

---

---

# ІДЕЇ, ГІПОТЕЗИ, ДИСКУСІЇ

---

---

УДК 551.79(477)

**В. М. Шовкопляс**

## ТЕРМОЛЮМІНІСЦЕНЦІЯ КАРБОНАТІВ ТА ЇЇ ЗНАЧЕННЯ ДЛЯ ГЕОХРОНОЛОГІЇ

---

Приводятся сведения о характере термолюминесцентных карбонатов и их возможного использования для определения возраста конкреций, раковин моллюсков, с учетом явления хемотермолюминесценции, и ее влияние на термовысвечивание карбонатов различного происхождения.

Information on character of thermoluminescent carbonates and their possible use for definition of concretion age, shells of mollusks, taking into account the phenomenon of chemothermoluminescence and its influence on thermohighlighting of carbonates of a various origin are resulted.

Дослідження з метою використання термолюмінесценції (ТЛ) властивостей карбонатів для визначення їх геологічного віку проводили такі вчені як І. В. Задкова, В. Г. Максєнков [1], В. М. Шовкопляс, Г. В. Морозов [2].

Основою для визначення віку за ТЛ слугує  $\text{CaCO}_3$ . Є думка про те, що світлосума в природних карбонатах утворюється внаслідок дії фоновієї радіації, завдяки чому кількість світлосуми повинна бути пропорційна тривалості дії радіації з урахуванням її обсягу.

Подібне уявлення про механізм утворення вікової ТЛ в  $\text{CaCO}_3$  різного походження можна вважати коректним. З іншого боку, неможливо вважати правильним методику визначення вікових показників, не враховуючи такого, недостатньо вивченого поки що явища, як хемітермолюмінесценція  $\text{CaCO}_3$  (ХТЛ).

Ми проводили вивчення ТЛ  $\text{CaCO}_3$  різного походження. Були досліджені черепашки різних викопних і сучасних молюсків, конкреції та інші форми карбонатних утворень. Аналіз отриманих даних засвідчив, що ТЛ  $\text{CaCO}_3$  за температурою максимумів висвічування є досить різні. Зокрема, слід виділити одно- та двопікові криві термовисвічування карбонату кальцію. В однопікових кривих максимум висвічування може бути як низькотемпературним ( $230\text{--}240^\circ\text{C}$ ), так і високотемпературним (понад  $300^\circ\text{C}$ ). У двопікових кривих спостерігаються низько- та високотемпературні максимуми одночасно. В свою чергу, за значенням високотемпературних піків криві термовисвічування  $\text{CaCO}_3$  поділяються на три групи: з піками при температурах  $295\text{--}300$ ,  $330\text{--}335$  та  $365\text{--}370^\circ\text{C}$ .

Інтенсивність ТЛ карбонату кальцію змінюється у великих межах. Проте залежності між інтенсивністю ТЛ та віком карбонатних утворень не було виявлено. Вивчення ТЛ черепашок молюсків з точки зору їх віку не призвело до коректних результатів.

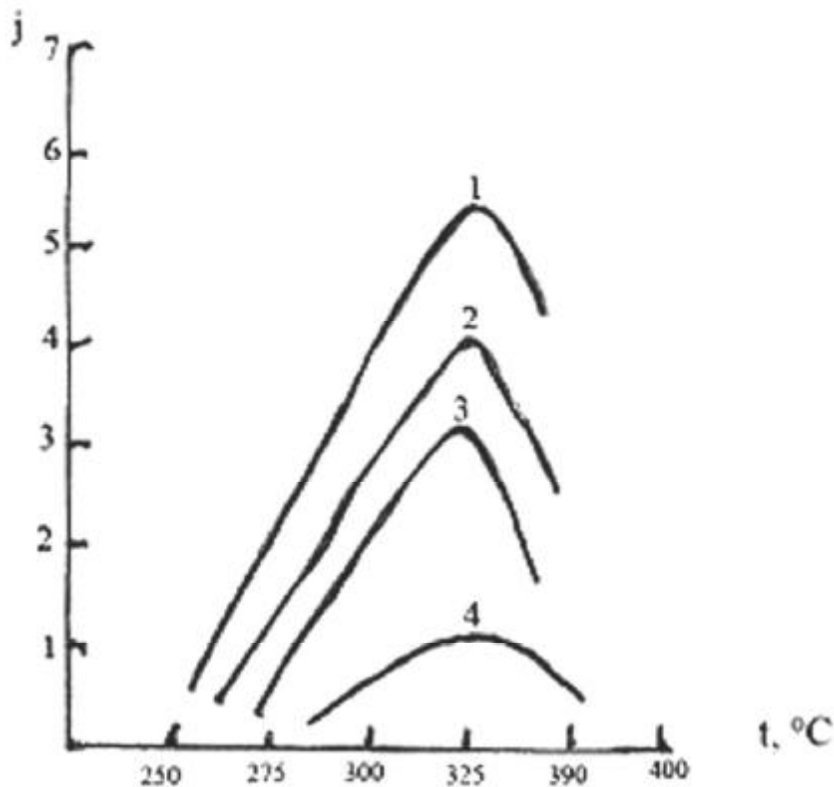
Відомо, що високотемпературні піки ТЛ  $\text{CaCO}_3$  іноді не з'являються, якщо нагрівання відбувається в кисневому середовищі. Це свідчить про те, що в деяких випадках високотемпературна ТЛ обумовлена не фоновією радіацією, а люмінесценцією іншого походження, так званою хемітермолюмінесценцією, яка виникає внаслідок хемосорбції кисню на поверхні зразка в процесі нагрівання.

Виникнення ХТЛ карбонату кальцію поки що не досліджено, а щодо її походження можна навести тільки загальні міркування. Згідно з даними І. В. Задкової, В. Г. Максєнкова [1], поверхня зразка має різного роду дефекти, які пов'язані з руйнуванням кристалічної ґратки. Серед інших дефектів ґратки можна назвати і атом, хемосорбований на поверхні кристала, який зі своїми електронами також задіяний у системі електронних рівнів кристалічної ґратки. Оскільки кожний хімічний процес пов'язаний з електронними переходами, тому в деяких випадках подібні електронні переходи супроводжуються люмінесценцією. Такі умови, можливо, виникають при нагріванні  $\text{CaCO}_3$  в кисневому середовищі, що викликає ХТЛ.

З метою вивчення властивостей ХТЛ нами були досліджені зразки  $\text{CaCO}_3$ , штучно отримані при різних хімічних реакціях. Вдалося встановити, що між значеннями температури піку та способом одержання  $\text{CaCO}_3$  існує взаємозв'язок. Отримано три піки ХТЛ при температурах  $295\text{--}300$ ,  $330\text{--}335$  та  $365\text{--}370^\circ\text{C}$ . Піком термовисвічування ХТЛ при температурі  $295\text{--}300^\circ\text{C}$  характеризується  $\text{CaCO}_3$ , отриманий при реакції типу  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{CO} > \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{N}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CO}_2 > \text{CaCO}_3$ .

---

© В. М. Шовкопляс, 2009



Криві термовисвічування зразків біогенного  $\text{CaCO}_3$

1 — природна ХТЛ; 2, 3 — зразки, що висвічені і прогріті при 60—80°C за 80 і 12 годин, відповідно; 4 — зразок, який висвічений і витриманий 12 годин при кімнатній температурі

неорганічного та органічного  $\text{CaCO}_3$  мають ХТЛ, що є причиною термовисвічування черепашок сучасного походження. Найчастіше ХТЛ морських та солоноводних молюсків мають пік 330—335°C. Пік при 300°C зустрічається не часто, в основному він характерний для уніанід. Пік при 365—370°C було відмічено тільки в одному зразку *Unio* із відкладів пізнього кайнозою оз. Ялпух.

Наявність інтенсивної ХТЛ у біогенного карбонату кальцію ще не свідчить про те, що в них відсутня радіаційна ТЛ. За даними деяких дослідників, радіаційна ТЛ черепашок морських молюсків незначна порівняно з ХТЛ, і тому вона не виділяється на її фоні.

Вивчення ТЛ карбонатних конкрецій з четвертинних відкладів України засвідчило, що вона має переважно радіаційний характер. Це дозволяє використовувати її для визначення віку. Але просте зіставлення інтенсивності термовисвічування різновікових зразків не виявило залежності від віку досліджуваних конкрецій. Це, можливо, пов'язано з різним впливом радіації на карбонати, що зумовлено особливостями будови їх кристалічної ґратки. Тому для вікових визначень можна використати іншу особливість радіаційної ТЛ. Так, відомо, що при дії випромінювання низькотемпературні піки збільшуються значно швидше, ніж високотемпературні.

При експериментальних дослідженнях дії радіації було встановлено, що чим тривалішою була радіація, тим більше величина співвідношення інтенсивності низькотемпературного піка до високотемпературного. Підраховані нами значення пікових співвідношень для різновікових карбонатних конкрецій засвідчили, що ці співвідношення справедливі і для природних зразків, що зазнали дії фонові радіації. Такі значення пікових співвідношень, що вимірювались в межах вікових одиниць 0,7—0,9 для конкрецій з верхньонеоплейстоценових відкладів, 1,0—1,1 — з середньо-неоплейстоценових, 1,3—2,5 — з нижньонеоплейстоценових. Таким чином, використання значень пікових співвідношень дозволяє зіставляти їх за віком.

Для того щоб зменшити вплив ХТЛ на радіаційну ТЛ, нагрівання зразків повинно відбуватися в атмосфері азоту, або при зниженому тиску —  $10^3$  мм ртутного стовпчика, що ускладнює дослідження. Тому в деяких випадках для ідентифікації цих двох відмінностей за характерним термовисвічуванням можна використовувати такі особливості ХТЛ та радіаційної ТЛ.

Навіть при скороченому випромінюванні ультрафіолетом радіаційна ТЛ зменшується, а ХТЛ лишається незмінною при будь-якому тривалішому часі опромінювання. При нагріванні радіаційна ТЛ також зменшується, причому чим сильніше, тим вище температура нагріву. Для ХТЛ залежність від

Пік ХТЛ при 330—335°C виявлено у  $\text{CaCO}_3$  з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Пік при 365—370°C отримано лише у зразків кальциту, який утворився при взаємодії гіпсу з солями вуглецевої кислоти.

У зразків штучного  $\text{CaCO}_3$  інтенсивність ХТЛ змінювалась в значних межах, але встановити зв'язок її з умовами експериментів не вдалося. Таким чином, збігання значення високотемпературних піків природних зразків зі штучно отриманим  $\text{CaCO}_3$  свідчить про те, що в деяких випадках високотемпературна ТЛ кальциту (300°C) здебільшого може бути зумовлена ХТЛ, але не радіаційною люмінесценцією.

ХТЛ, що відмічається у природного карбонату кальцію різного походження, за інтенсивністю може бути порівнянне або дуже перебільшувати радіаційну ТЛ.

Таким чином, ми маємо фактичний матеріал, що дозволяє стверджувати, що більшість зразків  $\text{CaCO}_3$  осадового походження властива ХТЛ. Всі зразки

температури нагріву буде складнішею. Нагрівання зразків при значеннях температури, які перевищують пікові, значно скорочують ХТЛ. Але через деякий час вона відновлюється, але не досягає попереднього значення. Тривале нагрівання зразків при температурі 60—80°C призводить до збільшення природної ХТЛ (див. рисунок).

Отже, використання залежності ХТЛ від кліматичних температур дає можливість застосовувати її для палеокліматичних реконструкцій.

1. *Задкова И. И., Максенов В. Г.* Термолюминесценция карбонатов // Бюл. Комис. по изуч. четверт. периода, 1969. — № 36.
2. *Шелкоплас В. Н., Морозов Г. В.* Применение термолюминесцентного метода в геологии // Основные проблемы изучения четвертичного периода: К VII Конгр. ИНКВА, 1965. — 125 с.

Ин-т геол. наук НАН України,  
Київ  
E-mail: [geoj@bigmir.net](mailto:geoj@bigmir.net)

Стаття надійшла  
12.11.09