

ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY – NOWA METODA OKREŚLANIA WIEKU BEZWZGLĘDNEGO OSADÓW CZWARTORZĘDOWYCH

UKD 550.93:539.124.143:552.51/.52.08:551.79

Ostatnio opracowano kilka metod datowania minerałów i skał osadowych bazujących na ich naturalnych własnościach dozymetrycznych. Własności minerału jako dozymetru polegają na zdolności do przechowywania, przez okres czasu dochodzący do kilku milionów lat, części energii padającego nań promieniowania kosmicznego i jądrowego pierwiastków radioaktywnych, zawartych w samym mineralu oraz otaczającym go środowisku.

Przechowywana energia jest proporcjonalna do dawki promieniowania, czyli pochłoniętej przez minerał energii promieniowania jonizującego, a przy założeniu stałości mocy dawki również do wieku minerału. Najbardziej popularna metoda termoluminescencji (TL) oraz pokrewnej metody polegają na uwalnianiu tej energii w wyniku ogrzewania datowanej próbki i obserwowaniu towarzyszących temu efektów luminescencji, zwiększenia przewodnictwa elektrycznego lub emisji elektronów. Wielkość tych efektów jest proporcjonalna do uwolnionej energii, a zatem może służyć za miarę pochłoniętej przez minerał dawki promieniowania. Najnowsza metoda – elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ERP) – polega na wyznaczeniu wielkości pochłoniętej dawki w inny, bardziej bezpośredni sposób.

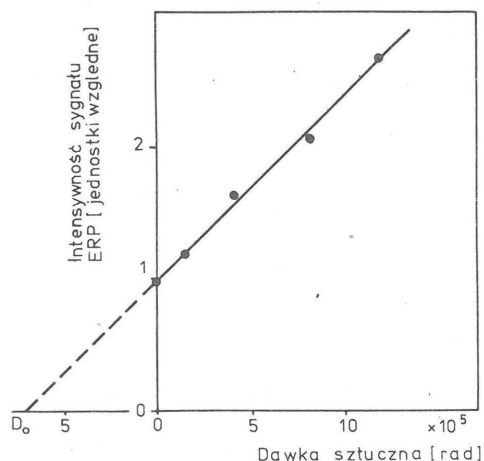
W czasie formowania się kryształu zarówno przez krystalizację z roztworu, jak i z fazy roztopionej do jego sieci wprowadzane są różne defekty. Z defektami tymi

wiążą się pewne dodatkowe poziomy energetyczne w pasmie wzbronionym. Wzbudzone elektrony w pasmie przewodnictwa mogą przechodzić do tych zlokalizowanych poziomów związanych z defektami i w niektórych z nich przebywać w normalnej temperaturze od ułamków sekundy do milionów lat. Poziomy takie nazywa się pułapkami elektronowymi. Długi czas przebywania elektronu w pułapce wiąże się z tym, że najczęściej nie może on przejść bezpośrednio z pułapki do pasma walencyjnego, czyli podstawowego, a możliwa droga prowadzi przez pasmo przewodnictwa i centrum rekombinacji. Jeżeli różnica między energią dna pasma przewodnictwa a energią poziomu pułapkowego wynosi E_a , to średni czas τ , po którym w temperaturze T elektron przejdzie do pasma przewodnictwa jest równy

$$\tau = Ae^{E_a/kT}$$

gdzie A – pewna stała, k – stała Boltzmanna.

W nowo powstałym kryształ, w którym elektrony są w równowadze termicznej z siecią krystaliczną, pułapki są nie obsadzone. Promieniowanie jonizujące śladowych zanieczyszczeń radioaktywnych sieci krystalicznej i otaczającego środowiska oraz promieniowanie kosmiczne padając na kryształ przekazuje część swojej energii elektronom z pasma walencyjnego, umożliwiając im przejście



Wykres zależności intensywności sygnału ERP od wielkości dawki i ekstrapolacji.

Graph of dependance of intensity of ESR signal on size of sample and extrapolation.

do pasma przewodnictwa. Część z nich zostaje następnie uwieczniona w pułapkach elektronowych. Ilość elektronów znajdujących się w stanach pułpkowych jest proporcjonalna do pochłoniętej przez kryształ dawki promieniowania.

Można zatem uważać, że kryształ „zapamiętuje” wielkość dawki promieniowania pochłoniętej od chwili swego powstania. Jeżeli wypełniane pułpki mają charakter paramagnetyczny, np. zawierają pojedyncze niesparowane elektrony, to ich koncentrację można wyznaczyć bezpośrednio metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ERP) przez pomiar rezonansowej absorpcji mikrofal w silnym polu magnetycznym. W polu magnetycznym poziomy elektryczny niesparowany elektron rozszczepiają się. Przy pewnej wartości indukcji pola magnetycznego różnica energii między rozszczepionymi poziomami staje się równa energii kwantu mikrofal – następuje wtedy rezonansowe pochłanianie energii mikrofal. Intensywność pochłaniania jest proporcjonalna do ilości niesparowanych elektronów w próbce.

W celu określenia wielkości dawki pochłoniętej przez kryształ (tzw. dawki geologicznej) dokonuje się pomiarów sygnału ERP próbki minerału przed i po napromieniowaniu jej ściśle określonymi dawkami promieniowania (tzw. dawka sztuczna). Po naniesieniu wyników na wykres zależności intensywności sygnału ERP od wielkości dawki i ekstrapolacji jej wstecz do przecięcia z osią odciętych otrzymuje się wartość D_0 dawki geologicznej (zob. ryc.). Przeliczenie dawki geologicznej na wiek minerału wymaga znajomości mocy dawki, którą określa się przy założeniu, że promieniowanie jonizujące padające na minerał pochodzi od śladowych ilości pierwiastków radioaktywnych zawartych w mineralu oraz w otaczającym środowisku.

Koncentrację poszczególnych pierwiastków określa się metodami spektrometrii jądrowej α , β i γ . Na podstawie znajomości tych koncentracji, uwzględniając czynniki takie, jak np.: efektywność w wypełnianiu pułapek zależną od rodzaju i energii promieniowania, wilgotność próbki i otoczenia wpływającą na tłumienie części promieniowania, udział promieniowania kosmicznego, ziarnistość minerału

itp., wyznacza się moc dawki I w rad/rok. Wiek minerału w latach oblicza się z prostej zależności:

$$t = \frac{D_0}{I}$$

Przy datowaniu osadów zakłada się, podobnie jak w metodzie TL, że w trakcie procesów prowadzących do powstania osadu zostaje w minerałach zniszczona informacja o dawce pochłoniętej do tej chwili i po wejściu w skład osadu minerał od początku gromadzi energię pochłoniętego promieniowania.

Do tej pory przebadano, pod względem możliwości wykorzystania w metodzie ERP, kilkadziesiąt minerałów. Spośród nich wybrano jako nadające się do datowania tą metodą: cyrkon, apatyt, wapień, kalcyt, dolomit, halit, mikię. Datowano również tą metodą szczątki kostne oraz czyniono próby z muszlami.

Należy zażnać, że rzeczywistość jest bardziej skomplikowana niż naszkicowany tu model i wiele problemów podobnie jak w metodzie TL nie jest wyjaśnionych w dostateczny sposób. Dotyczy to zarówno wewnętrznej struktury elektronowej minerałów odpowiedzialnej za ich własności dozymetryczne, jak również określania mocy dawki. Występuje również wiele poważnych trudności związanych z przygotowaniem próbki do pomiarów czy pomiarem bardzo niskich koncentracji pierwiastków promieniotwórczych.

Wydaje się, że nowa metoda rozwinie się i rozpowszechni. Ma ona pewną przewagę nad metodą TL, jak choćby bardziej bezpośredni pomiar dawki, możliwość wielokrotnego pomiaru tej samej próbki, czy wreszcie możliwość wykorzystania szczególnie głębokich pułapek niedostępnych w metodzie TL, ze względu na silne promieniowanie temperaturowe, w których czas przebywania elektronów jest bardzo duży.

LITERATURA

1. Ikeya M. – Archeometry, **20**, 1978 nr 2.
2. Ikeya M. – Nature, **255** 1975.
3. Ikeya M. – Solid State Physics, 1976 nr 11.
4. Kaczmarek F. – Post. Fiz. **17** 1966 43.
5. Zeller E. J. – Proc. Symp. Radioactive dating and methods of low-level counting. Monaco 1967, IAEA Vienna.
6. Zeller E. J. – Thermoluminescence of Geological Materials (ed. D. J. Mc. Doughal). Academic Press London-New York 1968.

SUMMARY

A new method of dating geological materials with the use of the electron semimagnetic resonance (ESR) is discussed.

РЕЗЮМЕ

Статья содержит краткое описание нового метода определения возраста геологических минералов при помощи электронного парамагнитного резонанса.