1953 г. Октябрь *Т. LI, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК СРЕДСТВО НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Ф. Даниельс, Ч. Бойд и Д. Саундерс *)

Термолюминесценцией называется испускание света, возникающее при нагревании тела до температуры ниже температуры накала. Она наблюдается в кристаллах (например, щелочных галоидах), предварительно облучённых рентгеновскими или радиоактивными лучами и подвергнутых последующему быстрому нагреву. Излучение большой энергии выбивает электроны, часть из которых локализуется в дефектах кристаллической решётки. Если при повышении температуры увеличение кинетической энергии оказывается достаточным, то эти электроны освобождаются и излучается свет.

Термолюминесценция чрезвычайно чувствительна к изменениям структуры кристаллов. Изменения концентрации ничтожных примесей, различия в способе кристаллизации и разнообразные методы физической обработки — всё оказывает сильное влияние на интенсивность термолюминесценции. Подобная чувствительность к структуре характерна и для других свойств тела, связанных с его твёрдым состоянием. Таковы, например, каталитическая активность, величина диэлектрической постоянной и магнитной восприимчивости, поглощение света, флуоресценция и фосфоресценция. Исходя из тесной связи между термолюминесценцией и указанными выше свойствами, возникла мысль о возможности исследования этих свойств при помощи термолюминесценции.

Применение термолюминесценции для анализа минералов и контроля качества полевых шпатов в керамической промышленности описывалось Дерибером[1,2]. Гарлик и др.[3] использовали термолюминесценцию для исследования механизма фосфоресценции. Другие интересные применения этого явления упоминались в ряде предварительных сообщений[4—6]. В настоящей статье кратко рассматриваются достижения в области применения термолюминесценции для решения разнообразных научных проблем.

*) Science 117, 343 (1953).

АППАРАТУРА

Метод измерения термолюминесценции при помощи так называемых кривых свечения был разработан Урбахом[7] и усовершенствовался Рандаллом[8] и Бойдом[9]. В настоящее время методика измерения настолько упрощена, что можно с удобством исследовать большое число самых различных термолюминесцентных веществ.

Интенсивность света, измеряемая фотоумножителем, и температура, определяемая термопарой, одновременно регистрируются на самопишущем потенциометре. При равномерном нагреве образца со скоростью 1° С в секунду получается график типа, указанного на рис. 1. Температурный ход изображается прямой линией; интенсив-

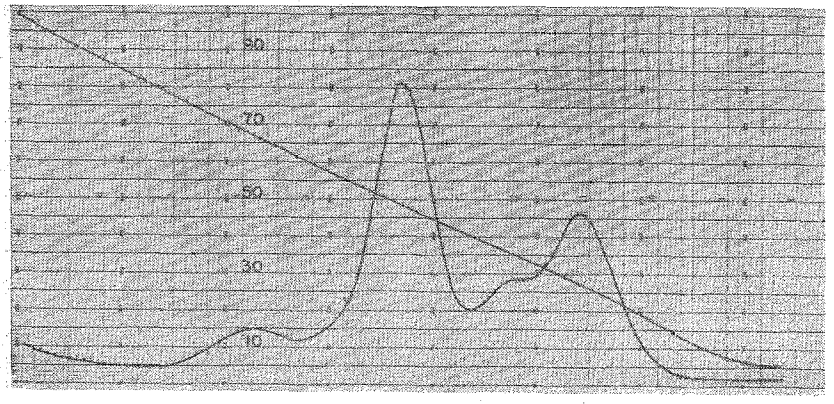

Рис. 1.

ность света, как видно, проходит через ряд максимумов и минимумов. Кристаллическое вещество приготовляется в виде порошка или квадратной пластинки со стороной 1 *см* и толщиной 1,5 *мм*, получаемой расщеплением кристаллов или распилкой минерала алмазной пилой. Из-за рассеяния света внутри образца интенсивность излучения порошка обычно невелика; однако, с другой стороны, благодаря усреднению неоднородностей образца воспроизводимость значительно лучше. Диаметр частиц порошка обычно доводят растиранием до 0,1—0,2 *мм*; приблизительно 20 *мг* такого порошка переносится на тонкую стеклянную пластинку и смачивается каплей воды, содержащей ничтожное количество детергента. После высушивания порошок достаточно хорошо прилипает к стеклу. Равномерный подъём температуры, изображённый на графике, достигается регулировкой нагрева серебряной пластинки при помощи автотрансформатора с плавной регулировкой; по мере нагрева пластинки увеличивается скорость отвода тепла и приходится постепенно увеличивать ток.

Измерительная аппаратура заключается в светонепроницаемый ящик. После достижения температуры, соответствующей тёмнокрасному калению, затрудняющему наблюдения термолюминесценции, нагретая пластинка вынимается и при помощи сухого льда быстро охлаждается для подготовки к следующему измерению.

Облучение кристаллов в основном производилось в двух специальных γ-облучателях, представляющих собой две концентрические алюминиевые трубы, пространство между которыми заполнено порошком из кобальта[10]. Активация (образование Co^{60}) проводилась в ядерном реакторе. Указанным способом удалось создать полость диаметром 2,2 *см* и длиной 8 *см*, равномерно облучаемую γ-лучами с энергией 1,1 и 1,3 *Мэв* и интенсивностью 6000 или 1400 рентгенов в час, что соответствует 4 или 1,3 кюри.

МЕХАНИЗМ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Термолюминесценция наблюдается только в веществах, обладающих упорядоченной структурой (например, кристаллы) или полуупорядоченной структурой (например, стекло). Кроме того, в электрическом отношении это вещество должно быть изолятором или полупроводником. Наконец, при облучении ионизующей радиацией поглощение последней должно вызывать образование облака электронов в решётке.

Термолюминесценцию в некоторых кристаллах можно вызвать, используя разнообразные излучения высокой энергии — жёсткие или мягкие рентгеновские лучи, γ-лучи, α- и β-частицы. В большинстве кристаллических решёток для отрыва электрона и сообщения ему энергии, позволяющей ему мигрировать по кристаллу, достаточна энергия порядка 10 *эв*; однако для возникновения термолюминесценции необходимо наличие локальных уровней, способных акцептировать электроны.

Существует несколько типов возможных локальных уровней: а) дефекты и вакантные места в кристаллической решётке, возникшие при образовании кристалла или созданные в результате механического давления или термической обработки; б) дефекты, обусловленные тепловым движением, число которых растёт с температурой; в) искажения, обусловленные ионами примесей, размер которых отличается от размера ионов, составляющих кристаллическую решётку; г) ионные дислокации или «дырки», возникающие под воздействием радиоактивного излучения.

Одним из наиболее часто встречаемых типов локальных уровней является вакантное место, образованное в результате удаления отрицательного иона; примером может служить отсутствие иона хлора в решётке хлористого натра. Заполнение такого пустого места выбитым электроном приводит к образованию так называемого F-центра, действующего как целое при поглощении света. Считают, что

окраска кристаллов, подвергнутых облучению рентгеновскими лучами, или окраска в плавиковом шпате и других минералах, содержащих радиоактивные примеси, обязана своим происхождением образованию подобных F-центров и других состояний локализованных электронов[11, 12]. Давно известно, что при нагревании окраска исчезает[13]; менее известно, что такое исчезновение окраски обычно сопровождается термолюминесценцией.

Число локализованных электронов в решётке кристалла может быть велико и, тем не менее, термолюминесценция может не наблюдаться при нагревании, так как для этого должен существовать определённый механизм превращения избыточной энергии электронов в видимый свет. Принято считать, что в основе этого механизма лежат определённые центры излучения в решётке, связанные с примесями, как это имеет место во многих искусственных фосфорах и естественных флюоритах[14—16]; возможно также, что эти центры обусловлены смещением ионов решётки или другими нарушениями последней.

Влияние примесей на характер термолюминесценции обсуждалось Альтом и Штейнмецем[17]. В наших исследованиях было показано, что отдельные пики в кривых свечения флюорита соответствуют свету различного цвета. Это указывает на то, что локальные уровни тесно связаны с определёнными центрами испускания, которые, как было показано, обусловлены примесями редких земель[16]. Можно думать, что в рассматриваемом случае электроны локализуются в дефектах, образованных посторонними ионами.

Образование α-частицами ионных дислокаций в различных материалах изучалось Сейцем[18] и Слейтером[19]. Окрашенные кольца, наблюдаемые около радиоактивных включений в минералах, повидимому, обусловлены электронами, локализованными в дислокациях, созданных α-частицами. В некоторых полевых шпатах подобные кольца дают весьма интенсивную термолюминесценцию и отсюда делают вывод, что ответственные за эту люминесценцию локальные уровни были образованы в результате бомбардировки α-лучами. Изменение плотности кристаллов в результате облучения рентгеновскими лучами наблюдалось Эстеманном[20]. Эти изменения приписывались образованию вакантных мест в решётке под действием излучения. Во фтористом литии при каждом последующем облучении γ-лучами от Co^{60} наблюдается увеличение термолюминесценции. Можно думать, что увеличение чувствительности является результатом образования дополнительных локальных электронных уровней γ-лучами.

Каждый пик на кривой свечения соответствует определённому локальному уровню электронов. Пики, соответствующие низким температурам, можно устранить, если нагревание прекратить при достаточно низкой температуре. Интенсивность термолюминесценции, соответствующей данному пику, определяется разницей между ско-

ростью попадания электронов на локальные уровни под действием радиации и скоростью их термического удаления при температуре облучения. При внезапном повышении и последующей стабилизации температуры облучаемого кристалла интенсивность люминесценции затухает по вполне определённому закону, из которого можно вычислить энергию активации данного типа локализованного электрона.

Характер термолюминесценции при непрерывном облучении изучался довольно детально и полученные данные будут сообщены особо. Как правило, наблюдается насыщение при некоторой интенсивности падающей радиации, зависящей от типа кристалла и природы радиации. При длительном облучении высота низкотемпературных пиков уменьшается и одновременно происходит образование новых, высокотемпературных пиков. Щелочные галоиды и известняки достигают насыщения приблизительно при 100 000 рентгенов при облучении γ-лучами от Co^{60}. Непрерывное облучение может привести или к постоянной интенсивности термолюминесценции, или к уменьшению её интенсивности.

ТИПЫ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Все щелочные галоиды термолюминесцируют. Для них вообще характерны два больших пика на кривой зависимости интенсивности термолюминесценции от температуры, положение которых зависит от размеров ионов; у меньших атомов термолюминесценция начинается при более высокой температуре и окрашивающие F-центры имеют максимум поглощения, располагающийся при меньших длинах волн [21]. Во фтористом литии, оба иона которого малы, «окрашивание», вызываемое облучением, наблюдается в ультрафиолетовой области и максимумы термолюминесценции наблюдаются приблизительно при 220° С и 320° С. Кроме щелочных галоидов, следующие вещества термолюминесцируют после облучения γ-лучами: кальцит, доломит, флюорит, окись алюминия, окись магния, гипс, кварц, стекло, некоторые катализаторы, полевые шпаты, некоторые жжёные глины и керамика.

Большое число неорганических кристаллов испытывается на термолюминесценцию и методика её измерения совершенствуется в сторону повышения чувствительности аппаратуры. Как правило, после облучения γ-лучами чаще всего термолюминесцируют твёрдые прозрачные или полупрозрачные кристаллы с простой структурой.

Естественно, что в ряде случаев испускаемый при термолюминесценции свет не обнаруживается применяемой аппаратурой, так как он может лежать в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра. Невозможно исследовать органические вещества в воздухе из-за мешающего влияния света, возникающего в результате горения. Есть, однако, основания думать, что если некоторые органические вещества облучать при температуре жидкого воздуха

и затем их нагреть до комнатной температуры или выше, то и у них возникнет термолюминесценция. Если щелочные галоиды облучаются при температуре жидкого воздуха, то на кривой свечения появляются новые пики при низких температурах [21]. При облучении при комнатной температуре это излучение регистрируется как флуоресцентное, так как оно испускается во время облучения.

Присутствие примесей сильно влияет на вид кривых свечения (термолюминесценции); пока не будет создана теория, объясняющая различие энергии активации различных локальных уровней, будет трудно определить, характерен ли данный пик для данной кристаллической решётки или для данной примеси, хотя бы и присутствующей в ничтожном количестве.

Закончена предварительная работа по изучению влияния на термолюминесценцию примесей и смесей солей, выкристаллизовавшихся совместно из общего сплава [22]. Если, например, добавить 1 молярный процент хлористого серебра к плавленому хлористому натрию, то интенсивность термолюминесценции кристаллизовавшейся соли оказывается в 100 раз больше, чем в случае одного хлористого натрия. Следы хлористой меди и хлористого марганца, с другой стороны, тушат термолюминесценцию. Если добавить бромистый калий к хлористому натру, сплавить обе соли и откристаллизовать расплав, то окажется, что на кривой, изображающей зависимость интенсивности термолюминесценции от молярного процента, имеется максимум, причём интенсивность свечения в максимуме значительно выше, чем в случае, если берётся отдельно хлористый натрий или бромистый калий. Повидимому, искажение решётки, связанное с присутствием ионов различных размеров, создаёт дырки, в которые попадают электроны, выбиваемые γ-лучами.

Спектр термолюминесценции во всей видимой области зависит от типа кристалла и довольно чувствителен к загрязнениям.

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Дозиметрия

Во многих кристаллах интенсивность термолюминесценции почти пропорциональна количеству поглощённого γ-излучения и на основе этого факта была проведена значительная работа по практическому применению этого свойства для дозиметрии γ-лучей [23]. Для этих целей лучшим кристаллом оказался фтористый литий. С этим кристаллом удалось измерять с большим удобством и высокой точностью дозы от 10 до 1000 рентгенов или больше при помощи фотоумножителя и микроамперметра [21]. При помощи непортативного прибора удалось измерять дозы меньше 1 рентгена. Фтористый литий устойчив, нерастворим и на него не действует влага. Для про-

ведения измерений достаточен искусственный кристалл весом около $^1/_3$ грамма. Первоначально использовались кристаллы площадью около 1 $см^2$, но в последнее время используются маленькие шарики из порошкообразного фтористого лития, заключённые в тонком металлическом футляре. Проводятся опыты с целью получения большей равномерности, но уже сейчас можно отметить, что измерения различных типов лучей оказались вполне удовлетворительными. Дозиметрические кристаллы или пилюли невелики и легко могут применяться в таких экспериментальных условиях, которые недоступны обычным измерителям радиоактивности. Они применялись с успехом в одной из больниц для измерения интенсивности внутреннего облучения пациентов, больных раком и получивших дозу радиоактивных изотопов. Кристаллы проглатывались пациентом и собирались вновь через день или два; доза в рентгенах определялась путём сравнения интенсивности термолюминесценции с её интенсивностью в кристалле, получившем определённую дозу рентгеновских лучей.

Термолюминесцентный анализ

Каждое вещество характеризуется своей кривой свечения, имеющей определённые пики при заданной температуре, и в этом смысле кривые свечения подобны спектрограммам со своими линиями при вполне определённых длинах волн. Кривые свечения каждого типа кристалла зависят от загрязнений, термической обработки кристалла и его предшествующей истории. Это означает, что измерения термолюминесценции не могут быть использованы для анализа химических соединений. Однако они могут найти применения при идентификации и контроле состава минералов. Так, например, кривые свечения различных типов окиси алюминия зависят от загрязнений и предшествующей термической обработки, но все образцы одного типа имеют одинаковые кривые свечения. Если требуется иметь дело с окисью какого-нибудь одного типа, то последний легко определить по кривой его свечения. Другой пример. Кривая термолюминесценции обычного оконного стекла сильно зависит от присутствия загрязнений, главным образом окиси железа; если же нас интересует стекло определённого качества, то можно было бы использовать кривую свечения термолюминесценции как удобный способ проверки качества каждой партии стекла. Среди материалов, которые можно указанным способом классифицировать, идентифицировать и контролировать, можно назвать известняки, керамики и оптические кристаллы.

Набор из приблизительно 30 различных сортов глин подвергался комплексному исследованию и, в частности, химическому анализу и измерению вязкости и поглощения инфракрасных лучей. Некоторые, но не все из этих глин, имели характерные кривые свечения термо-

люминесценции, несомненно заслуживающие дальнейшего изучения. Можно ожидать, что неорганическая часть некоторых почв обладает характерными кривыми свечения, которые смогут быть использованы для идентификации и классификации почв.

Нередко свет, испускаемый при нагревании материала, подвергавшегося предварительному облучению, имеет характерную окраску. Известняки испускают жёлтый свет, доломиты — оранжевый. Возможно, что существование этого оранжевого света найдёт применение в полевом методе разведки карбонатов магния, хотя не исключено, что этот цвет характерен не для карбоната магния, а для примеси, присутствующей в нём.

Катализ

Бойд и Хиршфельдер[21] заметили, что кривые термолюминесценции могут оказаться полезными для изучения эффективности поверхностных катализаторов. Те же самые внутренние напряжения и дефекты решётки, которые содействуют сближению адсорбированных молекул на оптимальные для химических реакций расстояния, могут также привести к образованию локальных уровней, на которые попадают электроны, выбиваемые γ-лучами, и из которых электроны удаляются в результате нагрева. Возможно, что интенсивность и характер термолюминесценции может найти применение для измерения каталитической эффективности. Во всяком случае кривая свечения термолюминесценции может быть использована для контроля процесса приготовления того или иного катализатора. Для этого удовлетворительный стандартный катализатор должен обладать кривой свечения характерного вида.

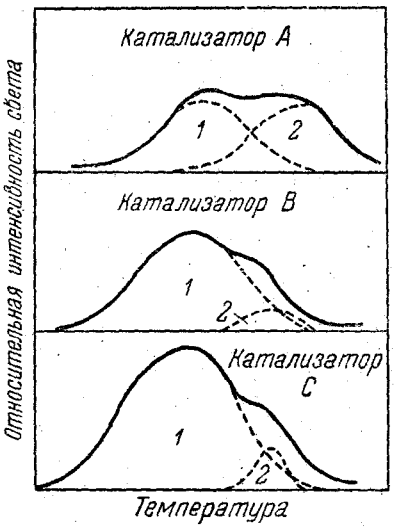

Рис. 2.

Для проверки вышесказанного испытывался катализатор окиси алюминия; оказалось, что интенсивность термолюминесценции удовлетворительного катализатора из этого материала значительно больше, чем интенсивность от плохого катализатора из того же вещества. Исследовалось несколько типов продажных катализаторов. Результаты измерений для трёх катализаторов изображены на рис. 2. Площадь под пиком 2 коррелируется с каталитической эффективностью так, как это изображено графически на рис. 3. Многие катализаторы,

в особенности катализаторы коллоидного типа, не термолюминесцируют, а в других не удаётся устанавливать чёткой корреляции. Тем не менее число испытанных катализаторов настолько велико, что

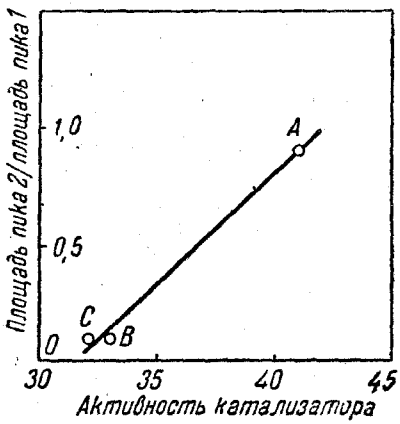

Рис. 3.

можно утверждать, что термолюминесценция является новым средством оценки каталитических свойств и может оказаться полезной при поисках новых катализаторов.

Радиационные разрушения

Большинство излучений высокой энергии производит разрушения в кристаллах. Изучение этого явления имеет значение при конструировании ядерных реакторов и для интерпретации изменений в строении кристаллов, вызванных радиоактивными лучами в течение миллионов лет.

Доля энергии γ-излучения, которая может быть запасена в кристалле в виде локализованных электронов, весьма невелика. При помощи фотоумножителя, отградуированного по эталонной лампе и термопаре, было найдено, что менее 1/10 000 энергии γ-излучения, поглощённого во фтористом литии, выделяется в виде термолюминесцентного света [24].

Термолюминесценция является одним из способов изучения процесса накопления энергии при бомбардировке лучами высокой энергии и также может быть использована для исследования тех разрушений, которые при этом имеют место. Атомные смещения, если они имеют место, могут привести к накоплению бо́льших количеств энергии, чем это наблюдается при термолюминесценции, но приборы для измерения тепла значительно менее чувствительны, чем приборы для измерения света. Таким образом, до настоящего времени

тепловые измерения не позволили установить накопление тепла в кристаллах, облучаемых γ-лучами. Для окончательного выяснения этого вопроса начаты исследования с более чувствительной аппаратурой и при более длительных экспозициях радиоактивным излучением. В некоторых кристаллах, содержащих значительные количества урана, бомбардировка α-лучами привела к сильным смещениям в кристаллической решётке. Эти смещения настолько велики, что полностью пропадает рентгеновская диффракционная картина, характерная для данного кристалла. При повышении температуры подобных минералов, имеющих значительные разрушения, запасённая энергия выделяется в виде тепла и восстанавливается рентгеновская диффракционная картина, характерная для нормальной решётки. В одном случае количество выделенной энергии доходило до 25 калорий на грамм [24].

Термолюминесценция пород

Много горных пород и минералов обнаруживают термолюминесценцию, даже без предварительной экспозиции рентгеновскими или γ-лучами в лаборатории. Большинство известняков, размельчённых до миллиметрового размера, испускает яркий белый или оранжевый свет в течение нескольких секунд при нагревании на сковороде, нагретой до температуры слабо красного каления. При вторичном нагреве после охлаждения испускание света не наблюдается. Однако краткая экспозиция рентгеновским или γ-излучением восстанавливает свойство термолюминесценции и путём подходящего выбора дозы можно получить термолюминесценцию с прежней интенсивностью. Естественная термолюминесценция часто упоминается в геологической литературе [13, 25, 26], но она скорее рассматривалась как некий курьёз. Некоторые исследователи приписывали этот свет сгоранию органического материала. Между тем неоднократно доказывалось, что причиной термолюминесценции являются следы урана, тория или других радиоактивных элементов, содержащихся в породе в виде загрязнений [6, 27]. Эти радиоактивные загрязнения могут присутствовать в концентрациях менее 10^{-6}; однако α-, β- и γ-лучи испускаются в течение миллионов лет и эффект термолюминесценции частично является кумулятивным. Получается, что естественная термолюминесценция породы нередко является более чувствительным средством обнаружения следов радиоактивности, чем гейгеровский или сцинтилляционный счётчик. Связь между радиоактивностью и термолюминесценцией в некоторых минералах ранее отмечалась Эллсуортом [25], Колером [28] и Альт и Щтейнмецем [17].

Неожиданно большое число минералов обладает естественной термолюминесценцией. Из более 3000 исследованных образцов, главным образом известняков и гранита, видимую термолюминесценцию удалось обнаружить приблизительно в 75 процентах случаев. Нет сомнения, что при пользовании более чувствительной аппаратурой

можно будет наблюдать термолюминесценцию и в большем числе случаев. Почти все известняки и кислые вулканические породы обладают естественной термолюминесценцией. Карбонаты кальция и магния испускают свет, цвет которого меняется от светложёлтого до оранжевого; полевые шпаты калия и натрия испускают свет от белого до сине-фиолетового цвета. Именно эти минералы и являются основным источником термолюминесценции, наблюдаемой в исследованных горных породах, таких, как известняковые ископаемые или включения в сланцах и связывающее вещество между зёрнами песчаника. Особенно сильно термолюминесцируют некоторые флюориты, содержащие уран. Термолюминесценция также наблюдается в кварце, нефелине, топазе, галите и сподумене, если в них имеются примеси урана или тория.

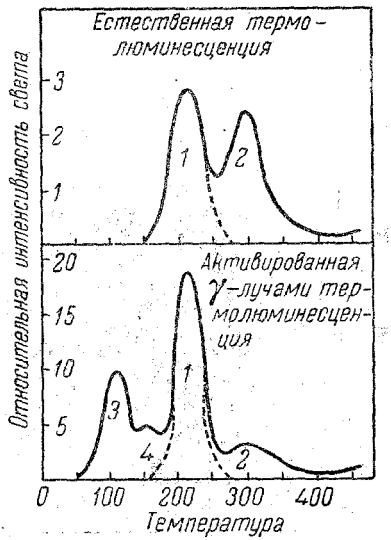

Рис. 4.

В одной детской любительской коллекции из 36 минералов термолюминесценция наблюдалась более чем у третьей части образцов. В другой коллекции из 65 породообразующих минералов естественная термолюминесценция наблюдалась у 34 образцов. Интенсивность света варьировала от величины, достаточной для прочтения газеты, до интенсивности, едва поддающейся обнаружению.

Во всех минералах с естественной термолюминесценцией яркость последней можно было значительно усилить путём облучения γ- или рентгеновскими лучами и многие из несветившихся минералов можно было делать термолюминесцентными путём краткого облучения указанными лучами. Из 65 минералов, упомянутых выше, 47 оказались после облучения γ-лучами термолюминесцирующими.

В известняке увеличение термолюминесценции, вызванное облучением γ-лучами дозой в 140 000 рентгенов, характеризуется кривыми свечения, приведёнными на рис. 4. Пик *2*, соответствующий температуре приблизительно в 300° С, почти не изменился, но пик *1* при 215° в семь раз более интенсивен. В облучённом образце при более низких температурах обнаруживаются два довольно интенсивных пика, которые полностью отсутствуют в естественных (не подвергавшихся облучению) образцах, так как из-за сравнительно высокой температуры земли электроны не удерживаются на локальных уровнях. При облучении же в лаборатории время между облучением

и измерением относительно столь мало, что переходы с локальных уровней не играют заметной роли. Кинетическая энергия, соответствующая пику при 300° С, настолько велика, что почти все локализованные электроны остаются на локальных уровнях в течение геологического времени и несомненно, что ещё более интенсивное облучение естественными радиоактивными лучами привело бы к увеличению пика *2* вплоть до насыщения.

Термолюминесценция пород имеет неоднородный характер, т. е. при нагревании некоторые компоненты испускают свет, а другие нет. Если отполировать тонкие образцы известняка или гранита и поместить их на горячую плитку, то при фокусировании фотоаппарата

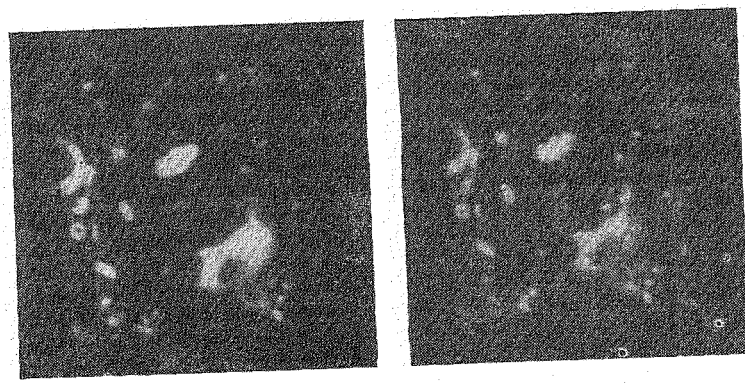

Рис. 5.

на поверхность образца удаётся получить чёткие фотографии в свете, испускаемом нагретыми (ниже температуры каления) образцами.

Пример такой фотографии приведён на рис. 5. Свечение образца обусловлено переходом электронов из локальных уровней решётки карбоната кальция, содержащегося в образце известнякового ископаемого; попали же электроны на локальные уровни под действием излучения ничтожных примесей урана. Более светлая фотография слева была получена с тем же образцом, но подвергнутым облучению γ-лучей дозой в 140 000 рентгенов. На термолюминесцентной фотографии поверхности образца гранита хорошо видны яркие пятна, находящиеся в непосредственной близости к включениям высокой радиоактивности.

На больших высотах космические лучи могут быть частично ответственны за активацию термолюминесценции, но в породах под землёй или в породах, содержащих уран или торий в концентрациях свыше 10^{-6}, роль космических лучей совершенно ничтожна по сравнению с радиоактивностью.

Кривые свечения пород очень изменчивы: высота пиков и соответствующая им температура меняются от породы к породе. Чем выше концентрация урана или тория и чем больше возраст породы, тем интенсивнее термолюминесценция, так как порода в этом случае подвергалась более длительному облучению. Не менее важными факторами являются присутствие или отсутствие химических примесей и физических дефектов. Химическое окружение при кристаллизации и физическое действие температуры и давления на породы в течение их геологической истории оказывают большое влияние на природу и интенсивность термолюминесценции.

Стратиграфия

Так как кривые свечения чувствительны к химическим и физическим условиям возникновения породы, то тем самым можно их использовать для определения того, одновременно ли и в подобных ли условиях образовались два образца осадочных пород, несмотря на географическую разобщённость мест их образования. Принадлежность двух образцов породы к одному и тому же пласту обычно определяется по характеру соответствующих окаменелых ископаемых, и такие определения представляют практическую ценность при разведке нефти. Если при бурении наблюдается определённая последовательность пластов, приводящая к нахождению месторождения нефти, то повторение этой же последовательности в другом месте может означать, что те же основные геологические характеристики имеют место и здесь. Кривые свечения термолюминесценции могут явиться дополнительным средством корреляции осадочных формаций. В некоторых породах, например в вулканическом пепле или в докембрийском известняке окаменелых ископаемых нет и, следовательно, они не могут служить средством для идентификации пластов.

Надёжность термолюминесцентного метода проверялась на десяти образцах, взятых из одного и того же пласта большой каменоломни известняка. Различные пласты можно было визуально дифференцировать на протяжении почти полумили. Термолюминесцентные кривые всех десяти образцов, взятых вдоль этого пласта, были сходны между собой по форме, но сильно отличались от тех, которые получались для образцов, взятых из других пластов, лежащих несколькими футами выше или ниже данного[29].

Проведены обширные исследования для выяснения возможности использования термолюминесценции как средства корреляции известняков. Для этой цели кривые свечения, полученные после возбуждения γ-лучами, оказываются более удобными, чем естественные термолюминесцентные кривые, так как получается большее число пригодных для идентификации пиков в области низких температур, между тем как в естественных условиях под влиянием температуры земли эти пики исчезли. Как правило, в кривой свечения

большинства известняков имеются четыре пика: при 120—140°, 150—190°, 210—250° и 290—310°С. Специальные исследования по корреляции известняков с их термолюминесцентными кривыми свечения проведены Саундерсом[27,29] и Бергстромом[30]. Специальное исследование подземной стратиграфии по кривым свечения проводилось Парксом[31].

Определение возраста

Если бы удалось ввести поправки на химические загрязнения и физические дефекты и на самопоглощение света в породе, то появилась бы возможность определения возраста породы по интенсивности термолюминесценции и по содержанию урана или теория, измеряемому по α-активности образца. Каждая α-частица создает определённое число локализованных электронов, ответственных за термолюминесценцию. Количество света должно быть пропорционально произведению числа α-частиц, испущенных в год, на число лет, прошедших с образования кристалла. Этот метод определения возраста значительно менее удобен, чем метод радиоактивного углерода, но последний применим лишь для углеродосодержащих материалов, возраст которых не превышает 25 000 лет. Термолюминесцентный метод ещё менее надёжен, чем методы, основанные на определении отношения содержания свинца и урана, гелия и урана или калия и аргона, но и эти радиоактивные методы имеют свои границы применимости. Любой новый метод определения возраста пород и минералов заслуживает внимания, и в настоящее время термолюминесцентный метод, который даёт возраст, отсчитываемый от времени последней кристаллизации минерала, усиленно изучается. Для известняков он разрабатывался Целлером[32] и для флюоритов Саундерсом[33]. Альфа-активность определялась для большой поверхности породы при помощи сцинтилляционного счётчика. Если содержание урана порядка 10^{-6}, то именно определение α-активности ограничивает точность метода. В одном методе площадь под пиком в естественной кривой свечения, соответствующем высокой температуре, используется как эталон сравнения; в другом методе число локализованных электронов, которые, по предположению, образованы α-лучами, доводится до насыщения при помощи γ-лучей. Поглощение света в самом образце определяется экспериментально, что позволяет ввести поправки на самопоглощение света в полупрозрачных образцах. Эталоном служат известняки известного геологического возраста.

Основная неопределённость описываемого метода обусловлена химическими загрязнениями и дефектами кристаллической решётки, влияющими на интенсивность термолюминесценции. Можно надеяться, что более удовлетворительные результаты будут получены при помощи источника полония активностью в 1 кюри. Бомбардировка поверхности тонкого образца α-лучами от этого источника в течение

одной секунды эквивалентна бомбардировке известняка лучами урана в течение миллиона лет. Этим методом удастся в значительной мере устранить внешние загрязнения. Если бы можно было пренебречь радиационными разрушениями, то время бомбардировки полониевым источником, необходимое для получения интенсивности термолюминесценции, равной естественной термолюминесценции породы, было бы прямой мерой числа α-частиц, испущенных со времени образования породы. Зная же число α-частиц, испускаемых в породе в единицу времени, легко подсчитать время, потребное для создания наблюдаемой термолюминесценции.

В настоящее время исследуется возможность определения даты отжига известняков и древних глиняных посуд. Изучаются и другие применения термолюминесценции в лабораторной технике и прикладных проблемах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Deribere, Argile **188**, 5 (1938).
2. M. Deribere, Rev. sci. **76**, 383 (1938); Chem. Zentr. Blatt **11**, 397 (1944).
3. G. F. Garlick, Luminescent Materials, London, Oxford Univ. Press (1949).
4. F. Daniels, C. A. Boyd and D. F. Saunders, Science **109**, 440 (1949).
5. F. Daniels and D. F. Saunders, Science **111**, 461 (1950).
6. F. Daniels and D. F. Saunders, Final Rept., U. S. Atomic Energy Comm. Research Contract № AT (11—1)—27 (1951).
7. F. Urbach, Sitzber. Akad. Wiss. Wein. Math. naturw. Kl., Abt. **IIa**, 139, 363 (1930).
8. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (London) **A184**, 347, 366, 390 (1945).
9. C. A. Boyd, J. Chem. Phys. **17**, 1221 (1949).
10. D. F. Saunders, F. F. Morehead, Jr. and F. Daniels, В печати.
11. S. C. Lind and D. C. Bardwell, J. Franklin Inst. **196**, 357 (1924); Am. Minerologist **8**, 171 (1923).
12. S. Meyer and K. Przibram, Sitzber. Akad. Wiss. Wein. Math. naturw. Kl., Abt **IIa**, 123, 643; Neue Jahrb. Mineral. **1**, 277 (1916); Chem. Zentr. Blatt **2**, 633 (1916).
13. C. Doelter, Lab. Mineral., Univ. Vienna, Radium **7**, 58 (1911).
14. H. Steinmetz, Fortschr. Mineral., Krist., Petrogr. **21**, 107 (1937); Neues Jahrb. Mineral. Geol. **1**, 378 (1937).
15. H. Steinmetz and A. Gisser, Naturwiss. **24**, 172 (1936).
16. E. Iwase, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **22**, 233 (1933); **23**, 22 (1933); **23**, 153, 212 (1934).
17. M. Alt and H. Steinmetz, Zeits angew. Mineral. **2**, 153 (1940).
18. F. Seitz, Discussions Faraday Soc. **5**, 271 (1949).
19. J. C. Slater, J. Applied Phys. **22**, 237 (1951).
20. W. Estermann, J. Lievo and O. Stern, Phys. Rev. **75**, 627 (1949).
21. L. F. Heckelsberg, Докторск. диссертация, Univ. Wisconsin (1951).
22. C. A. Boyd, Докторск. диссертация, Univ. Wisconsin (1948).

23. F. Daniels, Report of Symposium IV, Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry; Technical Command, Army Chemical Center, Maryland, ч. I, 148 (1950).
24. F. F. Morehead and F. Daniels, J. Phys. Chem. **56**, 546 (1952).
25. H. V. Ellsworth, Can. Dept. Mines, Geol. Survey, Econ. Geol. Ser. № 11, 55 (1932).
26. M. A. Northup and O. I. Lee, J. Opt. Soc. Amer. **30**, 206 (1940).
27. D. F. Saunders, Докторск. диссертация, Univ. Wisconsin (1950).
28. A. Kohler and H. Leitmeier, Zeits. Krist. **87**, 146 (1934).
29. D. F. Saunders, Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol. (в печати).
30. R. E. Bergstrom (подготавливается к печати).
31. J. M. Parks, Jr. Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol. (в печати).
32. E. J. Zeller (в печати).
33. D. F. Saunders (в печати).
34. J. B. Ockerman and F. Daniels (подготавливается к печати).