

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ И КОМПЬЮТЕРНЫХ НАУК
Кафедра фундаментальной математики и механики

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой

к. ф.-м. н.

А. П. Девятков

27 06

2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистерская диссертация

**ЦИФРОВАЯ МОДЕЛЬ МАТЕРИАЛА МАРКЕРА ДЛЯ АБСОЛЮТНОГО
ДАТИРОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ
МЕТОДОМ**

01.04.01 Математика

Магистерская программа «Вычислительная механика»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной

Ерина Юлия Юрьевна

формы обучения

Подпись

Научный руководитель,

Симонов Олег Анатольевич

к. ф.-м., заместитель
директора по инновациям

Подпись

и координации

деятельности

подразделений

ТюмНЦ СО РАН

Рецензент

Бородин Станислав Леонидович

к. ф.-м.н., с.н.с. ТюмФ

ИТПМ СО РАН

Подпись

Тюмень
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.1 Состояние абсолютного геологического датирования.....	5
1.2 Термолюминесцентное датирование по природному кварцу. Описание метода.....	8
1.3 Термолюминесценция кристаллофосфоров.....	10
1.3.1 Зонная модель.....	10
1.3.2 Дефекты кристаллической решетки.....	12
1.3.3 Физико-математическое описание термолюминесценции. Общая модель.....	15
1.3.4 Другие модели термолюминесценции.....	17
2 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1 Термолюминесценция «материальной точки» кварца.....	25
2.1.1 Физическая постановка.....	26
2.1.2 Математическая постановка.....	30
2.1.3 Результаты и их обсуждение.....	32
2.1.4 Выводы.....	39
2.2 Термолюминесценция круглой частицы кварца.....	41
2.2.1 Физико-математическая постановка.....	41
2.2.2 Результаты и их обсуждение.....	43
2.2.3 Выводы.....	49
2.3 Термолюминесценция навески кварцевого песка.....	50
2.3.1 Физико-математическая постановка.....	50
2.3.2 Результаты и их обсуждение.....	54
2.3.3 Выводы.....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	58
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК . Ошибка! Закладка не определена.	
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	60
Часть 1.....	60
Часть 2.....	63

ВВЕДЕНИЕ

В магистерской работе предложена и обоснована физико-математическая модель термолюминесценции природного кварца для датирования четвертичных отложений. Показаны результаты численных экспериментов, проведенных на модели с целью совершенствования и доработки методики термолюминесцентного датирования по природному кварцу.

Актуальность темы исследования: датирование геологических отложений один из важнейших инструментов для описания и прогнозирования геологических процессов. При широком разнообразии подходов и методов датирования, одновременно доступного и точного метода по-прежнему нет. Перспективным можно считать термолюминесцентный метод датирования по природному кварцу, который может быть усовершенствован при применении современных численных методов, компьютерных программ и концепции «цифровая модель».

Предмет исследования: цифровая модель природного кварца.

Объект исследования: термолюминесценция природного кварца.

Цель: разработка и исследование цифровой модели природного кварца и его термолюминесценции для совершенствования термолюминесцентного датирования.

Задачи:

1. Анализ проблемы и существующих подходов термолюминесцентном датировании.
2. Создание цифровой модели природного кварца и его термолюминесценции.
3. Проведение серии численных экспериментов и их интерпретация.
4. Анализ результатов численных экспериментов в задаче о совершенствовании методики датирования; формулировка путей совершенствования методики.

Методы исследования: численное моделирование и анализ.

Апробация результатов осуществлялась путем публикации двух статей по результатам исследования в журналах ВАК, а также выступлении на двух международных конференциях молодых ученых.

Научная новизна: впервые была предложена цифровая модель природного кварца, созданная по полной физико-математической модели термолюминесценции. Получены принципиально новые результаты в описании термолюминесценции в целом. Результаты работы использованы в разработке нового современного метода термолюминесцентного датирования.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Состояние абсолютного геологического датирования

Абсолютное датирование или определение возраста горных отложений – важный инструмент в исторически ориентированных дисциплинах, таких как геология и археология. Датирование проводится для описания и оценки текущих геологических состояний и процессов, на основании которых формируются прогнозы об их изменениях в будущем. Переработанные результаты датирования используются впоследствии как в фундаментальных науках, таких как история и антропология, так и в прикладных, например в нефтегазовой и горнодобывающей отраслях, влияющих на экономику и благосостояние целых стран.

Для нахождения возраста геологических отложений как правило используют специальные методы астрономической и ядерной физики, обзор современного состояния которых приведен в работе [1]. Суть их – расчет возраста через исследование минерала/элемента с особыми свойствами, называемого таймером. Из интересующего интервала отложений извлекают образец горной породы, содержащий элемент или минерал-таймер, измеряют характеристики точки пробоотбора, такие как интенсивность естественного радиационного поля пород, а далее исследуют образец лабораторно и получают некоторую физическую величину - временную компоненту, по которой в итоге определяют возраст самих отложений.

К основным методам датирования принято относить [1, 2] радиометрические и дозиметрические, названия которых соответствуют главным физическим явлениям, лежащим их в основе. Радиометрические методы предполагают датирование по радиоактивному распаду элементов горных пород, например радионуклидов урановых серий, а один из самых известных методов датирования до сих пор считается радиометрический по изотопу углерода ^{14}C или радиоуглеродный, предложенный в 1946 г. Уиллардом Либби [2]. Другая группа методов –

дозиметрическая, предполагает исследование особой группы минералов, способных накапливать информацию о времени их нахождения в радиационном поле и в том числе в естественном радиационном поле горных пород. Объем поглощенной такими минералами дозы коррелирует со временем существования поля, а значит и с возрастом самих отложений. Наиболее известные дозиметрические методы – метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) и люминесцентные методы.

Кроме описанных, существуют принципиально другие подходы в датировании, например по последовательности наслоения ленточных глин или по количеству образовавшихся колец на сохранившейся древесине [3], и на первый взгляд спектр представленных способов определения возраста способен удовлетворить запросы разного уровня задач. Однако, согласно обзору [2], датирование до сих пор недоступно для многих исследователей, так как ни один из существующих методов не может одновременно быть точным, доступным и простым в проведении и расшифровке. Так радиоуглеродный метод, упомянутый ранее, охватывает широкий временной интервал, имеет высокую точность и не требует специфической пробоподготовки, но проводится на сложной и дорогостоящей аппаратуре. ЭПР-метод также имеет высокую стоимость датировок, из-за чего редко упоминается в отечественной литературе [2]. Иные методы более доступны, но либо ограничены интервалом датировок, либо имеют низкую точность в сравнении с альтернативами. В некоторых методах, как в люминесцентном, точность повышают за счет более тщательной пробоподготовки, предполагающую многоэтапную очистку иногда даже с использованием микроскопа, однако этот фактор увеличивает стоимость и сложность метода, нивелируя его преимущества.

Автор работ [2, 4], имея большой опыт в абсолютном датировании пород и в исследовании четвертичных отложений, предложил гипотезу, что один метод

определения возраста имеет перспективы и может быть усовершенствован до современного состояния. Это метод термолюминесцентного (ТЛ) датирования по природному кварцу. В классической постановке метод прост в проведении, не требует сложной пробоподготовки и дорогостоящей аппаратуры. В качестве таймера используется кварц – наиболее распространенный минерал в земной коре, имеющий постоянную, предсказуемую структуру и свойства. Главный недостаток термолюминесцентного, как и других люминесцентных методов, - невысокая точность, что как правило пытаются исправить более сложной и тщательной очисткой пробы. Однако предполагается [4], что точность метода может быть увеличена другим путем.

В основе методов датирования, в том числе термолюминесцентного, лежит физический процесс, правильное понимание и расшифровка которого влияет на точность результатов. Использование численных методов и программных пакетов позволяет сегодня по-новому исследовать даже такие сложные процессы, как люминесценция, поэтому метод ТЛ-датирования предлагается усовершенствовать не за счет сужения и ужесточения методики проведения процедуры, а за счет более качественного описания самой термолюминесценции с применением такого подхода, как моделирование цифрового двойника. Предлагаемый в работе способ совершенствования ТЛ-датирования по кварцу может быть применен не только для ТЛ-метода и не только для кварца, что подтверждает значимость и актуальность проводимого исследования.

1.2 Термолюминесцентное датирование по природному кварцу. Описание метода

Люминесценция – нетепловое свечение веществ-люминофоров, как правило диэлектриков и полупроводников, которое наблюдается при сообщении им энергии извне (говорят, стимулировании люминесценции) в виде тепла, облучения, посредством электрического поля и т. д. Главная особенность люминофоров – особое строение электронных уровней элементов, их слагающих, благодаря которому вещества могут накапливать долгое время, сравнимое с тысячами лет, энергию от внешнего поля и при стимулировании излучать ее в виде свечения с закономерной интенсивностью и длиной волны. Подтвержденная зависимость между характеристиками свечения люминофора и поглощенной им дозой [5–7], предопределила появление целого класса методов датирования – методов стимулированной люминесценции, самый простой из которых – метод термостимулированной (ТЛ-метод) люминесценции.

ТЛ-метод был предложен еще в еще 1960-х годах Г. В. Морозовым [8] и А. И. Шлюковым [9] по технологии: минерал-таймер извлекают из интересующего интервала пород, очищают, нагревают в лабораторной установке (термически стимулируют) и фиксируют свечение. Используя специальные расчетные модели по характеристикам свечения определяют поглощенную от естественного радиационного поля горных пород дозу, по которой определяют возраст.

Основная сложность в ТЛ-датировании связана с определением временной компоненты, то есть с расшифровкой ТЛ-сигнала [6, 7], что сказывается на точности результатов. Исследователями термолюминесценции были предложены разные подходы для решения этой проблемы. Например, кроме более тщательной подготовки образцов, предлагалось использовать метод интенсивного облучения, согласно которому обнуленный после первого нагрева в ТЛ-установке минерал-таймер повторно облучается в искусственном поле высокой интенсивно-

сти так, чтобы доза от искусственного поля была равна дозе полученной в естественных условиях. После минерал снова нагревается, фиксируется его люминесценция и, сопоставляя два ТЛ-сигнала, определяется возраст. Такой подход основан на гипотезе, что накопление таймером дозы мало зависит от интенсивности самого поля и процессы внутри минерала в естественных и искусственных условиях тождественны. Другие подходы в расшифровке предлагают определять временную компоненту по конкретной характеристике ТЛ-сигнала: по точке максимальной интенсивности, по температуре в точке максимальной интенсивности, по «светосумме» (суммарному выплеску), по форме затухания люминесценции и т. д. [6]. Также для некоторых люминофоров в литературе [6] предлагаются эмпирические зависимости, которые, как показали последующие исследования, не универсальны.

Описанные подходы в расшифровке имеют общий недостаток – они имеют ненадежное аналитическое подтверждение или основаны на устаревших положениях о физике люминесценции, что на практике отражается избирательностью датировок. Этот факт побуждает исследователей термолюминесценции [4] заново обратиться к базовым представлениям о люминесценции с точки зрения физики полупроводников и, используя современные подходы, доказать или опровергнуть классические методики расшифровки, пробоотбора, пробоподготовки и проведения процедуры ТЛ-датирования.

1.3 Термолюминесценция кристаллофосфоров

Рассмотрим механику термолюминесценции на примере природного кварца - одного из самых распространенных минералов в земной коре, имеющего хорошо изученное строение и относящегося к группе кристаллофосфоров, - люминофоров с постоянной кристаллической решеткой.

1.3.1 Зонная модель

Для описания кристаллофосфоров широко используется зонная модель Ф. Блоха [10], которая рассматривает строение веществ с точки зрения энергетических состояний слагающих их атомов и элементарных частиц. Так кварц, имеющий химическую формулу SiO_2 , составляют тетраэдрические молекулы, которые последовательно связаны друг с другом атомами кислорода (Рисунок 1), и образуют кристаллическую решетку. Узлы решетки, – атомы кремния и кислорода, неподвижны и совершают колебательные движения, а носителями заряда являются электроны и их вакансии – дырки.

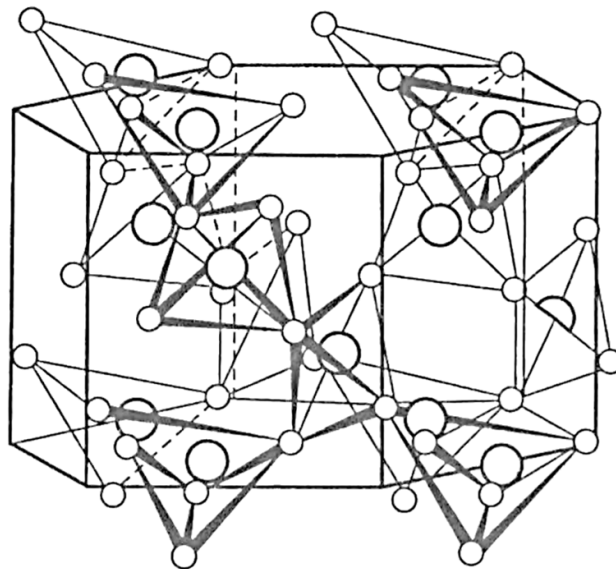


Рисунок 1. Структура β – кварца. Большие кружки – атомы кремния, маленькие – атомы кислорода.

Изолированный атом, например атом кремния, состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся за счет электродинамических сил электронов.

Пространственное положение электронов ассоциировано с их энергетическим (потенциальным) состоянием, поэтому орбита, по которой они вращаются, еще называют энергетическим уровнем. Наиболее удаленные от ядра валентные электроны могут при сообщении им энергии вылетать из орбиты и свободно перемещаться в пространстве. В веществе такие электроны перемещаются по кристаллической решетке до тех пор, пока не найдут свободный электронный уровень других атомов.

Зонная теория предлагает деление пространства вокруг атомов по состоянию электронов как минимум на 2 области: на валентную зону или зону валентных уровней и зону проводимости или зону свободных электронов (Рисунок 2). У металлов зоны пересекаются или имеют общую границу, поэтому для перехода электронов из одной области в другую достаточно небольшого количества энергии, что объясняет высокую электропроводность металлов. У полупроводников и диэлектриков между зонами есть так называемая запрещенная зона, в которой электроны не могут находиться. Соответственно энергия, сообщаемая валентным электронам этих веществ для перехода в свободное состояние нужна для преодоления этой области, а разность энергий электронов на верхней валентной границе и на нижней границе зоны проводимости называется шириной запрещенной зоны.

Значение ширины запрещенной зоны обуславливает деление веществ на проводники, полупроводники и диэлектрики: у первых ширина близка к нулю и свободных электронов в избытке, у вторых ширина сравнима с несколькими электронвольт и для образования свободных носителей необходима энергия в виде тепла или излучения; у третьих же ширина настолько велика, что свободные электроны возникают только под воздействием высокоэнергетичного облучения, например гамма-квантами.

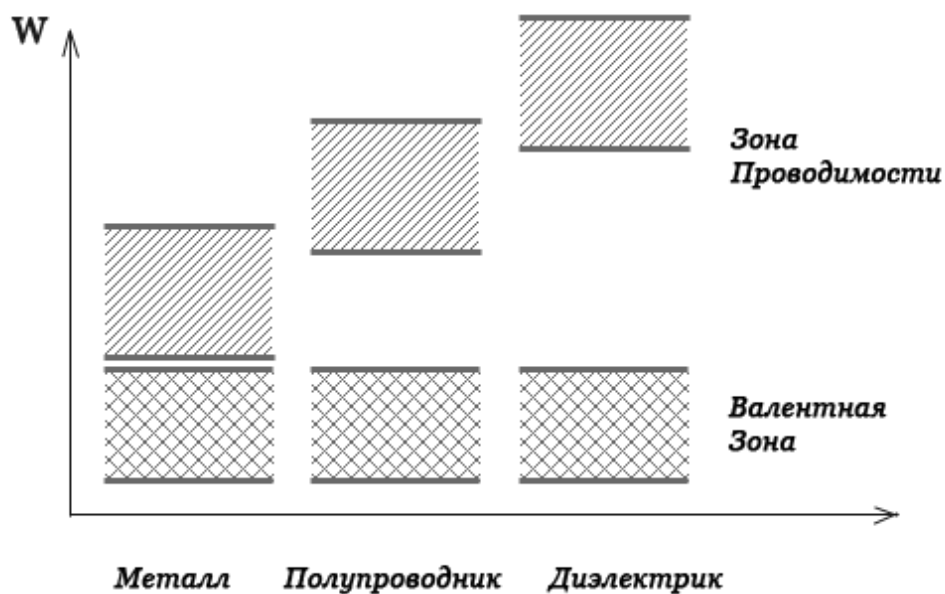


Рисунок 2. Зонная модель для металлов, полупроводников и диэлектриков

1.3.2 Дефекты кристаллической решетки

В идеальном кварце в чистом виде присутствуют все три зоны, причем ширина запрещенной зоны по оценкам [11] составляет около 9 эВ, что обуславливает хорошие диэлектрические свойства минерала. Однако у реального кварца в запрещенной зоне присутствуют локальные уровни (уровни захвата), которые способны захватывать носители заряда из валентной зоны или зоны проводимости и удерживать их некоторое время. Именно эти уровни делают люминесценцию возможной.

Уровни захвата в запрещенной зоне возникают из-за естественных нарушений постоянства кристаллической решетки. Эти нарушения представляют собой собственные дефекты, - точечные вакансии и дислокации атомов, или примеси, например атомы лития, водорода, железа, алюминия и т. д. Дефекты решетки образуют неравномерности энергетического поля атомов, из-за чего в запрещенной зоне возникают особые локальные электронные и дырочные уровни.

В работах [7] представлена оценка локальных уровней и их специфик, однако для описания термолюминесценции кварца ограничимся двумя типами

уровней, которые являются главными двигателями люминесценции, - электронными ловушками (далее – ловушки) и центрами свечения.

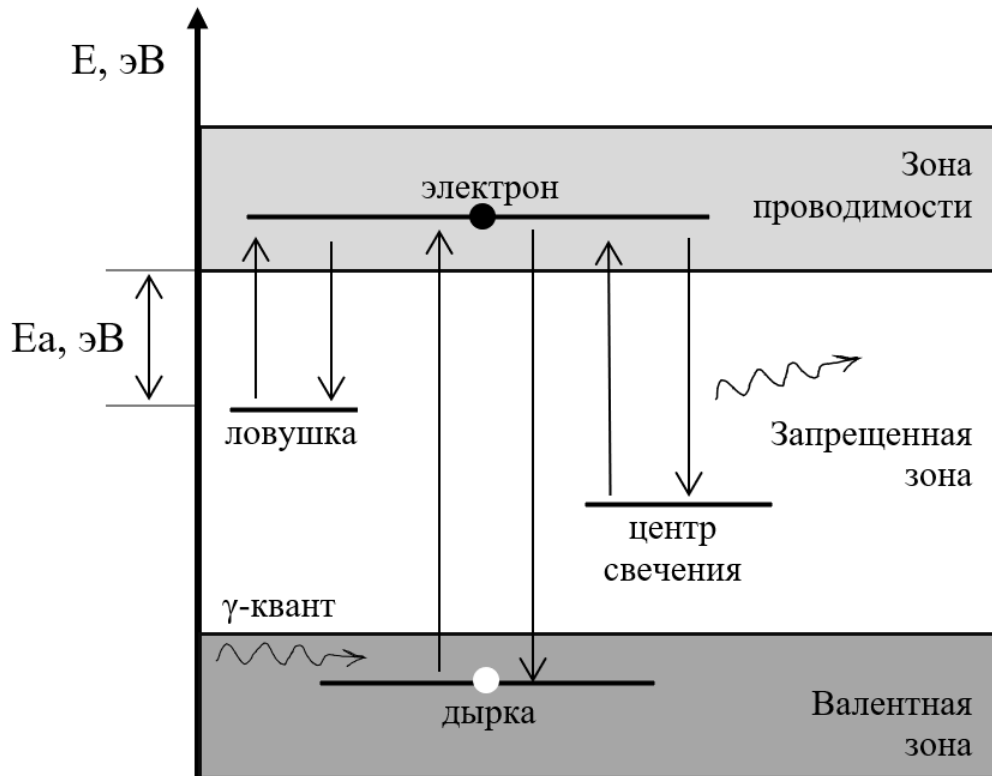


Рисунок 3. Зонная модель кварца и локальные уровни

Ловушки – локальные электронные уровни, расположенные под нижней границей зоны проводимости (на глубине порядка 0,5–1,5 эВ), которые из нее безызлучательно захватывают электроны и удерживают до сообщения им дополнительной энергии (Рисунок 3). Ловушки имеют две особенности: во-первых, они не сообщаются с валентной зоной и обмен электронами возможен только с зоной проводимости. Во-вторых, характеристики некоторых ловушек таковы, что захваченные электроны могут удерживаться ими тысячи лет. Именно ловушки обуславливают дозиметрические свойства кварца: гамма-кванты естественного радиационного поля выбивают валентные электроны в зону проводимости (Рисунок 3), откуда те захватываются с некоторой вероятностью ловушками и удерживаются до тех пор, пока кварцу не сообщится энергия, например в

виде тепла. При постоянной интенсивности радиационного поля изначально пустые ловушки постепенно заполняются и по концентрации заполненных уровней можно судить о количестве пролетевших гамма-квантов, а значит и о времени облучения.

Другой важный тип уровней захвата в физике люминесценции – *центры свечения*, - электронные уровни, находящиеся как правило [7] ниже ловушек, захват электронов которыми сопровождается излучением кванта света. Свечение от электронных переходов в эти уровни и есть люминесценция. Как и ловушки, центры свечения сообщаются только в зоной проводимости, а также характеризуются двумя параметрами.

Первая характеристика ловушек и центров свечения – энергия активации E_a (эВ) или глубина уровня. Это энергия, которую необходимо сообщить захваченному электрону, чтобы высвободить его в зону проводимости. Энергия активации определяется так же, как расстояние от уровня до нижней границы зоны проводимости (Рисунок 3). Чем больше энергия активации, тем сложнее высвободить электрон в зону проводимости.

Второй параметр – сечение захвата σ (м^2). Эта величина позволяет оценить вероятность захвата электрона из зоны проводимости уровнем. Сечение захвата связано константой с другим параметром, часто встречаемым в литературе, – частотным фактором s (с^{-1}), который также характеризует вероятность или частоту захвата электронов. У локальных уровней с наибольшим сечением захвата или наибольшим частотным фактором в сравнении с другими наибольшая вероятность захватить свободный электрон.

Частоту электронных переходов между зоной проводимости и уровнями захвата с параметрами E_a , σ и s можно оценить по формулам (1)-(2) [6, 13]:

$$p = s \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (1)$$

где p – вероятность высвобождения электрона уровнем захвата при температуре T , с^{-1} ; k – постоянная Больцмана.

$$A = \sigma \cdot v_e, \quad (2)$$

где A – вероятность захвата данным типом уровня электрона из зоны проводимости при температуре T , $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; v_e – тепловая скорость электронов, которая определяется по известному соотношению:

$$v_e = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}}, \quad (3)$$

m_e – масса электрона, кг.

1.3.3 Физико-математическое описание термолюминесценции. Общ ая модель

Введенные по формулам (1) и (2) параметры позволяют математически описать электронные переходы, происходящие между зонами кристаллической решетки кварца. Обозначим количество заполненных электронами ловушек n м^3 , а общее количество ловушек в единице объема – N м^{-3} . Тогда изменение концентрации заполненных ловушек определяется по:

$$\frac{dn}{dt} = C_{in} - C_{out},$$

где C_{in} – частота захвата электронов уровнем, $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; C_{out} – частота высвобождения электронов уровнем, $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Первое слагаемое зависит от частоты A , являющейся собственной характеристикой уровня, от концентрации свободных уровней $(N-n)$ и от концентрации электронов в зоне проводимости n_c , то есть:

$$C_{in} = A \cdot (N - n) \cdot n_c. \quad (4)$$

Второе слагаемое зависит от частоты высвобождения уровнем электронов – p , и от общего количества заполненных ловушек, то есть:

$$C_{out} = p \cdot n. \quad (5)$$

Получим дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации электронов в ловушках одного типа, то есть с одинаковым значением характеризующих параметров [7]:

$$\frac{dn}{dt} = A \cdot (N - n) \cdot n_c - p \cdot n \quad (6)$$

Аналогично составится дифференциальное уравнение для других типов уровней захвата.

При этом концентрация свободных электронов в зоне проводимости увеличивается за счет высвобождения электронов из локальных уровней (формула 5) и уменьшается за счет их повторного захвата (формула 4). Тогда получим дифференциальное уравнение изменения концентрации свободных электронов n_c в зоне проводимости:

$$\frac{dn_c}{dt} = - \sum \frac{dn_i}{dt} \quad (7)$$

Интенсивность люминесценции – параметр, считываемый приборно, определяет количество фотонов, вылетевших с единицы объема люминофора в единицу времени. Полагая, что захват центром свечения одного электрона сопровождается излучением одного фотона, получим формулу интенсивности люминесценции I :

$$I = \sum A_{hi} \cdot h_i \cdot n_c, \quad (8)$$

где h_i – концентрация свободных центров свечения i -го типа, м^{-3} ; A_{hi} – вероятность захвата свободного электрона из зоны проводимости центром свечения i -го типа, $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (определяется по формуле 4).

На основании уравнений (6) и (7) получена общая математическая модель термолюминесценции [6, 7]:

$$\begin{cases} \frac{dn_i}{dt} = A_i \cdot (N_i - n_i) \cdot n_c - p_i \cdot n_i & (9) \\ \frac{dh_j}{dt} = -A_j \cdot h_j \cdot n_c + p_j \cdot (H_j - h_j) & (10) \\ \frac{dn_c}{dt} = \sum \frac{dh_j}{dt} - \sum \frac{dn_i}{dt} & (11) \end{cases}$$

где n_i – концентрация i -го типа заполненных электронами ловушек, м^{-3} ; h_j – концентрация j -го типа свободных центров свечения, м^{-3} .

1.3.4 Другие модели термолюминесценции

Общая модель термолюминесценции, которую описывает система уравнений (9)-(11), универсальна: каждому новому типу уровней захвата, участвующему в люминесценции, будет соответствовать одно новое уравнение вида (9)-(10). Кроме того модель может быть адаптированная под дырочные уровни захвата и обмен с валентной зоной. Однако среди исследователей люминесценции и в особенности люминесцентного датирования общая модель не получила широкого применения, так система (9)-(11) не имеет аналитического решения.

Система может быть решена численно, однако ее решение осложняется тем, что модель включает ряд неизвестных параметров, не связанных напрямую с датировками, которые можно оценить лишь приближенно. К этим параметрам относятся в том числе характеристики локальных уровней – энергия активации и частотный фактор. Несмотря на то, что кварц считается самым распространённым и хорошо изученным минералом, до сих пор в литературе нет общепринятой базы типов локальных уровней, их природы и численных значений их характеристик. В работах [14, 15, 17, 19, 21] были представлены разные подходы в оценке кварцевых локальных уровней, однако все исследователи сходились на том, что каждый образец кварца уникален, имеет особый набор дефектов и говорить о наличии определённого их типа можно лишь вероятностно.

Это побуждало исследователей использовать другие более простые модели термолюминесценции кварца, которые зачастую были построены на частных случаях и упрощениях основной модели.

Первое базовое допущение, принимаемое во многих моделях, это наличие только одного типа ловушек и одного типа центров свечения. В реальном минерале присутствует набор из разных типов уровней захвата, которые конкурируют друг с другом. Однако для понимания механики термолюминесценции и для ее

базового описания, согласно работе [12], достаточно исследовать простую модель, в которой все ловушки и все центры одинаковы. Общая модель (9)-(11) при этом допущении упростится до трех уравнений вида:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = A_n \cdot (N - n) \cdot n_c - p_n \cdot n & (12) \\ \frac{dh}{dt} = -A_h \cdot h \cdot n_c + p_h \cdot (H - h) & (13) \\ \frac{dn_c}{dt} = \frac{dh}{dt} - \frac{dn}{dt} & (14) \end{cases}$$

Полагается [6, 12], модель, представленная системой (12)-(14), применима для кристаллофосфоров, у которых есть один главенствующий тип центров свечения и ловушек, и для которых график интенсивности люминесценции имеет одну точку максимума и повторяет график Рисунок 4.

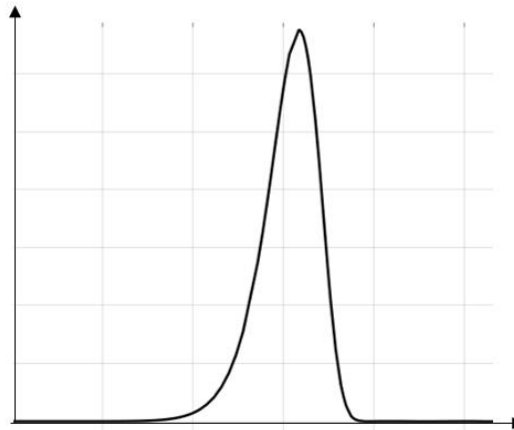


Рисунок 4. Типичный однопиковый график интенсивности термолюминесценции

Тем не менее, простая модель, которой соответствует система (12)-(14), по-прежнему не может быть решена аналитически, поэтому исследователи [16, 18, 20] вводили дополнительные упрощения, позволяющие получить более подходящие функциональные зависимости.

Модель OTOR

Для описания термолюминесценции кварца в современных работах [1]-[11] использовалась модель ОТОР (от англ. абр. - одна ловушка, один центр рекомбинации), впервые упоминаемая в работе [13]. ОТОР построена на простой модели кристаллической решетки, для которой выполняется условие квазиравновесия: электроны не накапливаются в зоне проводимости и время их жизни в свободном состоянии пренебрежимо мало. Тогда зона проводимости является трансфером между центрами свечения и ловушками, и справедливы неравенства:

$$\begin{cases} \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dh}{dt} \right| \\ \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \end{cases} \quad (15)$$

При выполнении условия (15) можно полагать, что $h \approx n$. Тогда интенсивность ТЛ-свечения определяется по формуле [12]:

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} = \frac{p_n \cdot n^2}{n + \frac{A_n}{A_h} \cdot (N - n)}, \quad (16)$$

По экспериментальному ТЛ-сигналу и по формуле (16) оценивается изменение величины n , после чего определяют начальную концентрацию электронов в ловушках и временную компоненту.

Положения о порядках кинетики

Для кварца кроме ОТОР применима модель, которая более разносторонне описывает люминесценцию и имеет большую известность у исследователей кристаллофосфоров. Эта модель построена на положениях о порядке кинетики, введенными впервые в 1945 году Рэндаллом и Уилкинсом. В работе [16] авторы предположили, что на этапе нагревания кристаллофосфора освобожденные ловушками электроны почти не захватываются ими повторно и основная их масса попадает в центры свечения. В рамках этого допущения в уравнении (12) можно пренебречь первым слагаемым, то есть принять:

$$A_n \cdot (N - n) \cdot n_c \ll p_n \cdot n$$

При условии, что свободные электроны не накапливаются в зоне проводимости, а почти мгновенно захватываются центрами свечения (условие квазиравновесия), интенсивность термолюминесценции определяется формулой:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = p \cdot n \quad (17)$$

Дифференциальное уравнение (17) описывает перенос заряда в решетке кристаллофосфора как процесс *первого порядка*. При постоянной температуре частота p , определяемая по (1), является постоянной и интенсивность может быть найдена из уравнения (17) после его интегрирования:

$$I(t) = I_0 e^{-tp} \quad (18)$$

где I_0 - начальная интенсивность в момент времени $t = 0$.

Для случаев, когда температура меняется по линейному закону, получено известное уравнение Рэндалла-Уилкинса [16], решая которое определяют начальную концентрацию электронов в ловушках и проводят датировки.

Интенсивность ТЛ-сигнала по первому порядку кинетики описывается асимметричным графиком (Рисунок 5) с характерным резким затуханием (по Рисунок 5: $0,5\omega > \delta$).

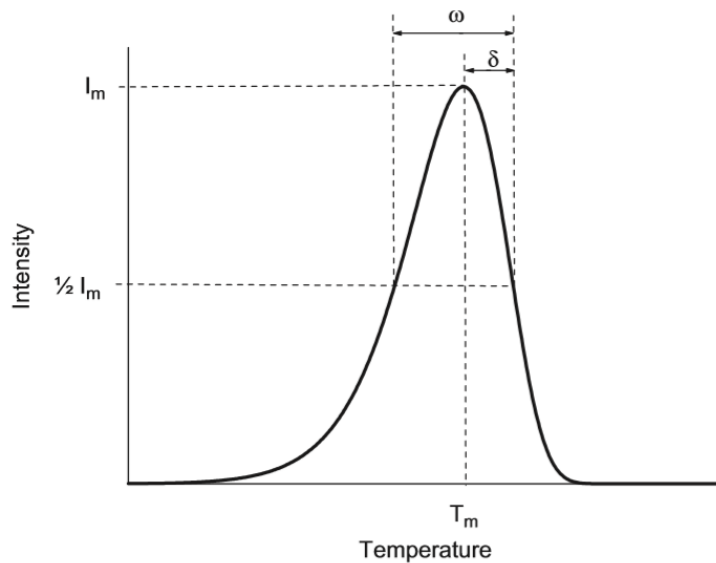


Рисунок 5. Типовой график интенсивности ТЛ по первому порядку кинетики [12]

Реальные ТЛ-сигналы могут иметь график, значительно отличающийся от графика первого порядка кинетики, например при длительном затухании люминесценции. В этом случае рассматривается обратное допущение: повторный захват ловушкой доминирует и для системы (11)-(13) принимается:

$$h \cdot A_h \ll (N - n) \cdot A_n$$

Также полагается, что ловушки далеки от насыщения (молодые образцы) и $N \gg n$. Тогда интенсивность люминесценции описывается формулой (19):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = p_n \frac{A_h}{NA_n} n^2 \quad (19)$$

Формула (19) описывает **второй порядок кинетики** – модель люминесценции, предложенную Garlick и Gibson (1948) [18] и характеризующуюся длительным затуханием свечения.

Первый и второй порядок кинетики – широко распространенные модели термолюминесценции кристаллофосфоров, которые для некоторых экспериментальных ТЛ-кривых давали приемлемую точность. Однако частой проблемой в использовании моделей, построенных на порядках кинетики, была идентификация экспериментальной ТЛ-кривой: не всегда удавалось ее однозначно отнести только к первому или второму порядку [6, 12]. Для таких случаев, а также для моделей, в рамках которых описанные выше допущения не выполняются, Мэй и Партридж (1964) [20] предложили понятие **общего порядка кинетики**, описываемого эмпирической формулой:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b \cdot s' \cdot \frac{p_n}{s_n}, \quad (20)$$

где b – величина, определяющая порядок кинетики (не всегда равна 1 или 2, Рисунок б), s' – приведенный частотный фактор, размерности $\text{м}^{3(b-1)} \cdot \text{с}^{-1}$.

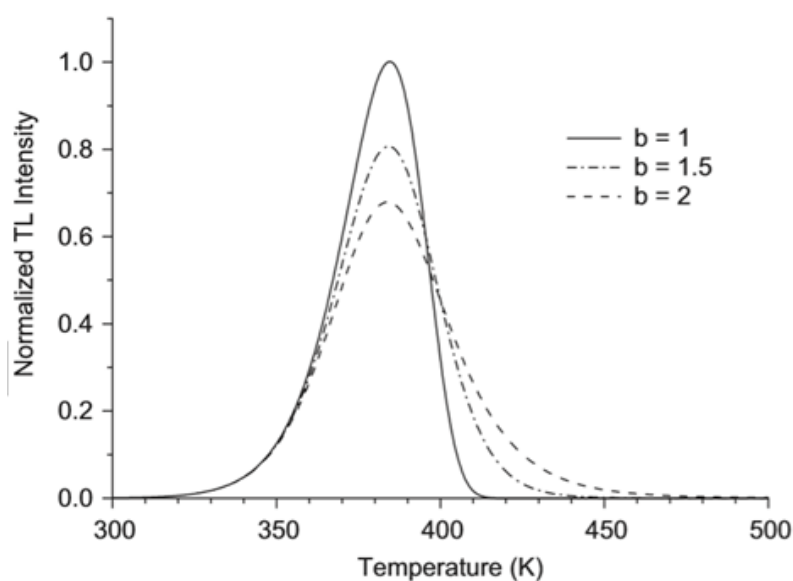


Рисунок 6. ТД-кривые согласно общему порядку кинетики [12]

Недостаток простых моделей

Общая идея описанных моделей – найти простой и наиболее вероятный частный случай механики люминесценции, по которому возможно составить функциональную зависимость между интересующей для датирования величиной, например начальной концентрацией электронов в ловушках, и экспериментальным графиком интенсивности ТЛ-сигнала. Простые модели помогают понять фундаментальные особенности люминесценции и создать базу для ее интерпретации.

На этапе активного изучения люминесценции в 20-м веке описанные подходы могли соответствовать запросам исследователей, однако сегодня уровень развития компьютерных технологий обязывает создавать новые более качественные модели физических явлений. Современное моделирование, использующее компьютерное программирование и алгоритмы в связке с численными математическими методами, позволяет исследовать кристаллофосфоры с более сложной и реальной структурой кристаллической решетки, а также проводить оценки устоявшихся представлений о процессах внутри нее на разных этапах существования минерала.

В области термолюминесцентного датирования были предприняты попытки автоматизировать расшифровку ТЛ-сигнала и усовершенствовать методику расчета временной компоненты. Авторы работы [22] создали программу, которая по нескольким моделям кинетики люминесценции проводит датирование в том числе по сложным многопиковым ТЛ-сигналам. Авторы рассматривают ТЛ-кривые, как сумму простых однопиковых графиков, которым соответствует определённый тип дефектов. Программа выделяет их из общего графика и описывает каждый заданной математической моделью. Расчет проводится одновременно по нескольким моделям, так что пользователь может провести сравнение и выбрать наиболее подходящую.

Работа [22] с одной стороны упростила и ускорила датирование ТЛ-методом, а также предложила решение главной проблемы простых моделей люминесценции – их применимости к многопиковым кривым. Однако по-прежнему нет оценки справедливости допущений, которые заложены в простых моделях. Противоречия между эмпирическими данными и теоретическими представлениями из работ [6, 14, 15, 17, 19, 21] свидетельствуют о том, что в механике люминесценции взаимоисключающие на первый взгляд процессы могут быть всего лишь конкурирующими и единственная математическая модель, которая это позволяет учесть – общая, описываемая системой уравнений (9)-(11).

Таким образом в работе предлагается отказаться от простых моделей и использовать общую, которой соответствуют уравнения (9)-(11), и решать ее численно с применением компьютерного программирования. Исследовать термолюминесценцию природного кварца планируется через моделирование так называемого цифрового двойника – физико-математической модели, основанной на общей модели люминесценции, которая наиболее детально воссоздает процессы в кристаллической решетке кварца, в том числе не связанные напрямую с люминесценцией.

Описанный подход во-первых, способствует решению узкой прикладной задачи, цель которой - усовершенствование термолюминесцентного метода датирования. Во-вторых, он позволяет провести фундаментальные исследования люминесценции, которые ранее были возможны только с использованием сложной и дорогостоящей аппаратуры или не были реализуемы вообще.

Работа поделена на три задачи: первая – моделирование термолюминесценции «материальной точки» кварца, то есть навески кварца с геометрическими параметрами, для которых сторонние процессы, такие как теплоперенос, несущественны. В этой постановке кварц моделируется с момента его обнуления тысячи лет назад до нагрева в ТЛ-установке. Задача позволит оценить процесс накопления кварцем информации и его влияние на ТЛ-сигнал. Цель задачи – фундаментальное исследование термолюминесцентных процессов.

Вторая задача – моделирование термолюминесценции кварцевой сферической частицы. В модель вносится теплоперенос и его влияние на датировки. Третья задача, – моделирование термолюминесценции кварцевой навески, учитывает пористость навески и конвекцию на свободной поверхности. Решение второй и третьей задачи необходимо для доработки или опровержения методик, заложенных в классическом методе ТЛ-датирования и имеет прикладное значение.

2 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Термолюминесценция «материальной точки» кварца

Одно из базовых положений в термолюминесцентном датировании гласит, что главным дозиметрическим параметром, определяемым по ТЛ-сигналу кварца, является начальная концентрация электронов в ловушках (n_0) и именно по ней зачастую рассчитывают искомый возраст. Исходя из этого положения были предложены формулы, связывающие n_0 и характеристики ТЛ-кривой. Например, в рамках модели первого порядка кинетики показано [12, 16], что начальная концентрация может быть определена по светосумме – площади под графиком ТЛ-сигнала, а в работе [23] предложено определять концентрацию n_0 по координатам характерной точки ТЛ-кривой – точки максимума. Для второго порядка кинетики функциональные зависимости имеют более сложный вид, поэтому авторами [24] было предложено использовать два ТЛ-сигнала, полученного при первичном нагреве образца и при повторном, после его облучения искусственным радиационным полем высокой интенсивности.

Идея повторного облучения кварца и сравнение двух ТЛ-сигналов от образца, облученного естественным и искусственным полем высокой интенсивности получила применение в работе [2]. Авторами предложены формулы, разработанные А. И. Шлюковым [25], позволяющие находить возраст по точке максимума интенсивности люминесценции без предварительного расчета начальных концентраций:

$$v = \left(\frac{T_\infty}{T}\right)^2 e^{\frac{E_a}{k\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_\infty}\right)}} \quad (21)$$

где $v = n/n_\infty$ - нормализованная плотность захваченных электронов на ловушках; n и n_∞ – количество электронов в ловушках в тестируемом образце кварца и образце после интенсивного облучения, m^{-3} ; T и T_∞ — температура пика люминесценции тестируемого образца и интенсивно облученного, K .

$$t = \frac{1}{\beta E} \ln \frac{(1 + \nu)(1 - \nu_0)}{(1 - \nu)(1 + \nu_0)}, \quad (22)$$

где t – искомый возраст геологических отложений, с; E — активность радиационного поля в точке пробоотбора, с^{-1} ; β — дозовая чувствительность минералогического таймера, доли единицы; ν и ν_0 — нормализованная плотность захваченных на ловушках электронов в тестируемом образце и в интенсивно облученном.

Описанные подходы в расшифровке в упрощенной форме рассматриваются процессы, происходящие в кварце в период его захоронения в толще горных пород: полагается, что между начальной концентрацией заполненных ловушек и возрастом есть прямая однозначная зависимость, а характер заполнения ловушек не зависит от интенсивности радиационного поля.

Однако эти положения требуют проверки, так как до сих пор в исследованиях люминесценции кварца нет работ, посвященных изучению процессов, происходящих в кристаллической решетке кварца в период его облучения радиационным полем. Более того, не изучена механика заполнения ловушек кварца, так как часто используемые простые модели люминесценции не приспособлены для моделирования таких задач.

Для исследования описанной проблемы была поставлена задача о моделировании термолюминесценции материальной точки кварца. Цель ее - изучение особенностей накопления кварцем информации о времени его залегания в толще горных пород и влияние этих процессов на ТЛ-сигнал. Задача представлена численными экспериментами, в которых была задана цифровая модель кристаллической решетки кварца на всех этапах ее жизни: при захоронении в толще горных пород и при нагреве в ТЛ-установке с испусканием люминесценции.

2.1.1 Физическая постановка

Цифровую модель кристаллической решетки кварца было решено описывать общей моделью, представленной системой (9)-(11). Для ее расчета на этапе

нагрева в ТЛ-установке уравнений вида (9)-(11) достаточно, при этом интенсивность люминесценции будет определяться уравнением (8). Однако для моделирования кварца в период его захоронения система должна быть дополнена, так пока не учтено, откуда в чистом кристалле со свободными локальными уровнями возникают свободные электроны, заполняющие их. Для этого необходимо выбрать физическую модель взаимодействия минерала с естественным радиационным полем горных пород.

Основы ядерной геофизики

В геологическом разрезе земной коры постоянное естественное радиационное поле создают радиоактивные элементы, имеющие большой период полураспада. К наиболее распространённым источникам излучения относят ряды урана - 238, урана – 235, тория – 232, а также их дочерние нуклиды – радий и радон. Их период полураспада исчисляется десятками и сотнями миллионов лет. Кроме семейств существуют одиночные радионуклиды, в которых радиоактивный распад ограничен одним актом превращений. Это изотоп калия – ^{40}K [26].

Из всех радиоактивных элементов в земной коре наиболее распространены уран ($2,5 \cdot 10^{-4}\%$), торий ($1,3 \cdot 10^{-3}\%$) и калий-40 (2,5 %), поэтому в радиометрии горных пород изучают в основном эти три группы.

В рамках поставленной задачи основным источником радиационного излучения будем считать калий-40, так как он более распространён в сравнении с другими радиоактивными элементами и излучает гамма-кванты стабильной высокой энергии – 1,46 МэВ.

В поставленной задаче учитывалось облучение кварца только гамма-квантами: альфа частицы, идентичные ядру гелия, проникают только в оболочку кварца и удаляются при пробоподготовке, бета частицы идентичны электрону, пробег которого составляет порядка миллиметра. Пробег гамма-квантов имеет порядок полу метра, поэтому они с высокой вероятностью проникают во все кварцевые песчинки. Учитывая, что радиоактивные элементы сильно разрежены

в земной коре, можно полагать, что так альфа и бета лучи имеют низкую проникающую способность и влиянием их изучения можно пренебречь.

Гамма-кванты взаимодействуют с атомами веществ по трем сценариям: выбивают электроны в зону проводимости и поглощаются ими (фотоэффект); выбивают электроны, но поглощаются лишь частично (Комptonовское взаимодействие) или образуют электронно-позитронные пары [27]. Полагая, что последнее явление наименее вероятно в сравнении с двумя другими, а также считая, что гамма-квант не взаимодействует повторно с кристаллической решеткой, запишем уравнение изменения концентраций дырок в валентной зоне, образованных после высвобождения валентных электронов гамма-квантами:

$$\frac{dn_v}{dt} = B \cdot w - A_v n_v n_c \quad (23)$$

где B – интенсивность излучения внешнего радиационного, с^{-1} ; w - вероятность взаимодействия радиоактивной частицы поля с кристаллической решёткой кварца, м^{-3} ; A_v – частота захвата зоной проводимости свободных электронов, $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$ (определяется по формуле (2)); n_v – концентрация дырок в валентной зоне, м^{-3} .

Уравнение (23) включает в модель кристаллической решетки кварца обмен электронами между валентной зоной и зоной проводимости. В сравнении с уравнениями (9) и (10) захват электронов валентной зоной аналогичен захвату локальными уровнями, однако их выброс отличен: высвобождение электронов валентной зоной осуществляется нетепловым путем и при отсутствии внешнего радиационного поля, например, когда образец кварца помещен в лабораторную установку, его частота равна нулю. Уравнение (23) кроме того показывает, что концентрация дырок в валентной зоне увеличивается с ростом интенсивности излучения радиационного поля, однако эта функциональная зависимость не линейна, так как существует ненулевая вероятность захвата свободных электронов валентной зоной даже при температуре точки пробоотбора (слагаемое $-A_v n_v n_c$).

Принятые параметры

Для моделирования и исследования процесса заполнения локальных уровней, в частности электронных ловушек, кристаллической решетки кварца в период его захоронения в толще горных пород и в процессе его нагрева с испусканием ТЛ-сигнала принята общая модель, описываемая системой (9)-(11) с добавленным уравнением (23). В представленной форме система (9)-(11) нерешаема, так как она в общем виде описывает кристаллическую решетку, у которой i штук типов центров свечения и j типов ловушек. Для постановки численных экспериментов необходимо ввести ряд допущений, которые позволят решить математически задачу, но при этом сохранят должную полноту физической модели:

1. Принято решать систему (9)-(11), которая будет описывать модель решетки с одним типом центров свечения и одним типом электронных ловушек (система (12)-(14)). Допущение упростит математическую модель не в ущерб физической, так как при необходимости любой новый тип уровней захвата может быть включен в модель с помощью дополнительного уравнения вида (9) или (10).

2. Полагается, что локальные уровни не обмениваются с валентной зоной электронами и дырками и из них возможен переход только в зону проводимости. Согласно работам [6, 7, 13] локальные уровни могут иметь более сложное строение, например, иметь несколько подуровней, или захватывать не только свободные электроны, но и дырки с валентной зоны. В поставленной задаче не стоит цель исследовать все возможные виды локальных уровней, поэтому вводится ограничение на моделирование только наиболее характерных и часто встречаемых типов. Стоит отметить, что более сложные системы также могут быть описаны системой (9)-(11), так как каждый новый тип уровней вводится уравнением вида (9) или (10), как это было сделано с уравнением (23).

3. Для однозначности интерпретации ТЛ-сигнала полагается, что гамма-квант естественного радиационного поля взаимодействует только с одним валентным электроном; при захвате центром свечения электрона вылетает также

один квант света и он же достоверно считывается прибором. В реальности при датировании повторное взаимодействие гамма-кванта с кристаллической решеткой может быть учтено поправочным коэффициентом, как и поглощение кристаллической решеткой испускаемого электроном кванта света. Расчет поправочных коэффициентов – важная, но второстепенная задача, которая должна быть поставлена в рамках совершенствования ТЛ-датирования после изучения его фундаментальных принципов.

4. Численные значения параметров кристаллической решетки, таких как энергия активации ловушек или их общая концентрация, взяты из работ [1]-[4] как грубое приближение к реальным значениям. Исследователи кристаллической решетки кварца подчеркивали [33, 35], что задача по ее оценке сложна как в экспериментальной постановке, так и в аналитической, поэтому до сих пор нет единой общепринятой базы типов локальных уровней кварца. Кроме того каждый образец имеет уникальный набор дефектов, из-за чего заранее невозможно с должной точностью оценить численно их параметры.

2.1.2 Математическая постановка

На основании описанных положений, цифровая модель кристаллической решетки кварца будет представлена системой (24)-(28):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = A_n \cdot (N - n) \cdot n_c - p_n \cdot n \\ \frac{dh}{dt} = -A_h \cdot h \cdot n_c + p_h \cdot (H - h) \\ \frac{dn_v}{dt} = B \cdot w - A_v n_v n_c \\ \frac{dn_c}{dt} = \frac{dh}{dt} + \frac{dn_v}{dt} - \frac{dn}{dt} \\ I = A_h \cdot h \cdot n_c \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (24) \\ (25) \\ (26) \\ (27) \\ (28) \end{array}$$

Уравнения (24)-(28) – это система нелинейных дифференциальных уравнений пяти функций (n , h , n_v , n_c и I), меняющихся во времени. Предполагается

решать систему численно в среде MatLab встроенным решателем ode15s [28], который реализует адаптивный многошаговый метод переменного порядка (по умолчанию 5-го), использующий численное дифференцирование [29].

Задача решается в три этапа:

1. Определение структуры кристаллической решетки кварца

В цифровой модели задаются типы локальных уровней и их численные параметры. Согласно системе (25)-(28) в модели включен один тип центров свечения, один тип ловушек и обмен электронами между валентной зоной и зоной проводимости.

- Принятые значения параметров электронных ловушек: энергия активации $E_{an} = 1,55$ эВ, частотный фактор $s_n = 10^{12} \text{с}^{-1}$, общая концентрация ловушек $N = 0,5 \cdot 10^{23} \text{м}^{-3}$.
- Принятые значения параметров центров свечения: энергия активации $E_{ah} = 2$ эВ, частотный фактор $s_h = 10^{12} \text{с}^{-1}$, общая концентрация центров свечения $H = 0,5 \cdot 10^{23} \text{м}^{-3}$.
- Частотный фактор дырок в валентной зоне принят равным $s_v = 10^{12} \text{с}^{-1}$.

2. Моделирование заполнения локальных уровней (период захоронения кварца)

В начальный момент времени (начальные условия) задано, что все центры свечения и ловушки пусты, в валентной зоне нет дырок, в зоне проводимости нет свободных электронов, то есть $n_0 = 0, h_0 = H, n_v = n_c = 0$.

Интенсивность радиационного поля B принята равной 10^{10}с^{-1} , а вероятность взаимодействия гамма-кванта с электроном w (по определению от 0 до 1) – 1м^{-3} . Температура принята постоянной и равной 293°К .

Время захоронения кварца подбиралось в порядке тысяч – десятков тысяч лет, что соответствует порядку реальных датировок.

Результат этой задачи – заполненный в течение заданного времени кварц, который далее будет использован в ТЛ-датировании. Численные результаты – концентрации носителей заряда на соответствующих уровнях и зонах в конце моделируемого времени.

3. Моделирование ТЛ-сигнала (процесс нагрева кварца в лабораторной установке)

Полученные значения концентраций подставляются в качестве начальных значений в систему уравнений (24)-(28), которая повторно решается с дополнительными условиями:

- Интенсивность радиационного поля B равна нулю.
- Температура меняется линейно по формуле:

$$T = \begin{cases} T_0 + vt, & T_0 + vt < T_k \\ T_k, & T_0 + vt \geq T_k \end{cases} \quad (29)$$

где T_0 и T_k – начальная и конечная температура нагрева, К; принято: $T_0 = 293^\circ \text{ К}$, $T_k = 550 \text{ К}^\circ$. v – скорость нагрева, К/с; меняется в диапазоне от 1 до 10 К/с, по умолчанию принята равной 1 К/с.

Результат задачи – смоделированный ТЛ-сигнал.

Задача реализована программой SiO2_1, код которой представлен в части 1 приложения.

2.1.3 Результаты и их обсуждение

Для начала необходимо удостовериться на цифровом двойнике в том, что кварц является таймером и пригоден для дозиметрического датирования. Для этого были промоделированы ТЛ-сигналы от одинаковых образцов разного возраста, захороненных в горных породах от 0,2 до 32 условных единиц времени. Результат моделирования приведен на рис. 7.

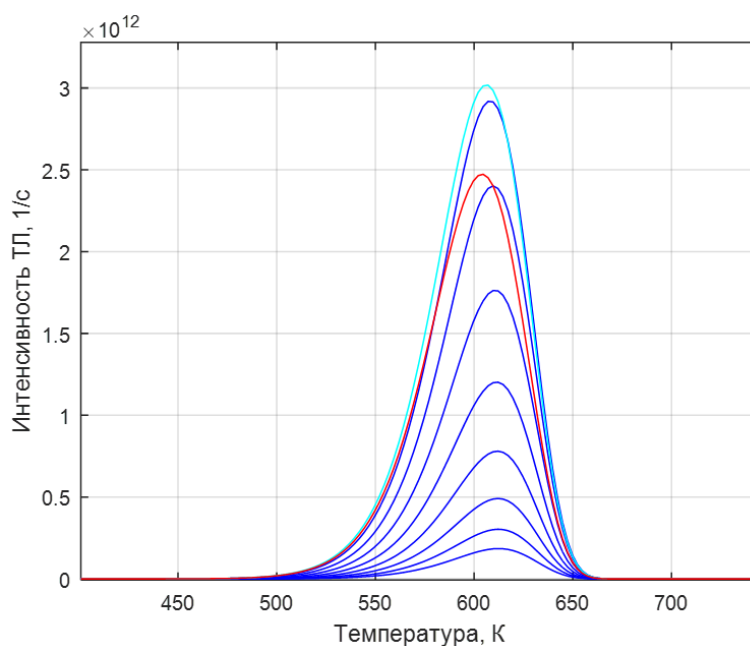


Рисунок 7. ТЛ-сигналы от образцов кварца разного возраста. Красный график соответствует образцу возраста 0,3 тыс. усл. лет, голубой – 3,2 тыс. усл. лет, далее с увеличением возраста интенсивность ТЛ-сигнала снижается

Рисунок 7 подтверждает положение о том, что ТЛ-сигнал зависит от возраста исследуемого образца кварца, а значит, установив зависимость между параметрами ТЛ-сигнала и возрастом, возможно проводить датировки. С изменением возраста меняются характеристики ТЛ-кривой: площадь под графиком, симметричность и положение максимума интенсивности. Последняя зависимость наиболее заметна и приведена отдельно на рис. 8-9.

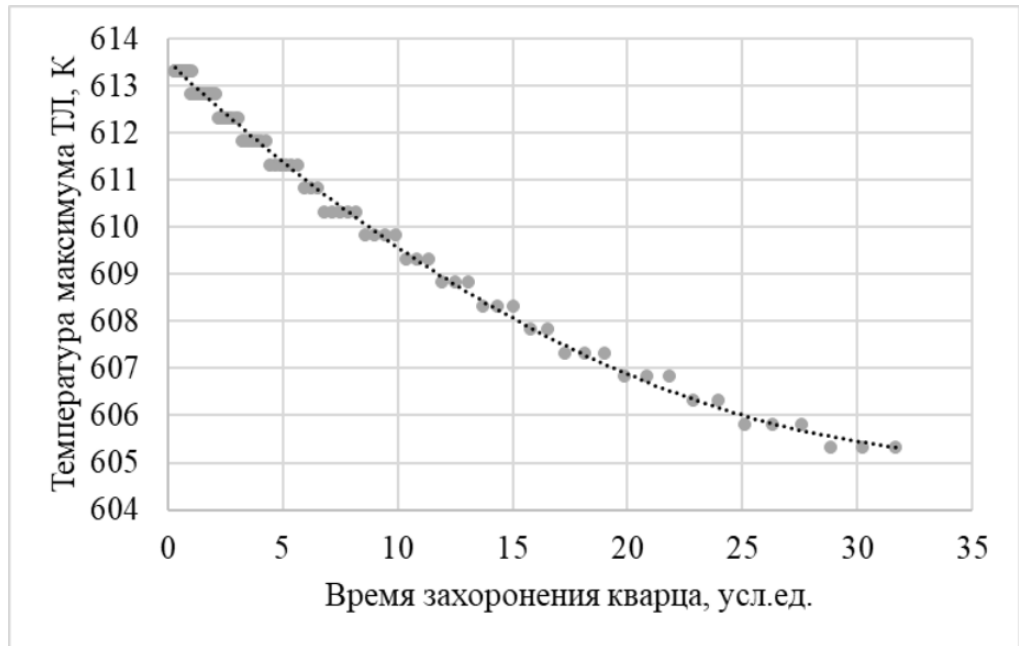


Рисунок 8. Зависимость температуры максимума ТЛ-сигнала от времени захоронения образца

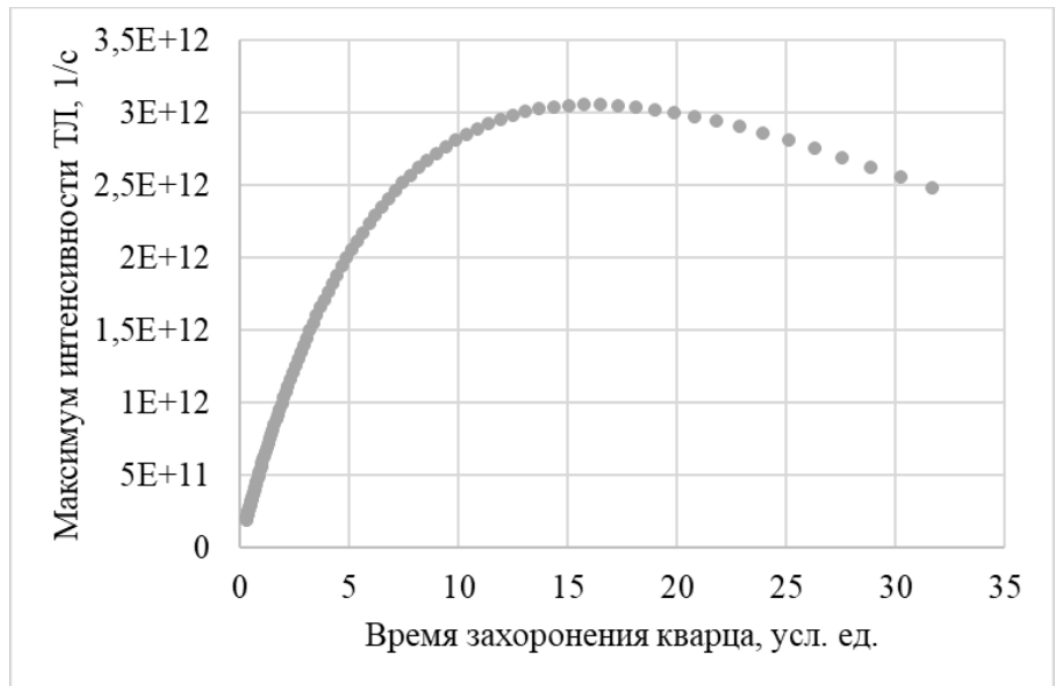


Рисунок 9. Зависимость максимума интенсивности ТЛ-сигнала от времени захоронения образца

Согласно рис. 8 с увеличением времени захоронения кварца температура максимума интенсивности смещается в область низких температур и за 32 усл. ед. времени этот сдвиг составил порядка 8 градусов. Интенсивность в точке максимума ведет себя более сложным образом: для условно молодых образцов наблюдается почти линейная зависимость между интенсивностью и их возрастом (до 2 усл. ед. времени, рис. 9). Для условно зрелых (от 2х до 15 усл. ед. времени) скорость роста интенсивности от возраста уменьшается в некоторой точке доходит до нуля (15 усл. единиц времени), после чего пик с возрастом убывает (древние образцы).

Рисунки 8-9 подтверждают гипотезу о том, что для кварца датирование возможно проводить по координатам пика ТЛ-сигнала [4, 36], однако это осуществимо при условии, что структура его кристаллической решётки, в том числе численные значения ее параметров, известны (расшифрованы по ТЛ-сигналу или определены косвенно). Согласно рисунку 9 механику заполнения кварца можно поделить на три этапа: заполнение (кристалл ненасыщен или говорят молодой

кварц), насыщение (зрелый кварц), перенасыщение (древний кварц). На этом этапе можно предположить, что принятые ранее методики расчета возраста могут быть использованы с должной точностью только на молодых образцах и давать искаженные результаты для древних, что частично объясняет избирательность ТЛ-датировок по классической постановке.

Для более детального рассмотрения последнего тезиса были построены графики заполнения электронных ловушек и центров свечения в период захоронения кварца (рис. 10)

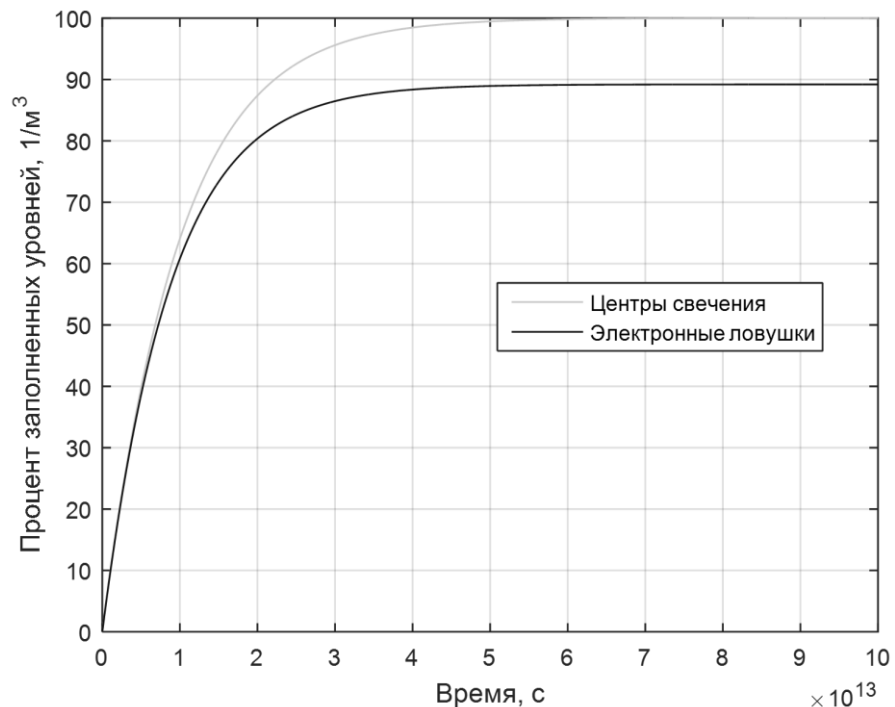


Рисунок 10. Изменение концентрации свободных центров свечения и заполненных ловушек в период захоронения кварца в толще горных пород

Согласно рис. 10 локальные уровни минерала действительно заполняются в три этапа: линейное заполнение (молодой кварц), насыщение и перенасыщение. На последнем этапе между внешним радиационным полем и кристаллической решеткой кварца наступает динамическое равновесие, в котором уровни, в данном случае электронные ловушки, достигнув равновесного заполнения более не захватывают свободные электроны. Для моделируемого образца такое запол-

нение электронных ловушек составило 90%. При достижении равновесия каждый новый свободный электрон в зоне проводимости задерживается в ней и через некоторое время возвращается в валентную зону, аннигилируя с дыркой. Таким образом после достижения равновесия информация о возрасте кварцем теряется.

Далее рассмотрено заполнение ловушек до равновесия при разной интенсивности радиационного поля и времени облучения, при чем время рассчитано так, чтобы общая поглощенная доза образцов была одинаковой (рис. 11 и 12).

По рисунку 11 интенсивность радиационного поля действительно влияет на наступление равновесия: в поле высокой интенсивности ловушки заполняются почти полностью (рис. 11, $V = 10^{12} \text{ м}^{-3}$), в то время как в поле низкой интенсивности (рис. 11, $V = 10^8 \text{ м}^{-3}$) ловушки заполнились лишь на десятую часть и последующее их облучение почти не меняет концентрацию захваченных электронов. Это наблюдение имеет значение в отношении методов, предполагающих датирование по ТЛ-сигналам от образцов естественно облученных и облученных в лабораторных условиях полем высокой интенсивности (интегральный метод датирования) [4].

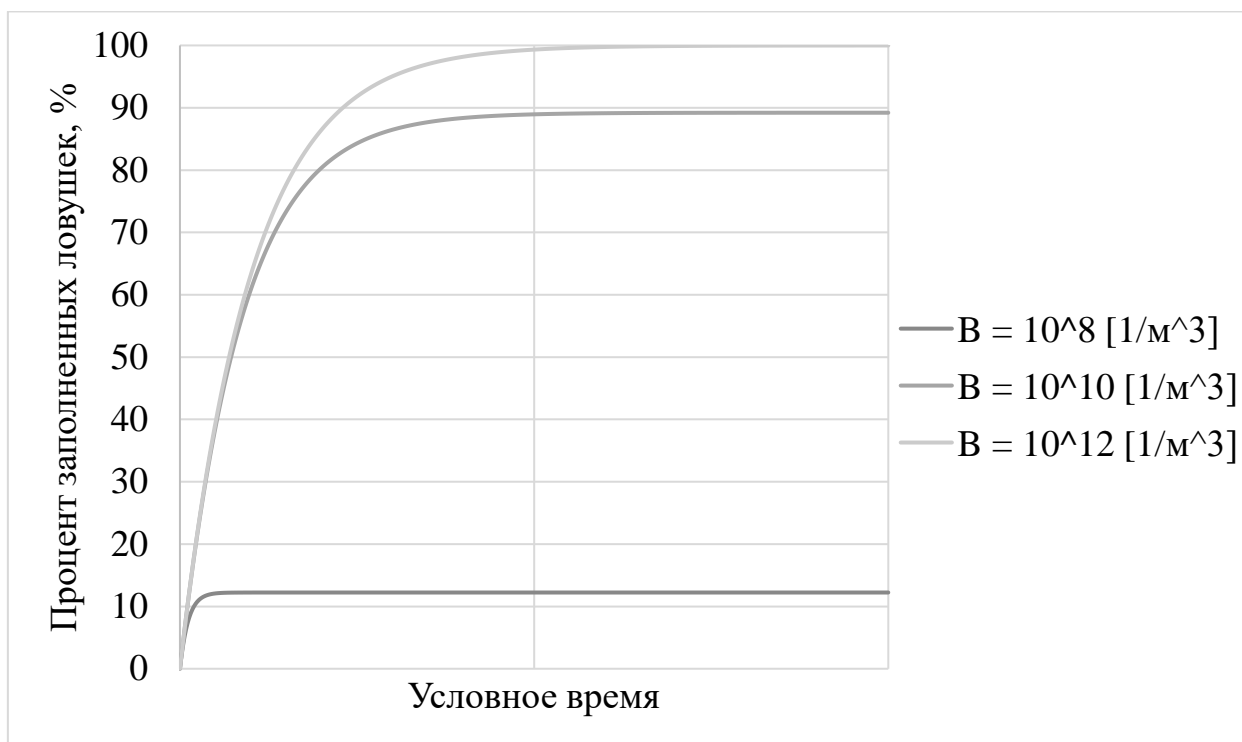


Рисунок 11. Заполнение ловушек в радиационных полях интенсивности V

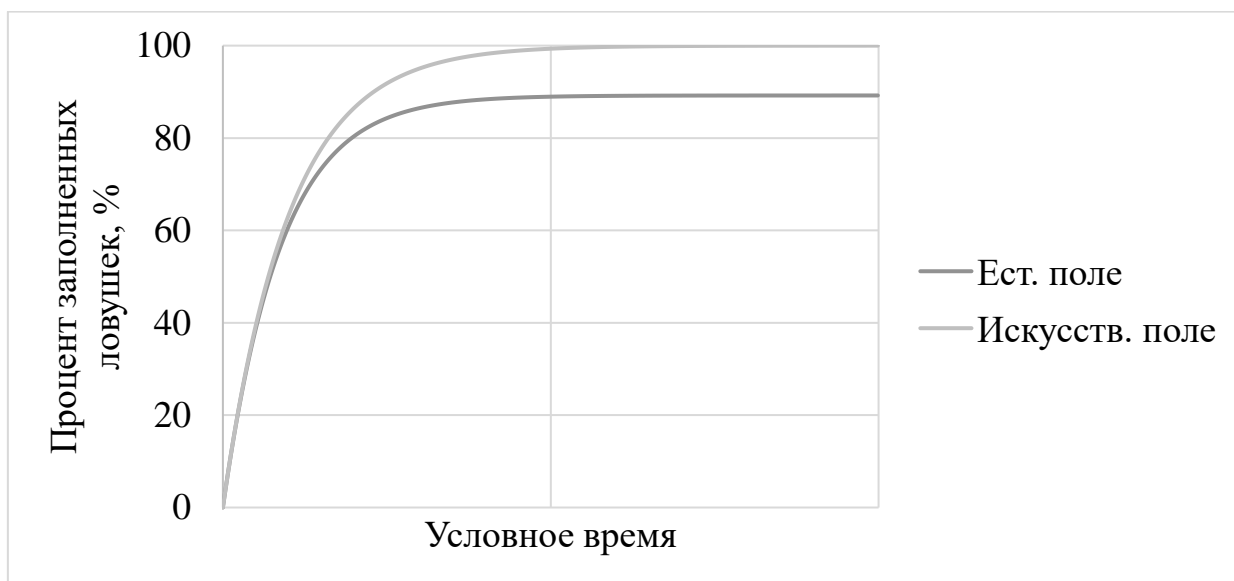


Рисунок 12. Заполнение ловушек в естественном и искусственном радиационных полях

На рисунке 12 воспроизведен интегральный метод и представлены результаты моделирования заполнения кварца до насыщения в естественном поле ($V = 10^{10} \text{ м}^{-3}$ за время 3 млн лет) и искусственном высокой интенсивности ($V = 10^{19} \text{ м}^{-3}$ за время 27 часов). Так как равновесные концентрации образцов не совпадают,

то при использовании такого метода датирования ожидаются некорректные результаты для условно зрелых и древних образцов.

2.1.4 Выводы

Результаты проведенных численных экспериментов позволили подтвердить дозиметрические свойства кварца, а также обозначить границы применимости наиболее известных методов расшифровки ТЛ-сигналов в датировании.

1. ТЛ-сигнал кварца зависит от времени его облучения радиационным полем, и для образцов с известной структурой кристаллической решетки возможно проводить датирование в том числе по координатам пика интенсивности.

2. При использовании классических методов расшифровки ТЛ-сигнала необходимо учитывать условный возраст кварца: большая часть методов применима только для молодых образцов далеких от насыщения, древние перенасыщенные образцы, будут давать искаженные результаты, так как после достижения насыщения информация о возрасте ими не сохраняется.

3. Интегральный метод датирования и другие методы, основанные на сравнении ТЛ-кривых от образцов облученных естественным полем горных пород и искусственным полем высокой интенсивности в лаборатории, имеют ограничения в применении, так как равновесная концентрация заполненных локальных уровней или точка насыщения зависит от интенсивности поля. Кроме того, процессы наполнения немолодого кварца в естественном и искусственном поле нетождественны, поэтому для этих образцов необходимо применять другие подходы в расшифровке ТЛ-кривых.

Вышеописанные результаты наталкивают на поиск принципиально других подходов в расшифровке ТЛ-кривых, так как устоявшиеся методы либо требуют точных данных по структуре используемого в данный момент образца, либо работают избирательно, например на условно молодых кварцах. Новый

подход может быть сформирован из более качественной математической интерпретации ТЛ-сигнала, например из применения методов теории решения обратных задач.

2.2 Термолюминесценция круглой частицы кварца

Из выводов задачи о моделировании термолюминесценции материальной точки кварца следует, что ТЛ-сигнал является функцией, зависящей от многих параметров: возраста, интенсивности внешнего поля, структуры кристаллической решетки минерала и численных значений ее параметров. В реальном эксперименте кроме описанных факторов на люминесценцию могут влиять сторонние процессы, которые связаны с тем, что частица кварца является конечным объектом, у которого есть размеры, характеристики материала, такие как плотность, и контакт с внешней средой.

Во второй задаче о моделировании термолюминесценции круглой частицы кварца его цифровая модель уточняется и исследуется влияние неравномерности теплопереноса в частице на ее люминесценцию. Задача имеет прикладное значение и ее результаты должны поспособствовать корректировке пробоподготовки и процедуры проведения ТЛ-эксперимента.

2.2.1 Физико-математическая постановка

В поставленной задаче ограничимся исследованием люминесценции одной частицы, имеющей правильную сферическую форму радиуса R . Будем считать, что частица нагревается по линейному закону формулы (29) с поверхности. Тогда изменение температуры в ней происходит за счет теплопроводности (исключается конвективный теплообмен и излучение), что описывается дифференциальным уравнением вида [37]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha^2 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (30)$$

где x, y, z – пространственные координаты; α – коэффициент температуропроводности, который может быть найден через плотность ρ ($\text{кг}/\text{м}^3$) коэффициент теплопроводности λ ($\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) и удельной теплоемкости c ($\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) вещества:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \quad (31)$$

Для природного кварца согласно [30] приняты следующие значения введенных параметров:

$$\rho(T) = 2672,472 - 0,1655731 \cdot T + 9,434743 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 3,391169 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 4,850933 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 2,511325 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \quad (32)$$

$$c(T) = 156,8049 + 1,899827 \cdot T + 0,0018682 \cdot T^2 - 7,115139 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 4,927861 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 \quad (32)$$

Коэффициент теплопроводности в моделируемом диапазоне температур принимался постоянным и равным $\lambda = 1,4$ Вт/(м·К).

Полагая, что частица не контактирует с внешней средой и имеет форму сферы, уравнение (30) может быть упрощено, так как задача симметрична относительно центра частицы. Тогда уравнение (30) переписывается в полярных координатах с учетом центральной симметрии:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (33)$$

где r – радиальная координата.

Задача реализована численно в среде MatLab и ее код приложен в части 2 приложения. Алгоритм решения состоит из двух этапов:

1. Моделирование распределения тепла в сферической кварцевой частице

На первом этапе вводятся параметры частицы: радиус, функция плотности, коэффициента теплопроводности и теплоемкости по формулам (32)-(33), а также режим нагрева поверхности по формуле (29).

Для заданной симметрии пространственная сетка задается отрезками на радиус-векторе от 0 до R с постоянным шагом dr (количество узлов по умолчанию – 100 шт).

По формуле (33) решается уравнение теплопроводности встроенным решателем «рпере» [38]. Результат – функция распределения температуры вдоль радиуса частицы.

2. Моделирование люминесценции частицы

Для моделирования люминесценции используется модель из задачи раздела 2.1 (уравнения (24)-(28)), которые решаются для каждого элемента сетки. Сетка представляет собой совокупность концентрических оболочек толщиной dr и ее одномерная вариация совпадает с сеткой для задачи о моделировании распределения тепла. Полагается, что внутри каждой такой оболочки температура является уже известной функцией, зависящей только от времени, и обмена электронами между оболочками не происходит [6]. Интенсивность свечения рассчитывается для каждой i -ой оболочки с учетом ее объема:

$$I_i(t) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (x_i^3 - x_{i-1}^3) \cdot \frac{dh_i}{dt} \quad (34)$$

При соблюдении допущений, принятых в пункте 2.1.1, общая интенсивность люминесценции находится по формуле:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{R/\Delta x} I_i(t) \quad (35)$$

2.2.2 Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния неравномерности теплопереноса на термолюминесценцию кварца была поставлена серия численных экспериментов, в которых моделировался нагрев одной и той же частицы разными скоростями (рис. 13) и нагрев при одинаковой скорости частиц одной пробы, но разных радиусов (рис. 14 и 15).

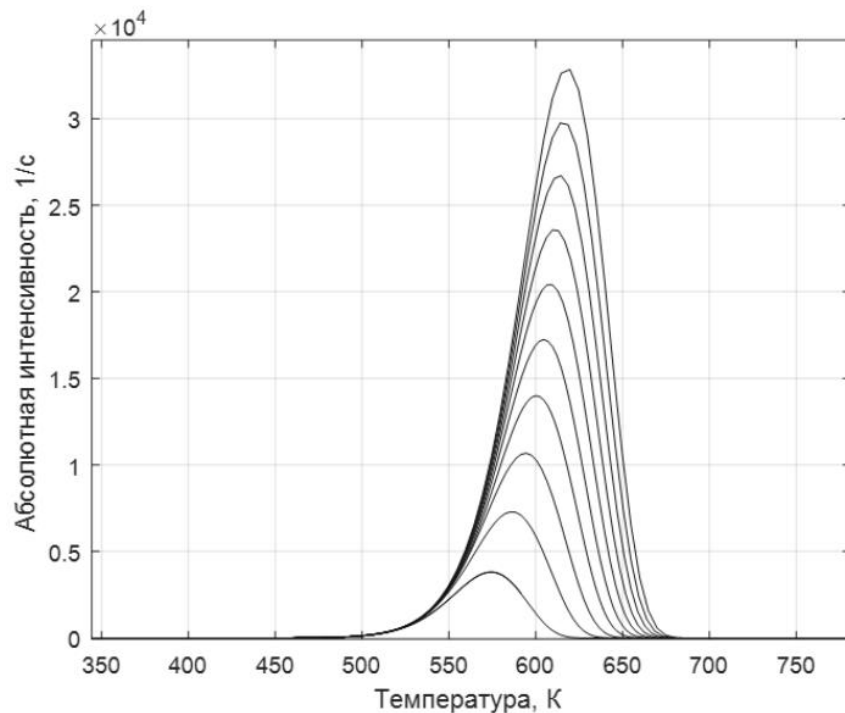


Рисунок 13. Интенсивность ТЛ-сигнала частицы, нагреваемой при скоростях от 1 К/с до 10 К/с

Выяснилось, что режим нагрева, а также размер зерен кварца влияют на люминесценцию: у крупных частиц, нагреваемых при высоких скоростях наблюдаются наибольшие изменения ТЛ-кривых. Согласно рисунку 13 увеличение скорости нагрева увеличивает интенсивность ТЛ-вспышки и смещает температуру максимума в область высоких температур. Таким образом, ключевые для датирования по ТЛ-пику параметры, – координаты точки максимума интенсивности люминесценции, зависят от методики проведения эксперимента и неучет этого факта может повлечь искажения в датировках.

Серия графиков на рис. 14 и 15 показывает, что кроме режима нагрева необходимо контролировать также размер фракции навески кварца, так как у крупных частиц (более 1 мм в данной постановке задачи) наблюдается значимое изменение формы ТЛ-сигнала. Также рисунки 14б и 15б подтверждают,

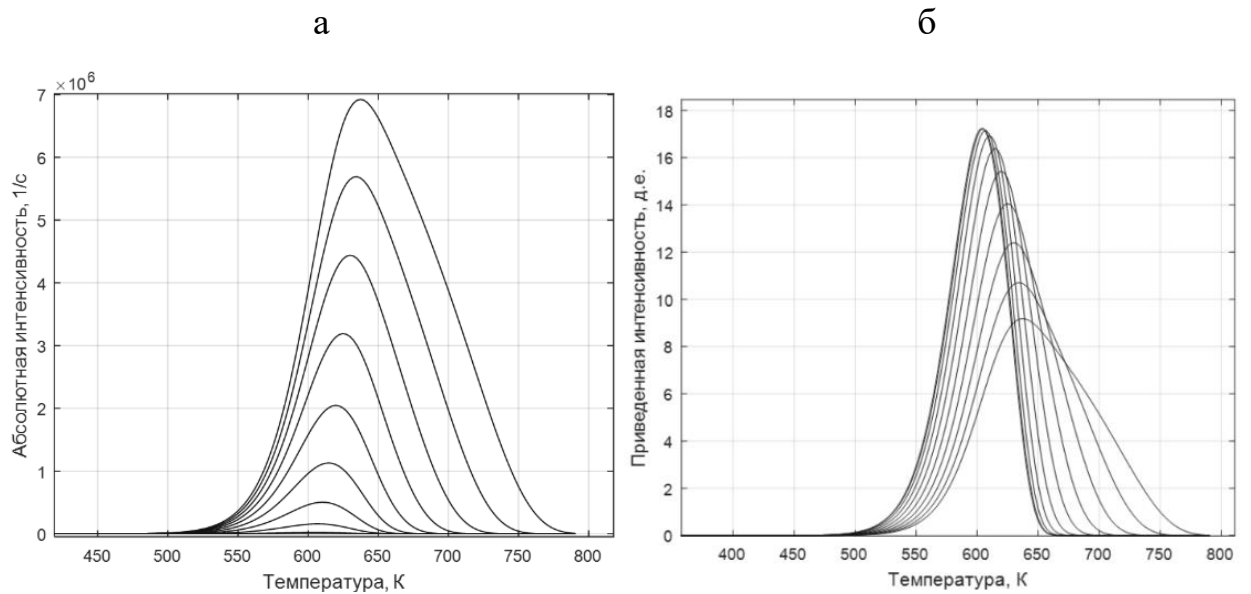


Рисунок 14. Интенсивность ТЛ-сигнала для частиц радиусом от 0,1 мм (10^{-4} м) до 10 мм (10^{-2} м). Слева (6-а) – абсолютное значение интенсивности; справа (6-б) – приведенное к единице объема.

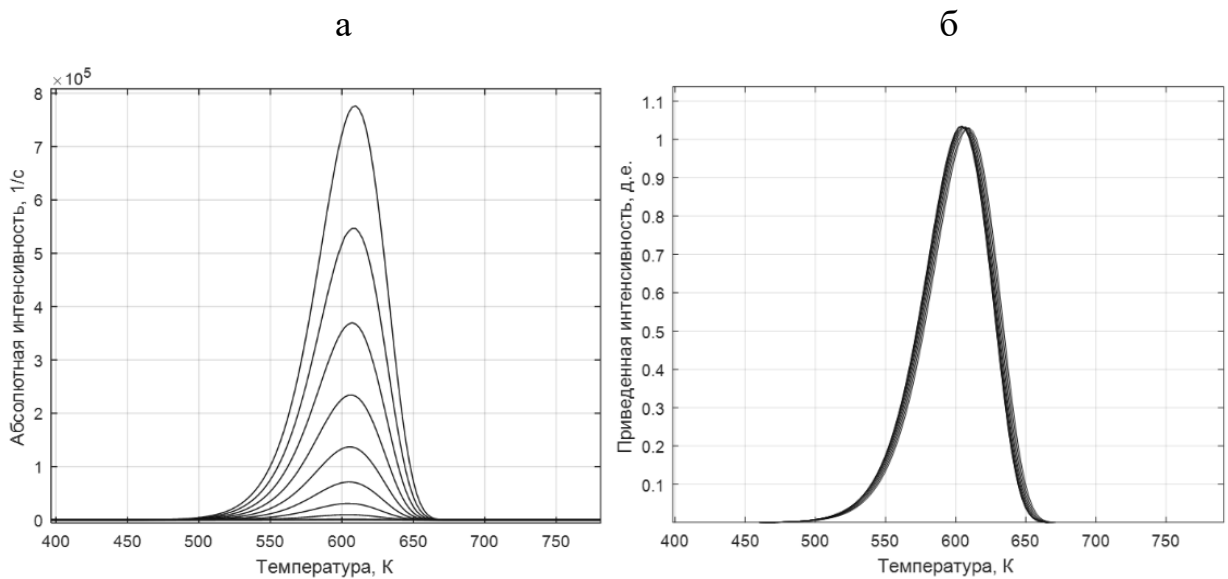


Рисунок 15. Интенсивность ТЛ-сигнала для частиц радиусом от 0,1 мм (10^{-4} м) до 10 мм (10^{-2} м), полученные без учета теплопереноса в частице (только для задачи о моделировании ТЛ). Слева (7-а) – абсолютное значение интенсивности; справа (7-б) – приведенное к единице объема

что для некоторых фракций кварцевой навески, а именно средне и крупнодисперсных, цифровая модель должна включать задачу о переносе тепла внутри частицы.

Влияние режима нагрева и размера фракции кварца на ТЛ-сигнал объяснимо с той точки зрения, что любая конечная частица не может прогреться мгновенно, а это в свою очередь приводит к неравномерностям концентраций электронов в ловушках и центрах свечения. Для оценки этого фактора сравним характерное время нагрева τ_0 , которое является лабораторной величиной, со временем прогрева частицы τ , являющимся характеристикой частицы. Эти величины описываются формулами:

$$\tau_0 = \frac{\Delta T}{\nu} \quad (36)$$

$$\tau = \frac{R^2}{\alpha} \quad (37)$$

где ν , R и α – величины, введенные ранее: скорость нагрева, радиус частицы и ее коэффициент температуропроводности. ΔT – некоторая характерная разница температур, К.

Отношение величин τ_0 и τ показывает неравномерность теплопереноса в частице:

$$K = \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\alpha \cdot \Delta T}{\nu \cdot R^2} \quad (38)$$

Введенный безразмерный параметр K позволяет определить природу неравномерности теплопереноса: если K больше единицы, то время нагрева прибором больше времени прогрева частицы, следовательно можно считать, что она успевает прогреться равномерно по всему объему и теплофизические процессы не значимо влияют на ТЛ-кривую. В противном случае, когда K меньше единицы, частица прогревается не мгновенно, что сказывается на форме ТЛ-кривой и на задаче о датировании в целом.

Кроме того K является безразмерным параметром подобия, который показывает, что в экспериментах с одинаковым соотношением $\nu \cdot R^2$, распространение тепла будет подобно.

Описанные положения подтверждают графики, приведенные на рис. 16. На рисунке представлены результаты моделирования ТЛ-сигнала в экспериментах, для которых безразмерный параметр подобия был соответственно равен 30, 1 и 0,03. Для каждого эксперимента был получен график интенсивности ТЛ-сигнала, построен график изменения температуры на поверхности частицы, что соответствует формуле (29), и средней температуры по объему (верхняя строка графиков). На ТЛ-кривой были отобраны точки P1, P2, P3, P4 и P5, в которых интенсивность свечения, поделенная на интенсивность в точке максимума, была равна 0,1 (слева от max), 0,5 (слева от max), 1 (точка max), 0,5 (справа от max) и 0,1 (справа от max). Для этих точек во времени были построены графики изменения температуры и концентрации электронов вдоль радиуса (вторая и третья строка графиков рис. 16).

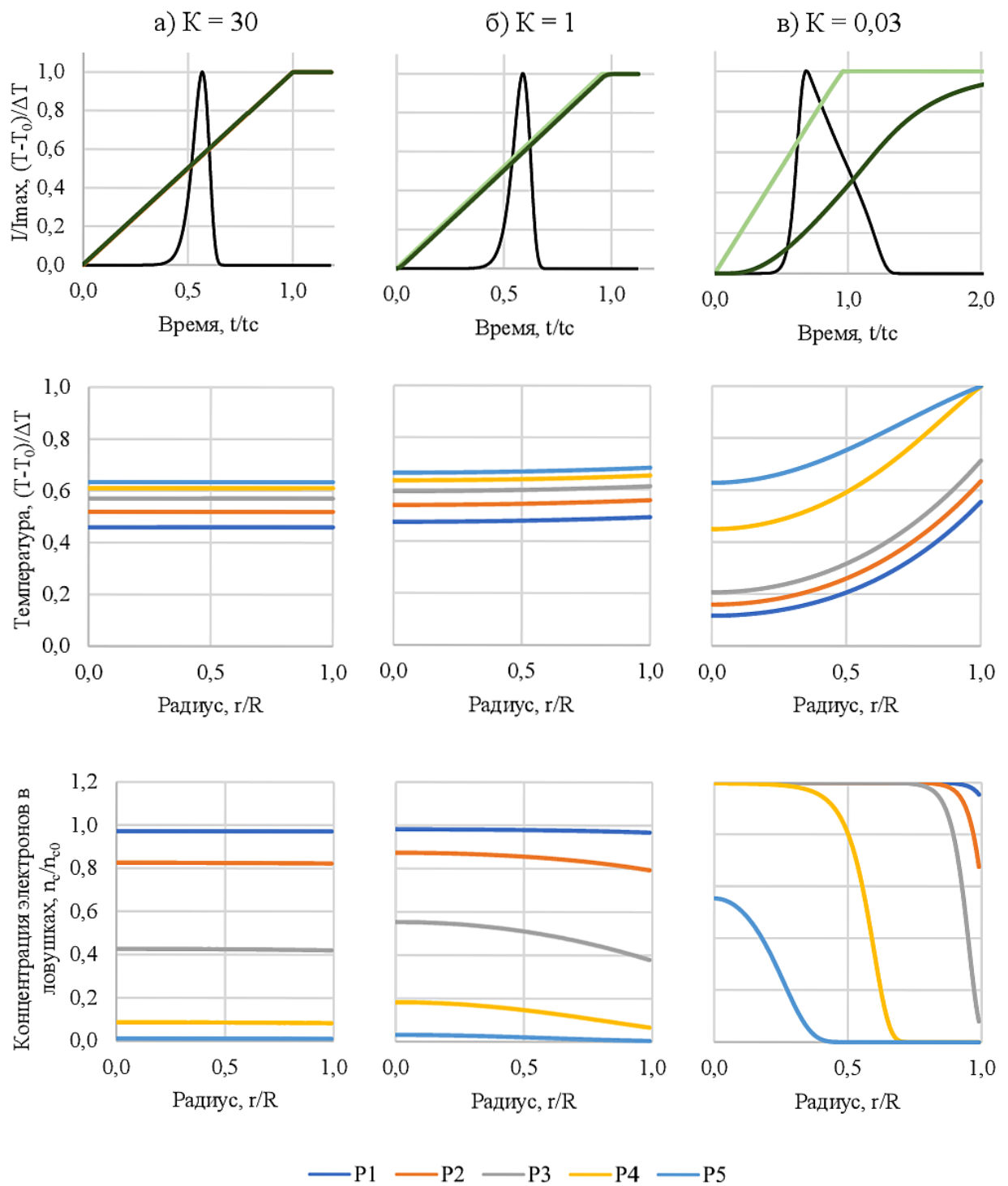


Рисунок 16. Исследование безразмерного параметра подобия K

На графиках первой строки время нормировано на время нагрева t_c (по задаче после момента t_c температура поддерживается постоянной), на графиках

второй и третьей сроки координата r нормирована на радиус частицы R , концентрация электронов в ловушках на эту же концентрацию в начальный момент времени.

В первой серии при $K = 30$ частица прогревается почти мгновенно, о чем свидетельствует совпадение графиков средней температуры и температуры поверхности частицы, а также графики изменения температуры вдоль радиуса. Это объясняет постоянную концентрацию электронов в ловушках на графике третьего ряда и позволяет в данной постановке эксперимента считать задачу о теплопереносе не значимой.

Во второй серии при $K = 1$ намечаются неравномерности в теплопереносе, особенно заметные у поверхности частицы при r близком к R . При этом график ТЛ-сигнала незначительно отличается от графика предыдущей серии.

В третьем эксперименте при $K = 0,03$ частица не успевает прогреться и изменения концентрации и температуры вдоль радиуса настолько значительны, что существенно меняется форма ТЛ-кривой. В этой постановке задачи учет неравномерности теплопереноса необходим.

2.2.3 Выводы

Результаты решения задачи о моделировании термолюминесценции кварцевой частицы позволяют сделать выводы:

1. Размер фракции кварцевой навески и скорость ее нагрева – важные параметры в процедуре ТЛ-датирования, так как они влияют на форму ТЛ-кривой и в методах, предполагающих расчет возраста по таким параметрам, как положение ТЛ-пика, могут давать искаженные данные. Результаты экспериментов, в которых используют фракции крупных размеров (от 1 мм) или высокие скорости нагрева, должны быть обработаны с расчетом задачи о теплопереносе в конечной частице, при этом для мелких фракций и низких скоростей нагрева тепловые процессы допускается не учитывать.

2. Предложенный безразмерный параметр подобия K , связывающий радиус частиц кварца и скорость их нагрева, позволяет провести первичную оценку влияния неравномерности тепловых процессов. Для более точных результатов необходимо моделировать всю навеску кварцевого песка и его ТЛ-сигнал.

Описанные результаты имеют применение в отработке нового метода ТЛ-датирования: в обосновании методики пробоподготовки и проведения эксперимента.

2.3 Термолюминесценция навески кварцевого песка

В отличие от задачи о моделировании сферической песчинки кварца в реальном эксперименте неравномерность теплопереноса может быть обусловлена не только размером фракции или скоростью нагрева, но и тем, что навеска не является сплошным твердым телом и часть тепла теряется конвекцией со свободной поверхности навески или поглощается воздухом, заполняющим пространство между частицами. Воссоздание цифровой модели ТЛ-эксперимента позволило бы оценить значимость таких потерь и при необходимости внести корректировки в методику его проведения, например внести ограничения на объем навески или на форму нагревающей чаши.

Целью задачи о моделировании термолюминесценции навески кварцевого песка является расчет цифровой модели ТЛ-эксперимента и корректировка его методики. Модель дополняет и уточняет задачу о сферической частице и также имеет прикладное значение.

2.3.1 Физико-математическая постановка

Задача о навеске кварца в реализована в пакете COMSOL Multiphysics, который позволяет проводить расчеты сложных мультидисциплинарных систем [31]. Постановка задачи в среде состоит из трех этапов: отрисовка геометрии моделируемых объектов; введение характеристик материала объектов; введение физики, действующей на объекты, посредством соответствующих уравнений, систем, начальных и граничных условий.

1. Геометрия

Полагается, что нагревающая чаша ТЛ-установки, в которую засыпается навеска кварца, имеет форму усеченного конуса высотой h с радиусами меньшего и большего основания r и R соответственно. В поставленной задаче принято $h = 10$ мм, $r = 2,5$ мм и $R = 5$ мм (рис. 17). При этом чаша заполнена кварцевым песком вровень с ее верхней гранью. Так как задача симметрична относительно высоты конуса чаши, то геометрия в разделе Comsol Geometry задана двумерным чертежом:



Рисунок 17. Геометрия задачи «ТЛ кварцевой навески»

2. Материал

В сравнении с задачей 2 о моделировании сферической частицы, расчет навески осложняется тем, что она не является сплошным телом: во-первых, навеска представляет собой некую упаковку из круглых частиц не всегда одинаковой формы и размера; во-вторых, пространство между частицами заполнено воздухом, что при моделировании теплопереноса необходимо учесть.

Согласно методике проведения ТЛ-эксперимента, кварцевый песок засыпается в чашу прибора хаотично до ее верхней грани. Так как размеры частиц песка много меньше характерных размеров чаши, полагаем, что задача может быть упрощена, если представить навеску, как однородное изотропное пористое тело с коэффициентом пористости m .

Плотность кварцевого песка определена экспериментально и равна $\rho_H = 1200 \text{ кг/м}^3$. Пористость навески рассчитана по формуле [39]:

$$m = \frac{\rho_K - \rho_H}{\rho_H} \quad (39)$$

где ρ_K – справочная величина, плотность чистого минерала кварца; согласно [32], принята равной 2600 кг/м^3 .

Тепловые характеристики навески пересчитаны с учетом коэффициента пористости по методике [34]. Коэффициент теплоемкости согласно [34], можно считать аддитивной величиной и определить по формуле:

$$c = \frac{m c_B \rho_B - (1 - m) c_K \rho_K}{\rho_H} \quad (40)$$

где ρ_B – плотность воздуха при нормальных условиях, кг/м^3 ; по [32] принята равной $1,204 \text{ кг/м}^3$; ρ_K – плотность кварца кг/м^3 ; определяется по формуле (31); c_B и c_K – коэффициент теплоемкости воздуха и чистого кварца, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; c_B по [32] принят равным $1005 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, c_K рассчитывается по формуле (32).

Методика расчета коэффициента теплопроводности навески кварца более сложная и использует эмпирические коэффициенты. Согласно [34], при расчете теплопроводности песка, размеры зерен которого не очень малы (диаметр порядка десятых долей миллиметра), в атмосферных условиях можно пренебречь влиянием скачка температур и конвекцией воздуха в поровом пространстве. Кроме того, случайность насыпи навески обеспечивает изотропность теплопроводности, то есть в любых направлениях теплового потока она может считаться одинаковой.

Тогда для плохо проводящих тепло материалов, таких как песок, глины, известняк и в том числе кварц, используется формула (42):

$$\lambda_{\text{н}} = \alpha\lambda + \beta\lambda' \quad (42)$$

$$\lambda = \lambda_{\text{в}} \left(1 + m \frac{1 - \frac{\lambda_{\text{в}}}{\lambda_{\text{к}}}}{1 - m^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{\lambda_{\text{в}}}{\lambda_{\text{к}}} \right)} \right) \quad (43)$$

$$\lambda' = \lambda_{\text{к}} \left(1 + (1 - m) \frac{1 - \frac{\lambda_{\text{к}}}{\lambda_{\text{в}}}}{1 - (1 - m)^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{\lambda_{\text{к}}}{\lambda_{\text{в}}} \right)} \right) \quad (44)$$

где α и β – эмпирические постоянные, причем $\alpha + \beta = 1$; $\lambda_{\text{в}}$ и $\lambda_{\text{к}}$ – коэффициент теплопроводности воздуха и кварца Вт/(м·К); $\lambda_{\text{в}}$ согласно [32] принят равным 0,023 Вт/(м·К), $\lambda_{\text{к}}$ определен в разделе 2.2.

Так как в кварцевом песке мелкой фракции существенна роль контакта между частицами, то его можно уподобить сплошному пористому материалу типа очень пористого кирпича, для которого, согласно [34], значения эмпирических коэффициентов принимаются равными: $\alpha = 0,3$ и $\beta = 0,7$. Окончательно:

$$\lambda_{\text{п}} = 0,3\lambda + 0,7\lambda' \quad (45)$$

3. Физическая постановка

Физическая постановка задачи аналогична задаче 2.2 о моделировании кварцевой частицы. Моделируется 2 процесса: нагрев пористого тела конической формы (рис. 17) и его люминесценция. Так как потока воздуха в моделируемой навеске кварца нет (скорость течения воздуха между частицами кварца пренебрежимо мала), то нагрев задан блоком «Heat transfer in solid» (от англ. – теплоперенос в твердом теле) [31], который рассчитывает уравнение теплопроводности вида:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_{\text{ted}}, \quad \mathbf{q} = -k \nabla T \quad (46)$$

где ρ , c_p и k – соответственно плотность, коэффициент теплоемкости и теплопроводности моделируемого объекта.

На нижней и боковой поверхности задан нагрев по формуле (29); верхняя поверхность чаши в первой постановке теплоизолирована, во второй – установлена свободная конвекция [31].

Термолюминесценция задана системой (24)-(28), при этом расчетная сетка задач о теплопереносе и люминесценции одинакова и задана автоматически треугольниками размером от $7,5 \cdot 10^{-4}$ до 0,2 мм («extra fine» согласно [31]).

Начальные и граничные условия взяты из постановки задачи 2.2 о моделировании сферической частицы.

2.3.2 Результаты и их обсуждение

В первой постановке на верхней свободной поверхности установлена теплоизоляция. Результаты моделирования нагрева навески иллюстрируют рисунки 18 и 19.

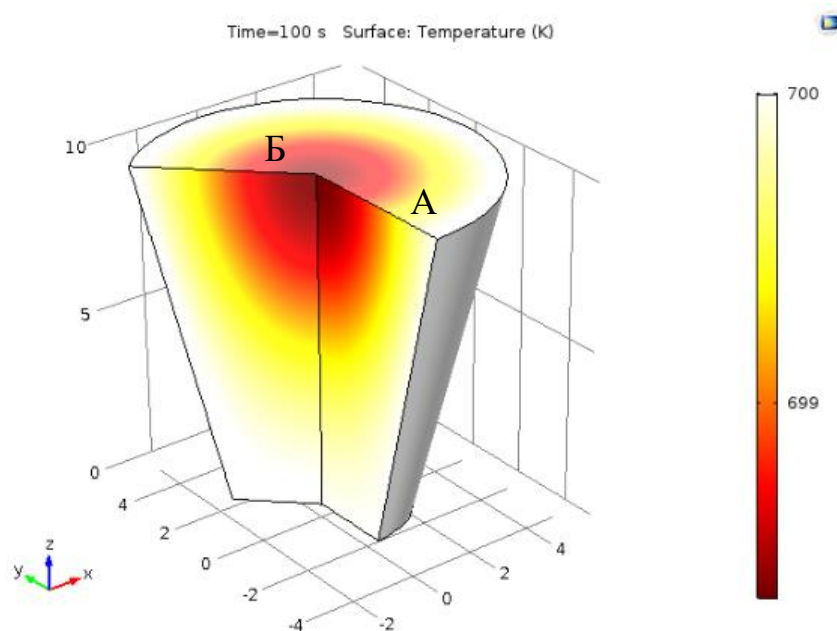


Рисунок 18. Распределение температуры в навеске кварца в момент остановки нагрева

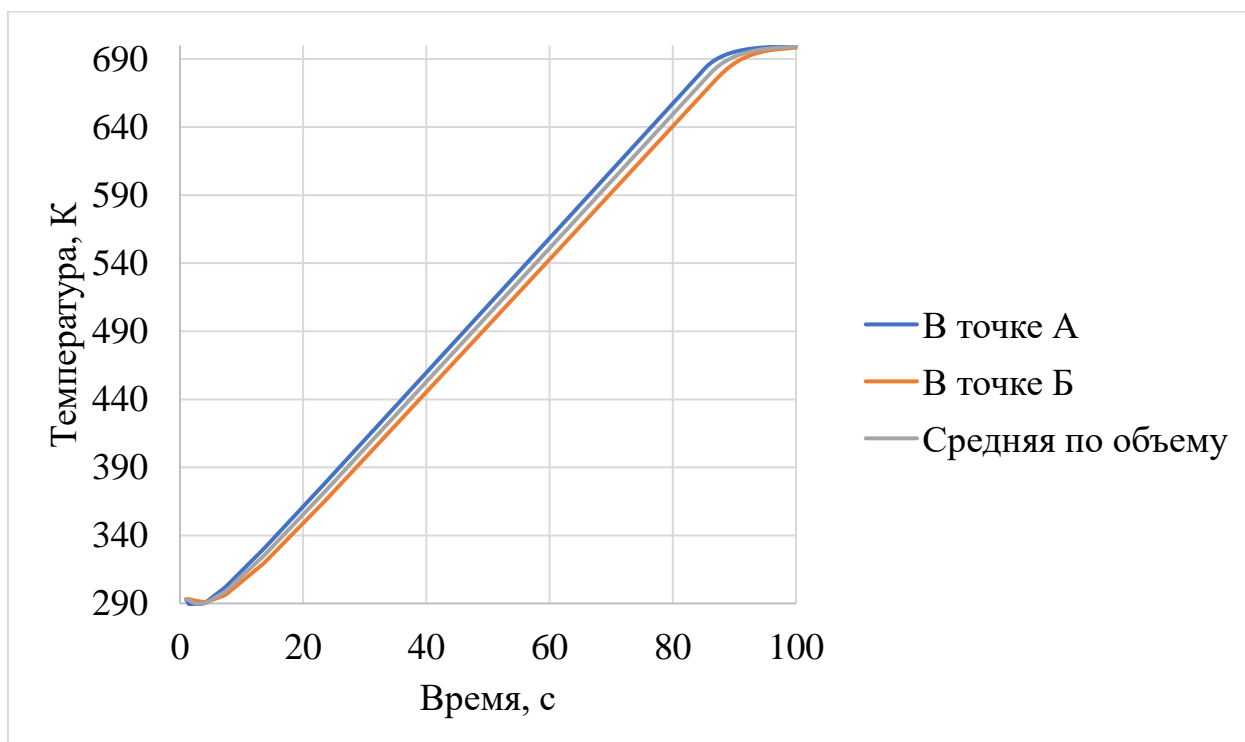


Рисунок 19. Распределение температуры в навеске кварца в момент остановки нагрева в точке контакта с нагревающей чашей (точка А), в центре навески (точка В) и средняя по объему

Влияние неравномерности теплопереноса на ТЛ-сигнал показано на рис. 20.

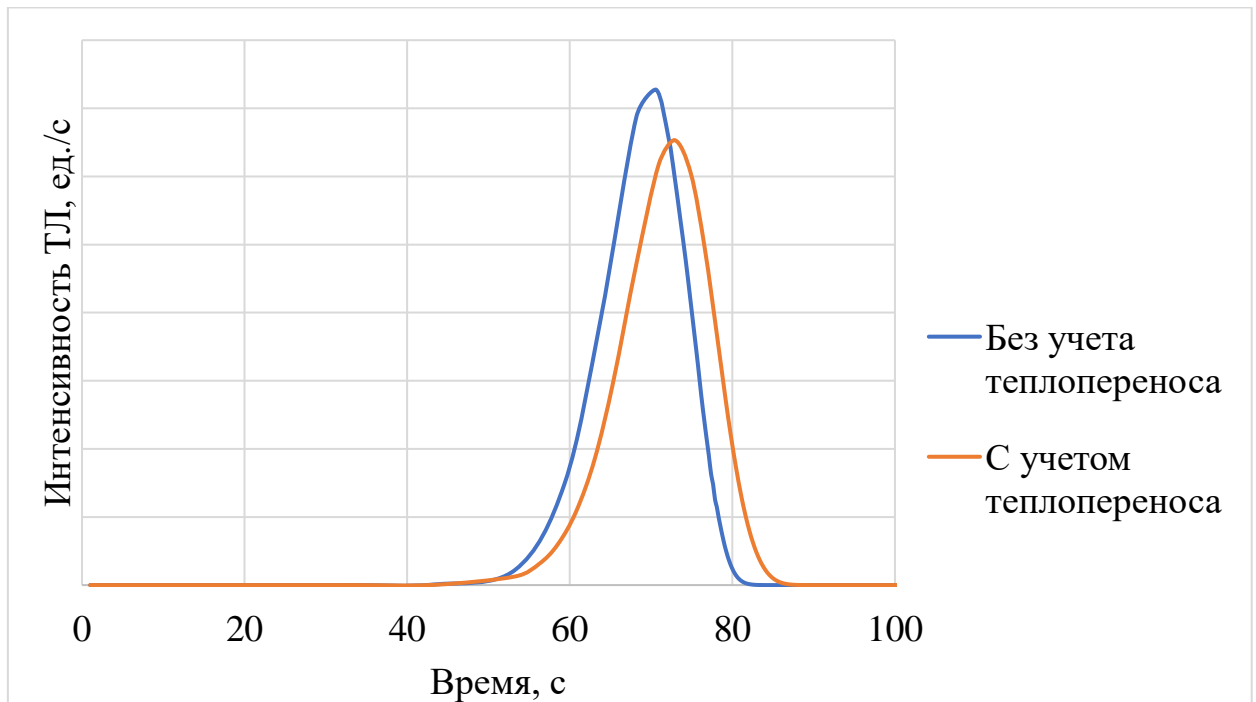


Рисунок 20. ТЛ-сигнал навески кварца в идеальных условиях (без учета теплопереноса) и в реальных

Результаты рис. 18-20 подтверждают необходимость оценки существенности неравномерности теплопереноса в ТЛ-датировании. Так в поставленном эксперименте даже в отсутствии свободной конвекции точка Б прогревается медленнее, что обуславливает неодинаковое свечение по объему навески. В результате при одинаковом старте свечения оно затягивается и максимум интенсивности уменьшается и регистрируется позже, чем ожидалось.

2.3.3 Выводы

Результаты моделирования подтверждают выводы, сделанные в задаче 2.2 о круглой кварцевой частице: неравномерность теплопереноса может влиять на форму ТЛ-кривой, например сдвигать максимум интенсивности, как показано на рис. 20. В таком случае методы расшифровки ТЛ-сигналов, предполагающие расчет возраста по характерным точкам графика интенсивности, таким как точка максимума, по площади под графиком или по его части, например по форме затухания, могут давать ошибки. В выбранной методике ТЛ-эксперимента для заданной плотности и пористости кварцевого песка, скорости нагрева и формы

чаши необходимо предварительно решать задачу о теплопереносе и делать вывод о важности учета теплофизики в расшифровке ТЛ-сигнала для датирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать выводы:

1. В работе был представлен вариант цифровой модели природного кварца, который может быть использован в ТЛ-датировании и других исследованиях.

2. Численные эксперименты, поставленные с помощью цифровой модели, позволили оценить существующие методы расшифровки ТЛ-сигнала в датировании и определить причину избирательности их действия. Выяснилось, что процесс накопления кварцем информации о возрасте более сложный. Положения, заложенные в существующих методах расшифровки, дают удовлетворительные приближения в большинстве для ненасыщенных молодых кварцев. Для других требуется корректировка методов или использование принципиально других подходов. Кроме того на результаты расшифровки может влиять процедура проведения ТЛ-эксперимента, так как, было показано, неравномерность теплопереноса в навеске кварца во время ее нагрева влияет на форму ТЛ-кривой и, как следствие, приводит к искажениям в датировках.

3. Исследование цифровой модели кварца в период его захоронения в толще горных пород позволили оценить процессы на уровне его кристаллической решетке. Выяснилось, что во-первых, локальные электронные уровни кварца заполняются не до конца, а до некоторой равновесной со внешним радиационным полем концентрации. Во-вторых, заполнение происходит в три этапа: линейное заполнение (молодой ненасыщенный кварц), насыщение (зрелый) и перенасыщение (древний). Описанные результаты не были опубликованы ранее, так как не могли быть получены лабораторно или посредством старых моделей термолюминесценции.

4. Полученные оценки существующих методов расшифровки ТЛ-сигналов позволяют обозначить новый вектор исследований в ТЛ-датировании – поиск и разработка нового более универсального метода расшифровки, который был бы

основан на современных программных и математических методах, таких как расчет цифрового двойника и теория решения обратных задач.

5. Результаты проведенных численных экспериментов показали, что подход, в котором совершенствование метода ТЛ-датирования осуществляется по цифровой модели, дает значимые и уникальные выводы. Сам подход универсален, может быть подстроен под другие минералы или даже физические явления, поэтому может быть применен для доработок других методов датирования.

6. Универсальность описанного подхода также обуславливает его применимость не только в датировании, но и например в исследовании минералов, их структуры и характерных для них физических явлений.

7. Созданная цифровая модель имеет также прикладное назначение и будет использована в дальнейшем как для поисковых исследований, так и для текущей настройки процедуры термолюминесцентного датирования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Часть 1

Файл основной программы к задаче 1 «SiO₂_1»:

```

%% ЗАДАЧА 1
% "МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЛ-СИГНАЛА ОТ МАТ. ТОЧКИ КВАРЦА"

%% 1) Определение структуры кристаллической решетки кварца:
global N N En sn Eh sh sp
% ловушки:
N = 0.5*10^23;
En = 1.55;
sn = 10^12;
% центры свечения:
N = 0.5*10^23;
Eh = 2;
sh = 10^12;
% дырки в валентной зоне:
sp = 10^12;

%% 2) Моделирование заполнения локальных уровней (период захо-
ронения кварца)
% Начальные условия:
h0_n=N; n0_n=0; nc0_n=0; np0_n=0;
% Внешнее поле:
global B0 w0 T0
B0 = 10^10;
w0 = 1;
T0 = 292;
% Время захоронения:
t_zah = 10^12;
dt_z = t_zah/100;
% Решение системы уравнений:
[t,y]=ode15s(@(t,y) SiO2_kristall(t, y, B0,
T0), [0:dt_z:t_zah], [h0_n n0_n np0_n nc0_n 0]);
% Вывод результатов решения:
h_n = y(:, 1); % - изменение концентрации свободных ц.с.
n_n = y(:, 2); % - изменение концентрации заполненных лову-
шек
np_n = y(:, 3); % - изменение концентрации дырок в валент-
ной зоне
nc_n= y(:, 4); % - изменение концентрации свободных е в
зоне проводимости
% Сохранение результатов для следующей части задачи:
h0=h_n(end, 1); n0=n_n(end, 1); np0=np_n(end, 1);
nc0=nc_n(end, 1); I0=0;

```

```

%% 3) Моделирование ТЛ-сигнала (процесс нагрева кварца в лабора-
торной установ-ке)
% Внешние условия:
B0 = 10^10;
T0 = 300;
global v0
v0 = 5;
% Время нагрева:
t_k = 200;
dt = 1;
% Решение системы уравнений:
[t,y]=ode15s(@(t,y) SiO2_kristall(t, y, B0,
T0), [0:dt:t_k], [h0 n0 np0 nc0 I0]);
% Вывод результатов решения:
h = y(:, 1); % - изменение концентрации свободных ц.с.
n = y(:, 2); % - изменение концентрации заполненных ловушек
np = y(:, 3); % - изменение концентрации дырок в валентной
зоне
nc = y(:, 4); % - изменение концентрации свободных е в зоне
проводимости
I = y(:, 5);
% График ТЛ-сигнала:
I = abs(diff(h)./diff(t));
t1=t(1:end-1);
plot(t1, I)

```

Код функции «SiO2_kristall», используемый в основной программе

«SiO2_1»:

```

function [dy] = SiO2_nak(t, y, B0, T0)
%% Параметры системы:
%% Константы:
k1=1.38*10^(-23); % постоянная Больцмана;
a_c=1.5*10^26; % размерная константа, связывающая частотный
фактор и сечение захвата;
m_e=9.109*10^(-31); % масса электрона;
Ev = 1.55*10^(-19); % Один eV;
%% Постоянные параметры:
% Глобальные
global N H En sn Eh sh sp w0
w =w0; B = B0;
if T0 == 292
    T=T0;
else T=temp(t);
end
% Параметры ловушек (n):
En1=En; sn1=sn; N1=N;
% Параметры центров свечения (h):
Eh1=Eh; sh1=sh; H1=H;

```

```

    % Параметры валентной зоны:
    sv=sp;
%% Сложные параметры:
    % Вероятность покинуть электроном дефект:
    % ловушки:
    pn1=sn1*exp((-En1*Ev/k1)*(T.^(-1)));
    % центры свечения:
    ph1=sh1*exp((-Eh1*Ev/k1)*(T.^(-1)));
    % Вероятность высвободиться из дефекта:
    % тепловая скорость электрона:
    v_e=(T.^0.5)*(3*k1/m_e)^0.5;
    % ловушки:
    An1=sn1*v_e/a_c;
    % центры свечения
    Ah1=sh1*v_e/a_c;
    % валентная зона
    Av=sv*v_e/a_c;
%% Система уравнений:
    dy=zeros(5,1);

    dy(1)=-y(1)*y(4)*Ah1+ph1*(H1-y(1));
    dy(2)=-pn1*y(2)+An1*y(4)*(N1-y(2));
    dy(3)=B*w-y(3)*y(4)*Av;
    dy(4)= (-y(1)*y(4)*Ah1+ph1*(H1-y(1)))+(B*w-y(3)*y(4)*Av)
+ (pn1*y(2)-An1*y(4)*(N1-y(2)));
    dy(5)=y(1)*y(4)*Ah1;

```

end

Код функции «temp», используемый в функции «SiO2_kristall»:

```

function [T] = temp(t)
global v0
v = v0; %скорость нагрева
T0 = 273; %начальная температура
Tk = 700; %конечная температура нагрева
t0 = 0;
tn = (Tk-T0)/v; %время нагрева
tk = 300; %конечное время; tk-tn - время поддержания температуры;
y=[T0 Tk Tk+t0];
x=[t0 tn tk];
T = interp1(x, y, t);
end

```

Часть 2

Файл основной программы к задаче 2 «SiO₂_2»:

```

%% ЗАДАЧА 2
% "МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЛ-СИГНАЛА ОТ КРУГЛОЙ ЧАСТИЦЫ КВАРЦА"

%% 0) Определение структуры кристаллической решетки кварца:
global N N En sn Eh sh sp
% ловушки:
N = 0.5*10^23;
En = 1.55;
sn = 10^12;
% центры свечения:
N = 0.5*10^23;
Eh = 2;
sh = 10^12;
% дырки в валентной зоне:
sp = 10^12;

% Моделирование заполнения локальных уровней (период захоро-
нения кварца)
% Начальные условия:
h0_n=N; n0_n=0; nc0_n=0; np0_n=0;
% Внешнее поле:
global B0 w0 T0
B0 = 10^10;
w0 = 1;
T0 = 292;
% Время захоронения:
t_zah = 10^14;
dt_z = t_zah/1000;
% Решение системы уравнений:
[t,y]=ode15s(@(t,y) SiO2_kristall(t, y, B0,
T0), [0:dt_z:t_zah], [h0_n n0_n np0_n nc0_n 0]);
% Вывод результатов решения:
h_n = y(:, 1); % - изменение концентрации свободных ц.с.
n_n = y(:, 2); % - изменение концентрации заполненных лову-
шек
np_n = y(:, 3); % - изменение концентрации дырок в валент-
ной зоне
nc_n= y(:, 4); % - изменение концентрации свободных е в
зоне проводимости
% Сохранение результатов для следующей части задачи:
h0=h_n(end, 1); n0=n_n(end, 1); np0=np_n(end, 1);
nc0=nc_n(end, 1); I0=0;

%% 1) Моделирование распределения тепла в сферической кварцевой
частице
% Параметры задачи:

```

```

R = 10^(-3);
global v0
v0=1;
% Сетка:
if v0<5; tk = 600; else tk = 200; end
x = linspace(0,R,100);
t1 = linspace(0,tk,200);
% Решение уравнения о теплопереносе:
m = 2; % - симметрия задачи
sol = pdepe(m,@heatpde,@heatic,@heatbc,x,t1);

%% 2) Моделирование люминесценции частицы
% Сетка по радиусу
Q = numel(x)-1; % - количество слоев сферы
dr = x(1, 2)- x(1, 1); % - толщина слоя
% Сетка по времени
M = numel(t1); % - количество точек по времени
dt = t1(1,2)-t1(1,1); % - шаг по времени
tk = t1(1, end); % - конечное время

% Цикл расчета
for j = 1:Q

    T_sol = sol(:, j); % - изменение температуры в слое по
    времени

    [t,y]=ode15s(@(t,y) SiO2_kristall(t, y, T_sol,
t1),[0:dt:tk],[h0 n0 np0 nc0 I0]);
    y2 = y(:, 2);
    y5 = y(:, 5);
    k(1, j) = 4/3*pi*((j*dr)^3-((j-1)*dr)^3);
    I(:, j) = y5*k(1, j);
    nk(:, j)=y2*k(1, j);
    nk0(:, j)=y2;

end
ik = sum(I, 2);
% Итого люминесценция:
Ik = abs(diff(ik)./diff(t));

```

Код функции «heatpde», используемый в функции «SiO2_2»:

```

% Уравнение кода
function [c,f,s] = heatpde(x,t1,u,dudx)

global v0
v = v0; % скорость нагрева
T0 = 293; %начальная температура
Tk = 800; %конечная температура
if (t1*v+T0)<Tk

```



```

    T=(t1*v+T0);
else
    T=Tk;
end
ro = 2672.472-0.1655731*T+9.434743*10^(-4)*T.^2-3.391169*10^(-
6)*T.^3+...
    4.850933*10^(-9)*T.^4-2.511325*10^(-12)*T.^5; % плотность
кварца в кг/м3
cp = 156.8049+1.899827*T+0.0018682*T.^2-7.115139*10^(-6)*T.^3+...
    4.927861*10^(-9)*T.^4; %теплоемкость кварца в Дж/(кг*К)
ksi = 1.4; % теплопроводность кварца, Вт/(м*К)

alpha = ksi*(cp.^(-1)).*(ro.^(-1));
c = alpha.^(-1);
f = dudx;
s = 0;
end

```

Код функции «heatic», используемый в функции «SiO2_2»:

```

% Начальные условия
function u0 = heatic(x)
u0 = 293;
end

```

Код функции «heatbc», используемый в функции «SiO2_2»:

```

% Граничные условия
function [pl,ql,pr,qr] = heatbc(xl,ul,xr,ur,t1)
pl = ul;
ql = 0;

global v0
v = v0; % скорость нагрева
T0 = 293; %начальная температура
Tk = 800; %конечная температура

if (t1*v+T0)<Tk
    pr=ur-(t1*v+T0);
else
    pr=ur-Tk;
end
qr = 0;
end

```