

## НОВЫЙ ПОДХОД К ДАТИРОВАНИЮ МЕРЗЛЫХ ТОЛЩ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОСЛЕДНЕГО ПОКОЛЕНИЯ

В.С. Шейнкман, В.П. Мельников

Институт криосферы Земли СО РАН,  
625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, [vlad.sheinkman@mail.ru](mailto:vlad.sheinkman@mail.ru)

Абсолютное датирование – один из важнейших методов исследования криогенных комплексов, так как на данных его экстраполяции реконструируется ход формирования и создается основа для прогнозирования развития мерзлых толщ. Однако получить такие данные трудно, поскольку традиционно применяемые методы рассчитаны на узкий временной диапазон и ограниченный набор датированных отложений. Для возрастной диагностики большей части мерзлых толщ они просто непригодны. В результате анализа новых методов датирования наиболее перспективным для возрастной диагностики мерзлых толщ был признан метод термостимулированной люминесценции последнего поколения. О сути технологий датирования, преимуществах нового подхода и проделанной работе, в ходе которой он был апробирован, и говорится в настоящей статье.

Формирование мерзлых толщ напрямую связано с последовательностью четвертичных событий, отражающих климатические изменения. Раскрытие ритмики этого процесса – актуальная научная задача, для решения которой необходима временная привязка изучаемых явлений, так как только на ее основе создается событийная канва, на которую накладывается картина процесса развития криолитозоны, и в результате строится его прогностическая база. Однако из-за технологических ограничений традиционных методов датирования получить такие данные непросто. В целях совершенствования инструментальной базы мерзлотных исследований в Институте криосферы Земли СО РАН был проведен анализ новых методов датирования с тем, чтобы расширить охват диагностируемых с помощью этих методов мерзлых толщ и событий, связанных с их развитием. Апробированный на разных объектах в России и за рубежом метод термостимулированной люминесценции (ТЛ) нового поколения [Шейнкман, 2002; Sheinkman et al., 2001, 2011; Sheinkman, 2002; Shlukov, Sheinkman, 2002, 2007] был признан наиболее приемлемым.

Чтобы лучше понять преимущества нового подхода, вначале следует обратить внимание на специфику применяемых для мерзлых толщ технологий датирования. Не все исследователи осознают ее, что нередко приводит к ошибкам возрастных определений и заостряет проблему, ибо датировки по многим криогенным комплексам единичны и противоречивы. Проведенный анализ показал, что причин такого положения несколько. Датирование подразумевает выделение в развитии горных пород физического процесса, по которому

выявляется и анализируется временной компонент. Однако специалисты, непосредственно изучающие физику этого процесса, не всегда учитывают особенности формирования исследуемых толщ, а те, кто пользуется результатами датировки, не всегда вникают в суть геохронометрических технологий, чтобы внести поправки.

При датировании горных пород в основном используют свойство радиоактивности. Методы ее использования можно объединить в две группы, при этом важно осознавать кардинальные различия между ними – по принципу датирования и правилам пробоотбора. Первая группа – *радиометрические методы*. Они используют радиоактивный распад радионуклида-таймера в некоторой закрытой системе, когда количество продуктов распада показывает время нахождения этого таймера в изучаемом объекте. Наиболее известен накапливаемый в органике радионуклид  $^{14}\text{C}$ , распад которого после отмирания органики в толще пород позволяет определять возраст пород весьма точно, но только в пределах до 40–50 тыс. лет с применением обычной технологии и до 70–75 тыс. лет при помощи относительно недавно появившейся технологии ускоренной масс-спектрометрии (УМС). Технология УМС позволила оперировать и другими радионуклидами, но в отношении мерзлых толщ их использование опосредованно. Так, накопление  $^{10}\text{Be}$  и  $^{26}\text{Al}$  в поверхностных слоях скальных пород с кварцем дает возможность определять срок их экспонирования на открытой поверхности и при помощи этого показателя фиксировать соответствующие события. Важно отметить, что тогда охватываются события уже в диапазоне сотен тысяч и первых миллионов

лет. Однако аппаратура для радиометрического датирования дорогая и сложна в эксплуатации. И хотя у радиометрических методов высокая точность и простой пробоотбор, их применение в отношении мерзлых толщ из-за значительной стоимости датировок и редких случаев находок вещества-таймера ограничено.

Альтернативой являются технологии, к которым относится выбранный метод. Они используют радиоактивность в обратном порядке: учитывается не результат распада содержащихся в исследуемых породах радионуклидов, а приобретение минералами новых свойств в результате поглощения ими некоторой дозы излучения этих радионуклидов. Отсюда название – *дозиметрические методы*. Наиболее часто применяемые из них – методы стимулированной, в том числе термически стимулированной (в нашем случае), люминесценции, которые при диапазоне датирования в сотни тысяч лет используют вездесущие минералы-таймеры, обычно силикаты. Однако эти таймеры чувствительны к изменениям внешней для них среды, особенно в мерзлых толщах, и не всегда бывает ясно, как учесть обусловленные подобными изменениями помехи, вызывающие разброс датировок.

С целью разобраться в ситуации был проведен ряд экспериментов, и в итоге без потери преимуществ метода найдена возможность избежать при датировании криогенных комплексов негативного результата. ТЛ-метод подразумевает стимуляцию люминесценции у минералов, которые способны быть одновременно дозиметрами и люминофорами, и основан на свойстве таких минералов излучать при нагреве поглощенную ими энергию внешнего радиационного поля. Учитывая спорность полученных ранее датировок по разным минералам-дозиметрам, нашей задачей прежде всего было выбрать из них тот, что наиболее надежно работает как таймер. Им стал кварц – минерал, который выделяется среди других силикатов четко выраженной структурой, химически стоек, прочен и встречается практически во всех отложениях. Опираясь на его ясно выраженные и хорошо изученные свойства, можно реально датировать большинство рассматриваемых образований.

Кварц люминесцирует в виде свечения слабой интенсивности при температуре примерно 150–400 °С. Суть процесса в следующем. Поглощение радиации в кварце происходит за счет появления в нем свободных электронов при его бомбардировке продуктами радиации. Главная роль принадлежит  $\gamma$ -квантам. Получив от них добавочную энергию, электроны на валентных оболочках возбуждаются, и часть из них срывается со своего места, где образуется положительный дырочный заряд. Некоторое время они блуждают по молекуле (это время характеризует ее метастабильное состоя-

ние), однако помимо дырочных в кварце имеются другие точечные области с положительным зарядом – центры захвата, или ловушки электронов. Отражая тенденцию электронного ансамбля вернуться в стабильное состояние, свободные электроны стремятся к рекомбинации: встречая дырки, часть из них возвращается в валентную зону, но другая часть попадает в ловушки и удерживается ими.

При большой энергии захвата у ловушек их называют глубокими. В какой-то момент минерал-таймер опустошает ловушки и затем начинает их заполнение в новообразованных породах. Этот процесс может служить критерием времени нахождения минерала-таймера в породах, т. е. определения их возраста. Характер ловушек зависит от структуры минерала, поэтому распознать их бывает трудно. Кварц предпочтителен как раз тем, что хорошо изучен, обладает строгой структурой, и ловушки в нем распознать легче. Опыт показывает [Шейнкман, 2002; Shlukov, Sheinkman, 2002, 2007], что они стабильны и, на наш взгляд, образуются в центрах с вакансиями по кислороду, который в молекуле кварца является анионом. По разным причинам кварц рождается со строго определенным количеством таких вакансий, и в отсутствие аниона на их месте образуются положительные заряды, соизмеримые по энергии захвата с дырочными зарядами на валентных оболочках. У кварца это и есть главный тип ловушек.

При высокотемпературном нагреве электроны покидают ловушки с испусканием фотонов, квантов света, и выплеск такой люминесценции отчетливо распознается по четко выраженному пику свечения при температуре около 300 °С. (Есть в кварце и другие, мелкие ловушки, но они имеют подчиненное значение.) Иными словами, запасенная электронами на ловушках энергия у кварца может быть освобождена при нагреве, а эквивалентная ей светосумма измерена и ассоциирована с конкретным типом этих ловушек.

Следующей задачей был выбор процедуры оценки энергии, накапливаемой минералом-дозиметром. Но сначала необходимо было устранить проблему пробоотбора, поскольку его прежние правила вызывали сомнение, а без решения этой проблемы нельзя было уверенно проводить датирование объектов.

В нашем случае правила пробоотбора были установлены опытным путем, и во избежание случайных датировок был введен их статистический контроль. Все это потребовало кардинальных методических изменений – внедрения серийного пробоотбора вместо единичного, применяемого обычно, и разработки техники и приемов, направленных на обработку большого количества образцов.

Подчеркнем, что мерзлые толщи – особый объект, и при применении ТЛ-анализа важен детальный учет тонкостей осадконакопления. Время облучения минерала-таймера, как правило, рассчитывается по величине поглощенной им энергии (по ТЛ-выплеску) и активности радиационного поля в среде изучаемых пород. Эта кажущаяся ясность и склонность к упрощению пробоотбора, унаследованному из опыта радиометрических методов, стали причиной противоречий, так как в действительности у процедуры ТЛ-анализа правила очень строгие. Было установлено следующее.

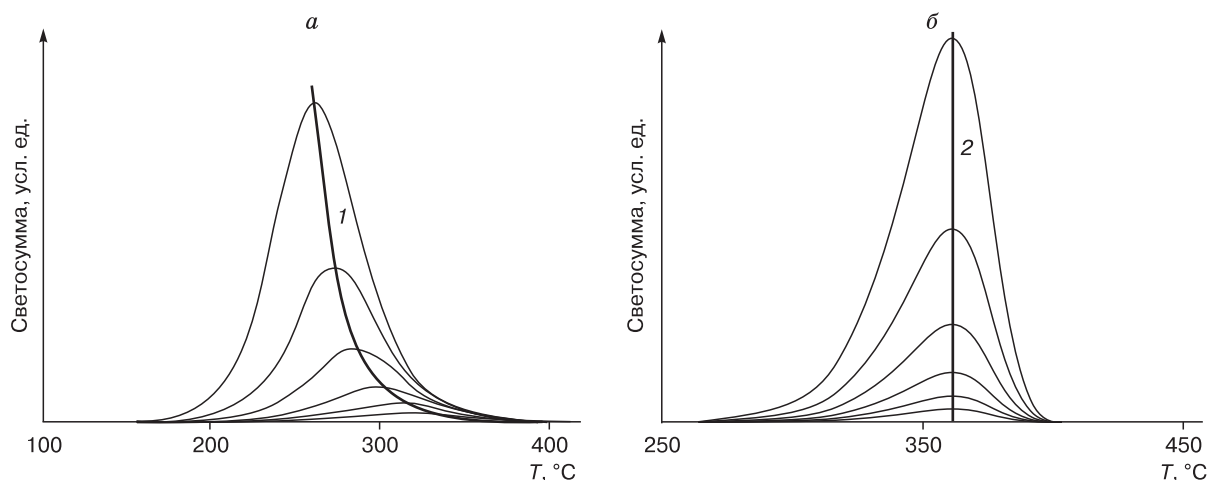
Во-первых, пробоотбор и замер активности поля радиации должны проводиться инструментально *in situ*, в цельном блоке пород, не менее чем в 1,2–1,5 м от поверхности (длина трека  $\gamma$ -лучей), с учетом того, что по трещинам могут мигрировать мобильные радионуклиды. Допускавшийся ранее упрощенный пробоотбор вблизи дневной поверхности без замеров *in situ* и расчет по содержанию радионуклидов в образце [Aitken, 1985] не годятся. Образец облучается полем всего блока, радионуклиды в котором разбросаны беспорядочно, а взять весь блок как пробу (он весит несколько тонн) или учесть разброс в нем радионуклидов нереально. Тем не менее ряд исследователей продолжают использовать прежний способ, и чтобы выяснить, насколько правомерны или неправомерны их действия, был проведен эксперимент по оценке погрешностей. Образцы специально отбирались с разных глубин, и в результате было установлено, что разброс датировок в случае использования прежнего, упрощенного способа увеличивается на десятки процентов.

Во-вторых, при пробоотборе необходимо учитывать, что для датирования пригодны лишь осадки с минералом-дозиметром, которые были тщательно отбелены – приведены в состояние, приближенное к обнулению. Это значит, что перед захоронением минерала-дозиметра его ловушки должны быть максимально опустошены, – только с этого момента поглощение им новой дозы облучения в захоронивших его породах будет служить критерием их возраста и только тогда минерал-дозиметр становится минералом-таймером. Есть два основных способа отбеливания. Первый – воздействие на минерал-таймер высокой температуры (более 300 °С), т. е. для датирования могут использоваться артефакты в мерзлых толщах из прошедшей обжиг керамики, отложения, подвергшиеся перед захоронением воздействию лесных пожаров или раскаленной лавы и т. п. Второй способ воздействия, способного опустошить ловушки кварца, – всестороннее облучение его песчинок ультрафиолетовым светом, что означает возможность ТЛ-датирования по экспонированному ранее на солнце оловому мелкозерному или перемытому в аллювии кос и дельт песку.

В-третьих, для ТЛ-датирования пригодны только толщи, в среде которых радиационное поле стабильно. Оно создается в основном радионуклидами семейства U и Th, а также изотопом  $^{40}\text{K}$ , период полураспада которых заведомо больше возраста исследуемых ТЛ-методом толщ (его диапазон – первые сотни тысяч лет). Тем не менее стабильность источника излучения не означает стабильность облучения минерала-таймера, так как между ним и излучателем могут периодически возникать фильтры. Главным из таких фильтров является облегающая песчинки минералов влага, которая принимает на себя часть идущей к ним радиации и, появляясь и исчезая, меняет степень их облучения. Однако измерить активность радиационного поля реально только сегодня, значит, должна быть уверенность, что этот параметр может быть распространен, по крайней мере, на большую часть датируемого периода. Отсюда следует, что датируются лишь те породы, которые не претерпели значительных колебаний льдистости-влажности. Таким образом, для ТЛ-датирования наиболее пригодны монолитные мерзлые толщи вне сезоннооттаивающего слоя, поскольку нарушить их цельность и льдистость не так просто.

В-четвертых, невозможно зафиксировать все недостатки учета абсорбции радиации минералом-таймером. Датировки-выбросы всегда реальны. Нивелируются они только при переходе на серийный пробоотбор и статистический контроль дат, но он в прежней процедуре ТЛ-метода [Aitken, 1985] в силу трудоемкости делался редко [Frechen, Dodonov, 1998]. Кроме того, выяснилось, что есть просчеты и в сути прежней процедуры датирования [Shlukov et al., 1993].

Датировка – это результат сравнения импульсов из образца, максимально поглотившего энергию облучения, отбеленного и тестируемого образцов. Выйти на отбеливание (условный нуль) достаточно просто – нужно лишь специально обработать тестируемый образец ультрафиолетовым светом. Но насыщение его энергией радиации традиционно проводилось ускоренно – искусственным радиоактивным облучением высокой интенсивности. Наш эксперимент показал: идущее несколько дней радиоактивное облучение высокой интенсивности и природное, в слабых радиационных полях, длящееся тысячи лет, несопоставимы по воздействию на минерал-дозиметр. Причина – выявленный экспериментально [Shlukov, Sheinkman, 2002, 2007] второй, а не первый, изначально принятый теоретически порядок кинетики ТЛ-процесса, согласно которому по традиционной технологии ранее производились расчеты, искажая (порой кратно) датировки. Поясним, о чем идет речь.



**Рис. 1. Графики хода термостимулированной люминесценции по кварцу мелкопесчаной фракции:**

*a* – кинетика процесса люминесценции второго порядка, эксперимент; *б* – кинетика процесса люминесценции первого порядка, теория; линии 1, 2 – положение линии максимумов ТЛ-сигналов. Пояснения в тексте.

Кинетика люминесценции – учение о законах возгорания и затухания свечения в минералах-люминофорах. Люминесценция определяется вероятностями захвата и освобождения фотонов [Фок, 1964; Антонов-Романовский, 1966; Физическая энциклопедия, 1990, т. 2, с. 626]. В простейшем случае, когда пренебрегается временем протекания процесса, люминесценция описывается экспоненциальной зависимостью

$$I = I_0 \exp(-t/\tau).$$

При рекомбинационной люминесценции (как в нашем случае) в широком временном диапазоне кинетика затухания люминесценции аппроксимируется гиперболой Беккереля:

$$I = I_0/(1 + pt)^\alpha.$$

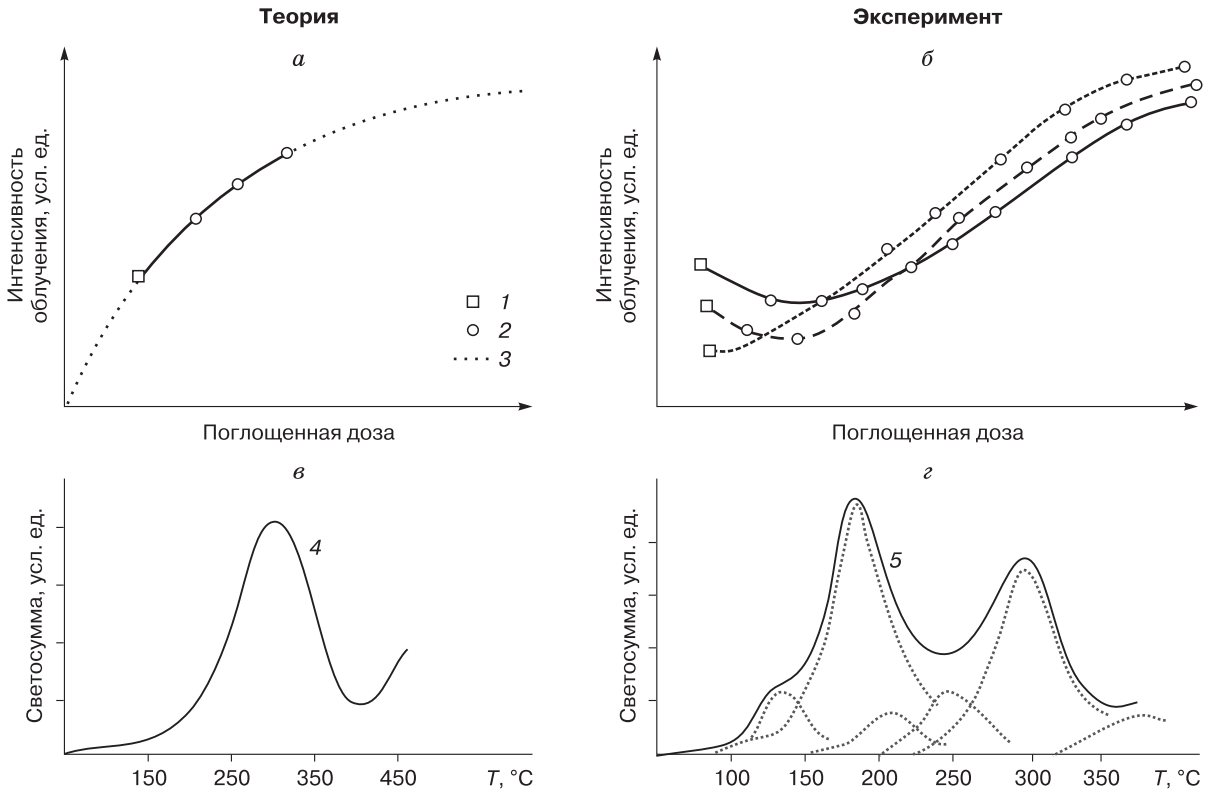
Здесь  $I$ ,  $I_0$  – интенсивности люминесценции в начальный момент и через время  $t$  соответственно;  $\tau$  – коэффициент Эйнштейна, характеризующий среднее время возбужденного состояния электронного ансамбля;  $p$  – константа, отражающая структурные особенности кристалла;  $\alpha$  – величина, показывающая порядок кинетики, равная 1 и 2 при первом и втором порядках кинетики соответственно.

При первом порядке кинетики время возбужденного состояния электронов  $t$  относительно мало – люминесценция быстро разгорается и быстро гаснет, т. е. электроны быстро освобождают ловушки и возвращаются на валентные оболочки. График выплеска ТЛ-сигнала в модели первого порядка островершинный (рис. 1, б), и большая его часть в области нарастания люминесценции практически зеркальна области затухания. Тео-

ретически это определяется отсутствием возможности повторного захвата электронов. Но при втором порядке кинетики время метастабильного состояния электронного ансамбля относительно велико, и даже если люминесценция разгорается быстро, ее затухание будет затянуто, поскольку возможен повторный захват электронов соседними ловушками и повторное освобождение последних. График выплеска ТЛ-сигнала в области высоких температур тогда будет выположен (см. рис. 1, а).

Расчет интенсивности люминесценции будет также принципиально различаться. Так, согласно приведенным формулам, при кинетике процесса первого порядка ( $\alpha = 1$ ) между интенсивностью свечения и временем метастабильного состояния электронов наблюдается прямая зависимость (с некоторым коэффициентом), а при втором порядке ( $\alpha = 2$ ) – степенная. В то же время в прежней технологии датирования модель ТЛ-процесса с кинетикой первого порядка, изначально взятая за основу, стала фактически “канонизированной”. В ней суммарная величина люминесценции просто фиксировалась и не детализировалась, так что расчет параметров по законам кинетики первого порядка стал в последующем причиной искажений возрастных определений.

Основной способ определения порядка кинетики – графический, и для выявления его у кварцевых образцов в нашем случае требовалось проведение тщательного эксперимента. Многократно повторенные опыты с песчинками кварца из самых разных районов [Shlukov, Sheinkman, 2002, 2007] показали, что при детальной фиксации ТЛ-сигнала затягивание процесса в области высо-



**Рис. 2. Теоретическая интерпретация данных в традиционном подходе в ТЛ-датировании (а, в) и его реальное отражение (б, з) в эксперименте:**

1 – доза облучения, поглощенная тестируемым образцом *in situ*; 2 – доза радиации, поглощенная аликвотами тестируемых образцов после их ускоренного искусственного облучения в поле высокой интенсивности; 3 – экстраполируемая зависимость поглощенной дозы облучения от времени облучения; 4 – кривая термовысвечивания тестируемого образца; 5 – кривая термовысвечивания образца после ускоренного искусственного облучения.

ких температур ясно выражено (см. рис. 1, а). Отсюда следовало, что необходимо изменить суть работы с образцами и перейти к расчетам по второму порядку кинетики, т. е. кардинально изменить принципы ТЛ-датирования.

В традиционной процедуре тестируемый образец делится на равные навески (аликвоты), и каждая из них облучается в искусственном радиационном поле с высокой, нарастающей для каждой последующей аликвоты интенсивностью. Затем экстраполируется зависимость поглощенной дозы от времени<sup>1</sup> (по логарифмическому закону насыщения) и по положению точки тестируемого образца на дозной кривой рассчитывается его возраст (рис. 2, а), так как считается, что стимулированная люминесценция отражает неосложненный ТЛ-сигнал с кинетикой первого порядка (см. рис. 2, в).

Однако подобные экстраполяции не соответствуют реальности (см. [Shlukov, Sheinkman, 2002,

2007]). В искусственных полях высокой интенсивности, которые на порядки сильнее существующих в толще пород в естественных условиях, облучение порождает инверсии состояния электронного ансамбля и пробуждает “спящие” в обычных условиях мелкие ловушки. В результате ТЛ-сигнал осложняется выплесками люминесценции из этих ловушек (на рис. 2, з они показаны пунктиром), и дозная кривая искажается и сильно отличается от теоретической (см. рис. 2, б). Так как процедура искусственного облучения довольно дорогая, количество аликвот в ней обычно невелико, и если они отражают искаженные участки дозной кривой, то соответственно искажаются и датировки. К тому же в этой процедуре оценивается общий ТЛ-выплеск обычно с использованием метода усреднения его вершин и впадин с переходом на высоту виртуального плато. Поскольку акцент в этом случае делался на усредненный выплеск люминесценции, то не обращалось внимания на опти-

<sup>1</sup> Далее для краткости – дозная кривая.



ческие свойства кварца, а проведенные эксперименты показали, что они у разных кварцев различны и также влияют на выход люминесценции. Тем не менее и после опубликования этих данных [Shlukov, Sheinkman, 2002, 2007] приверженцы традиционной методики не стали менять ее сути и пошли путем усложнения (тем самым удорожания) аппаратуры датирования и внесения с ее помощью корректировок.

В нашем случае целью было получить надежный и, по возможности, простой метод, позволяющий работать с большим количеством образцов. Поэтому от прежних недостоверных критериев и трудоемких процедур было решено отказаться. На основе выявленного второго порядка кинетики люминесценции у кварца был определен более надежный критерий расчета возраста – не величина выплеска люминесценции, а координаты ее пика на кривой высвечивания. Этот критерий обусловлен температурными свойствами кварца, более стабильными, чем оптические. В модели первого порядка кинетики он не учитывался, так как требовались иные аппаратура и постановка задачи для его распознавания. Многократные опыты показали, что такой путь верен: чем моложе образец (см. рис. 1, а), тем ниже пик его выплеска и тем больше он сдвинут в сторону высоких температур. Диапазон таких сдвигов более 100 °С – этого вполне достаточно для получения точных дат.

Новый критерий, устраняя несовершенство прежних методик, принципиально меняет подход к ТЛ-датированию. Позволяя на порядок снизить стоимость и трудоемкость работ, он делает метод надежным и доступным инструментом изучения мерзлых толщ. Добавим, что достоверность подхода подтверждена посредством сверки получаемых новым способом ТЛ-возрастов и датирования, выполненного радиометрическими методами [Shlukov, Sheinkman, 2002, 2007; Sheinkman et al., 2011].

Подытоживая сказанное, хотелось бы отметить, что применение ТЛ-метода в геологии еще в 1960-х гг. первыми обосновали Г.В. Морозов на Украине и А.И. Шлюков в России [Морозов, 1968; Shlukov et al., 1993]. Отечественная наука в этой области заложила солидную базу и занимала ведущие позиции. Затем они были утрачены, и сегодня обозначились настораживающие тенденции. Одни исследователи (см. обзор [Шейнкман, 2008]), ссылаясь на спорные датировки и не вникая в суть метода, предлагают прекратить ТЛ-датирование вообще, другие, игнорируя отечественный опыт, апеллируют к зарубежным технологиям, когда недостатки традиционной методики стараются нивелировать с помощью усложнения аппаратуры. Это тупикивые варианты.

Предлагаемый подход не панацея, но он, опираясь на отечественный опыт, позволяет не только сегодня реально продвинуться в решении острой и насущной проблемы датирования криогенных комплексов, но и создать перспективу для развития методики возрастной диагностики мерзлых толщ. Тем более что хронологическая структуризация событий в науках о Земле – важнейший компонент обобщения накопленного опыта и приобретения новых знаний. На его основе с помощью временной шкалы производится геосистемное упорядочивание всей совокупности полученных данных.

## Литература

- Антонов-Романовский В.В.** Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., Наука, 1966, 324 с.
- Морозов Г.В.** Применение термолюминесцентного метода для изучения отложений лессовой формации: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Киев, 1968, 23 с.
- Физическая энциклопедия.** Т. 2 / Под ред. А.М. Прохорова. М., Сов. энцикл., 1990, 703 с.
- Фок М.В.** Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., Наука, 1964, 283 с.
- Шейнкман В.С.** Возрастная диагностика ледниковых отложений Горного Алтая, тестирование результатов датирования на разрезах Мертвого моря и палеогляциологическая интерпретация полученных данных // Материалы гляциол. исслед., 2002, № 93, с. 17–25.
- Шейнкман В.С.** Четвертичное оледенение в горах Сибири: общие закономерности, анализ данных // Материалы гляциол. исслед., 2008, № 105, с. 51–72.
- Aitken M.J.** Thermoluminescence dating. N.Y. etc., Acad. Press, 1985, 359 p.
- Frechen M., Dodonov A.E.** Loess chronology of the Middle and Upper Pleistocene in Tadjikistan // Geol. Rundschau, 1998, No. 87, p. 2–20.
- Sheinkman V.S.** Late Pleistocene invasion of Palaeo-Dead Sea into the lower Zin Valley, the Negev Highlands, Israel // Europ. Geosci. Union Stephan Mueller Spec. Publ. Ser., 2002, vol. 2, p. 113–122.
- Sheinkman V.S., Melnikov V.P., Panyukov D.A.** A new approach to TL dating and its realization in Siberia // Proc. of the XVIII INQUA Congress, Bern, Elsevier, 2011 (in press).
- Sheinkman V.S., Plakht J., Mazor E.** Hazera, the Zin valley and the Dead Sea basin: evolutionary Links // Makhteshim Country. Sofia-Moscow, Pensoft, 2001, p. 97–121.
- Shlukov A.I., Shakhovets S.A., Voskovskaya L.T. et al.** A criticism of standard TL dating technology // Nucl. Instruments and Methods in Phys. Res., 1993, No. 73, p. 373–381.
- Shlukov A.I., Sheinkman V.S.** Saturation of 300 °C peak of quartz: a working hypothesis // LED 2002: 10th Intern. Conf. on luminescence and electron spin resonance dating, Reno, Nevada, USA, 2002, p. 161.
- Shlukov A.I., Sheinkman V.S.** Dating the highest Sediments of the Dead Sea Late Pleistocene. Precursor by new TT-technique // Quatern. Intern., 2007, vol. 167–168, p. 382.

Поступила в редакцию  
19 февраля 2011 г.