

ИСТОЧНИКИ И ПРИЕМНИКИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.578.46:504.054:535-201:551.521.17

**Детектор ультрафиолетового излучения  
на основе ультрадисперсного оксида магния  
с кристаллической структурой периклаза**

**М.П. Тентюков<sup>1,3</sup>, В.П. Лютоев<sup>2</sup>, Б.Д. Белан<sup>1</sup>,  
Д.В. Симоненков<sup>1</sup>, О.С. Головатая<sup>3\*</sup>**

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Институт геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

<sup>3</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина  
167001, г. Сыктывкар, Октябрьский пр., 55

Поступила в редакцию 3.08.2021 г.

Описан новый метод дозиметрии ультрафиолетового излучения, основанный на регистрации фотостимулированного перехода  $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$  в ультрадисперсном оксиде магния с кристаллической структурой периклаза. Показана возможность регистрации фотоэффекта с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Предложено построить пассивный интегрирующий детектор ультрафиолета (УФ-детектора) на основе ампул с ультрадисперсным оксидом магния и регистрации после их экспонирования на свету сигнала ЭПР ионов  $Mn^{2+}$ . Проведена апробация нового УФ-детектора при сравнительной оценке послышной изменчивости ультрафиолетовой прозрачности снежного покрова. Обсуждается возможность использования порошкового УФ-детектора при пассивном мониторинге поступления УФ-радиации на земную поверхность в рамках исследований устойчивости тундровых экосистем в условиях истощения стратосферного озона в Арктике.

**Ключевые слова:** ультрафиолетовая радиация, метод электронного парамагнитного резонанса, оксид магния, детектор ультрафиолетового излучения, мониторинг, Арктика, снежный покров; ultraviolet radiation, electron paramagnetic resonance method, magnesium oxide, ultraviolet radiation detector, monitoring, Arctic, snow cover.

### Введение

Солнечная УФ-радиация, поступающая на поверхность Земли, оказывает на живые организмы как позитивное [1, 2], так и негативное [3–6] воздействие. В настоящее время методы дозиметрии УФ-излучения ограничены несколькими хорошо отработанными процессами, в рамках которых существуют три типа измерительных систем: 1) радиометры; 2) спектрометрические; 3) дозиметры. Главной составляющей этих измерительных инструментов является детектор. Наиболее распространенные типы детекторов УФ-излучения — полупроводниковые (переходные) фотодиоды, вакуумные фотодиоды (фотоэлементы) и фотоумножители [7]. Наряду с ними широко используются химические [8–10] и биологические детекторы [11, 12]. Основой биоло-

гических детекторов, как правило, выступают сухие споры *Bacillus subtilis*, нанесенные (иммобилизованные) на специальную пленку. Биологические дозиметры помогают выявлять в тест-объектах повреждения ДНК, вызванные УФ-излучением [11–15].

Химические детекторы в основе содержат материалы, под воздействием ультрафиолета меняющие свои оптические свойства [16]. Обычно спектральный отклик химических УФ-детекторов лежит в волновой области 280–320 нм, совпадающей с эритемной реакцией (солнечный ожог) кожи человека. Каждый тип химического дозиметра чувствителен в определенном диапазоне длин волн, который не всегда совпадает с чувствительностью контролируемого биологического объекта или органа [17, 18]. Отдельной проблемой химических дозиметров является ограниченный срок действия [19], что сужает сферу их применения при УФ-мониторинге.

При апробации нового устройства для пассивного пробоотбора сухих аэрозольей, в котором ультрадисперсный порошок MgO использовался в качестве сорбционного субстрата, был выявлен фотосенсибилизационный эффект [20]. Предполагается,

\* Михаил Пантелеймонович Тентюков (tentukov@yandex.ru); Владимир Павлович Лютоев (vlutoev@geo.komisc.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Денис Валентинович Симоненков (simon@iao.ru); Оксана Сергеевна Головатая (Oxana\_158@mail.ru).

что он связан с фотоиндуцированным переходом  $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ . Возможность его регистрации методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет использовать ультрадисперсный порошок MgO в качестве основы для разработки УФ-детекторов, продолжительность экспонирования которых, в отличие от химических УФ-детекторов, не ограничена во времени и определяется только задачами исследования.

В связи с этим цели настоящей работы — исследование устойчивости выявленного в ультрадисперсном порошке MgO фотоэффекта в разных диапазонах спектра УФ-излучения и оценка возможности использования этого материала в качестве долговременного пассивного интегрирующего датчика естественных УФ-потоков.

## Методы исследований

Испытания были проведены на необработанном порошке оксида магния марки ЧДА и пробах, подвергнутых 4-часовому обжигу в атмосфере при 450 и 1000 °С. Размер зерен порошка менее 200 нм. Фазовая диагностика вещества осуществлялась методами рентгеновской дифракции (XRD-6000, Shimadzu), инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии (ИнфраЛюм ФТ-02, Люмекс), рамановской спектроскопии (HR 800, Horiba) и термического анализа (DTG-60, Shimadzu).

Для лабораторной УФ-засветки кварцевые пробирки с порошком MgO облучались излучением ксеноновой лампы ДКсШ-150, ИК-часть которого была отсечена охлаждаемым 7-сантиметровым водяным фильтром. Освещенность столбика порошка MgO достигала 16000 лк. Равномерность засветки всего объема порошка и его термостабилизация обеспечи-

вались вращением пробирки вокруг ее оси с частотой 0,5 Гц под углом 10° к горизонту в контакте нижней боковой части с поверхностью водяной ванны. Обжиг препаратов производился в трубчатой печи в разгерметизированной пробирке, температурный контроль осуществлялся микропроцессорным блоком РИФ-107БР/РИФ-101 с платиновой термопарой.

Спектры ЭПР записывались в виде первой производной поглощения на коммерческом радиоспектрометре X-диапазона RadioPAN SE/X-2547. Измерения были выполнены при комнатной температуре в режимах записи, оптимальных для регистрации сигналов различных парамагнитных центров: примесных парамагнитных ионов или электронно-дырочных центров. Их концентрация (спин/грамм) определялась методом сравнения двойных интегралов полного спектра образца и аттестованной линии эталона  $Mn^{2+} : MgO$  (третий компонент сверхтонкой структуры (СТС), эффективный спин 1/2, количество спинов  $4 \cdot 10^{15}$ ).

Образцы порошка оксида магния навеской 20–40 мг были помещены в кварцевые пробирки диаметром ~ 5 мм и загерметизированы с помощью силиконовых пробок. Высота насыпного столбика с веществом — 5–8 мм. При дальнейших процедурах облучения-обжига и измерений интенсивности линий в спектрах ЭПР навеска оксида магния из пробирок не извлекалась.

## Результаты и их обсуждение

Спектры ЭПР исходных порошков MgO (рис. 1, а, кривая 1) содержат узкую интенсивную (ширина по точкам экстремумов  $\Delta B_{pp} = 0,13$  мТ) линию с  $g_0 = 1,979$  с малоинтенсивным кваттетом

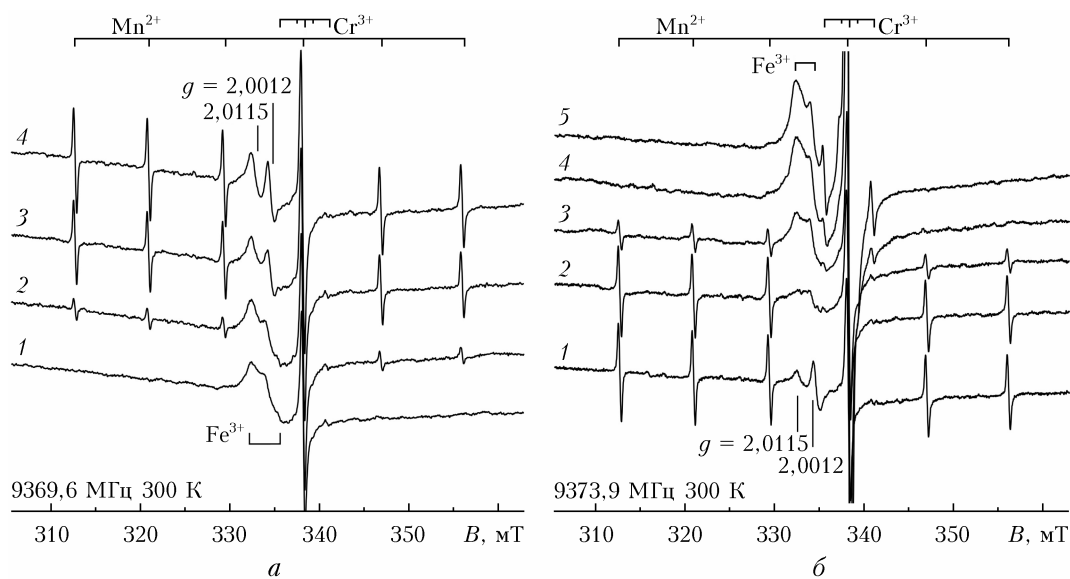


Рис. 1. Изменение спектров ЭПР ультрадисперсного MgO: а — под воздействием естественного и искусственного УФ-облучения: исходный необлученный препарат (1), солнечная экспозиция в течение 1 и 12 дней (2, 3), 4-часовое дооблучение ксеноновой лампы ДКсШ-150 при освещенности на пробе 16000 лк (4); б — в ходе 20 мин обжига: до нагрева (1), при температуре 350 (2), 450 (3), 700 (4), 950 °С (5)

СТС с расщеплением 1,77 мТ и уширенную линию сложной формы с  $g_{cp} = 2,004$ . Первый сигнал относится к ионам  $Cr^{3+}$  ( $S = 3/2$ ), замещающим в решетке периклаза ионы Mg [21]. Интенсивная линия с  $g_0 = 1,979$  происходит от четных изотопов хрома, а СТС-квартет – от нечетного изотопа  $^{53}Cr$  ( $I = 3/2$ , 9,55%). Сигнал с  $g_{cp} = 2,004$  относится к ионам  $Fe^{3+}$ , замещающим в кубических позициях Mg.

Воздействие солнечного света или излучения газоразрядной лампы на порошок MgO (рис. 1, а – кривые 2–4) приводит к появлению в спектрах ЭПР секстетного сигнала с  $g = 2,00$  и расщеплением СТС  $\sim 8,7$  мТ. Очевидно, что секстет обусловлен ионами  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $J(^{55}Mn) = 5/2$ , 100%) в неискаженных кубических позициях магния [21]. Рост интенсивности секстета продолжался в течение 20–30 мин облучения препаратов сфокусированным пучком света ксеноновой лампы ДКсШ-150. В условиях облучения рассеянной солнечной радиацией насыщение интенсивности секстета  $Mn^{2+}$  происходило менее чем за две недели. Параллельно с ростом интенсивности сигнала ЭПР  $Mn^{2+}$  наблюдались деградация линии  $Fe^{3+}$  и появление на ее фоне двух изотропных линий фотоиндуцированных электронно-дырочных центров с  $g = 2,0115$  и  $2,0012$ .

В ходе обжига экспонированных светом порошков MgO электронно-дырочные центры с  $g = 2,0115$  и  $2,0012$  остаются стабильными до температуры

$\sim 300^\circ C$ . После 20 мин обжига при температуре  $350^\circ C$  их линии полностью исчезают из спектра ЭПР и на их месте восстанавливается сигнал ионов  $Fe^{3+}$  (см. рис. 1, б). Полностью первоначальная интенсивность линии ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  восстанавливается после обжига при  $450^\circ C$ , и при этом сильно понижается амплитуда линий секстета  $Mn^{2+}$ . С повышением температуры обжига сигналы  $Mn^{2+}$  полностью исчезают из спектров ЭПР, повышается интенсивность линии  $Fe^{3+}$  и сильно возрастает интенсивность линии  $Cr^{3+}$ . Несмотря на кардинальные изменения интенсивностей линий ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  в ходе прогрессирующего обжига, существенных изменений их ширин не происходит. Таким образом, обнаруженные фотоиндуцированные эффекты порошков MgO являются, по крайней мере, частично обратимыми. Количественные изменения интенсивности линий ЭПР  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в ходе обжига показаны на рис. 2, а. Сигнал ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  уменьшается до не наблюдаемого в узком термическом интервале  $400\text{--}500^\circ C$ , сопровождаемая значительным ростом интенсивности линии ЭПР  $Fe^{3+}$ .

Изучение фазового состава необожженных ультрадисперсных порошков MgO выявило наличие в нем продуктов взаимодействия с атмосферой. Поверхность зерен содержит адсорбированную воду, приповерхностные слои зерен оксида преобразуются

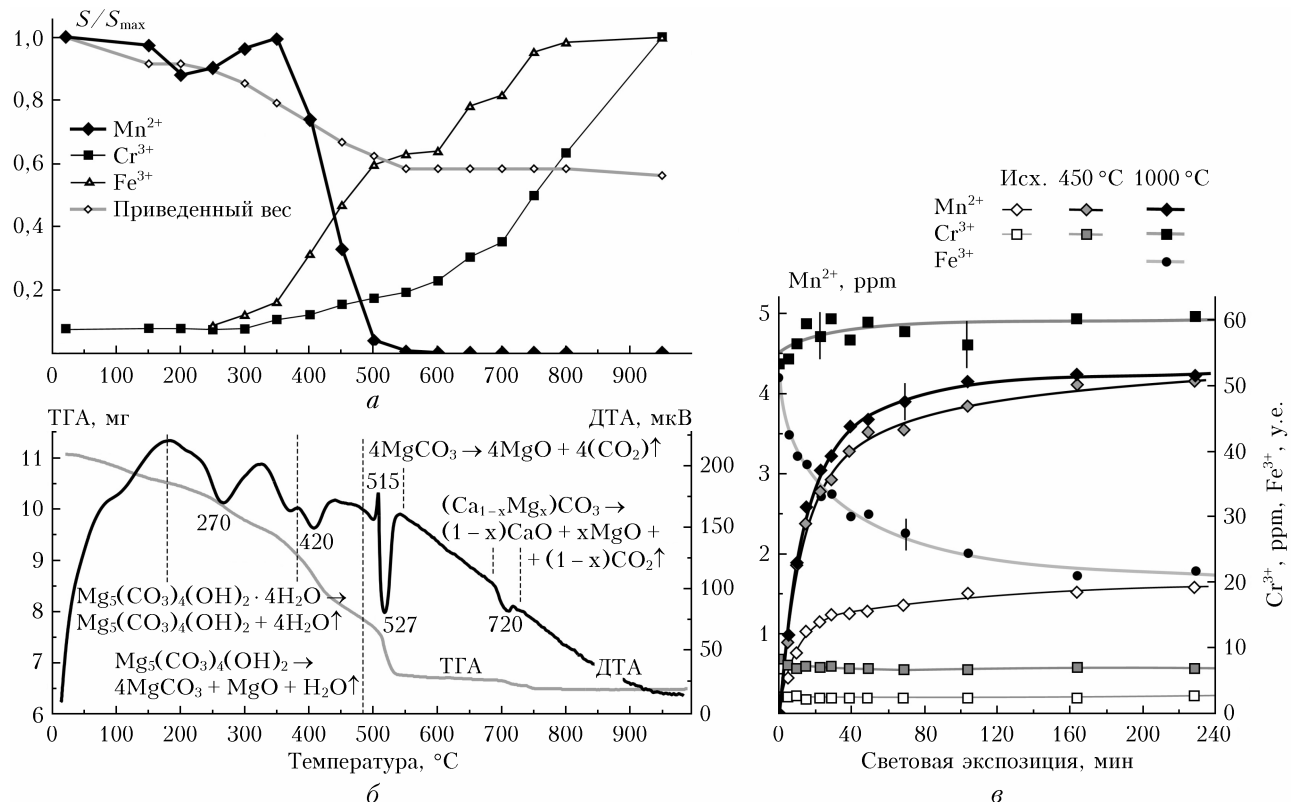


Рис. 2. Зависимости содержания парамагнитных состояний примесных ионов и фазовые превращения MgO: а – нормированные интегральные интенсивности линий ЭПР  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  в прогрессирующем обжиге (20 мин); б – дериватограмма пробы MgO с интерпретацией эффектов по данным [23]; в – зависимость концентраций  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  от длительности облучения ксеноновой лампой исходного порошка MgO и продуктов его прокалывания (4 ч) при 450 и  $1000^\circ C$ , маркеры – экспериментальные значения, линии – результат фитинга по уравнениям (1) и (2), представленным ниже

в гидрокарбонатные и, возможно, нитратные соединения [22]. Методами ИК- и рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции в исходных порошках MgO кроме основной фазы периклаза обнаружен кристаллический гидромагнезит  $Mg_3(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . В составе гидромагнезита присутствует примесь кальция, в прогретых при 400–500 °C порошках обнаруживаются следовые количества фазы  $(Mg_xCa_{1-x})CO_3$ . По данным термического анализа, общие потери веса после прокалывания до 1000 °C достигают 40% (рис. 2, б). Наблюдаемые термические эффекты в соответствии с данными [23] обусловлены дегидратацией (до 350 °C) и декарбонатизацией (350–600 °C) гидромагнезита, экзотермический эффект при 515 °C отмечает кристаллизацию аморфного  $MgCO_3$ , а небольшой термический эндотермический эффект при 720 °C, видимо, связан с распадом  $(Mg_xCa_{1-x})CO_3$ . Пересчет потерь веса при прокалывании показывает, что исходный порошок имеет следующий минеральный состав: MgO – 25,  $(Ca_{0,45}Mn_{4,55})(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$  – 75 вес. %.

При засветке быстрый рост интенсивности линий спектра ЭПР  $Mn^{2+}$  происходит как в исходном порошке, в котором зерна MgO покрыты гидромагнезитом, так и в порошке, прокаленном при температурах > 600 °C и уже не содержащем гидромагнезита. Сигнал ЭПР  $Fe^{3+}$  также остается фоточувствительным как в исходном, так и в обожженном порошке. Линия ионов  $Cr^{3+}$  к засветке малочувствительна. Обжиг порошка при температурах выше 450 °C приводит к росту предельной фотоиндуцированной интенсивности линий ЭПР  $Mn^{2+}$  в 2,5–3 раза по сравнению с исходным порошком. Это показывает, что фотостимулированные преобразования валентного состояния ионов железа и марганца происходят в оксидной фазе, а приповерхностный гидромагнезит, по-видимому, также содержащий примеси Mn, Fe и Cr, только сильно снижает его эффективность. После облучения прокаленных порошков (> 600 °C) изотропные линии электронно-дырочных центров с  $g = 2,0115$  и  $2,0012$  в спектрах ЭПР не появляются, они заменяются короткоживущей линией «орторомбического» типа с  $g_1 = 2,0127$ ,  $g_2 = 2,0096$ ,  $g_3 = 2,0028$ . По значению  $g$ -факторов линии в спектре засвеченного исходного порошка следует отнести к быстро вращающимся карбонатным радикалам  $CO_3^-$  (2,0115),  $CO_2^-$  (2,0112) в структуре гидромагнезита [24], а короткоживущую линию в прокаленном порошке – к фиксированным в решетке MgO озонидным радикалам  $O_3^-$  [25].

Появление в спектрах ЭПР линий от ионов  $Mn^{2+}$  при засветке порошка MgO указывает на их исходные состояния  $Mn^{3+}$  или  $Mn^{4+}$ . В наших условиях регистрации спектров ЭПР ионы  $Mn^{3+}$  не обнаруживаются. Ионы  $Mn^{4+}$  парамагнитны, но в соединении MgO симметрия их окружения понижена до тетрагональной [26, 27]. Такие сигналы ионов  $Mn^{4+}$  в спектрах ЭПР исходного и прокаленного порошка не выявлены. Поэтому в исходном состоянии примесной марганец находится в состоянии  $Mn^{3+}$ , что наблюдалось и ранее [28]. Фото- и термотрансформации спектров ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , очевидно, связаны с их обратимыми переходами в двухвалентные состояния, не детектируемые методом ЭПР [29].

Количественные изменения концентраций  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  в исходном порошке после прокалывания при 450 и 1000 °C под излучением ксеноновой лампы ДКсШ-150 показаны на рис. 2, в. В отличие от сильно зависящих от времени экспозиции концентраций ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , изменения содержания ионов  $Cr^{3+}$  в ходе засветки остаются практически в пределах погрешности измерений. Фотостимулированные переходы  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , очевидно, связаны с захватом электронов и в предположении неизменной скорости их генерации относятся к мономолекулярной реакции, в ходе которой исходные концентрации ионов  $Mn^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  уменьшаются с ростом экспозиции ( $t$ ) по экспоненциальному закону  $\sim \exp(-t/\tau)$ . Вследствие ультрадисперсности MgO примесные ионы распадаются на приповерхностную и объемную популяции, отличающиеся по скоростям фотопереходов. Вероятно, поэтому экспериментальные зависимости переходов  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  аппроксимируются экспоненциальной зависимостью с быстрой ( $C_1$ ,  $\tau_1$ ) и медленной ( $C_2$ ,  $\tau_2$ ) компонентами, описывающими, соответственно, приповерхностные и объемные ионы:

$$C_{Mn^{2+}}(t) = C_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + C_2(1 - e^{-t/\tau_2}), \quad (1)$$

$$C_{Fe^{3+}}(t) = C_\infty + C_1 e^{-t/\tau_1} + C_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

где  $C_{Mn^{2+}}(t)$  и  $C_{Fe^{3+}}(t)$  – детектируемые ЭПР концентрации парамагнитных состояний ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  после световой экспозиции длительностью  $t$ . Отличия форм уравнений (1) и (2) связаны с тем, что методом ЭПР регистрируется остаточная концентрация  $Fe^{3+}$ , а в случае  $Mn^{2+}$  – накопленное содержание. Кинетические параметры, полученные при подгонке экспериментальных зависимостей концентраций  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  от времени световой экспозиции, приведены в таблице.

Кинетические параметры фотоиндуцированных переходов ионов Mn и Fe под действием излучения ксеноновой лампы ДКсШ-150

Обработка порошка MgO	Валентный переход	$C_\infty^*$	$C_1^*$	$\tau_1$ , мин	$C_2^*$	$\tau_2$ , мин
Исходный 450 °C, 4 ч	$Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$	–	$1,2 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,6$	$0,50 \pm 0,08$	$130 \pm 50$
	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	–	$2,9 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,3$	$100 \pm 70$
1000 °C, 4 ч	$Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$	–	$3,1 \pm 0,7$	$12,4 \pm 2,2$	$1,2 \pm 0,6$	$60 \pm 30$
	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	$20 \pm 2$	$12 \pm 5$	$7 \pm 5$	$18 \pm 5$	$70 \pm 20$

\* Концентрации  $C_i$  для ионов  $Mn^{2+}$  даны в ppm,  $Fe^{3+}$  – в условных единицах.

Прокаливание длительное время находившегося в контакте с атмосферой порошка MgO, переводящее приповерхностные слои гидрокарбонатных и карбонатных фаз в оксидную форму, приводит почти к 3-кратному увеличению максимально достигаемой при засветке концентрации ионов Mn<sup>2+</sup>. Скорость накопления абсолютной концентрации ионов Mn<sup>2+</sup> в области малых экспозиций ( $t \rightarrow 0$ ) возрастает вдвое — с 0,13 до 0,25 ppm/мин. Время накопления половины от максимально достигаемой концентрации Mn<sup>2+</sup> ( $(C_1 + C_2)/2$ ) в изученных препаратах составляет 10–12 мин облучения ксеноновой лампой, что соответствует примерно недельному воздействию рассеянного солнечного света. Фотостимулированный переход Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup> относительно медленный и неполный. Так как ионы хрома слабо чувствительны к облучению, их сигнал ЭПР может быть использован в качестве внутреннего стандарта интенсивности линий Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Суммарное содержание ионов Cr по данным ЭПР оценена в 60 ppm, а ионов Mn — 4–5 ppm.

Спектральные диапазоны излучения ксеноновой лампы для оценки спектральной чувствительности ионов Mn<sup>2+</sup> выделялись набором светофильтров. Относительные энергетические потоки отдельных спектральных диапазонов были получены с учетом нормативной спектральной кривой свечения ДКсШ-150 и спектра пропускания светофильтра. Полученная спектральная зависимость эффективности генерации Mn<sup>2+</sup> (рис. 3) показывает, что фотостимулированные валентные переходы примесных ионов в порошках MgO происходят исключительно под действием УФ-излучения ( $\lambda < 400$  нм).

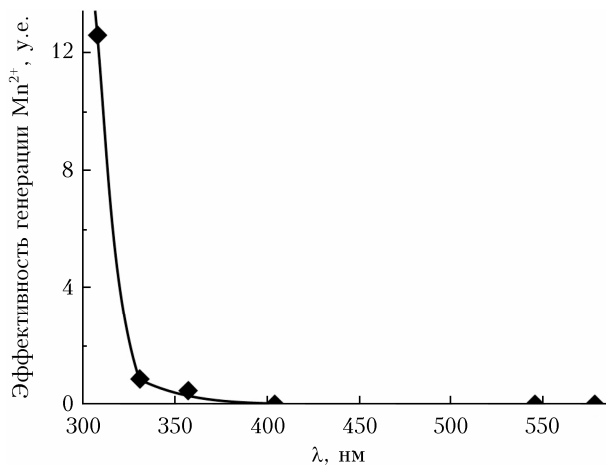


Рис. 3. Спектральная эффективность генерации Mn<sup>2+</sup> в MgO

Заметим, что край собственного поглощения MgO сдвинут в область гораздо меньших длин волн — в область вакуумного ультрафиолета ( $\lambda < 180$  нм). Описанные превращения в системе примесных ионов металлов с переменной валентностью под действием излучения в ближней и средней УФ-областях, а также солнечного света, вероятно, запускаются высвобождением электронов при погло-

щении кванта света поверхностным кислородом  $O_{(s)}^{2-} + h\nu \rightarrow O_{(s)}^{-} + e^{-}$  с последующим захватом электрона объемными примесями Me<sup>3+</sup>, формированием на поверхности короткоживущих озонидных радикалов  $O_{(s)}^{-} + O_2 \rightarrow O_3^{-}$ , которые действительно наблюдались в спектрах ЭПР порошка MgO сразу после его облучения.

Таким образом, исследования показали, что наблюдаемый ЭПР-эффект, возникающий при облучении порошков MgO ультрафиолетом, обусловлен обратимыми валентными переходами изоморфных примесных ионов Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Вправо они идут под УФ-излучением, а исходное состояние (слева) восстанавливается обжигом при температурах более 400 °С. Для формирования начального состояния примесных ионов Mn ультрадисперсный порошок MgO следует предварительно подвергнуть длительному обжигу при температуре ~1000 °С. В циклах обжиг–облучение препарат может быть использован многократно. Фотоиндуцированный переход Mn<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> → Mn<sup>2+</sup> в ультрадисперсном оксиде магния, количественно детектируемый с помощью ЭПР, может быть использован в качестве пассивного интегрирующего датчика УФ-потоков.

## Сфера применения УФ-детектора на основе ультрадисперсного MgO. Послойная оценка УФ прозрачности снега

Кварцевые ампулы с прокаленным порошком MgO закреплялись на штоке через каждые 5 см и погружались в снежный покров. Верхняя ампула располагалась над снежной поверхностью на высоте 5 см. Время экспонирования — 5 дней. Плотность снега в 5-сантиметровых слоях менялась сверху вниз от 0,15 до 0,18 г/см<sup>3</sup>. Схема размещения ампул и спектры ЭПР, полученные после 5 дней выдержки, представлены на рис. 4.

Диапазон записи охватывает полные парциальные спектры от ионов Fe<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>, а для Mn<sup>2+</sup> — только третий компонент СТС. За время экспонирования в спектре пробы в верхней ампуле сильно увеличилась интенсивность линии Mn<sup>2+</sup>, тогда как сигнал Fe<sup>3+</sup> снизился до уровня шума. При переходе к нижней ампуле интенсивность линии Mn<sup>2+</sup> монотонно уменьшалась, а линии Fe<sup>3+</sup> — увеличилась почти до значений для неэкспонированной ампулы.

**УФ-мониторинг в Арктике.** Известно, что фотокаталитические реакции на поверхности аэрозолей могут вносить существенный вклад в динамику УФ-излучения, поступающего на земную поверхность. Одним из таких примеров является рост УФ-излучения из-за истощения стратосферного озона [30]. Для Арктики это явление впервые было зарегистрировано в начале 2010-х гг. и, как отмечается в докладе группы экспертов UNEP [31], продолжает фиксироваться в настоящее время. Подтверждением этому стал факт самой большой потери озона за все

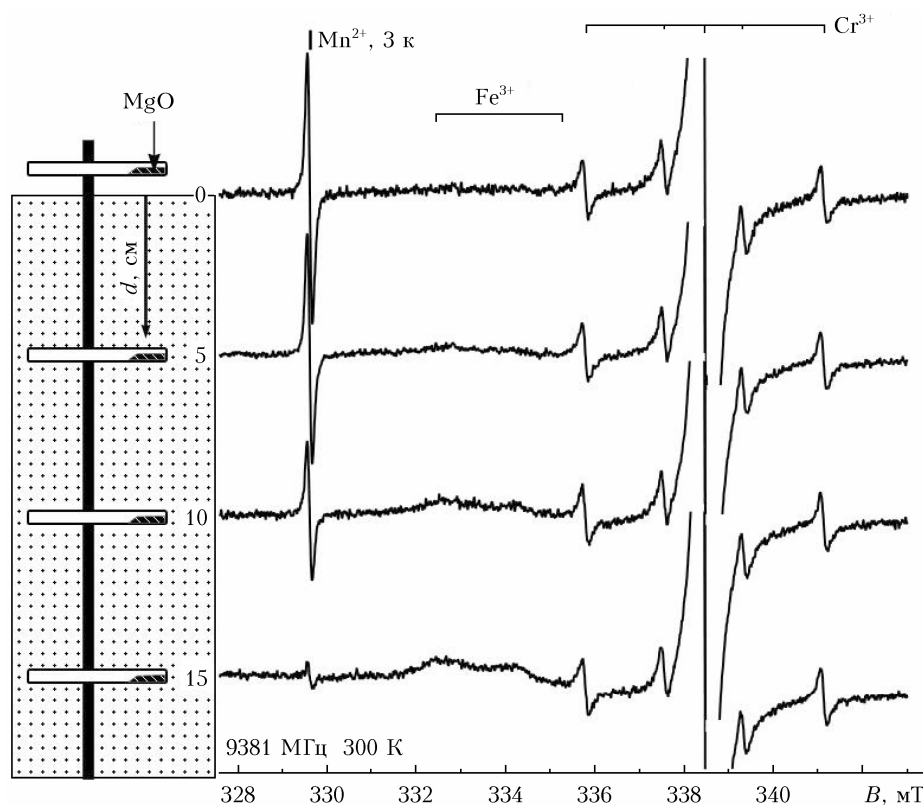


Рис. 4. Схема размещения ампул с пробами в снежном покрове и спектры ЭПР, полученные после 5 дней экспонирования

время наблюдений в Арктике, зафиксированный весной 2020 г. [32]. Для региона это привело к увеличению УФ-индекса почти вдвое [33, 34]. В связи с этим появилась необходимость в большом количестве данных по поступающему УФ-излучению.

Проведенный нами обзор литературы показал, что методы оценки УФ-излучения ограничены несколькими хорошо отработанными процессами. При этом их измерительная инфраструктура сложна и требует определенных условий для поддержания работоспособности, а эксплуатация аппаратуры — высокопрофессиональных операторов. Поэтому существующая на данный момент редкая опорная сеть наземных станций в Арктике не обеспечивает репрезентативности прогнозных оценок последствий изменения климата, вызванных потерями стратосферного озона. В определенной мере эту проблему можно решить, используя пассивный УФ-детектор на основе ультрадисперсного оксида магния, в котором фотоиндуцированный переход  $Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow Mn^{2+}$  под воздействием УФ-радиации регистрируется методом ЭПР. Результаты исследований по оценке ультрафиолетовой прозрачности снежного покрова, приведенные в настоящей работе, показывают, что детектор УФ-излучения на основе ультрадисперсного оксида магния может оказаться эффективным вспомогательным инструментом при организации пассивного УФ-мониторинга в малообжитых и труднодоступных тундровых районах Арктики.

## Заключение

С использованием метода ЭПР показано, что валентное состояние изоморфных примесных ионов металлов с переходной валентностью (железа и марганца) в решетке ультрадисперсного оксида магния с кристаллической структурой периклаза является фоточувствительным:  $Fe^{3+}, Mn^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}, Mn^{2+}$ . Переходы обратимы: вправо они идут под действием УФ-излучения, а исходное состояние (слева) восстанавливается обжигом при температурах не ниже 450 °С. Высокая эффективность фотоперезарядки  $Mn^{2+}$  обусловлена ультрадисперсностью порошка MgO. Суммарное содержание ионов хрома и марганца по данным ЭПР оценена в 60 ppm и 4–5 ppm соответственно.

Фотоиндуцированный переход  $Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow Mn^{2+}$  с ЭПР-регистрацией может быть использован в качестве пассивного интегрирующего датчика УФ-потоков. Возможной сферой практического приложения нового УФ-детектора на основе искусственного ультрадисперсного оксида магния может быть мониторинг УФ прозрачности снежного покрова и его изменений в условиях пылевого загрязнения атмосферы. Он также может использоваться при создании сети пассивного УФ-мониторинга в малообжитых и труднодоступных тундровых районах Арктики. При этом продолжительность экспонирования УФ-детектора на основе ультрадисперсного MgO, в отличие от химических УФ-детекторов,

не ограничена во времени и определяется только задачами исследования.

Работа выполнена в рамках госзадания Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, проект П.10.3.2 (№ АААА-А17-117021310142-5), а также госзадания Института геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ Урального отделения РАН (№ АААА-А17-117121270036-7). Экспериментальная часть работы выполнена в ЦКП «Геонаука» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

1. *Juzeniene A., Moan J.* Beneficial effects of UV radiation other than via vitamin D production // *Dermato-Endocrinology*. 2012. N 4. P. 109–117. DOI: 10.4161/derm.20013.
2. *Caldwell M.M., Björn L.O., Bornman J.F., Flint S.D., Kulandaivelu G., Teramura A.H., Tevini M.* Effects of increased solar ultraviolet radiation on terrestrial ecosystems // *J. Photochem. Photobiol. B*. 1998. V. 16, N 1–3. P. 40–52. DOI: 10.1016/S1011-1344(98)00184-5.
3. *Häder D.P., Kumar H.D., Smith R.C., Worrest R.C.* Effects of solar UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with climate change // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2007. N 6. P. 267–285. DOI: 10.1039/b700020k.
4. *Чубарова Н.Е., Жданова Е.Ю., Хамматов В.У., Варгин П.Н.* Актуальные проблемы изучения ультрафиолетовой радиации и озонового слоя // *Вестн. РАН*. 2016. Т. 86, № 9. С. 839–846. DOI: 10.7868/S0869587316050030.
5. *Зуев В.В., Зуева Н.Е., Короткова Е.М., Павлинский А.В.* Влияние истощения озонового слоя на процессы деградации хвойных лесов южных регионов Сибири // *Оптика атмосф. и океана*. 2017. Т. 30, № 1. С. 27–34; *Zuev V.V., Zueva N.E., Korotkova E.M., Pavlinsky A.V.* Impact of ozone depletion on degradation processes of coniferous forests in southern regions of Siberia // *Atmos. Ocean. Opt.* 2017. V. 30, N 4. P. 342–348. DOI: 10.15372/AOO20170104.
6. *Lucas R.M., Yazar S., Young A.R., Norval M., de Gruijl F.R., Takizawa Y., Rhodes L.E., Sinclair C.A., Neale R.E.* Human health in relation to exposure to solar ultraviolet radiation under changing stratospheric ozone and climate // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2019. N 18. P. 641–680. DOI: 10.1039/c8pp90060d.
7. *Webb A.R.* Measuring UV radiation: a discussion of dosimeter properties, uses and limitations // *J. Photochem. Photobiol. B*. 1995. V. 31, N 1–2. P. 9–13. DOI: 10.1016/1011-1344(95)07162-4.
8. *Horkay I., Wikonkál N., Patkó J., Bazsa G., Beck M., Ferenczi A., Nagy Z., Rácz M., Szalay T.* SUNTEST: a chemical UVB radiation dosimeter // *J. Photochem. Photobiol. B*. 1995. V. 31, N 1–2. P. 79–82. DOI: 10.1016/1011-1344(95)07194-6.
9. *Mills A., Grosshans P., McFarlane M.* UV dosimeters based on neotetrazolium chloride // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2009. V. 201, N 2–3. P. 136–141. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.10.010.
10. *Saad A.F., Sedqy E.M., Ahmed R.M.* Effect of UVC radiation on the optical properties of thermally treated CR-39 polymer films: A new approach for the use of CR-39 as an optical dosimeter // *Radiat. Phys. Chem.* 2021. V. 179. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.109253.
11. *Quintern L.E., Horneck G., Eschweiler U., Buecker H.* A biofilm used as ultraviolet dosimeter // *Photochem. Photobiol.* 1992. N 3. P. 389–395. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1992.tb04252.x.
12. *Rettberg P., Sief R., Horneck G.* The DLR-biofilm as personal UV dosimeter // *C. Baumstark-Khan, S. Kozubek, G. Horneck (eds.) // Fundamentals for the Assessment of Risks from Environmental Radiation. NATO Science Series (Series 2. Environmental Security)*, 1999. V. 55. P. 367–370. DOI: 10.1007/978-94-011-4585-5\_46.
13. *Wang T.C.* A simple convenient biological dosimeter for monitoring solar UV-B radiation // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1991. V. 177, N 1. P. 48–53. DOI: 10.1016/0006-291x(91)91946-a.
14. *Tyrrell R.M.* Biological dosimetry and action spectra // *J. Photochem. Photobiol. B*. 1995. V. 31, N 1–2. P. 35–41. DOI: 10.1016/1011-1344(95)07166-1.
15. *Bérces A., Fekete A., Gáspár S., Gróf P., Rettberg P., Horneck G., Rontó G.* Biological UV dosimeters in the assessment of the biological hazard from environmental radiation // *J. Photochem. Photobiol. B*. 1999. V. 53, N 1–3. P. 36–43. DOI: 10.1016/S1011-1344(99)00123-2.
16. *Davis A., Deane G.H.W., Diffey B.L.* Possible dosimeter for ultraviolet radiation // *Nature*. 1976. V. 261. P. 169–170. DOI: 10.1038/261169a0.
17. *Parisi A.V., Kimlin M.G., Turnbull D.J., Macaranas J.* Potential of phenothiazine as a thin film dosimeter for UVA exposures // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2005. V. 4, N 11. P. 907–910. DOI: 10.1039/b508553e.
18. *Turner J., Parisi A.V., Turnbull D.J.* Dosimeter for the measurement of plant damaging solar UV exposures // *Agric. For. Meteorol.* 2009. V. 149, N 8. P. 1301–1306. DOI: 10.1016/j.agrformet.2009.03.002.
19. *Parisi A.V., Amar A., Igoe D.P.* Long-term UV dosimeter based on polyvinyl chloride for plant damage effective UV exposure measurements // *Agric. For. Meteorol.* 2017. V. 243, N 15. P. 68–73. DOI: 10.1016/j.agrformet.2017.05.012.
20. *Тентюков М.П., Лютоев В.П.* ЭПР-спектроскопия сухих аэрозолей // *Оптика атмосф. и океана*. 2008. Т. 21, № 9. С. 789–792.
21. *Альшиуллер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитных резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
22. *Аэрозоли Сибири / И.С. Андреева и др.; отв. ред. К.П. Куценогий.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 548 с.
23. *Hollingbery L.A., Hull T.Z.R.* The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite – a review // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 509. P. 1–11.
24. *Ikeya M.* New Application of Electron Spin Resonance. Singapore: World Scientific Publishing, 1993. 500 p.
25. *Chiesa M., Paganini M.C., Giannello E.* EPR of charge carriers stabilized at the surface of metal oxides // *Appl. Magn. Reson.* 2010. V. 37. P. 605–618.
26. *Davies J.J., Smith S.R.P., Wertz J.E.* Electron paramagnetic resonance of tetravalent Manganese ions at tetragonal and octahedral sites in MgO // *Phys. Rev.* 1969. V. 178. P. 608–612.
27. *Wu X.-X., Fang W., Feng W.-L., Zheng W.-C.* Study of EPR parameters and defect structure for two tetragonal impurity centers in MgO:Cr<sup>3+</sup> and MgO: Mn<sup>4+</sup> crystals // *Appl. Magn. Reson.* 2009. V. 35. P. 503–510.
28. *Valia A.-E., Roomy J.J.* A novel ESR method based on dilute solid solution of Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> ions in MgO for detecting spillover of hydrogen from noble metals // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 159. P. 429–432.
29. *Galustashvili M., Kalabegishvili T., Kurasbediani A., Kachadze V., Sobolevskaya S.* EPR Investigation of the accumulation of F<sup>+</sup> centers in irradiated MgO: Mn crystals // *Appl. Magn. Reson.* 2005. V. 28. P. 393–399.
30. *Белан Б.Д.* Озон в тропосфере. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2010. 488 с.

31. Neale R.E., Barnes P.W., Robson T.M., Neale P.J., Williamson C.E., Zepp R.G., Wilson S.R., Madronich S., Andradý A.L., Heikkilä A.M., Bernhard G.N., Bais A.F., Aucamp P.J., Banaszak A.T., Bornman J.F., Bruckman L.S., Byrne S.N., Foereid B., Häder D.-P., Hollestein L.M., Hou W.-C., Hylander S., Jansen M.A.K., Klekociuk A.R., Liley J.B., Longstreth J., Lucas R.M., Martínez-Abaigar J., McNeikk K., Olsen C.M., Pandey K.K., Rhodes L.E., Robinson S.A., Rose K.C., Schikowski T., Solomon K.R., Sulzberger B., Ukebor J.E., Wang Q.-W., Wängberg S.-E., White C.C., Yazar S., Young P.J., Zhu L., Zhu M. Environmental effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, Update 2020 // Photochem. Photobiol. Sci. 2021. V. 20. P. 1–67. DOI: 10.1007/s43630-020-00001-x.
32. Зуев В.В., Савельева Е.С., Павлинский А.В. Беспрецедентная озоновая аномалия в арктической стратосфере в зимне-весенний период 2020 г. // Докл. РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 495, № 2. С. 36–40.
33. Lawrence Z.D., Perlwitz J., Butler A.H., Manney G.L., Newman P.A., Lee S.H., Nash E.R. The remarkably strong Arctic stratospheric polar vortex of winter 2020: Links to record-breaking Arctic oscillation and ozone loss // J. Geophys. Res.: Atmos. 2020. V. 125, N 22. DOI: 10.1029/2020JD033271.
34. Bernhard G., Manney G.L., Lakkala K.A., Johnsen B., Groß J.-U., Ialongo I., Johnsen B., Lakkala K., Manney G.L., Müller R., Svendby T. Record-breaking increases in Arctic solar ultraviolet radiation caused by exceptionally large ozone depletion in 2020 // Geophys. Res. Lett. 2020. V. 47, N 24. P. e2020GL090844. DOI: 10.1029/2020GL090844.

*M.P. Tentyukov, V.P. Lyutoyev, B.D. Belan, D.V. Simonenkov, O.S. Golovataya.* **Ultraviolet radiation detector based on artificial periclase nanocrystals (MgO).**

A method of ultraviolet radiation dosimetry based on recording the photostimulated transition  $Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow Mn^{2+}$  in ultrafine MgO with a periclase crystal structure is described. The observed effect is associated with the photosensitivity of transition metal impurity ions. The intensity of the electron paramagnetic resonance (EPR) signal of  $Mn^{2+}$  ions can be used as a measure of change in the valence state of Mn impurity ions in MgO lattice. The possibility of recording a photostimulated transition by the EPR is proposed to be used in the development of a passive integrating ultraviolet detector (UV detector). The applicability of the new UV detector for assessing the ultraviolet transparency of snow cover is shown. The possibility of its use for monitoring the ultraviolet radiation on the Earth's surface in the framework of studies of the stability of tundra ecosystems in the conditions of depletion of the stratospheric ozone layer in the Arctic is discussed.