

Опыт применения метода термолюминесцентного датирования к пирокластическим отложениям Курильских островов

© Р. Ф. Булгаков

Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия

**E-mail: r_bulgakov@mail.ru*

Приводятся не публиковавшиеся ранее результаты исследований, выполненных в 80-х годах прошлого столетия, по применению термолюминесцентного метода датирования четвертичных отложений на Курильских островах. При проведении термолюминесцентных анализов было обнаружено свечение кварца пирокластических образований в красном спектре. Аналогичное явление было отмечено другими исследователями на японских островах и позже во многих других регионах. Выявленные особенности кварцевых кристаллов вулканогенного происхождения полностью подтвердились современными углубленными физико-химическими исследованиями японских специалистов, которые предложили также модель, объясняющую красное свечение кварца пирокластических образований.

Ключевые слова: красная термолюминесценция, определение возраста, пирокластический кварц, Курильские острова.

Application of thermoluminescence dating for pyroclastic deposits on the Kuril Islands

Rustam Ph. Bulgakov

Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

**E-mail: r_bulgakov@mail.ru*

The results of thermoluminescence dating application have been presented for quaternary deposits on the Kuril Islands. The thermoluminescence tests were done in the late eighties of last century but the results did not published yet. The results obtained reveal the luminescence of quartz from pyroclastic in red light spectra. The same phenomenon was observed also by other researchers on the Japanese islands and later at the other regions. Recognition of peculiarities of quartz crystals of the volcanogenic origins completely has been proved by recent detailed physics-chemical investigations of Japanese researchers, which suggested model explaining red luminescence of the pyroclastic quartz.

Keywords: thermoluminescence dating of quaternary deposits, pyroclastic, quartz, Kuril Islands.

Введение

События, сформировавшие современный облик островов Курильской гряды, – вулканизм, сейсмические подвижки, морские трансгрессии – происходили в четвертичный период. Достоверная реконструкция истории островов в этот отрезок времени нуждается в абсолютных возрастных оценках. Одним из методов, показавших свою пригодность и успешность для применения в этих целях, оказался термолюминесцентный метод опре-

деления возраста в приложении к изверженной пирокластике.

Здесь приводятся результаты, полученные автором в 80-х годах прошлого столетия, которые не были опубликованы.

При выполнении исследований неоген-четвертичных отложений Курильских островов было обнаружено свечение кварца, выделенного из вулканической пирокластической кислого состава, в красном спектре. Аналогичные результаты в конце 80-х – начале 90-х

годов прошлого столетия были получены на японских островах [Hashimoto, 1986], а также во Франции [Pilleyre et al., 1992].

Позднее появились другие работы по «красной» термолюминесценции (RTL – red thermoluminescence) в приложении к датированию четвертичных образований [Aitken, 1998; Вагнер, 2006; Hashimoto, 2008].

Термолюминесцентный метод определения возраста четвертичных образований

Термолюминесцентный (ТЛ) метод определения возраста основывается на явлении накопления энергии в дефектах кристаллов в результате воздействия ионизирующего фонового облучения в окружающей среде и последующего высвобождения накопленной энергии в виде светового излучения. Количество накопленной энергии – полученная доза ионизирующего облучения – зависит от интенсивности облучения и времени, в течение которого кристалл экспонировался. В ТЛ-методе высвобождение накопленной суммарной энергии – светосуммы – достигается путем нагревания кристалла.

ТЛ-метод был выбран как перспективный в отношении четвертичных отложений Курильских островов по следующим соображениям: 1) возрастной диапазон применения метода с нижним пределом от 300 тыс. лет до 1.5 млн лет, в зависимости от интенсивности фоновой радиации [Власов и др. 1988; Купцов, 1989]; 2) широкая распространенность материала для датирования – кварц, плагиоклазы и др.; 3) отсутствие проблем начала отсчета возраста для пирокластических отложений.

Хотя к концу 1980-х годов уже был накоплен большой опыт в применении ТЛ-метода (с 1950-х годов), универсальной методики не было разработано. Связано это как со сложностью физической природы явления, так и с конкретными условиями кристаллообра-

зования минералов, которые используются для измерения накопленной дозы и возраста. В каждом конкретном случае требовалось проведение предварительных исследований по выбору материала для датирования и определению его свойств.

Наличие большого количества продуктов кислого вулканизма на Курилах позволило выбрать в качестве минерала-дозиметра кварц как наиболее подходящий для ТЛ-датирования в силу своих качеств – стойкости к экзогенному выветриванию, относительной простоты выделения достаточного объема мономинеральной фракции, дозиметрических свойств, пригодных для измерения возрастов в сотни тысяч лет [Купцов, 1989].

Светосумма при датировках измерялась по мономинеральной фракции кварца. Для выделения фракции применялось травление в плавиковой кислоте. Такой подход в дальнейшем был принят многими исследователями при получении мономинеральной фракции [Вагнер, 2006], это обеспечивало разрушение оставшихся в легкой фракции плагиоклазов и вулканического стекла, а также снимало верхний слой на кварцевых зернах, подвергнутый альфа- и бета-излучению в естественных условиях.

Для контроля чистоты кварцевой мономинеральной фракции островного материала образцы из различных генетических типов отложений были проанализированы на спектрофотометре на наличие элементов-примесей, свидетельствующих о присутствии других минералов, в дополнение к кварцу. Анализировались навески, полученные из современных пляжевых песков на островах, из островных пемз и из кварца меловых отложений Русской платформы. Как можно видеть в таблице, из основных породообразующих элементов наибольшую концентрацию имел натрий – около 1 % в пробе из пляжевых песков. Содержание других элементов было

Содержание примесей в навесках после пробоподготовки (%)

Образец	Mn	Ti	Ca	Mg	Fe	Al	Na
Песок современного пляжа	0.004	0.004	0.2	0.3	0.3	0.2	1.0
Пемзы	–	–	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1
Кварцевый песок Русской платформы	–	–	–	–	0.003	–	–

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

либо ниже чувствительности спектрофотометрического метода, либо не достигало 1 %. Аномальная концентрация натрия в пробе с пляжа связана либо с остатками осажденной из морской воды соли, либо с кристаллическими или флюидными включениями в кварце. Исследование зерен из получаемых для ТЛ-анализа мономинеральных навесок в шлифе на федоровском столике показало присутствие в навеске одноосных минералов или минералов с маленьким 2V, что характерно для кварца.

При просмотре под увеличением навесок после детальной пробообработки четко выделялись два типа зерен по прозрачности: матово-прозрачные и водяно-прозрачные. При этом в пробах, полученных из пемз, присутствовали только водяно-прозрачные зерна, а в осадочных отложениях, имеющих смесь минералов из разных источников, таких как пески и переотложенные туфы, встречались оба типа. Замечательно, что и по характеру термолюминесценции отмеченные типы кварцевых зерен различались. Форма ТЛ-кривой для пробы, содержащей оба типа кварцевых зерен, имела два экстремума, а на ТЛ-кривой для пробы с водяно-прозрачным кварцем оставался только один высокотемпературный максимум.

Подбором светофильтров удалось определить длину волны свечения обоих экстремумов на кривой термолюминесценции. Высокотемпературному пику соответствовала длина волны около 600 нм, низкотемпературному – 490 нм (рис. 1).

Высокотемпературный термолюминесцентный пик с красным спектром был обнаружен в кварцевых зернах на японских островах [Hashimoto et al., 1986], позже этим же автором было подтверждено, что кварц, подвергшийся высокотемпературному отжигу, формировал центры красного свечения [Hashimoto, 2007].

Расчет накопленной дозы и возраста

Наличие единственного пика термолюминесцентного свечения свидетельствует о единой или очень близкой энергетической глубине центров захвата кристалла [Иванов, 1978]. Это позволило для описания ки-

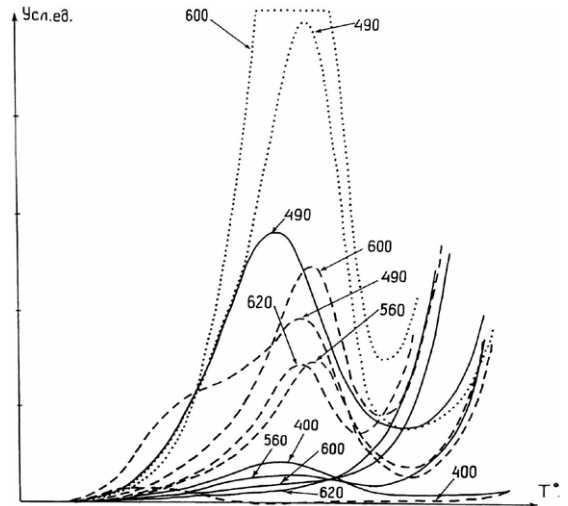


Рис. 1. Кривые термовысвечивания, полученные с использованием светофильтров с различными максимумами светопропускания. Цифры указывают максимум светопропускания в нанометрах. Сплошная линия – кварц мелового возраста с Русской платформы; штриховая – кварц Курильских островов с двумя пиками термовысвечивания; пунктирная – кварц Курильских островов с одним пиком и максимальной светосуммой. Здесь и на рис. 2 по оси ординат интенсивность свечения, по оси абсцисс температура в условных единицах.

нетики запасаения светосуммы в кварце магматического происхождения использовать уравнение, предложенное В.И. Ивановым для термолюминесцентных дозиметров, имеющих один сорт электронных ловушек с одинаковой энергетической глубиной:

$$dn/dt = aP(N - n) - nW, \quad (1)$$

где W – постоянная, пропорциональная энергетической глубине ловушек, N – общее число центров захвата, n – число центров захвата, заполненных за время t , P – мощность дозы облучения, a – постоянная, равная отношению к числу пустых центров захвата, заполняемых при воздействии излучения единичной дозы.

Произведение nW в правой части (1) учитывает количество электронов, покидающих ловушки в результате термического высвечивания при данной температуре, где W зависит от энергетической глубины ловушек.

В связи с постоянной и значительно более низкой температурой в месте естественного высвечивания образца, термическим высвечиванием можно пренебречь и использовать для расчетов уравнение

$$dn/dt = aP(N - n). \quad (2)$$

Считая светосумму, выделяющуюся при термовысвечивании, равной числу ловушек, заполненных ко времени t с точностью до постоянного коэффициента, можно по соотношению (2) вычислить время (возраст), если известны остальные члены уравнения.

Мощность радиационного облучения P в естественном залегании определялась по мощности дозы гамма-излучения, которую измеряли в месте отбора образца стандартным радиометром СПР-68-01. Для определения мощности дозы всех трех видов излучения мощность дозы гамма-излучения умножалась на коэффициент $K = P_{\alpha, \beta, \gamma} / P_{\gamma}$, предложенный В.К. Власовым и Н.А. Карповым (см.: [Купцов, 1989]). Для кислых туфов было принято значение $K = 1.96$, рассчитанное вышеупомянутыми авторами для кислых пород. Поглощенная доза $D_{\text{кв}}$ вычислялась по формуле $D_{\text{кв}} = 0.88 D_3$, где D_3 – экспозиционная доза.

Искусственное облучение образцов гамма-излучением ^{137}Cs изменило форму кривой термовысвечивания: появились дополнительные, низкотемпературные пики (рис. 2).

При этом добавочная доза мощностью 30 Rad привела к уменьшению светосуммы, которая компенсировалась при дозах более 1000 Rad. Полагая, что общее число центров захвата N может оцениваться по образцам с максимальной светосуммой, в которой ис-

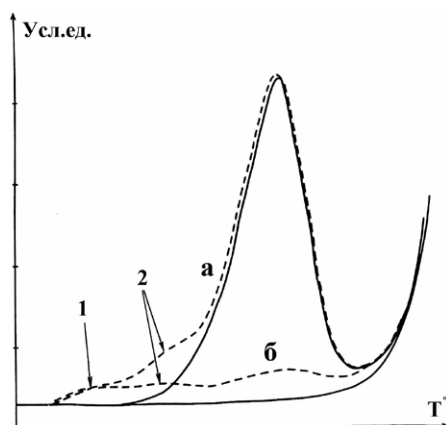


Рис. 2. Кривые термовысвечивания кварца Курильских островов с максимальной запасенной светосуммой, снятые с использованием светофильтра с широкой полосой пропускания с максимумом 490 нм. Сплошная линия – кривая со светосуммой, накопленной в естественных условиях; штриховые линии – тот же кварц после искусственного облучения без отжига (а) и после отжига (б); цифры 1, 2 показывают дополнительные пики, появившиеся под воздействием искусственного облучения.

кусственное облучение не дает приращения светосуммы, по уравнению (2) было рассчитано значение постоянной a , для искусственного облучения оно оказалось в пределах $a = (0.8–1.06) \cdot 0.0001 \text{ Rad}^{-1}$. Незначительное варьирование значения постоянной a позволило полагать, что и общее количество центров захвата N в исследованных образцах одинаково. Определение постоянной a по образцу пирокластических отложений с погребенной в них древесиной, для которой была получена радиоуглеродная дата, дало значение $a = 1.08 \cdot 0.0001 \text{ Rad}^{-1}$.

Различие в значениях постоянной a может быть объяснено ее занижением за счет явления «конкуренции» [Тайт, 1971] между основными центрами захвата и дополнительно образованными под воздействием «жесточкого» излучения ^{137}Cs . Для расчета возраста мы приняли постоянную a равной $1.08 \cdot 0.0001 \text{ Rad}^{-1}$, она отражает дозиметрические свойства кварца магматического происхождения на Курильских островах под воздействием излучения естественной «фоновой» радиации. В образцах, имевших дозу близкую к насыщению, при искусственном облучении накопление светосуммы шло с постоянной a на два порядка ниже, чем у образцов, получивших малые дозы, далекие от насыщения. Поэтому принятое значение a может использоваться только при дозах, далеких от насыщения.

Изменение постоянной вблизи насыщения отмечено и для кварца из других областей [Власов и др., 1988].

Для контроля расчета возраста ТЛ-методом из отложений Курильских островов были взяты косослоистые туфопесчаники южнее мыса Пузанова на о. Кунашир и пемзы перешейка Ветровое на о. Итуруп. Для этих пород существуют оценки возраста другими методами.

Косослоистые туфопесчаники, ранее относимые к верхам неогена, по результатам расчета вышеописанным способом дали возраст около 700 тыс. лет. Эта оценка подтверждается результатами диатомового анализа, выполненного В.П. Болдыревой из этих туфопесчаников в Сахалинской комплексной экспедиции по диатомеям *Rhizosolenia curvirostris* Jouse, характерным для среднего плейстоцена [Koizumi, Tanimura, 1985].

Возраст пемз перешейка Ветровое оценивается в 20 тыс. лет, что не противоречит результатам определения радиоуглеродным методом возраста морской террасы, перекрывающей пемзы перешейка и имеющей окатанные обломки пемзы в своем аккумулятивном чехле, – 5350 ± 50 лет (ГИН 7094). Насыщенные органикой алевриты подстилающей толщи пемз Ветрового перешейка, судя по радиоуглеродной датировке 38 500 ± 500 (ГИН 7092), также подтверждают термоллюминесцентную датировку пемз.

Датировки вулканокластики на Курильских островах

По описанной методике были выполнены следующие термоллюминесцентные определения:

- 1) пемзы перешейка Ветровое – 20 000 ± 6000 лет;
- 2) туфопесчаники головнинской свиты из отложений Курильских островов южнее мыса Пузанова – около 700 000 ± 210 000 лет;
- 3) пемзы, перекрытые лавовым покровом горы Фрегат (о. Кунашир). Измерение показало термоллюминесцентный пик с максимальным количеством запасенной светосуммы. Возраст рассчитать невозможно;
- 4) пемзы на берегу оз. Лагунное, о. Кунашир – 500 000 ± 170 000 лет;
- 5) пемзы в кальдере «Медвежья» (о. Итуруп), перекрытые свежим лавовым потоком, – 20 000 ± 6700 лет;
- 6) кварц туфоалевритов террасового останца у оз. Длинное, перешеек Ловцова, о. Кунашир. Термоллюминесцентный пик с максимальным количеством запасенной светосуммы. Возраст рассчитать невозможно;
- 7) пемзы бухты Медвежья, север о. Итуруп. Термоллюминесцентный пик с максимальным количеством запасенной светосуммы. Возраст рассчитать невозможно;
- 8) пемзы с кернов буровых скважин № 56 и 54 у подножья влк. Баранский (о. Итуруп). Возраст пемз скважины № 56 на глубине 92 м от дневной поверхности 24 000 ± 7200 лет, скважины № 54 на глубине 124 м – 28 000 ± 8400 лет.

Величина погрешности метода $\sigma_{\text{общ}}$ оценивалась как сумма погрешностей $\sigma_{\text{ап}}$, $\sigma_{\text{рад}}$ и σ .

Аппаратурная погрешность $\sigma_{\text{ап}}$ определялась путем повторных измерений навесок из пробы, прошедшей химическую обработку в едином цикле. Погрешность оценена в диапазоне от 5 % при высоких значениях светосуммы до 15 % при низких ее значениях. Погрешность определения радиационного фона $\sigma_{\text{рад}}$ учитывалась как погрешность излучения. Доля эффективного вклада бета-излучения – 10–15 % [Власов и др., 1988]. Погрешность σ определения веса навесок и чистоты пробы, подготовленной к свечению, не превышала 2 % по паспортной точности весов и контролю по микроскопу чистоты подготовленной навески.

Общая погрешность:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{общ}} &= \sigma_{\text{ап}} + \sigma_{\text{рад}} + \sigma = \\ &= (5-15) + (10-15) + (0-2) = 15 \div 32 (\%) \end{aligned}$$

При расчете возраста принималась погрешность определения 30 %.

Обсуждение

Следует признать, что выбранный нами для измерения возраста пирокластических отложений подход с использованием «красной» термоллюминесценции оказался верным. Об этом свидетельствуют позднейшие результаты других исследователей [Hashimoto, 2008; Вагнер, 2006].

Эффект RTL был признан широко по всему миру для кварцевых кристаллов [Aitken, 1998].

Физико-химические исследования Т. Хашимото с соавторами [Hashimoto, 1986] позволили им выяснить природу красного свечения и предложить модель явления красной термоллюминесценции в кварцевых кристаллах [Hashimoto, 2008].

RTL возникает в кварце после сильного температурного нагрева. В естественных условиях такой нагрев происходит в продуктах вулканических извержений.

Опыты с контролем центров свечения под электронным микроскопом показали, что часть центров голубого свечения (BTL – blue thermoluminescence), типичные для кварца, после отжига около 1000 °С и быстрого охлаждения образцов изменяют свечение на красное. Было подмечено, что участки, изменившие свечение на красное,

содержат большое количество алюминиевых примесей в решетке кристалла и большое количество молекул воды и гидроксильных групп, в то время как участки, сохранившие голубое свечение, имеют низкое содержание алюминиевых примесей-загрязнителей.

Опыты с несколькими десятками образцов естественного и синтетического кварца показали, что смена голубого свечения кварца на красное происходит на температуре 572 °С при концентрации алюминиевого загрязнителя более 300 ppm. Чувствительность RTL увеличивается пропорционально содержанию Al, что подтверждает идею взаимодействия двух рядом расположенных центров алюминиевых примесей как причины возникновения RTL дырочных центров [Hashimoto, 2008]. Модель RTL дырочных центров представлена на рис. 3.

Кварцевые кристаллы с Курильских островов показали два пика термолюминесценции: высокотемпературный с красным свечением с максимумом около 600 нм и низкотемпературный с голубым свечением с максимумом около 490 нм. Примечательно, что красное свечение с одним пиком было получено из образцов пирокластике, а свечение с двумя максимумами – из пляжевых песков, содержащих оба типа кварцевых кристаллов: как вулканогенного происхождения, так и не вулканогенного (из интрузивных тел после выхода их на дневную поверхность), не подвергавшихся сильному нагреву и быстрому остыванию перед отложением в виде осадочных образований. Кварц мелового возраста с Русской платформы имеет один низкотемпературный пик голубого свечения.

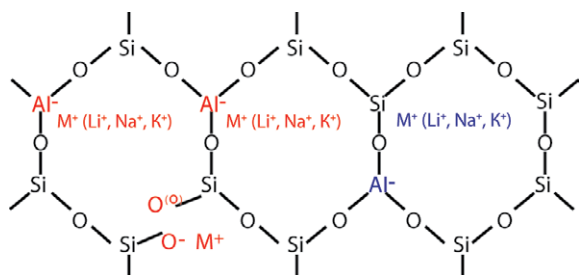


Рис. 3. Модель образования центров красного свечения по [Hashimoto, 2008]. Сильные искажения вблизи двух алюминиевых атомов в решетке вызывают разрыв связи соседствующих Si–O–Si, формируется центр красного свечения.

Заключение

Результаты, полученные на материале отложений с Курильских островов, близки к результатам, полученным на материале японских островов и других регионов. Это подтверждает потенциальную применимость красной термолюминесценции кварца к датировке четвертичных вулканических отложений на Курильских островах, Камчатке и в других районах распространения современного вулканизма.

Актуальными задачами при совершенствовании методики видится определение модификаций островного кварца из пирокластических отложений и осадочных и установление их связи со спектром термосвечения.

Список литературы

1. Вагнер Г.А. *Научные методы датирования в геологии, археологии и истории*. М.: Техносфера, 2006. 576 с.
2. Власов В.К., Куликов О.А. *Радиотермолюминесцентный метод датирования рыхлых отложений*. М.: МГУ, 1988. 72 с.
3. Иванов В.И. *Курс дозиметрии*. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Атомиздат, 1978. 392 с.
4. Купцов В.М. *Методы хронологии четвертичных отложений океанов и морей*. М.: Наука, 1989. 288 с.
5. Тайт М. Некоторые осложняющие факторы и учет их влияния на термолюминесцентное определение возраста // *Физика минералов*. М.: Мир, 1971. С. 120–133. (Науки о Земле; т. 37).
6. Aitken M. *An introduction to optical dating. The dating of quaternary sediments by the use of photon-stimulated luminescence*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. 267 p.
7. Koizumi I., Tanimura Y. Neogene Diatom Biostratigraphy of the Middle Latitude Western North Pacific, Deep Sea Drilling Project Leg 86 // *DSDP – Deep Sea Drilling Project*. 1985. Vol. 86. <https://doi.org/10.2973/dsdp.proc.86.109.1985>
8. Hashimoto T., Hayashi Y., Koyangi A., Yokosaka K., Kimura K. Red and blue coloration of thermoluminescence from natural quartz sands // *Intern. J. Radiation Appl. Instrumentation. D. Nucl. Tracks Radiat. Measurements*. 1986. Vol. 11, N 4-5. P. 229–235. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(86\)90039-7](https://doi.org/10.1016/1359-0189(86)90039-7)
9. Hashimoto T. An overview of red-thermoluminescence (RTL) studies on heated quartz and RTL application to dosimetry and dating // *Geochronometria*. 2008. Vol. 30 (1). P. 9–16. <https://doi.org/10.2478/v10003-008-0011-z>
10. Pilleyre Th., Montret M., Fain J., Miallier D., Sanzelle S. Attempts at dating ancient volcanoes using the red TL of quartz // *Quaternary Science Reviews*. 1992. Vol. 11 (1-2). P. 13–17. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(92\)90036-8](https://doi.org/10.1016/0277-3791(92)90036-8)