~ 2 дают и кластеризованные и изолированные ионы Fe^{3+} .

На рис.3 приведены спектры ЭПР обсидиана при температурах 85 К и комнатной (300 К) до облучения (эталон) и после γ -облучения дозами от 5 до 500 кГр. При низкотемпературных измерениях в спектрах ЭПР наблюдаются все три перечисленных выше сигнала с g -факторами ~ 6.0 , ~ 4.2 и ~ 2.0 , характерных для ионов Fe^{3+} . В зависимости от увеличения дозы облучения интенсивность асимметричного сигнала с g -фактором ~ 4.2 растет. При повышении температуры до комнатной наблюдается уменьшение интенсивности сигнала при отсутствии изменения положения пика полосы. Для более наглядного сравнения на рисунках показаны ЭПР-спектры до облучения и после максимальной дозы облучения в 500 Гр при 85 К и 300 К (рис.3с,d).

Немостиковые кислородные дырочные центры NBOHC, связанные с дефектами в силикатной сетке стекла дают в спектрах ЭПР некоторых образцов вулканического стекла узкий пик при 3500 Гс [1]. Исследуемые здесь образцы

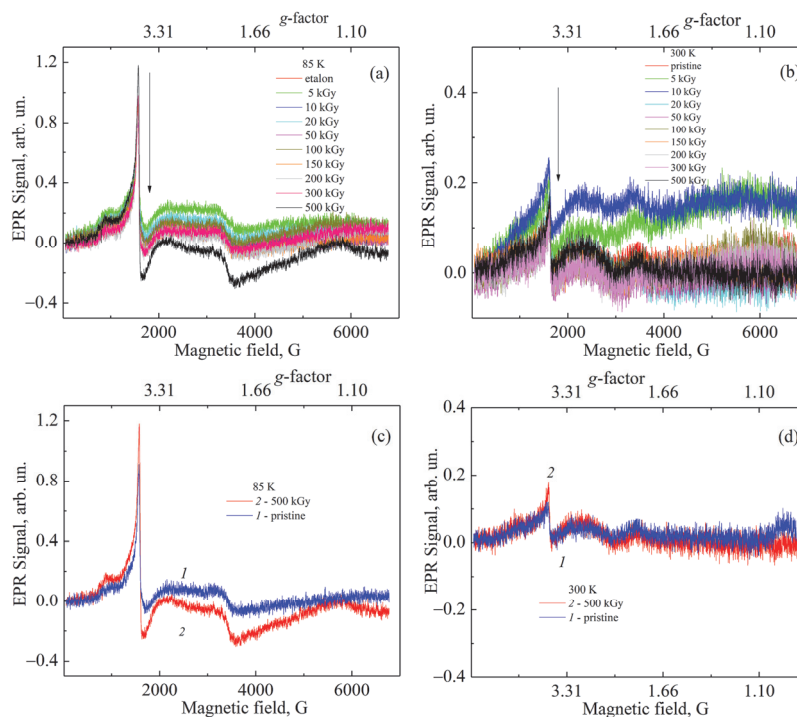


Рис.3. Спектры ЭПР для образцов обсидиана из Артени при 85 К (а,с) и 300 К (b,d) до и после облучения дозами от 5 до 500 кГр.

обсидиана при γ -облучении в области указанных доз оказались стойким к созданию подобных дефектов.

Таким образом, три сигнала ЭПР, характерных для железосодержащих стекол, в том числе вулканического происхождения, были обнаружены в спектрах ЭПР исследуемого обсидиана из Артени.

3.3. Спектроскопия диффузного отражения обсидиана

Оптические характеристики материала также определялись посредством спектроскопии диффузного отражения образцов измельченного обсидиана. Измерения проводились в УФ–видимой области в режиме отражения и затем трансформировались в функцию Кубелки–Мунка $F(R)$, пропорциональную коэффициенту α , для оценки ширины запрещенной зоны E_g . Функцию Кубелки–Мунка $F(R)$ получали с использованием спектров диффузного отражения R и рассчитывали по формуле $F(R) = (1 - R)^2 / 2R \sim \alpha$, где R – отражение бесконечно толстого образца. В соответствии со спектроскопией оптического поглощения, величину E_g находили по аналогии с Таус-зависимостью $ah\omega = A(h\omega - E_g)^n$, т.е. $F(R) \times h\omega = A(h\omega - E_g)^n$. На рис.4с,d показаны зависимости $(F(R) \times h\omega)^2$ and $(F(R) \times h\omega)^{1/2}$ от энергии света $h\omega$, из которых определялась ширина запрещенной зоны для соответственно прямых и непрямых оптических переходов E_g^d and E_g^{id} посредством экстраполяции линейных участков до их пересечения с осью $h\omega$. Она составила значения $E_g^d = 4.38$ и $E_g^{id} = 3.72$ эВ, т.е. вулканическое стекло обсидиан

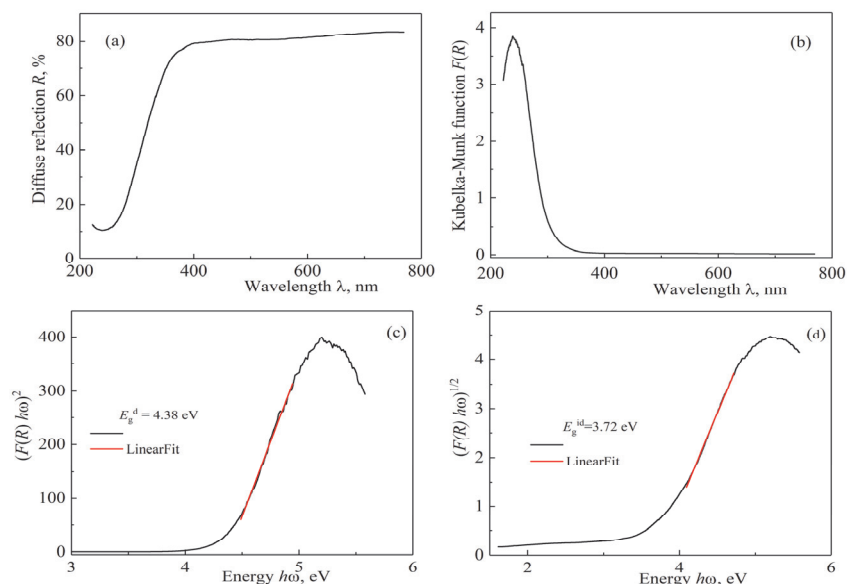


Рис.4. (а) Спектр диффузного отражения R , (б) эквивалентная коэффициенту поглощения α функция Кубелки–Мунка $F(R)$ для измельченных образцов обсидиана, а также зависимости (с) $(F(R) \times h\nu)^2$ и (д) $(F(R) \times h\nu)^{1/2}$ от энергии света $h\nu$, из которых определялась ширина запрещенной зоны соответственно для прямых и непрямых оптических переходов.

оказался широкозонным материалом, в котором край фундаментального поглощения в УФ области формируется за счет поглощения ионов железа, в том числе поглощения, вызванного переносом заряда кислород–металл.

4. Заключение

В результате воздействия γ -облучения на образцы обсидиана в УФ диапазоне происходит сдвиг пропускания в область длинных волн. Разностные спектры пропускания ΔT между необлученным образцом (эталон) и облученными разными дозами позволили выделить три полосы поглощения (368, 386 и 442 нм), за которые ответственны ионы Fe^{3+} в различном окружении.

Три сигнала ЭПР с g -факторами ~ 6.0 , ~ 4.2 и ~ 2.0 , характерные для ионов Fe^{3+} , были обнаружены в спектрах ЭПР исследуемого обсидиана. В зависимости от увеличения дозы облучения интенсивность ЭПР-сигналов растет. Обнаруженный прежде [1] узкий ЭПР-сигнал в области 3500 Гс от дефектного NBOHC центра в некоторых образцах исследуемого природного вулканического стекла при попытке создать их посредством γ -облучения не увенчался успехом, т.е. в области указанных доз облучения обсидиан оказался стойким к созданию подобных дефектов.

Содержание гидроксильных ОН-групп определялось по поглощению в полосе на $\sim 4500 \text{ см}^{-1}$ в ближней ИК области. Оно составило 0.35 мас% по пиковому и 0.45 мас% интегральному поглощению в полосе на 4500 см^{-1} . Можно констатировать, что в диапазоне используемых доз γ -облучение не влияет на содержание гидроксильных ОН-групп.

Влияние γ -облучения на содержание ионов Fe^{2+} качественно оценивали по

величине площади под кривой оптической плотности (интегральное поглощение) полосы около 1000 см^{-1} , которая пропорциональна их содержанию в материале. Резкие изменения этой величины имели место при дозах облучения 5 и 10 кГр, в дальнейшем (до 50 кГр) интегральное поглощение восстанавливается до значения необлученного образца ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$), с последующим ростом (при дозах от 100 до 300 кГр) до $\sim 1800\text{ см}^{-1}$ и при максимальной дозе в 500 кГр достигает максимальной же величины $\sim 2080\text{ см}^{-1}$. Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что в искомом обсидиане железо, присутствующее в обоих состояниях окисления Fe^{3+} и Fe^{2+} , подвергается воздействию γ -облучения.

Применение методики диффузного отражения на измельченных образцах обсидиана позволило определить ширину запрещенной зоны для прямых ($E_g^d = 4.38\text{ эВ}$) и непрямых ($E_g^{id} = 3.72\text{ эВ}$) оптических переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Армении в рамках научного проекта №21Т-2F024.

ЛИТЕРАТУРА

1. **B. Engin, C. Aydaş, H. Demirtaş.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **243**, 149 (2006).
2. **M.I. Teixeira, G.M. Ferraz, L.V.E. Caldas.** Applied Radiation and Isotopes, **62**, 365 (2005).
3. **M.V. Kortmiš, N. Maltar-Strmečki.** Radiation Physics and Chemistry. **170**, 108665 (2020).
4. **N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, A.A. Manukyan, H.T. Gyulasaryan, H.A. Smbatyan, V. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gmélíng.** J. Contemp. Phys., **56**, 13 (2021).
5. **N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.A. Smbatyan, V.V. Bagramyan, M. Kohut, S. Milovska.** J. Contemp. Phys., **54**, 368 (2019).
6. **P.A. Bingham, J.M. Parker, T.M. Searle, I. Smith.** J. Non-Crystalline Solids, **353**, 2479 (2007).
7. **V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galois, G. Calas.** J. Non-Crystalline Solids, **428**, 138 (2015).
8. **T.T. Volotinen, J.M. Parker, P.A. Bingham.** Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **49**, 258 (2008).
9. **P.A. Bingham, O.M. Hannant, N. Reeves-McLaren, M.C. Stennett, R.J. Hand.** J. Non-Crystalline Solids, **387**, 47 (2014).
10. **E.S. Dunaeva, I.A. Uspenskaya, K.V. Pokholok, V.V. Minin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, E. Brunet.** J. Non-Crystalline Solids, **358**, 3089 (2012).
11. **M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, A.M. Rossi, R.B. Scorzelli.** J. Non-Crystalline Solids, **323**, 193 (2003).

γ -ՃԱՌԱԳԱՅՄԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԻՍԱԹԱՓԱՆՑ ՄՈՒԽՐԱԳՈՒՅՆ ՕԲՄԻԴԻԱՆԻ ՎՐԱ 5-ից 500 ԿԳՐ ԴՈՋԱՅԻՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ի.Ա. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Է.Ա. ՔԱՖԱԴԱՐՅԱՆ, Մ.Ն. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Հ.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍՐՅԱՆ, Գ.Ն.ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ, Հ.Ա. ՍՄԲԱՏՅԱՆ

Մոխրագույն կիսաթափանցիկ օբյեկտների նմուշները (ծավալային և փոշի) ճառագայթվել են սենյակային ջերմաստիճանում 1.25 ՄէՎ միջին էներգիայով γ -

ֆոտոններով և տարբեր դոզաներով՝ 5-ից մինչև ~500 կԳ-ր Co^{60} ճառագայթման աղբյուրից: Հայտնի է, որ γ -ճառագայթումը ազդում է ապակու օպտիկական հատկությունների վրա՝ կախված բաղադրությունից, ինչպես նաև ապակու մատրիցում թերությունների առկայությունից: Մոխրագույն կիսաթափանցիկ օբսիդիանի նմուշների վերլուծությունը կախված γ -ճառագայթման տարբեր դոզաներից իրականացվել է UV, տեսանելի և IR տիրույթներում կլանման և անդրադարձման սպեկտրոսկոպիայի միջոցով, ինչպես նաև EPR չափումներով: Չճառագայթված և տարբեր դոզաներով ճառագայթված նմուշների միջև անցման սպեկտրների տարբերությունը հնարավորություն է տվել տարբերակել երեք կլանման գոտիներ 368, 386 և 442 նմ, որոնց համար պատասխանատու են տարբեր շրջապատով Fe^{3+} իոնները: Հիդրօքսիլ OH խմբերի պարունակությունը, որը որոշվում է կլանման ~4500 սմ⁻¹ գոտում, չի փոխվում օգտագործվող դոզաների տիրույթում: EPR չափումները ցույց են տվել Fe^{3+} իոններին բնորոշ ~6.0, ~4.2 և ~2.0 g-գործոններով երեք ազդանշան, որոնց ինտենսիվությունը մեծացել է ճառագայթման դոզայի մեծացմանը զուգահեռ: Պարզվել է, որ γ -ճառագայթման նշված դոզաների տիրույթում օբսիդիանը կայուն է NBOHC պարամագնիսական թերությունների առաջացման նկատմամբ:

EFFECT OF γ -IRRADIATION ON THE SEMITRANSSPARENT GRAY COLOR OBSIDIAN IN THE 5 TO 500 KGY RANGE

N.R. AGHAMALYAN, I.A. GHAMBARYAN, E.A. KAFADARYAN,
M.N. NERSISYAN, H.T. GYULASARYAN, G.N. CHILINGARYAN, H.A. SMBATYAN

Semitransparent gray color obsidian samples (bulk and powder) were irradiated at room temperature by Co^{60} radiation source with the γ -photon average energy of 1.25 MeV and with different doses from 5 to ~500 kGy. It is known that γ -irradiation influences on the optical properties of glass materials depending on the composition as well as due to the presence of defects in the glass matrix. Analysis of obsidian samples were carried out by the absorption and reflection spectroscopy in the UV, visible and IR ranges, as well as EPR measurements for characterization of semitransparent gray color obsidian depending on the γ -irradiation different doses. The difference transmittance spectra between the pristine sample and those irradiated with different doses made it possible to distinguish three absorption bands at 368, 386, and 442 nm, which are responsible for Fe^{3+} ions in different environments. The content of hydroxyl OH groups, determined from the absorption in the band at ~4500 cm⁻¹, does not change in the range of used doses. EPR measurements showed three signals with g-factors of ~6.0, ~4.2, and ~2.0 characteristic for Fe^{3+} ions, the intensities of which increase with increasing irradiation doses. Obsidian turned out to be resistant to the formation of NBOHC paramagnetic defects in the region of the indicated doses of γ -irradiation.