

**С.К. Прилипко, В.М. Шовкопляс**

## **ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНТРОПОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНИМ МЕТОДОМ**

Розглянуті фактори, які впливають на достовірність термолюмінесцентних досліджень. Запропоновані деякі теоретичні і методичні можливості їх вирішення. Намічені шляхи подальшого розвитку термолюмінесцентного методу.

*Ключові слова:* термолюмінесцентний метод, антропогенові відклади.

**Вступ.** Серед фізичних методів визначення віку гірських порід антропогенового періоду найбільшого поширення набув радіо вуглецевий метод, але він дозволяє охопити лише верхню частину неоплейстоцену. Палеомагнітні дослідження упевнено працюють лише в комплексі з іншими методами. Широке застосування для визначення палеотемператур океанів та морів має ізотопно-кисневий метод. Запити науки й практики вимагають розробки та використання більш універсального методу датування четвертинних відкладів. Таким методом, який вже тривалий час застосовується в геохронології, є термолюмінесцентний метод. Він займає свою чітко окреслену вікову нішу в межах 20–500 тис. років, за деякими даними (які ми поділяємо) – 800 тис. років і більше.

На жаль, не завжди вдається врахувати всі фактори, які виникають під час роботи, починаючи з процесу відбору зразків і закінчуючи остаточним підрахунком віку проби. Удавана простота методу не відповідає дійсній фізичній основі методу, яка значно складніша, ніж це здається [5]. Відповідно до фізичної моделі методу світлосума термолюмінесценції пропорційна концентрації локальних носіїв заряду. Розмір світлосуми залежить також від співвідношення процесів накопичення і звільнення (рекомбінації) носіїв заряду, процесів дренажу, калібровки, федингу та інше. В своїй роботі ми вирішили сконцентрувати увагу до деяких методичних проблемах які на нашу думку можуть суттєво впливати на кінцевий результат термолюмінесцентного дослідження.

**Виклад матеріалу.** Існує комплекс факторів, які, по-перше, впливають на можливість накопичувати світлосуму; по-друге умови які забезпечують тривале зберігання накопиченої світлосуми протягом десятиків, сотень тисяч років; по-третє, можуть впливати на процеси збереження або втрати світлосуми з часом. І нарешті варто враховувати вплив процесів лабораторної обробки зразків таких, як калібрування і дренаж, а також наявність в кристалічній решітці кристалів кварцу домішок, що виступають як чинники активації або гасіння люмінесценції. Тому визначаючи термолюмінесцентним методом вік гірської породи, обов'язково слід враховувати цей комплекс факторів.

В основу методу термолюмінесцентного датування покладено ефект накопичення не рівноважних носіїв заряду на локальних рівнях пасток у діелектриках під дією іонізуючого опромінення природних радіонуклідів присутніх в датуємих об'єктах. Природне радіоактивне опромінення, проходячи через речовину (гірську породу), вступає з атомами й молекулами в енергетичну взаємодію. Відбувається іонізація – збудження атомних структур. Частина збуджених електронів переходить на нові метастабільні енергетичні рівні. Таким чином, під впливом фонові радіації в кристалофорах (палеодозиметрах) відбувається накопичення внутрішньої енергії (світлосуми). Розмір накопиченої в природних мінералах внутрішньої енергії D несе вікову інформацію, тому що залежить від потужності дози P і тривалості опромінення T.

---

© С.К. Прилипко, В.М. Шовкопляс, 2013

Після виміру накопиченої світлосуми підрахунок віку гірської породи зводиться до простого поділу величини поглиненої дози радіації, що утворює термолюмінесценцію, на природну радіоактивність зразка (рад/рік).

Звідси, знаючи швидкість накопичення світлосуми в одиницю часу (рад) на рік і розмір поглиненої кристалофором дози радіації, можна обчислити вік зразка:

$$T = \frac{D}{P}, \quad (1)$$

де – T вік (рік); D – накопичена доза (рад); P – доза накопичена за рік (рад/рік).

Але при визначенні накопиченої палеодозиметром світлосуми необхідно враховувати ряд факторів, таких як дефектність кристалічної решітки, її геометрію і конфігурацію. Мають бути емпірично ідентифіковані енергетичні рівні центрів люмінесценції. Також дуже важливо встановити дозну чутливість палеодозиметра, тобто енергетичні рівні і ефективні поперечні перетини пасток ( $\bar{\sigma}$ ), а також акти рекомбінації для всіх процесів, можливих в системі. Знаючи кінетику процесів захоплення носіями опромінення електронів, можна зробити кількісні квантово-механічні розрахунки положення рівнів власних енергій і хвильових функцій атомів. Фактори, які впливають на накопичення палеодозиметром світлосуми такі: метастабільний стан, нуль момент, дозна чутливість кварцових зерен.

Однією з найважливіших умов термолюмінесцентного датування є можливість кварцових зерен накопичувати та тривалий час зберігати накопичену світлосуму на своїх збуджених зовнішньою радіацією енергетичних рівнях в так званому метастабільному стані.

Метастабільний стан квантових систем – це збуджений стан атомарної структури кристалічної решітки, який може існувати тривалий час і в такий спосіб стабільний. Це стан хиткої рівноваги, в якому система може перебувати тривалий час. Він залежить від енергетичної глибини пастки, частотного фактора та температури.

Час життя метастабільного стану  $\rho$  визначається за формулою  $\rho = 1/A$ , де A – повна ймовірність переходу з даного стану в усі стани з меншою енергією. Чим менше A, тим більше  $\rho$  і тим стабільніше стан. Для переходу атома з метастабільного стану на рівень випромінювання йому необхідно надати додаткову енергію. Люмінесценція, що виникла при таких процесах, називається метастабільно – стимульованою.

Час перебування електрона в метастабільному стані визначається трьома факторами: енергетичною глибиною пастки, частотним фактором, температурою, при якій існує пастка. Цей час можна обчислити за формулою:

$$\rho = \lambda \cdot e^{\frac{E_t}{Kt}}, \quad (2)$$

де  $\rho$  – час життя метастабільного стану (рік);  $\lambda$  – частотний фактор (рік);  $E_t$  – енергія термічного вивільнення пастки (eV);  $t$  – температура ( $^{\circ}\text{C}$ ); K – коефіцієнт (постійна Больцмана).

На підставі даної формули було розраховано час перебування електронів на локальних рівнях кристалофору для трьох значень температур – 17, 60, 150  $^{\circ}\text{C}$ . При температурі 17  $^{\circ}\text{C}$  і енергетичній глибині пастки 1,27 eV тривалість перебування електронів на локальних рівнях становить  $5,3 \cdot 10^6$  років. При 60  $^{\circ}\text{C}$  та глибині пастки 1,62 eV –  $1,9 \cdot 10^6$  років. При температурі 150  $^{\circ}\text{C}$  та глибині пастки 1,62 eV – 4400 років. [6].

В якості природного кристалофора можуть бути використані різні оптично прозорі мінерали-діелектрики. Нас цікавлять мінерали, які могли б виступити в ролі палеодозиметра, які могли б накопичувати і зберігати в продовж тривалого часу вікову інформацію. Одним з таких мінералів є кварц. Кристали кварцу прозорі або напівпрозорі для видимого світла, прозорі для ультрафіолету та частково для інфрачервоного випромінювання. Крім того, кристали кварцу мають гарні дозиметричні властивості,

дефекти кристалічної решітки забезпечують достатню глибину пастки для того, щоб метастабільний стан електронів зберігався тривалий час. Дефекти кристалічної решітки забезпечені структурними особливостями заміни  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  або  $\text{Al}^{3+}$  з одночасним входженням у решітку  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Li}^{1+}$  або  $(\text{OH})^{1-}$  [1, 2].

Як відмічалось вище, визначення віку палеодозиметра напряму зв'язане з кількістю заповнених пасток. Простий поділ обчисленої при цьому еквівалентної дози поглиненої радіації на радіоактивність зразка дасть значення віку менше реального на якусь певну величину, що залежить від значення втрати світлосуми за рахунок довільного опромінення. Ізотермічне випромінення здійснюється за експонентним законом і описується виразом:

$$St = S_0 \cdot e^{-\frac{T}{t}}, \quad (4)$$

де  $S_0$  – величина світлосуми початковий момент;  $St$  – величина світлосуми в кінцевий момент;  $t$  – час висвітлювання (рік);  $T$  – вік (рік).

Крива термовипромінення природного кварцу з розміром зерна 0,05-0,005 мм, виділеного з порід лесової формації при рівномірному нагріванні зі швидкістю 160 °С за хвилину, характеризується чітким піком з максимумом в інтервалі температур 220-240 °С. Присутність у кварці такого чіткого максимуму свідчить про існування в кристалічній решітці цього мінералу значної кількості однакових за своєю природою пасток.

Дослідження показують, що максимум інтенсивності термолюмінесцентного випромінення виникає при температурі 220-240 °С є основним носієм вікової інформації і залежить від рівня природного радіаційного фону з радіоактивним випроміненням енергією 1,2-1,3 ерга, які заповнюють глибокі електронні пастки.

Перед тим як розглянути кінетику наповнення пасток, нам треба зробити декілька припущень. Припущення перше – ми маємо справу з однорідним безкінечним середовищем з рівномірно розподіленими в ній крапковими джерелами випромінювання; друге – наше джерело – це сферичний детектор з радіусом  $r$ ; третє – потужність дози розраховується для однорідного суцільного середовища; і нарешті четверте – на поверхню детектора впливає щільність всього потоку випромінення  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -променів та космічна складова.

Кінетику наповнення пасток у палеодозиметрі (коефіцієнт  $Z$ ) обчислюють за наведеною формулою. Рахуючи що з моменту поховання породи кількість наповнених пасток залишається постійною і визначається як відносна заповнення пастки під дією одинарної дози ( $D$ ),

$$Z = \frac{n}{N-n} \cdot \frac{1}{D} \quad \text{де } Z \text{ – коефіцієнт наповненості пасток; } N \text{ – кількість вільних пасток; } n \text{ – кількість наповнених пасток; } D \text{ – доза опромінення (рад).} \quad (4)$$

Для кварцу з максимумом термолюмінесценції при температурі 230 °С енергетична глибина рівня пастки становить 1,37 ев., частотний фактор  $1,10^{-8}$ , що дозволяє вважати за можливе збереження природної світлосуми протягом мільйона років [3]. Дозна чутливість кварцу є фізичною константою для конкретних різновидів дефектів у кварці для даної мінералогічної провінції.

Таким чином дозну чутливість палеодозиметра можна описати наступною формулою:

$$K_s = \frac{N \cdot K_v}{D} \quad (5)$$

де  $K_s$  – коефіцієнт дозної чутливості;  $N$  – кількість пасток;  $K_v$  – коефіцієнт, що відповідає поперечному перетину пастки;  $D$  – доза опромінення (рад).

Перед тим як обчислити вік зразка, необхідно також врахувати фактори, які впливають на накопичення світлосуми. Перш за все це кількісний і якісний склад ізотопів

урану, торію, калію в породі, вплив  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і жорсткого космічного випромінення на накопичення світлосуми. Також має бути визначеним вплив дефектності кристалів кварцу. Мають бути емпірично визначені енергетичні рівні центрів накопичення, ефективні поперечні перетини захоплення і рекомбінації, процеси федингу, тобто процеси, які можливі і функціонують в системі порода – палеодозиметр.

Загально відомо, що в породі присутні радіонукліди уран-торієвого ряду. Щоправда, в одних об'єктах їх буває трохи більше, в інших менше. Для вірного визначення віку субаеральних відкладів дуже важливо достовірно встановити ефективну щільність потоку, еквівалентну дозу поглинену породою, встановити кількісний і якісний склад цих радіоактивних частинок у породі. Для цього необхідно в процесі відбору зразків на термолюмінесцентний аналіз безпосередньо на розрізі провести визначення еквівалентної дози (мкЗв/ч.), потужності експозиційної дози (МР/ч.), щільності потоку, питомої активності (Ки/кг).

Для підрахунку ефективної дози поглиненої радіації, що йде на накопичення світлосуми використовуються різні методики. На нашу думку, формула, запропонована М. Тайтом [4], є однією з найбільш оптимальних; вона повністю враховує всі види енергій, впливаючих на палеодозиметр (ми наведемо її нижче). Перед цим хочемо торкнутися питання калібрування та наявності різних домішок у кристалах кварцу.

На підставі експериментальних даних, наведених багатьма дослідниками, можна зробити однозначний висновок, що калібруватися повинні палеодозиметри з непорушеною структурою електронно-діркових центрів (пасток). Будь-який вплив на палеодозиметр – дроблення, відпалювання, ультрафіолет тощо, які часто використовують, змінює концентрацію пасток, конфігурацію та геометрію кристалічної решітки, що автоматично спричиняє відчутну зміну чутливості до радіоактивного випромінення, що, в свою чергу, призводить до значних помилок у визначенні віку. Врахувати всі ці зміни на даному етапі практично неможливо.

Фактично вся різноманітність у морфології піків і кривих термолюмінесценції кварцових зерен обумовлена наявністю й співвідношенням у породі компенсаторів, якими можуть виступати літій, натрій, магній, калій, залізо. Причому утворення діркового центра на кристалах Al–тетраедра та електронної пастки на одному з таких центрів супроводжуються дифузєю лужних іонів Na, Li. Домішки можуть виступати як у ролі активаторів, так і гасників світлосуми. Хоча механізм активації або гасіння теоретично залишається нез'ясованим, є лише вказівки на те, що домішки заліза, кобальту і нікелю виступають як гасники, а марганець і стронцій – як активатори.

Для коректного визначення термолюмінесцентним методом віку геологічних об'єктів необхідно визначити потужність дози випромінення, впливаючої на палеодозиметр протягом певного часу (в нашому випадку за рік).

Річна доза вираховується на базі повних енергій  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -частинок ( $E_\alpha$ ,  $E_\beta$ ,  $E_\gamma$  мев.) зв'язаних з кожним із повних розпадів ряду  $^{238}\text{U}$ , тобто  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  та  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ . При цьому внесок  $\alpha$ -частинок береться з коефіцієнтом відповідності їх ефективності в наповненні пасток.

Річну дозу поглиненої радіації в палеодозиметрі пропонується обчислювати за формулою М. Тайта [4]:

$$P = [3,15 \cdot 10^{-3} \alpha (kE_\alpha + E_\beta + E_\gamma) + p + 0,016] \text{ рад/рік} \quad (6)$$

де  $P$  – річна доза поглиненої радіації (рад/рік);  $E$  – енергія від  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -випромінення (ерг/рік);  $\alpha$  – число відліків (1000 с.);  $k$  – значення коефіцієнта відносної ефективності  $\alpha$ - випромінювання в порівнянні з  $\beta$ - та  $\gamma$ - випромінюванням; 0,016 – частка космічного випромінювання (рад/рік);  $P$  – процентний внесок радіоактивного калію.

Термолюмінесценція в мінералах утворюється під дією фонові радіації, її розмір (світлосума) пропорційна потужності дози радіації й тривалості опромінення. Тому, знаючи швидкість накопичення енергії за одиницю часу (ерг/рік) і величину поглиненої зразком

дозі радіації, що відтворює в зразку світлосуму, можна визначити вік зразка. Враховуючи все викладене, не заглиблюючись в деталі (в спрощеному вигляді) вік зразка визначається за формулою:

$$T = \frac{L_n}{P_n} \cdot \frac{P_\Lambda}{L_\Lambda} \quad (7)$$

де  $L_n$  – інтенсивність природної термолюмінесценції;  $L_\Lambda$  – інтенсивність лабораторної термолюмінесценції;  $P_n$  – природна доза рад/рік;  $P_\Lambda$  – лабораторна доза (рад/рік);  $T$  – вік.

**Заключення.** Ми розглянули теоретичні можливості застосування термолюмінесцентного методу. Достатня точність та оперативність методу вже сьогодні дає можливість стверджувати, що термолюмінесцентний метод забезпечує детальну і точну картину хронологічних подій неоплейстоцену.

Можна стверджувати, що завдяки своїм термолюмінесцентним властивостям кварцові зерна є чудовими палеодозиметрами, вони дають чіткі криві термовисвічування з максимумом температур близько 230<sup>0</sup>С. Не торкаючись питання нуля моменту, вважаємо доведеним, що накопичена палеодозиметром світлосума є носієм вікової залежності.

На даний момент не має конкретної моделі методу, яка б відповідала на всі питання, які виникають в процесі датування. І все ж, незважаючи на деякі теоретичні й практичні питання, ефективність датування неоплейстоценових відкладів термолюмінесцентним методом не викликає особливих заперечень. Зауваження можуть бути до наступного:

- методики відбору зразків;
- точності та надійності апаратури;
- коректної підготовки зразків до аналізу;
- правильного обліку всіх факторів, що впливають на формування світлосуми, її збереженості в часі тощо;
- вірного розрахунку віку.

Ігнорування або невірна інтерпретація наведених вище факторів призводить до виникнення та накопичення помилок при отриманні кінцевого результату.

1. Брик О.Б. О механизме образования туннельных AL–O центров в кварце по данным ЭПР / Брик О.Б., Дегода В.Я., Морозув Ю.А. и др. // Физика твердого тела. – К., 1995. – Т. – № 1. – С. 107–114.
2. Матросов И.И. Влияние радиоактивности и энергетических параметров ловушек, на интенсивность природной равновесной термолюминесценции / И.И. Матросов, Ю.Л. Погорелов // Геология и геофизика. – 1976. – №11. – С. 149–152.
3. Морозов Г.В. Определение относительного возраста антропогенных отложений термолюминесцентным методом / Морозов Г.В. – Киев: Наук. думка, 1968. – 167 с.
4. Тайт М. Некоторые осложняющие факторы и учет их влияния на термолюминесцентное определение возраста / М. Тайт // Физика минералов. – М.: Мир, 1971 – С. 120–133.
5. Шейкман В.С. Пути решения проблемы абсолютного датирования четвертичных отложений / В.С. Шейкман, А.Д. Писарев // Фундаментальные проблемы квартера, итоги изучения и основные направления дальнейших исследований. – Ростов н/Д, 2013. – С. 693–695.
6. Шелкопьяс В.Н. Термолюминесцентный метод и его применение для стратиграфии плейстоценовых субаэральных отложений : автореф. дис. ...д-ра геол.-минерал. наук : спец. 04.00.01. "геология" / В.Н. Шелкопьяс. – Киев, 1974. – 45 с.

**S. Prylypko, V. Shovkoplyas**

**STUDING ANTHROPOGENIC DEPOSITS FEATURES BY THE TERMOLUMINESCENT METHOD**

The factors influencing on authenticity of termoluminescens researches are considered. Some theoretical and methodical possibilities of their decision are offered. The ways of termoluminescent method further development are identified.

*Key words:* termoluminescent method, anthropogenic deposits.

**С.К. Прилипко, В.Н. Шелкоплас**

**ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ АНТРОПОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

Рассмотрены факторы, влияющие на достоверность термолюминисцентных исследований. Предложены некоторые теоретические и методические возможности их решения. Намечены пути дальнейшего развития термолюминесцентного метода.

Ключевые слова: термолюминесцентный метод, антропогеновые отложения.

Інститут геологічних наук НАН України, Київ  
Сергій Кирилович Прилипко  
Володимир Миколайович Шовкоплас

Стаття надійшла: 25.07.2013