

Jadwiga PAWŁOWSKA

Termoluminescencja minerałów i skał w zastosowaniu do badań geologicznych

WSTĘP

Termoluminescencja należy do grupy znanych zjawisk fizycznych, w których pod wpływem napromieniowania lub ogrzania powstaje stan wzbudzenia atomu połączony z emisją kwantu świetlnego. Zjawiska te wykorzystywane są w wielu dziedzinach techniki.

W zależności od rodzaju nadawanej energii luminescencja jest różnie nazywana. Świecenie wywołane działaniem promieniowania widzialnego nosi nazwę fotoluminescencji, powstałe pod wpływem zmiennego pola elektrycznego — elektroluminescencji, luminescencja płomienia o wysokiej temperaturze — pyroluminescencja, świecenie w czasie krystalizacji i rozciągania minerałów — krystalo- i tryboluminescencja itp. Termoluminescencją nazywa się świecenie substancji mineralnych występujące pod wpływem jej ogrzania do temperatury niższej od temperatury żarzenia, to jest nie przekraczającej 300—400° C. Termoluminescencja występuje w minerałach o wiązaniach jonowych (np. CaF₂, TiO₂) oraz spolaryzowanych, stanowiących przejście od wiązań jonowych do kowalencyjnych (np. siarczki, SiO₂). Jest to zatem proces dość powszechny i obejmuje około 75% minerałów i skał występujących w stanie naturalnym.

Termoluminescencję wielu minerałów i skał zaobserwowano po raz pierwszy na początku XX wieku (K. Koziarowski, 1906; E. Ingerson, 1958), ale w zastosowaniu do badań geologicznych metoda ta zaczęła rozwijać się o wiele później, dopiero po drugiej wojnie światowej. Zainteresowanie datuje się od 1953 r., po ogłoszeniu wyników badań przez autorów amerykańskich F. Danielsa, Ch. A. Boyd'a, D. F. Saundersa (1953). Podali oni podstawy teoretyczne termoluminescencji oraz sposoby wykorzystania tych zjawisk w problemach geologicznych. Dalszy rozwój metody nastąpił w latach sześćdziesiątych, do czego przyczynili się szczególnie badacze ze Stanów Zjednoczonych i Związku Radzieckiego.

Zgodnie z pojęciem skwantowanych poziomów energetycznych stan wzbudzenia atomu polega na przeniesieniu elektronu z poziomu podstawowego na wyższy poziom energetyczny oraz samorzutnym powrocie tego elektronu na poziom pierwotny z jednoczesnym wypromieniowaniem kwantu energii świetlnej. Wzbudzenie atomu trwa zazwyczaj bardzo krótko. Czas wzbudzenia zależy od otaczającego ośrodka oraz stopnia

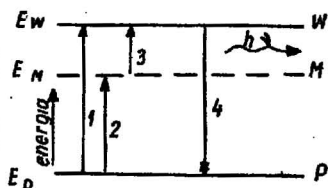
wzbudzenia i jest zazwyczaj rzędu 10^{-8} sek. Jeżeli energia aktywacji nadana zostanie w wyniku działania długotrwałych procesów geologicznych, często zdarza się, że elektrony przeniesione na wyższy poziom energetyczny nie mogą samorzutnie zejść na poziom podstawowy i zatrzymują się na pośrednich poziomach metastabilnych. Pozostają one tam tak długo, póki kosztem dodatkowej energii, np. termicznej, nie wrócą do poziomu podstawowego z jednoczesnym wydzieleniem fotonu.

Luminescencja zanikająca bezpośrednio po usunięciu czynnika wywołującego nosi nazwę fluorescencji, natomiast trwająca przez dłuższy czas po wzbudzeniu atomu — fosforescencji. W przyrodzie istnieją minerały, które wykazują tylko fluorescencję, np. szelit, oraz takie, które są zdolne do jednoczesnego wykazywania fluorescencji i fosforescencji, np. fluoryt, sfaleryt. Przykładem fluorescencji jest naświetlanie minerału promieniami ultrafioletowymi pod lampą kwarcową. Naświetlany minerał wydziela jednocześnie światło, zazwyczaj są to fale o mniejszej częstotliwości, jedynie w przypadku fluorytu często obserwuje się luminescencję rezonansową, to znaczy długość fal aktywacyjnych odpowiada długości fal fotonów wydzielanych pod wpływem promieniowania.

Zjawisko termoluminescencji jest zbliżone do pewnej odmiany fotoluminescencji, która zachodzi w roztworach o dużej lepkości, gdzie obok siebie istnieją jednocześnie normalne poziomy energetyczne, zdolne do przejścia w stan wzbudzenia, oraz poziomy metastabilne. Schemat ilustrujący te zjawiska był opracowany w 1933 r. przez A. Jabłońskiego (Chemia fizyczna, 1966). Jest on przedstawiony na fig. 1.

Fig. 1. Schemat poziomów energetycznych atomu ilustrujący zjawisko fluorescencji i termoluminescencji

Scheme of energy horizons of an atom showing fluorescence and thermoluminescence phenomena



Przejście 1 obrazuje normalny stan wzbudzenia atomu, powstający np. w procesie fluorescencji. Proces termoluminescencji obrazują przejścia 2, 3, 4. Energia powstała w wyniku procesów geologicznych przenosi elektron na poziom metastabilny M (przejście 2), skąd dopiero po dodaniu pewnej energii aktywacji przechodzi na poziom wzbudzony W (przejście 3), aby samorzutnie zejść z powrotem na poziom podstawowy P (przejście 4), emitując przy tym kwant promieniowania.

Zasadnicze znaczenie dla tworzenia poziomów metastabilnych w minerałach mają defekty sieci krystalicznej.

RODZAJE DEFEKTÓW SIECIOWYCH

Defektami sieciowymi nazywa się nieregularności sieci przestrzennej kryształów. Ze względu na rozmiary dzieli się je na makrodefekty — przekraczające rozmiarami objętość jednej komórki elementarnej — oraz na mikrodefekty o rozmiarach tego samego rzędu co rozmiary jednej komórki elementarnej. Te ostatnie zachowują równowagę termiczną atomu i są trwałe we wszystkich temperaturach. W zjawisku termoluminescencji

znaczenie mają jedynie mikrodefekty, tak zwane defekty mechaniczne i defekty chemiczne. Należą one do grupy defektów nieodwracalnych, a ich powstanie związane jest z historią geologiczną minerału, dlatego też często nazywane są defektami biograficznymi.

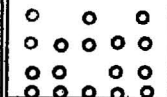
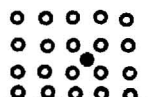
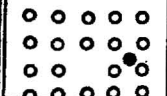
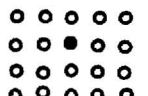
DEFEKTY MECHANICZNE	DEFEKTY CHEMICZNE
	
1 defekt Schottky'ego	3 obcy atom w międzywęźlu
	
2 defekty Frenkla	4 Obcy atom w węźlu

Fig. 2. Schematyczne przedstawienie defektów sieci krystalicznej
Diagrammatic presentation of defects in crystal lattice

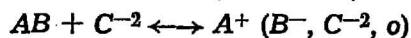
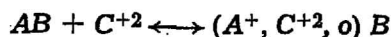
Z grupy defektów mechanicznych największe znaczenie mają defekty Schottky'ego oraz defekty Frenkla (fig. 2). Defekty Schottky'ego powstają wskutek przemieszczenia pewnej liczby atomów na powierzchnię kryształu, gdzie nadbudowują one jego sieć, natomiast w sieci przestrzennej pojawiają się puste miejsca (wakanse). Koncentracja defektów Schottky'ego wzrasta wraz z temperaturą, natomiast wzrost ciśnienia przy stałej temperaturze działa odwrotnie. Defekty te mogą przemieszczać się w kryształach wraz z dyfuzją atomów, natomiast szybkie ochłodzenie kryształu przeciwdziała temu zjawisku.

Defekty Frenkla charakteryzują się tym, że atomy opuszczające swoje miejsce w węzłach sieciowych przechodzą w położenie międzywęzłowe. W danych warunkach temperatury i ciśnienia procentowa zawartość przeniesionych w anomalne położenie atomów jest wartością stałą, a zatem jest ona funkcją stanu fizycznego kryształu. Istnieją odpowiednie wzory matematyczne na odtworzenie ilości wakansów zachowanych w sieci krystalicznej. Udział atomów znajdujących się w położeniu anomalnym wzrasta szczególnie szybko w pobliżu temperatury topliwości minerału. Wzrost ilości defektów Frenkla jest jedną z przyczyn rozszerzalności kryształu w punkcie topliwości.

Defekty Schottky'ego i Frenkla mogą istnieć w kryształach równocześnie. Zdarza się również, że nie obsadzone węzły sieciowe są zajmowane przez elektrony z atomów wzbudzonych w procesie powstawania defektów Frenkla.

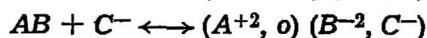
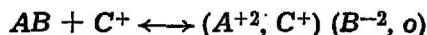
Defekty chemiczne polegają na wprowadzeniu do sieci obcych atomów zajmujących pozycje w węzłach sieci przestrzennej lub pozycje międzywęzłowe. Powstawanie pustek w atomie przy defektach chemicznych można wyjaśnić następująco:

Jeżeli w cząsteczce o dwóch atomach jednowartościowych AB jeden ze składników jest zastępowany przez atom dwuwartościowy C, to objętność elektryczna cząsteczki może być osiągnięta w następujący sposób:



gdzie *o* — puste miejsce w atomie (F. G. Smith, 1968).

W przypadku odwrotnym, kiedy jednowartościowy atom *C* dostaje się do cząsteczki zbudowanej z atomów dwuwartościowych, schemat reakcji jest następujący:



Ilość wakansów powstałych w czasie reakcji zależy od wartościowości pierwiastków biorących udział w reakcji. W pierwszym przypadku zastąpienie jednowartościowych atomów przez atom dwuwartościowy spowodowało powstanie w cząsteczce jednego pustego miejsca podobnie jak w przypadku drugim. Jeżeli atom podstawiający jest trójwartościowy, to w czasie reakcji powstaną dwa wakanse.

Pierwiastki metaliczne reagujące z atomami o innej wartościowości stworzą cząsteczkę z wędrującymi defektami elektrycznymi, która wykaże przewodnictwo elektronowe. Te defekty nie mają wpływu na powstawanie termoluminescencji. Innym rodzajem defektów elektrycznych są tak zwane barwne centra *F*. Defekty elektryczne stanowią ciągłe drogi przepływu elektronów walencyjnych i rzadko tworzą metastabilne układy kwantowe.

APARATURA I TECHNIKA POMIARÓW TERMOLUMINESCENCJI

Wolne miejsca, jakie pozostawiają w kryształach defekty sieci, tworzą tak zwane pułapki, w których mogą gromadzić się elektrony obdarzone podwyższoną energią. Prowadzi to do powstania lokalnych stanów kwantowych i metastabilnych poziomów energetycznych na różnych głębokościach w atomie. Przyczyny gromadzenia się elektronów w pułapkach mogą być różne. Do głównych czynników aktywacyjnych należy przede wszystkim promieniotwórczość naturalna i bombardowanie atomów cząstkami α oraz β , niekiedy pewna część elektronów wpada do pułapek w trakcie powstawania defektów Frenkla lub defektów chemicznych, ważne są także szybkie zmiany warunków termodynamicznych w okresie powstawania. Co do roli ciśnienia w przyroście poziomów metastabilnych dotychczas zdania są podzielone. Badania E. I. Zellera i innych (*vide* A. D. Rakcejew, 1962) wykazały, że ciśnienie naturalne wpływa na wzrost efektu termoluminescencji tylko w młodych węglanach. We wszystkich badanych próbkach starszych od eocenu ciśnienie nie grało roli.

Zródłem radiacji mogą być bezpośrednio minerały badane lub też skały otaczające. Stwierdzono, że promieniotwórczość naturalna rzędu $2 \cdot 10^{-12}$ Ci występuje we wszystkich minerałach naturalnych, nie licząc typowych minerałów promieniotwórczych, w których radioaktywność jest znacznie wyższa.

Aparatura do badania termoluminescencji jest stosunkowo prosta (fig. 3). Składa się ona z trzech głównych części. Jedną z nich jest piecyk elektryczny z programowanym przyrostem temperatury i zdolności

ogrzewczej do 500—600°C. Pojemnik pieca, w którym umieszcza się badaną próbkę, jest sprzężony z czułym fotopowielaczem (2), a następnie cały zespół łączy się z automatycznym rejestratorem samozapisującym. Sproszkowaną próbkę przesianą do frakcji 0,10—0,20 mm, w ilości od 0,3 do 0,6 g (zależnie od ciężaru właściwego próbki) rozsypuje się cienką warstwą na dnie płaskiego tygielka grafitowego. Wydzielane w czasie podgrzewania światło przechodzi przez wyprażoną płytkę muskowitową i wpada na katodę fotopowielacza, gdzie następuje pomnożenie ilości fotonów. Liczba emitowanych z katody fotonów jest proporcjonalna do natężenia termoluminescencji. Natężenie termoluminescencji I podaje się

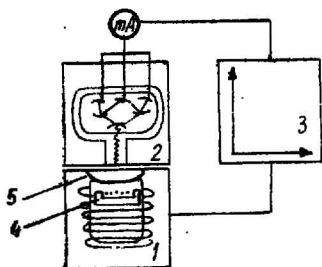


Fig. 3. Schemat głównych części składowych aparatu do badania termoluminescencji

Scheme of main components of an apparatus for thermoluminescence examinations

1 — piec, 2 — fotopowielacz, 3 — rejestrator, 4 — tygielk grafitowy z próbką, 5 — płytka muskowitowa
1 — furnace, 2 — photo-duplicator, 3 — recorder, 4 — graphite crucible with sample, 5 — muscovite plate

zazwyczaj w jednostkach umownych, których wartość zależna jest od prądu wyjściowego, przekazywanego na rejestrator. Natężenie, które rejestrowane jest na osi rzędnych rejestratora, wykazuje piki odpowiednie do panującej w danej chwili temperatury. Jedna jednostka umowna natężenia odpowiada zazwyczaj takiej ilości luminescencji, jaka wywołana jest w danych warunkach prądem 1 mA.

Długości fal świetlnych wysyłane w procesie termoluminescencji mieszczą się w zakresie promieniowania widzialnego od 4000 do 8000 Å. Jest to zazwyczaj światło białe, niekiedy tylko w czasie emisji pojawia się na krótko światło mniej lub bardziej zmonochromatyzowane, np. fioletowe przy nagrzewaniu fluorytu, niebieskofioletowe przy badaniu skaleni, często także obserwuje się odblask żółty, pomarańczowy lub niebieski. Naświetlenie powierzchni próbek nie jest duże — w granicach setnych i tysięcznych części luksa. Można je obserwować w ciemni bezpośrednio przy podgrzewaniu sproszkowanej próbki. W niektórych próbkach (np. fluorytu lub kalcytu) natężenie oświetlenia przekracza zakres czułości fotopowielacza. Stosuje się wówczas odpowiednie filtry wygaszające tę długość fali, która w danej próbce dominuje.

Typowe przykłady krzywych termoluminescencyjnych przedstawia fig. 4. Niektóre minerały wykazują dwa lub trzy maksima wydzielanej luminescencji. Przedstawiony na fig. 4a fluoryt z Harcu wykazuje tylko jedno maksimum, natomiast baryt ze Stanisławowa oraz marmur „Biała Julianna” ze Stronia Śląskiego mają piki w różnych temperaturach. Maksima charakteryzują pułapki elektronów znajdujące się na różnych poziomach energetycznych atomu. Kształt każdej krzywej oraz położenie maksimum jest głównie funkcją przyrostu temperatury oraz nastawionej czułości fotopowielacza (R. A. MacDiarmid, 1963). Standardowy przyrost temperatury wynosi 60°/min, jeżeli natomiast zwiększymy go do 80°/min lub zmniejszymy do 20°/min, to pozycja maksimum przesunie się w inne położenie temperaturowe. Nie zmienia się natomiast temperatura po-

czątku i końca luminescencji. Czułość fotopowielacza nie przesuwają maksimum na osi odciętych (rejestracja temperatury), natomiast wydłuży lub skróci pik, a zatem zwiększy lub zmniejszy ilość prądu podawanego na rejestrator, co zmieni odpowiednio natężenie I . Istnieje możliwość przeliczenia wszystkich zastosowanych czułości do jednakowego stopnia przez wprowadzenie odpowiednich współczynników korelacyjnych. Możliwość regulowania stopnia czułości fotokatody wykorzystuje się dla wykrywania słabych maksimum, które niekiedy pojawiają się bądź to w niskich, bądź też w wyższych temperaturach.

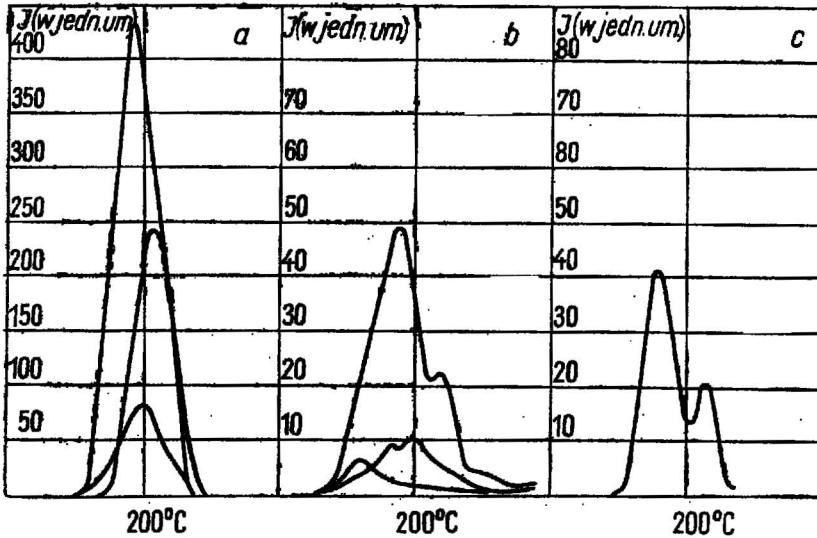


Fig. 4. Krzywe termoluminescencji

Thermoluminescence curves

a — fluorety z Harcu, b — baryty ze Stanisławowa, c — marmur „Biała Julanna” ze Stronia Śląskiego

a — fluorites from Harz Mts., b — barytes from Stanisławów, c — „Biała Julanna” margle from Stronie Śląskie

We wszystkich badaniach szczególnie ważne jest utrzymanie dla całej serii próbek jednakowych warunków przyrostu temperatury i stopnia czułości fotopowielacza. W interpretacji wykorzystuje się albo sumę światła (planimetrowanie całej zakreślonej krzywą powierzchni), albo stopień natężenia luminescencji.

Na przebieg krzywej oraz pozycję pik ma także duży wpływ zawartość domieszek izomorficznych w minerale. Znaczenie tych domieszek w procesie termoluminescencji nie jest jeszcze dokładnie wyjaśnione, niemniej szereg badaczy wskazuje na tego typu zależność. Badania J. Kantora (1966) wskazują na wprostproporcjonalny wzrost termoluminescencji do wzrostu zawartości Pb i Sr w barytach ze złóż czechosłowackich. Autor nie stwierdził natomiast liniowej zależności od domieszek izomorficznych Ca i Mn. We fluorytach widoczny wpływ wykazują domieszki ziem rzadkich, w sfalerytach — podstawienia izomorficzne Fe, Cd i Mn, a w wapieniach — dolomitu, manganu i strontu. Mimo tych różnic opisywana metoda termoluminescencji nie ma większego znaczenia

analitycznego, tym bardziej że nowoczesne laboratoria dysponują precyzyjną aparaturą do szybkiego, masowego oznaczania składu mineralnego badanych skał i minerałów.

Wiele wątpliwości, jakie nasuwają się przy interpretacji wyników termoluminescencji, można usunąć poprzez napromieniowanie uprzednio wyświeconych próbek promieniami rentgenowskimi. W niektórych przypadkach pomocne są także ilościowe badania spektralne oraz oznaczenie promieniotwórczości naturalnej oraz aktywności cząstek α i β .

Na razie nie otrzymano jeszcze zadowalających rezultatów w zakresie przeliczeń energetycznych, mimo to termoluminescencja jest coraz częściej stosowana do rozwiązywania wielu problemów geologicznych.

BADANIA HISTORII TERMALNEJ SKAŁ I METAMORFIZMU KONTAKTOWEGO

U podstaw zjawiska termoluminescencji leży, jak wiadomo, zależność natężenia luminescencji od temperatury. Elektronicy krążące na poziomach metastabilnych w pułapkach pozostają tam tak długo, póki minerał lub skała nie będzie podgrzana do odpowiedniej temperatury i wszystkie fotony zostaną wypromieniowane na zewnątrz. Podobny proces może zajść również w warunkach naturalnych, jeżeli w skały o pewnej ilości pułapek i ciepłe właściwym dla danego stopnia geotermicznego wedrze się intruzja, np. dajka lub żyła hydrotermalna, i jeżeli temperatura roztworów była wystarczająca do wzbudzenia poziomów metastabilnych w mineralach. Fakty te są wykorzystywane do odcyfrowania wpływu termalnego skał intruzywnych na skały otaczające, a pośrednio również do wyjaśnienia genezy niektórych żył mineralnych. Badając termoluminescencję próbek pobranych w stałym odstępnie, wzdłuż profilu poprzecznego po jednej i drugiej stronie żyły, można określić temperaturę, do której był nagrzany dany punkt. Próbkę pobraną bezpośrednio przy żyłce wykażą termoluminescencję bardzo niską lub jej całkowity zanik, a w miarę oddalania się od źródła ciepła natężenie luminescencji rośnie aż do ustabilizowania się na pewnym poziomie. Stan taki oznacza, że punkt ten nie podlegał już wpływowi termalnym roztworów. Schemat natężenia termoluminescencji od wpływu termalnego roztworów na skały otaczające przedstawia fig. 5. Badania tego typu prowadzone były w wielu krajach, a obecnie rozpoczyna się je również w Instytucie Geologicznym w Warszawie.

N. M. Johnson (1966) badał zmienione kontaktowo w pobliżu intruzji wapienie. Uzyskane wyniki potwierdzają teoretyczne założenia (fig. 6 i 7). Jeżeli znana była temperatura intruzji magmowej, oraz czas jaki upłynął od okresu jej wdarcia się w badane skały, to można wówczas obliczyć temperaturę do jakiej był podgrzany w tym czasie badany punkt. Wzory matematyczne na ilościowe przedstawienie wpływu termalnego są dość skomplikowane i nie są dotychczas jeszcze zupełnie pewne. Niemniej względne porównanie natężenia pozwala ogólnie oszacować wartość działającej temperatury i stopień przemian metamorficznych. O metodzie określania wieku bezwzględnego będzie jeszcze mowa w następnych rozdziałach. Wiek ten można również określić — jak się okazuje — przy pomocy termoluminescencji. Temperaturę powstawania minerałów można określić przy pomocy homogenizacji lub dekrepitacji. Znając zatem

te wartości oraz natężenie luminescencji i odległość badanych próbek od żyły, można według wzorów podanych przez N. M. Johnsona obliczyć z dużym prawdopodobieństwem warunki fizyczne metamorfizmu.

Interesujące wyniki uzyskali W. B. Wasilenko, A. A. Gołowin i W. S. Łysakow (1966) w trakcie badania termalnej historii kwarcu pobranego z różnych stref pegmatytów. Stosowali oni kilkietapowe badania w różnych temperaturach, a uzyskane wyniki pozwoliły na sprecyzowanie jednoznacznych wniosków. Według wymienionych autorów zmiana parametrów termoluminescencji badanego kwarcu jest uwarunkowana wtórnym podgrzaniem uformowanych kryształów. Wzrost temperatury miał miejsce w okresie działania roztworów hydrotermalnych na pegmatyty. Wyraźne zmniejszenie natężenia luminescencji w otaczających granitach świadczy o utworzeniu w nich pewnych aureoli termalnych.

Badania jednoczesnego wykorzystania homogenizacji i termoluminescencji przeprowadzili O. A. Kowrigo i S. I. Iziumski (1968). Temperatura odczytana na podstawie badań termoluminescencji wyraźnie spada w zależności od odległości od hydrotermalnych żył siarczkowych (fig. 8).

Wyniki uzyskane z termoluminescencji należy każdorazowo korelować z wynikami badań petrograficznych i mineralogicznych, a szczególnie przy określaniu genezy skał i przemian metamorficznych. Badania termoluminescencji mają duże znaczenie dla odtworzenia genezy skał pegmatytowych, co do których mogą istnieć wątpliwości czy powstały one w rozłamach tektonicznych w wyniku dopływu młodszych roztworów, czy też są to typowe produkty przemiany adiabatycznej stygnącej intruzji granitowej. Jak wiadomo, w przemianie adiabatycznej ciepło wymieniane z otoczeniem jest równe zeru, a zatem termoluminescencja skał otaczających nie powinna wykazać większych zmian zależnych od odległości. Podobnie też można określić genezę mineralizacji żyłowej; inny obraz termoluminescencji uzyska się w otoczeniu żyły hydrotermalnej, a inny, jeśli mineralizacja powstała z roztworów ascenzyjnych lub też w procesach sekrecji lateralnej. Wstępne określenie genezy kilku punktów mineralizacji ma zasadnicze znaczenie dla dalszego prognozowania i poszukiwań innych żył podobnego typu. Stosując systematycznie szybkie i tanie badania termoluminescencyjne można uzyskać także wstępnie położenie i przebieg żył subwulkanicznych i przygotować obszar do bardziej szczegółowych badań.

KORELACJA PARAGENEZ MINERALNYCH

Zastosowanie termoluminescencji dla celów korelacyjnych pozwala na szybkie wyjaśnienie następstwa paragenetycznego różnego wieku żył hydrotermalnych, utworów pegmatytowych, a także składników mineralnych skał magmowych. Metodę stosuje się również do jakościowego zróżnicowania kalcytów, kwarcu i innych minerałów. Zadawalające wyniki uzyskuje się przy porównywaniu wieku bezwzględnego kalcytowych skorupek fauny.

Podstawą oznaczenia jest nagromadzona suma światła. Uzyskane w badaniach luminogramy planimetruje się, a wyniki podaje porównawczo jako płaszczyznę S w cm^2 . Dla wyjaśnienia ewentualnych różnic konieczne jest poddanie wyświeconych próbek napromieniowaniu sztucz-

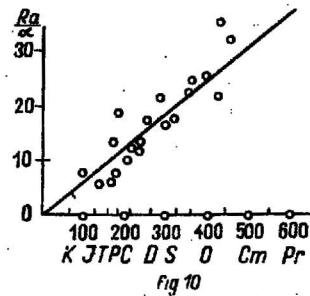
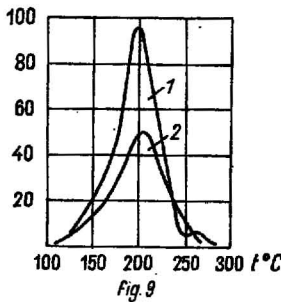
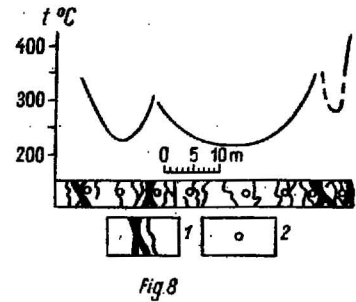
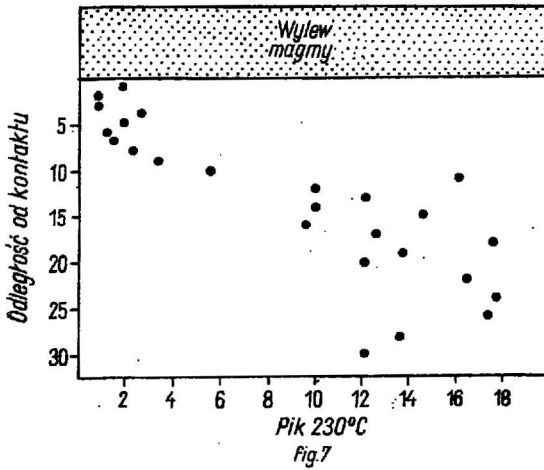
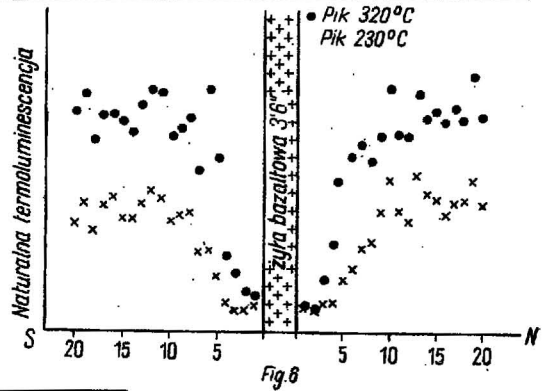
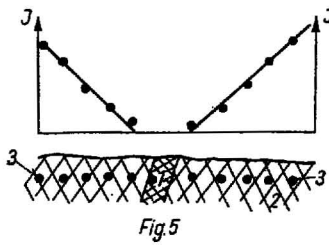


Fig. 5. Maksimum natężenia termoluminescencji zależnie od miejsca pobrania próbki

Maximum of thermoluminescence intensity according to sampling site

1 — żyła hydrotermalna; 2 — skały otaczające; 3 — miejsce pobrania próbki

1 — hydrothermal vein, 2 — adjacent rock, 3 — sampling site

Fig. 6. Natężenie termoluminescencji w strefie kontaktowej wapieni przy cienkiej żyłce bazaltowej w pobliżu Grand Canyon (wg N. M. Johnsona, 1966)

Intensity of thermoluminescence in the contact zone of limestones at a thin basaltic lode in the vicinity of Grand Canyon (according to N. M. Johnson, 1966)

Natężenie luminescencji wyrażone w jednostkach względnych
Intensity of thermoluminescence given in relative units



nemu i powtórne wykonanie analizy termoluminescencyjnej. Jak wiadomo, promienie rentgenowskie przywracają zdolności luminescencyjne wyświeconej uprzednio substancji, przy czym odtwarzana jest pełna suma nagromadzonego światła, łącznie z tą, jaka była wyświecona w trakcie działania naturalnych procesów geologicznych. Z wielkości różnicy sumy światła przed i po napromieniowaniu można wnioskować o rodzaju i sile tych procesów.

Według danych G. F. Komowskiego, W. S. Nikolskiego i O. N. Łożnikowej (1957) dawka radiacji pochłonięta w trakcie naświetlenia promieniami X o energii 50 kV i mocy 10 mA wynosi około 100 radów sek^{-1} . Napromieniowanie substancji tylko energią 1 radu w czasie sek^{-1} odpowiada naturalnej radioaktywności równej 10^{-10} Ci. Jak twierdzą F. Daniels, Ch. A. Boyd i D. F. Saunders (1953) polon o aktywności 1 Ci powoduje w czasie 1 sek napromieniowanie promieniami α , które jest równoważne napromieniowaniu uranem w ciągu 1 mln lat. Przyjmując powyższe dane można z dawki promieni X (aż do pełnego nasycenia pułapek) wnioskować ogólnie, który z badanych minerałów jest starszy i jaka przypuszczalnie jest różnica ich wieku.

G. F. Komowski i pozostali współbadacze (1957) przeprowadzili badania dla ustalenia pozycji stratygraficznej dwóch belemnitów (fig. 9). Jeden z nich znaleziono pod Moskwą, drugi na Krymie. Krzywa termoluminescencji po naświetleniu próbek promieniami X wykonana z próbki *Belemnites absolutus* jest dwukrotnie wyższa niż z *Belemnites lateralis*, a z porównania parametrów natężenia luminescencji wynika, że pierwszy jest o ponad 60 mln lat starszy od drugiego.

←
Fig. 7. Natężenie termoluminescencji w strefie kontaktowej intruzji magmowej w pobliżu Grand Falls w obszarze Little Colorado (wg N. M. Johnsona, 1966)
Intensity of thermoluminescence in the contact zone of a magmatic intrusion in the vicinity of Grand Falls, Little Colorado area (according to N. M. Johnson, 1966)

Natężenie termoluminescencji wyrażone w jednostkach względnych
Intensity of thermoluminescence given in relative units

Fig. 8. Temperatura skał otaczających żyły hydrotermalne na podstawie termoluminescencji (wg O. A. Kowrigo i in., 1968)

Temperature of rocks adjacent to hydrothermal veins measured using thermoluminescence method (according to O. A. Kowrigo et al. 1968)

1 — żyły siarczków, 2 — miejsca pobrania próbek
1 — sulphide veins, 2 — sampling sites

Fig. 9. Krzywe termoluminescencji dwóch belemnitów (wg F. G. Komowskiego i in., 1957)

Thermoluminescence curves of two belemnites (according to F. G. Komowski et al., 1957)

1 — *Belemnites absolutus*, 2 — *Belemnites lateralis*

Fig. 10. Zależność natężenia termoluminescencji R_a w wapieniach od wieku geologicznego (wg E. Zellera i in., fide A. D. Raczkiejew, 1962)

Dependence of intensity of thermoluminescence R_a in limestones upon their geological age (according to E. Zeller and others, fide A. D. Raczkshejev, 1962)

R_a — dawka naturalnej promieniotwórczości określona na podstawie termoluminescencji; a — aktywność cząstek α w próbkach

R_a — dose of natural radioactivity determined on thermoluminescence; a — activity of α particles in samples

Interesujące jest również doświadczenie badaczy ukraińskich (S. G. Szawło, G. M. Statkow i in., 1969) wykonane na dwóch mikroklinach z Zachodniego Uzbekistanu, nie różniących się w obrazie makro- i mikroskopowym. Suma światła w mikroklinie pegmatytowym wynosiła 102,4 cm², natomiast w mikroklinie blastowym tylko 26,2 cm². Podobne różnice wystąpiły również po naświetleniu wyświeconych próbek promieniami X. Pochłonięta dawka radiacyjna wynosiła w obydwu mikroklinach około 78 000 r. Suma światła w mikroklinie pegmatytowym wynosiła po naświetleniu 1530 cm², a w blastowym — 848 cm². Widać z tego, że mikroklin pegmatytowy jest dużo starszy od blastowego.

Badania genetyczne nad różnego rodzaju minerałami węglanowymi występującymi w obrębie ultrazasadowych i alkalicznych intruzji Półwyspu Kolskiego przeprowadzili W. A. Kononowa i A. N. Taraszczan (1968). W wyniku badań termoluminescencyjnych autorzy ci określili zmiany termalne oraz następstwo wiekowe minerałów. Równe wiekowo skały węglanowe charakteryzowały się zbliżoną intensywnością luminescencji, niezależnie od rodzaju oraz genezy skał macierzystych (masyw intruzywny, obszary fałdowe, obszary geosynklinalne).

OZNACZANIE WIEKU BEZWZGLĘDNEGO

Jak to wyżej powiedziano, jednym z głównych aktywatorów luminescencji jest w naturalnych warunkach geologicznych promieniowanie radioaktywne cząstek α oraz w znacznym stopniu również cząstek β , głównie uranu i toru. Skłoniło to niektórych badaczy do metodycznych eksperymentów nad zastosowaniem termoluminescencji do oznaczania wieku bezwzględnego. Prace prowadzi się w dwóch kierunkach: w skałach zasadowych i wapieniach wykorzystuje się określenie zawartości naturalnej cząstek α , natomiast w skałach kwaśnych — cząstek β .

Aby wyeliminować późniejsze wpływy procesów geologicznych na krzywą termoluminescencji, wszystkie próbki poddaje się uprzednio działaniu promieni rentgenowskich aż do pełnego nasycenia wszystkich pułapek elektronami. Z wtórniką próbki oznacza się zawartość uranu i toru oraz wylicza się aktywność cząstek α . Dzieląc średnie wyniki wielkości sumy światła lub natężenia luminescencji jednego z charakterystycznych pików przez naturalną radioaktywność cząstek α otrzymuje się stosunki, których wielkość zależna jest od wieku. Im starsza jest skała, tym stosunek będzie wyższy. E. I. Zeller (*vide* A. D. Rakcejew, 1962) badając w ten sposób dużą ilość próbek z wapieni różnego wieku zestawiał wykres ilustrujący taką zależność (fig. 10).

Badanie wieku bezwzględnego skał kwaśnych, w których pewną rolę odgrywa promieniowanie β wywoływane izotopem potasu K⁴⁰, wymaga wstępnego obliczenia kilku współczynników, by w konsekwencji dojść do współczynnika regresji liniowej R, który jest wykładnikiem wieku badanych skał. Podobnie jak w poprzednim przypadku należy określić również pełną sumę światła S i intensywność luminescencji I, a także aktywność cząstek β .

Badania tego typu wykonali W. B. Wasilenko i N. S. Wartanowa (1963). Badane były różne skały granitoidowe z wielu masywów Związku

Radzieckiego. Były to granity, granity porfirowe, dioryty, granodioryty, leukogranity i aplity. Dla osiągnięcia pełnej wiarygodności wyników z każdej skały pobrano kilkanaście lub kilkadziesiąt próbek.

Srednie arytmetyczne oraz kwadraty odchyłek z każdej serii próbek tej samej skały obliczane były według następujących wzorów:

$$\bar{I} = \frac{\Sigma I}{n}, \quad \bar{\beta} = \frac{\Sigma \beta}{n}$$

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{\Sigma \beta}{n} \cdot \left(\frac{\beta}{n}\right)^2} \quad \text{oraz} \quad \sigma_2 = \sqrt{\frac{\Sigma I}{n} - \left(\frac{\Sigma I}{n}\right)^2}$$

gdzie n — ilość próbek w serii

W celu wykazania rzeczywistej sumy światła, jaka została nagromadzona w kryształach w wyniku aktywności cząstek, wylicza się współczynnik regresji liniowej $R = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot r_{1,2}$, przy czym r oznacza współczynnik korelacji pomiędzy intensywnością termoluminescencji i aktywnością cząstek β .

Współczynniki regresji dla granitoidów karbońskich wynoszą według autorów od 9,5 do 11,55, natomiast dla skał jurajskich od 2,7 do 4,7. Wahania współczynników w grupie skał jednego wieku zależne są od rodzaju skał i procentowej zawartości krzemionki.

Oznaczanie wieku bezwzględne metodą termoluminescencji budzi dotychczas wśród badaczy szereg wątpliwości. Dyskusje dotyczą głównie rodzaju aktywatorów. Jak widać z krótkiego przeglądu, w badaniach wieku nie uwzględnia się dotychczas domieszek izomorficznych w kryształach, które, jak to wykazali inni badacze, mogą radykalnie zmienić intensywność termoluminescencji. Problem jest niewątpliwie trudny i wymaga w dalszym ciągu żmudnych badań.

*

Opisując metodę termoluminescencji oraz jej zastosowanie autorka postawiła przed sobą cel zapoznania geologów polskich z możliwościami rozszerzenia badań poprzez wprowadzenie do stałego programu prac nowej metody termoluminescencyjnej, która może oddać w badaniach duże usługi. Problem jest zwłaszcza obecnie aktualny, ponieważ w Instytucie Geologicznym Zakład Petrografii i Mineralogii w Warszawie dysponuje od niedawna aparatem pozwalającym badać termoluminescencję. Stosunkowo dobre zaplecze laboratoryjne wyposażone w aparaturę analityczną pozwoli niewątpliwie na kompleksowe zastosowanie i wykorzystanie pełnych możliwości opisywanej metody. Jak to wykazano na licznych przykładach, powinna ona zainteresować szeroki zespół specjalistów, nie tylko petrografów i mineralogów, ale także geologów złożowych i stratygrafów.

PIŚMIENNICTWO

- DANIELS F., BOYD Ch. A., SAUNDERS D. F. (1963) — Thermoluminescence as a research-tool. *Science*, 117, p. 343—349, nr 3040.
- JOHNSON N. M. (1966) — Geothermometry from the thermoluminescence of contact — metamorphosed limestone. *Journ. Geol.*, 74, p. 607—619, nr 5.
- KANTOR J. (1966) — Thermoluminescence of barites on example of some westcarpathian deposits. *Geol. Sborn.*, 17, p. 35—50, nr 1.
- KOZIOROWSKI K. (1906) — Dolomity Gór Kieleckich. *Chemik Polski*, 6, p. 593—595.
- MacDIARMID R. A. (1963) — The application of thermoluminescence to geothermometry. *Econ. Geol.*, 58, p. 1218—1228.
- PRACA ZBIOROWA (1966) — *Chemia fizyczna*. PWN, wyd. III. Warszawa.
- ВАСИЛЕНКО В. Б., ВАРТАНОВА Н. С. (1963) — Возрастное расщепление гранитоидов методом термолуминесценции. *Геол. и Геоф.* 7, стр. 17—31.
- ВАСИЛЕНКО В. Б., ГОЛОВИНА А. А., ЛЫСАКОВ В. С. (1966) — О возможности расшифровки термической истории кварцев методом термолуминесценции. *Докл. АН СССР*, 170, стр. 1386—1389.
- ИНГЕРСОН Э. (1958) — Методы и проблемы геологической термометрии. В: Проблемы рудных месторождений, стр. 309—368, Изд. Иностран. Лит. Москва.
- КОМОВСКИЙ Г. Ф., НИКОЛЬСКИЙ В. С., ЛОЖНИКОВА О. Н. (1957) — Термолуминесценция минералов. *Изв. АН СССР — с. физ.* 21, стр. 711—714, № 5.
- КОНОНОВА В. А., ТАРАЩАН А. Н. (1968) — О термолуминесценции карбонатов из карбонатитов. *Геол. Рудн. Мест.* № 3, стр. 29—39.
- КОВРИГО О. А., ИЗЮМСКИЙ С. И. (1968) — О совместном использовании методов гомогенизации и термолуминесценции для оценки температур рудообразования. *Зап. Всес. Мин. О-а*, 47, стр. 31—34, № 1.
- РАКЧЕВ А. Д. (1962) — Термолуминесценция минералов и горных пород и её значение для геологии. *Геол. Рудн. Мест.* № 5, стр. 84—95.
- СМИТ Ф. Г. (1968) — *Физическая геохимия*. Издт. „Недра”. Москва.
- ШАВЛО С. Г., СТАТКОВ Г. М. и друг. (1969) — Влияние температурных умов на эффект термолуминесценции у калевых полевых шпатов. *Доповиды АН УССР. Сер. В*, стр. 13—15, № 1.

Ядвига ПАВЛОВСКА

ТЕРМОЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД
В ПРИМЕНЕНИИ К ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

Резюме

Термолуминесценция или свечение, вызванное нагреванием субстанции, относится к группе известных физических явлений, связанных с состоянием возбуждения в атоме. Это явление наблюдается в минералах с ионными связями или поляризованных, являющихся переходными от ионных связей к ковалентным. Этот процесс охватывает около 75% минералов и пород, залегающих в естественном состоянии. Термолуминесцентные свойства проявляются у тех минералов, в которых сохраняются метастабильные энергетические уровни (фиг. 1). Минимое устойчивое квантовое состояние атомов образуется в дефектах

кристаллических решеток, которые являются ловушками электронов. Эти дефекты необратимы, а их образование связано с историей минералов, поэтому они называются биографическими дефектами. Самое большое значение имеют механические дефекты Шоттки и Френкеля, а также химические (фиг. 2). Причины скопления электронов в ловушках различны. К главным активизирующим факторам относится естественная радиоактивность, а также быстрые изменения термодинамических условий. Часть электронов может попадать в ловушки в процессе образования дефектов Френкеля, а также химических дефектов.

Аппаратура для исследования термолуминисценции состоит из трех основных частей: нагревателя с программированным повышением температуры, фотоувеличителя и регистратора (фиг. 3). На конфигурацию термолуминисцентной кривой и на положение максимума оказывает влияние скорость прироста температуры, чувствительность фотоувеличителя, а также содержание в исследуемых минералах химических примесей.

Метод термолуминисценции применяется для исследования термической истории пород и контактового метаморфизма, корреляции минеральных парагенезисов, а также иногда как вспомогательный метод для определения абсолютного возраста. При исследованиях применяется относительное сравнение напряжения термолуминисценции или суммы света в образцах.

Исследования термической истории опираются на утверждения, что подогрев пород, окружающих жилы, дайки или интрузии, приводит к утрате термолуминисценции, причем, степень люминисценции зависит от градиента температуры и отдаленности данного пункта от источника тепла. Напряженность термолуминисценции, исследуемой в лабораторных условиях будет возрастать с увеличением расстояния от жилы (фиг. 4).

Основой для корреляции минерального парагенезиса является сумма света, накопленного в исследованных минералах. Здесь применяется облучение X лучами, которые полностью восстанавливают способность к термолуминисценции, даже после абсолютного прекращения люминисценции в образце. Повторная люминисценция облученных образцов позволяет оценить разницу в возрасте исследованных минералов, а также сделать выводы относительно вида и силы действующих геологических процессов.

При определении абсолютного возраста используется естественная радиоактивность земли. Для основных пород и известняков вычисления опираются на обозначения активности α в кислых породах, где большое значение имеет излучение, вызванное изотопом калия K^{40} — активности β . В Варшавском Геологическом институте начаты исследования термолуминисценции.

Jadwiga PAWŁOWSKA

THERMOLUMINESCENCE OF MINERALS AND ROCKS APPLIED IN GEOLOGICAL RESEARCH

Summary

Thermoluminescence, or light emitting caused by heating of substances, belongs to a group of known physical phenomena related to the excitation state in the atom. This phenomenon appears in minerals characterized by ionic or polarized bonds that make a transition from ionic to covalent bonds. The process comprises about 75% of minerals and rocks that occur in natural state. Thermoluminescence properties

are characteristic of these minerals, in which metastable energy levels are preserved (Fig. 1). Apparently constant quantum states of atoms appear in defects of crystal lattice, which play a role of traps for electrons. These are irreversible defects and their origin is related to the history of minerals; thus they are called biographic defects. To the most significant belong here Schottky's and Frenkel's mechanical defects, and chemical defects (Fig. 2). There are various reasons of accumulation of electrons in the traps. To the main activation factors belong: natural radioactivity and quick changes in thermodynamic conditions. Part of electrons may fall into traps during the process of production of Frenkel's defects and of chemical defects.

Instrument for thermoluminescence research consists of three main parts: electric heater with programmed increase in temperature, photomultiplier and recorder (Fig. 3). The course of thermoluminescence curve and the maximum position depend upon the velocity of temperature increase, the susceptibility of photomultiplier, and the amount of chemical admixtures in the minerals examined.

The thermoluminescence method is applied to explain the thermal history of rocks, to examine contact metamorphism, and to make correlation of mineral parageneses, frequently also as an auxiliary method in absolute age determination. In the study there are used relative comparisons of intensity of thermoluminescence, or sums of light in the samples examined.

The research of thermal history is based mainly on the fact that the heating up of rocks adjacent to a vein, dike, or intrusive body leads to the destruction of thermoluminescence, the degree of light emission depending upon the temperature gradient and the distance of a given point from the heat source. Thus, the intensity of the thermoluminescence examined under laboratory conditions will increase with the distance from the vein (Fig. 4).

The sum of the accumulated light in the minerals examined is a basis to correlate the mineral parageneses. Here an exposure is applied using X-rays which regenerate the whole thermoluminescence ability, even after a complete light emission of a sample. The repeated light emission of the irradiated sample allows us to evaluate the difference in age of the minerals examined, and to draw conclusions as to the kind and intensity of the active geological processes.

In absolute age determination, natural Earth's radioactivity is used. As far as basic rocks and limestones are concerned, the calculations are based on the determinations of α activity; in the case of acid rocks, where main role is played by the radioactivity caused by the potassium isotope K^{40} — on the determinations of β activity.

The thermoluminescence research has been initiated in the Geological Institute in Warsaw.