

Галина ХЮТТ, Я.-М. ПУННИНГ, А. СМИРНОВ

## МЕТОДИКА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДАТИРОВАНИЯ В ГЕОЛОГИИ

За последние годы метод термолюминесцентного (ТЛ) датирования нашел широкое применение в археологии. В предыдущей работе (Хютт, Раукас, 1977) нами были проанализированы публикации, где описывались наиболее известные в археологии методики, а также показана несостоятельность используемой рядом лабораторий СССР методики ТЛ датирования в геологии (Шелкоплас, 1974) в связи с отсутствием физической разработки вопроса.

В настоящем сообщении основное внимание уделено физическому аспекту проблемы ТЛ датирования в геологии и предложена новая методика, которая, на наш взгляд, весьма перспективна в практическом использовании.

Проведенное изучение ТЛ и дозиметрических свойств кварца (Хютт и др., 1977) показало, что этот минерал под действием природных радиоактивных примесей U, Th и  $^{40}\text{K}$  способен запасать и сохранять информацию в виде светосуммы в течение  $10^3$ — $5 \cdot 10^6$  лет, что в принципе позволяет определять возраст осадочных отложений во всем интервале четвертичного периода при условии полного стирания прогенетической светосуммы кварца.

Возраст  $T$  (в годах) вычисляется по формуле

$$T = \frac{\text{ЕТЛ} \cdot D_a}{\text{ИТЛ} \cdot D_r}, \quad (1)$$

где ЕТЛ и ИТЛ — естественная и индуцированная эталонным источником ТЛ кварца;  $D_a$  и  $D_r$  — аккумулярованная и годичная дозы, рад.

Данная методика основана на методике крупных включений, наиболее широко используемой в археологии (Fleming, 1970). Ниже излагаются основные этапы работы.

### Методика ТЛ датирования

Выделение кварцевого образца. Экстрагирование кварца крупностью 100—140 мкм и фазовой чистотой 98—99% производили согласно методике, описанной ранее (Хютт и др., 1977). Дополнительная препаративная обработка образцов кварца была вызвана следующими соображениями. Как известно в природных цепочках распада U, Th содержатся изотопы, являющиеся  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -источниками. Кроме того, источником возбуждения служит  $^{40}\text{K}$ , в основном, излучатель  $\beta$ -частиц.

В кварце пробег  $\alpha$ -частиц составляет  $\sim 20$  мкм,  $\beta$ -частиц  $\sim 2$  мм, проникающая способность  $\gamma$ -квантов  $\sim 5$  см (Магк и др., 1971). Таким образом, для выбранного нами размера частиц 100—140 мкм  $\alpha$ -облучение играет роль поверхностной активации. Известно также (Tite, 1966), что кварц обладает селективными дозиметрическими свойствами: чувствительности ТЛ к  $\alpha$ -облучению примерно в 10 раз слабее ее чувствительности к  $\beta$ -облучению. Следовательно, вклад в ТЛ  $\alpha$ -компоненты гораздо менее существен, чем  $(\beta + \gamma)$ -компонент. Кроме того, обнаружено (Шехмаматьев, Пор, 1975), что  $\alpha$ -облучение высвечивает светосумму, запасенную кварцем под влиянием  $\gamma$ -дозы. Эти соображения диктуют целесообразность избавления от вклада в ТЛ  $\alpha$ -дозы. Препаративная процедура состоит в обработке кварцевой фракции 40%-ной плавиковой кислотой (в течение часа растворяется верхний слой толщиной  $\sim 20$  мкм). Схема получения кварцевого образца для ТЛ датирования выглядит следующим образом: валовая проба  $\rightarrow$  мокрый ситовый анализ (100—140 мкм)  $\rightarrow$  обработка в течение 10 мин смесью  $\text{HF} + \text{HCl}$  (по 30 мл) +  $\text{H}_2\text{O}$  (300 мл)  $\rightarrow$  минеральная сепарация кварцевой фракции  $D = 2,62\text{—}2,67$  г/см<sup>3</sup>  $\rightarrow$  обработка в течение 1 ч 40%-ной  $\text{HF}$ . Все препаративные процедуры проводились при ослабленном красном свете во избежание высвечивания ЕТЛ.

Аппаратура регистрации ТЛ. Блок-схема установки показана на рис. 1. Основной частью ее является герметичный зеркальный криостат. Образец кварца ( $\approx 40$  мг) помещается на металлическую подложку и нагревается находящейся извне трубчатой печью со скоростью 0,3 град/сек. Сигнал ТЛ фиксируется ФЭУ-97, перед которым установлен жидкостный фильтр с насыщенным раствором  $\text{CuSO}_4$  для отрезания фонового свечения. Нагрев от 230 до 700 К производится равномерно с помощью специально разработанного автоматического устройства. Отметки температуры, контролируемые терпарой, автоматически наносятся на кривую ТЛ. Процесс ТЛ осуществляется в атмосфере азота высокой степени чистоты (кислорода менее 0,001%) во избежание «ложной» компоненты ТЛ (Хютт и др., 1977). Перед напуском азота система вакуумируется.

Определение аккумулярованной дозы. ИТЛ возбуждалась  $\gamma$ -пушкой  $^{60}\text{Co}$ , мощность экспозиционной дозы составляла 441 р/сек. Поскольку характер заполнения ловушек носителями зависит от типа возбудителя, то при ис-

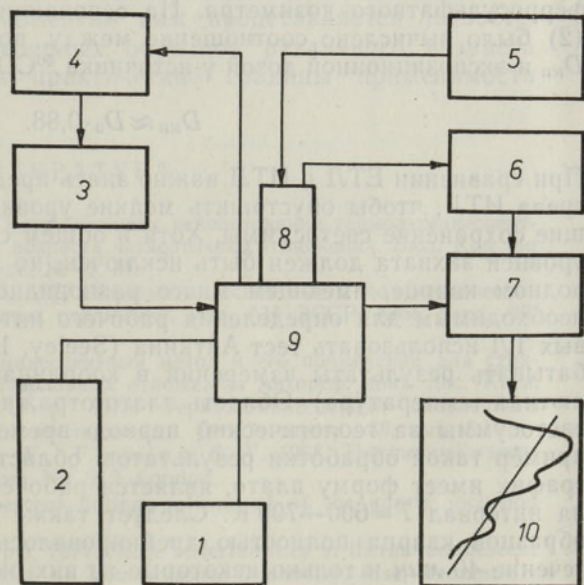
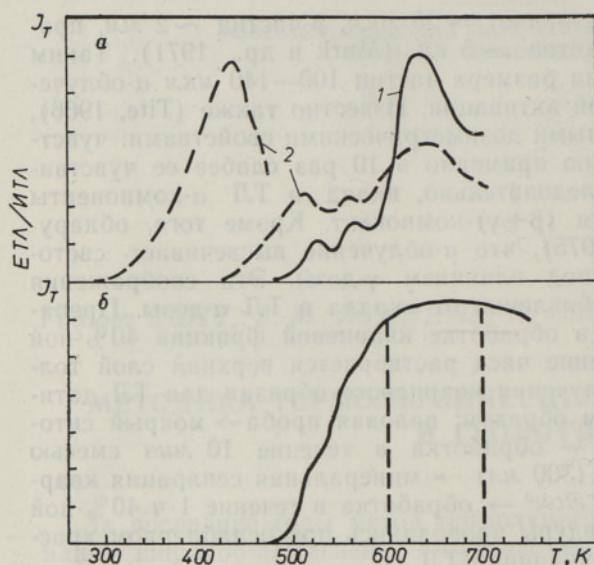


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения ТЛ: 1 — форвакуумный насос, 2 — баллон со сжатым азотом, 3 — блок нагрева, 4 — блок управления скоростью нагрева, 5 — блок высокого напряжения, 6 — усилитель постоянного тока, 7 — блок автоматического переключения сигналов ТЛ и температуры, 8 — фотоэлектронный умножитель, 9 — криостат, 10 — самописец.



кусственном возбуждении необходимо более полное моделирование природных условий:  $\gamma$ -возбуждение от источника  $^{60}\text{Co}$  (рис. 2, а) вполне удовлетворительно выполняет эту функцию (при рентгеновском возбуждении картина существенно иная). Сравнение ЕТЛ и ИТЛ, индуцированной от источника радиации известной мощности, позволяет вычислить аккумуля-

Рис. 2, а. Моделирование природных процессов возбуждения при  $\gamma$ -облучении  $^{60}\text{Co}$ : ЕТЛ (1), ИТЛ (2); б — рабочий диапазон температур для определения возраста образца.

рованную дозу. Известную трудность для экспериментаторов представляет переход от экспозиционной дозы к поглощенной. Нами были сделаны соответствующие вычисления по формуле

$$D_{\text{вещ.}} = D_{\text{э}} \cdot 0,88 \frac{\mu/\rho_{\text{вещ.}}}{\mu/\rho_{\text{возд.}}}, \quad (2)$$

где  $D_{\text{вещ.}}$  — доза, поглощенная веществом, рад;  $D_{\text{э}}$  — экспозиционная доза, р;  $\mu/\rho_{\text{вещ.}}$ ,  $\mu/\rho_{\text{возд.}}$  — массовые коэффициенты поглощения в веществе и воздухе.  $\mu/\rho$  кварца для  $\gamma$ -источника  $^{60}\text{Co}$  вычислено нами и равно  $0,0260 \text{ см}^2/\text{г}$ ;  $\mu/\rho$  воздуха равно  $0,0267 \text{ см}^2/\text{г}$ ;  $\beta$ -излучение, генерируемое  $^{60}\text{Co}$ , поглощалось фильтром.  $D_{\text{э}}$  была получена с помощью ферросульфатного дозиметра. На основании этих данных из формулы (2) было вычислено соотношение между поглощенной кварцем дозой  $D_{\text{кв}}$  и экспозиционной дозой  $\gamma$ -источника  $^{60}\text{Co}$   $D_{\text{э}}$ :

$$D_{\text{кв}} \approx D_{\text{э}} \cdot 0,88. \quad (3)$$

При сравнении ЕТЛ и ИТЛ важно знать пределы предварительного прогрева ИТЛ, чтобы опустошить мелкие уровни захвата, не обеспечивающие сохранение светосуммы. Хотя в общем случае фединг для глубоких уровней захвата должен быть исключен, но поскольку речь идет о природном кварце, имеющем много разновидностей, нам представляется необходимым для определения рабочего интервала температур на кривых ТЛ использовать тест Айткина (Seeley, 1975), т. е. графически обрабатывать результаты измерений в координатах ЕТЛ/ИТЛ,  $T$  К (абсолютная температура). Область плато отражает стабильность запасенной светосуммы за геологический период времени. На рис. 2, б приведен пример такой обработки результатов: область температур, при которых график имеет форму плато, является рабочей и приходится в основном на интервал  $T = 600\text{—}700$  К. Следует также отметить, что большинство образцов кварца полностью дрейнировалось при температуре 820 К в течение 40 мин и только некоторые из них оказались сенсibilизирован-

ными при последующем облучении. Во избежание возможных ошибок лучше, по-видимому, воздействовать на невысвеченный образец индуцированной дозой, величина которой должна быть близка к величине аккумулированной дозы.

Определение годичной дозы. Основными источниками активации природного кварца, как было указано выше, являются  $^{40}\text{K}$  и  $(\beta+\gamma)$ -активные изотопы из природных рядов U и Th ( $\alpha$ -активированная поверхность зерен кварца растворялась HF). Содержание  $^{40}\text{K}$  определялось методом пламенной фотометрии, а содержания U и Th —  $\gamma$ -спектрометрически и химически. Наиболее перспективным нам представляется метод  $\alpha$ -спектрометрии с предварительным радиохимическим разделением U и Th. Эта методика в настоящее время внедряется в нашей лаборатории.

При измерении концентраций радиоактивных изотопов особое внимание должно уделяться получению среднего образца и проведению параллельных измерений, чтобы уменьшить вероятность случайных показаний. При переходе от концентраций радиоактивных изотопов к поглощенной дозе нами были использованы экспериментально определенные коэффициенты пересчета (Aitken и др., 1968):  $1\% \text{ K} \rightarrow 0,113 \text{ рад}$ ;  $10^{-4}\% \text{ U} \rightarrow 0,025 \text{ рад}$ ;  $10^{-4}\% \text{ Th} \rightarrow 0,00742 \text{ рад}$  (учитывали лишь  $(\beta+\gamma)$ -компоненты доз). Теоретические расчеты показали хорошее совпадение с эмпирическими данными.

Следует отметить, что большинство исследованных нами образцов содержали U и Th в количествах, меньших кларковых. Поэтому вклад в общую  $(\beta+\gamma)$ -дозу от  $^{40}\text{K}$  у большей части образцов составляет 65--85%. Зная общее содержание калия в образце и измеряя  $\beta$ -активность на двухканальном  $\beta$ -спектрометре, можно производить предварительный отбор образцов, вклад которых в суммарную  $(\beta+\gamma)$ -дозу от U и Th относительно невелик. Этот вывод нам представляется важным и с точки зрения достоверности получаемых датировок, ибо для указанных случаев ошибка, вызванная неконтролируемыми процессами миграции U и Th, будет невелика.

Полученные нами датировки оказались вполне разумными с геологической точки зрения. Но в связи с некоторой долей сомнения относительно определенности «нуль-момента» нам представляется первостепенной задачей датирование реперных образцов различного возраста и генезиса, чтобы установить практические границы применимости метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хютт Г. И., Раукас А. В. 1977. О перспективах использования термолюминесцентного метода для определения возраста четвертичных отложений. Бюл. Ком. по изучению четвертичного периода, № 47. М.
- Хютт Г., Варес К., Смирнов А. 1977. Термолюминесцентные и дозиметрические свойства кварца из четвертичных отложений. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 26, № 4.
- Шелкопляс В. Н. 1974. Термолюминесцентный метод и его применение для стратиграфии плейстоценовых субаэральных отложений. Автореф. докт. дис. Киев.
- Шехмаметьев Р. И., Габор Пор. 1975. Термолюминесценция плавленого кварца, облученного заряженными частицами. Опт. и спектр., 39, вып. 5.
- Aitken, M. Y., Zimmerman, D. W., Fleming, S. Y. 1968. Thermoluminescent dating of ancient pottery, Nature, No. 219, London.
- Fleming, S. Y. 1970. Thermoluminescent dating: refinement of the quartz inclusion method. Archaeometry, No. 2.
- Mark, C., Han and Elizabeth K. Ralph, 1971. Some uncertainties in thermoluminescent dating. Proc. of 3rd Intern. Conf. on Luminescence Dosimetry. Risø, Denmark.

- Seeley, M. A. 1975. Thermoluminescent dating in its application in Archaeology. J. of Archaeol. Sci., No. 2.
- Tite, M. S. 1966. Thermoluminescent dating of ancient ceramics. Archaeometry, No. 9.

Институт геологии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
27/V 1976

Galina HUTT, J.-M. PUNNING, A. SMIRNOV

## GEOLOOGILISTE OBJEKTIDE DATEERIMINE TERMOLUMINESTSENTSIMEETODIL

Antakse kvartsi termoluminestsentsispektrite ja dosimeetriliste omaduste uurimisele tuginev ülevaade geoloogiliste setete vanuse määramiseks kasutatavast termoluminestsentsimeetodist.

Uuritavast proovist eraldati sõelanalüüsi ja mineraloogilise separeerimise abil kvartsi fraktsioon 100—140  $\mu$  ning mõndeti selle looduslik termoluminestsents (LTL) puhtas lämmastikus. Preparaati ergastati  $\gamma$ -allikaga ( $^{60}\text{Co}$ ) ning indutseeritud termoluminestsentsi (ITL) võrdlemisel looduslikuga saadi kvartsil akumulatsioonid summaarne doos ( $D_a$ ). Proovi radioaktiivsete isotoopide (U, Th,  $^{40}\text{K}$ ) sisalduse määramise kaudu leiti aastane akumulatsioonid doos ( $D_r$ ). Et  $\alpha$ -osakeste mõju elimineeriti kristallide välise osa lahustamise teel, tuleb arvestada ainult ( $\beta + \gamma$ ) kiirguse mõjul toimunud aktiveerumist. Saadud andmed võimaldavad leida proovi ladestumisest möödunud ajavahemiku  $T$ :

$$T = \frac{\text{LTL } D_a}{\text{ITL } D_r}$$

Esialgsed uurimused näitavad, et termoluminestsentsimeetod on kasutatav  $10^3$ — $5 \cdot 10^6$  aastat tagasi ladestunud setete dateerimiseks. Edasised uurimused peavad kinnitama meetodi usaldusväärsust ja välja selgitama piiravad tingimused.

Galina HUTT, J.-M. PUNNING, A. SMIRNOV

## THERMOLUMINESCENT DATING IN ITS APPLICATION TO GEOLOGY

On the grounds of the thermoluminescent and dosimetrical peculiarities of quartz, a brief account on the thermoluminescent method, used for dating geological deposits, is presented.

The fraction of quartz (the size of granules from 100 to 140  $\mu$ ) is secluded from the sample by sieve analyses and mineralogical separation. The natural luminescence of the preparation is measured in the atmosphere of pure nitrogen. The preparation is stimulated with  $\gamma$ -source ( $^{60}\text{Co}$ ), and the total dose ( $D_a$ ), accumulated by quartz, is determined comparing the induced thermoluminescence (ITL) with the natural one (NTL). On the grounds of the content of the radioactive isotopes (U, Th,  $^{40}\text{K}$ ) in the sample, the annual accumulated dose ( $D_r$ ) is determined. As the action of the  $\alpha$ -particles is eliminated by dissolving the external parts of the crystals, one should only consider the activation caused by ( $\beta + \gamma$ )-radiation. The obtained data enable to determine the time that has passed since the deposition of the sample.

$$T = \frac{\text{NTL} \cdot D_a}{\text{ITL} \cdot D_r}$$

The supposed interval of the dating is  $10^3$ — $5 \cdot 10^6$  years. Further investigations have to prove the reliability of the method and elucidate the restricting conditions.