

Bożena WITULA

Mieczysław F. PAZDUR

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
w GliwicachOZNACZENIE WIEKU METODĄ ESR - PODSTAWY TEORETYCZNE
I WSTĘPNE WYNIKI BADAŃ

Streszczenie. Zjawisko elektronowego rezonansu spinowego (ESR) polega na rezonansowym pochłanianiu promieniowania mikrofalowego, przechodzącego przez substancję paramagnetyczną, umieszczoną w stałym polu magnetycznym. Wielkość pochłaniania jest w pewnych przypadkach proporcjonalna do liczby elektronów, wychwyconych przez defekty radiacyjne sieci krystalicznej, a zatem do dawki promieniowania jądrowego pochłoniętej przez kryształ. Przy założeniu niezmiennej w czasie mocy dawki prowadzi to do proporcjonalności natężenia sygnału ESR do czasu, jaki upływał od uformowania kryształu lub utworzenia warstwy osadu, zawierającego ziarna badanego kryształu. W artykule omówiono podstawy zjawiska ESR oraz przedyskutowano możliwości wykorzystania go do oznaczania wieku osadów czwartorzędowych. Omówione zostały wszystkie opisane w literaturze próby datowania metodą ESR nacieków jaskiniowych, muszli kopalnych oraz ziaren kwarcu jak również przykłady wykorzystania zjawiska ESR do badania narzędzi krzemiennych. Przedstawiono wyniki wstępnych badań zjawiska ESR ziaren kwarcu i nacieków węglanowych.

1. WSTĘP

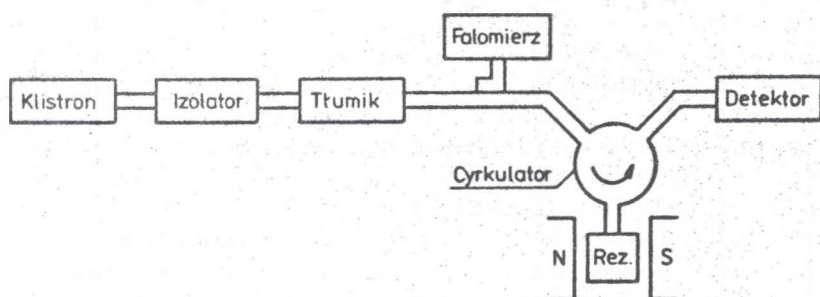
Obecny stan badań nad chronostratygrafią czwartorzędu, a przede wszystkim plejstocenu wymaga, dla dalszego postępu i wyjaśnienia pewnych niejasności oraz systematyzacji nagromadzonych obserwacji, wprowadzenia nowych metod datowania formacji geologicznych. Okres czwartorzędu trwający blisko 2 mln lat i charakteryzujący się quasi-cyklicznym następstwem okresów chłodnych i ciepłych, o różnej randze geologicznej i czasie trwania, jest praktycznie pozbawiony możliwości datowania, zwłaszcza dla terenów objętych zlodowaceniem. Stosowana z powodzeniem metoda ^{14}C pokrywa zaledwie zakres do 50 tys. lat wstecz, a poza tym może być używana wyłącznie do datowania substancji organicznych.

Metoda termoluminescencji stosowana do datowania osadów mineralnych, dominujących w formacjach geologicznych obszaru zlodowaczonego, pozwala datować osady starsze niż 50 tys. lat, obejmując przy tym znaczną część czwartorzędu, jednakże jest to ciągle metoda będąca w stadium rozwoju posiadająca szereg wad i ograniczeń.

Poszukiwanie nowych fizycznych metod datowania osadów doprowadziło w ostatnich latach do podjęcia badań nad wykorzystaniem zjawiska elektronowego rezonansu spinowego do datowania substancji mineralnych. Metoda ta kryje w sobie zupełnie niezbadane i niewykorzystane możliwości i może okazać się istotnym uzupełnieniem metody TL jak również metody U/Th. Artykuł niniejszy przedstawia wyniki wstępnych studiów nad wykorzystaniem zjawiska ESR do celów chronometrycznych.

2. PODSTAWY FIZYCZNE ZJAWISKA ESR

Elektronowy rezonans spinowy (electron spin resonance - ESR), zwany również elektronowym rezonansem paramagnetycznym (electron paramagnetic resonance - EPR) polega na rezonansowym pochłanianiu energii pola elektromagnetycznego, o częstotliwościach mikrofalowych lub radiowych, przez substancje zawierające cząstki paramagnetyczne umieszczone w zewnętrznym, stałym polu magnetycznym. Rolę takich cząstek mogą spełniać rodniki, atomy, jony, cząsteczki chemiczne, czy też defekty sieci krystalicznej, zawierające spułapkowane elektrony. Podstawowy poziom energetyczny elektronu, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, rozszczepia się na szereg podpoziomów, a przejścia między tymi podpoziomami, wywołane zmiennym polem elektromagnetycznym, powodują pojawienie się jednej lub kilku linii pochłaniania rezonansowego. Do pomiaru sygnału ESR używa się radiospektroskopów o stałej częstotliwości pola mikrofalowego i zmiennym natężeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Schemat typowego układu pomiarowego przedstawia rys. 1 (Szuber, 1979). Współczesne spektrometry ESR pozwalają na wykrycie w temperaturze pokojowej sygnału ESR w próbkach, zawierających 10^{10} centrów paramagnetycznych, przy pracy w paśmie X, odpowiadającym częstotliwości fali elektromagnetycznej 10 GHz oraz 10^9 centrów, przy pracy w paśmie Q (35 GHz). Szczegółowe opracowania teoretyczne zjawiska ESR, jako



Rys. 1. Schemat spektrometru odbiciowego ESR (J. Szuber, 1979)

jednego z działów radiospektroskopii, zawarte są w stosunkowo licznych monografiach (np. Stankowski, Graja, 1976; Altszuler, Kozyriew, 1965).

3. PODSTAWY CHRONOMETRII METODĄ ESR

Aby jakakolwiek wielkość fizyczna mogła stanowić wskaźnik wieku utworów geologicznych, musi istnieć wzajemnie jednoznaczna zależność między wiekiem utworu a wartością tej wielkości fizycznej. Dla przykładu w chronometrii radiowęglowej rolę tej zależności spełnia prawo zaniku promieniotwórczego:

$$A = A_0 \exp(-\lambda t).$$

Chronometria metodą ESR, podobnie jak metody TL i traków, wykorzystuje dozymetryczne własności niektórych ciał stałych. Do wyznaczania wieku w tych przypadkach wykorzystuje się zależność:

$$T = \frac{ED}{D_r}, \quad (1)$$

gdzie ED oznacza dawkę promieniowania jonizującego, pochłoniętą przez podany badaniom kryształ, a D_r dawkę roczną (moc dawki). Równanie (1) słuszne jest niezależnie od sposobu wyznaczenia występujących w nim wielkości; jedynym założeniem, jakie musi być spełnione, aby związek ten był prawdziwy, jest założenie o stałości mocy dawki D_r w czasie całej historii badanego kryształu.

Istota metody ESR sprowadza się do wyznaczenia dawki pochłoniętej ED (zwanej potocznie dawką geologiczną) z wielkości sygnału uzyskiwanego w spektrometrze ESR. Możliwość taką stwarza prosty mechanizm fizyczny, stanowiący związek między wiekiem kryształu a wielkością sygnału ESR.

Promieniowanie jonizujące, pochodzące od zawartych w litosferze śladowych ilości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych (głównie U, Th i K), powoduje wytworzenie tzw. defektów radiacyjnych w kryształach zawartych w osadzie. Szybkość tworzenia defektów jest proporcjonalna do natężenia promieniowania, a liczba wytworzonych defektów N_D do całkowitej energii pochłoniętego promieniowania jonizującego, czyli do dawki geologicznej ED

$$N_D = k_1 \cdot ED. \quad (2)$$

Z niektórymi typami defektów związane są niesparowane elektrony, wskutek czego defekty takie mają charakter centrów paramagnetycznych i mogą być wykrywane metodą ESR. Liczba tych centrów N_{cp} równa liczbie niesparowanych elektronów jest proporcjonalna do liczby defektów radiacyjnych

$$N_{cp} = k_2 \cdot N_D \quad (3)$$

Ponieważ wiadomo, że natężenie sygnału ESR I_{ESR} jest w pewnych granicach proporcjonalne do ilości centrów paramagnetycznych N_{cp} ,

$$I_{ESR} = k_3 \cdot N_{cp} \quad (4)$$

przedstawiony mechanizm prowadzi do prostej proporcjonalności między dawką geologiczną a natężeniem sygnału I_{ESR} :

$$I_{ESR} = k \cdot ED \quad (5)$$

Do potencjalnych zalet metody ESR należy zaliczyć:

- 1) możliwość wielokrotnego powtarzania pomiaru wielkości sygnału I_{ESR} dla tej samej próbki (proces ESR nie zmienia ilości defektów zawartych w próbce, nie niszczy tym samym zawartej w niej informacji),
- 2) możliwość badania ziaren o różnej granulacji, a także dużych fragmentów (np. kości) lub naturalnych monokryształów,
- 3) niewielką czułość na przebieg wstępnej obróbki próbek oraz pomijalne znaczenie własności optycznych próbki,
- 4) możliwość uwzględnienia elektronów w bardzo głębokich pułapkach, niedostępnych w metodzie TL.

Ograniczenia i błędy metody ESR w zastosowaniu do oznaczania wieku nie są dokładnie rozpoznane, można je jednak rozdzielić na zasadniczo różne grupy.

A. Błędy związane z naruszeniem kolejnych założeń metody wyszczególnionych w postaci równań (1) - (4)

A.1. Słuszność wzoru (1) uwarunkowana jest spełnieniem założenia o stałości dawki rocznej w czasie całej historii geologicznej osadu. Jak wiadomo, dawka roczna może zmieniać się między innymi wskutek zmian koncentracji naturalnych izotopów promieniotwórczych zawartych w osadzie np. ucieczka radonu, wymywanie rozpuszczalnych w wodzie związków uranu i toru), jak również wskutek zmian wilgotności osadu;

A.2. Defekty w kryształach powstają nie tylko wskutek działania promieniowania jonizującego, tworzą się one już w fazie krystalizacji. Kryształy minerałów, które nie powstały w momencie odłożenia badanej warstwy osadu, z reguły posiadają pewną liczbę defektów będących wynikiem ich wcześniejszej historii geologicznej. Równanie (2) w rzeczywistości ma więc postać:

$$N_D = k_1 \cdot ED + N_0$$

Jest to równoważne istnieniu pozornej "dawki geologicznej" ED_0

$$ED_0 = \frac{1}{k_1} \cdot N_0 \quad i \quad N_D = k_1 \cdot (ED + ED_0)$$

wywołującej postarzenie próbki, podobnie jak przy wyznaczeniu wieku metodą TL.

A.3. Założenie o proporcjonalności liczby spułapkowanych elektronów i liczby defektów wydaje się być dobrze spełnione, ze względu na statystyczny charakter tego procesu, z udziałem bardzo dużej liczby ciał. Można spodziewać się odstępstw, powodowanych uwalnianiem się elektronów z pułapek, ze względu na ich skończony czas przebywania. Efekt ten powodując zmniejszenie liczby centrów paramagnetycznych, może prowadzić do zaniżenia wieku wyznaczonego metodą ESR.

A.4. Odstępstwa od założenia o proporcjonalności natężenia sygnału ESR do liczby centrów paramagnetycznych są znane pod postacią nasycania sygnału ESR przy dużych wartościach pochłoniętych dawek. Jego wpływ na datowanie przejawia się jako ograniczenie maksymalnego mierzalnego wieku. O wielkości tego ograniczenia niewiele można powiedzieć, gdyż zależy od rodzaju substancji. Stwierdzono zjawisko nasycania się sygnału ESR dla kalcytu, powyżej dawek $5 \cdot 10^5$ radów. Szacuje się, że nasycanie występuje przy dawkach większych od $10^6 - 10^7$ radów; przyjmując, że typowe dawki roczne wynoszą 0,1 - 1 rada, odpowiadałoby to ograniczeniom datowania metodą ESR do maksimum 1-10 mln lat. Jak podaje Ikeya (1978) maksymalny mierzalny wiek dla próbki stalagmitu wynosi 10^7 lat.

B. Ograniczenia i błędy laboratoryjne

Ta grupa błędów i ograniczeń jest poznana nieco lepiej. Za główne trudności należy uznać:

B.1. Ograniczenia dokładności datowania wskutek trudności precyzyjnego wyznaczenia dawki rocznej; przy skrajnie niskich zawartościach zanieczyszczeń radioaktywnych osadu lub samego minerału wyznaczenie dawki rocznej klasycznymi metodami fizyki jądrowej może okazać się niemożliwe, wykluczając tym samym możliwość wyznaczenia wieku.

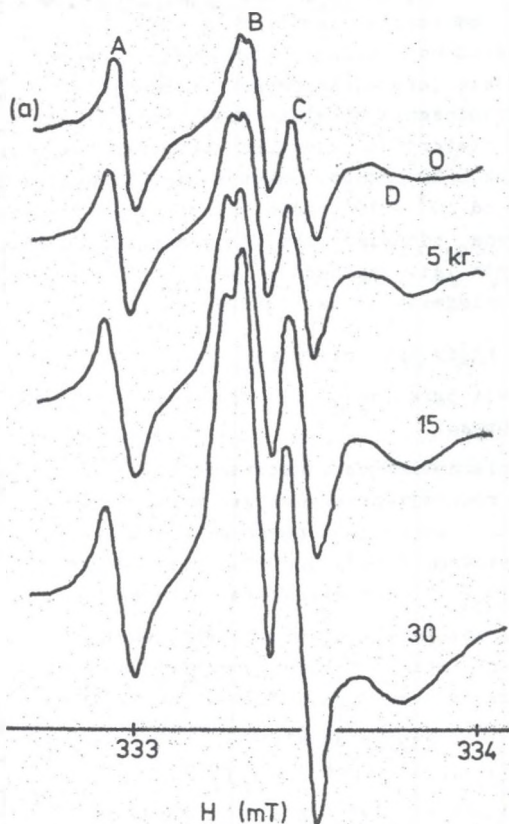
B.2. Skończoną czułość spektrometrów ESR, pozwalającą na wykrycie ilości centrów paramagnetycznych dopiero powyżej wartości 10^9 , co ogranicza możliwość datowania do obiektów o wieku większym niż $10^3 - 10^4$ lat.

B.3. Niestabilności samego spektrometru ESR, powiększające dodatkowo trudności wymienione w ostatnich dwóch punktach:

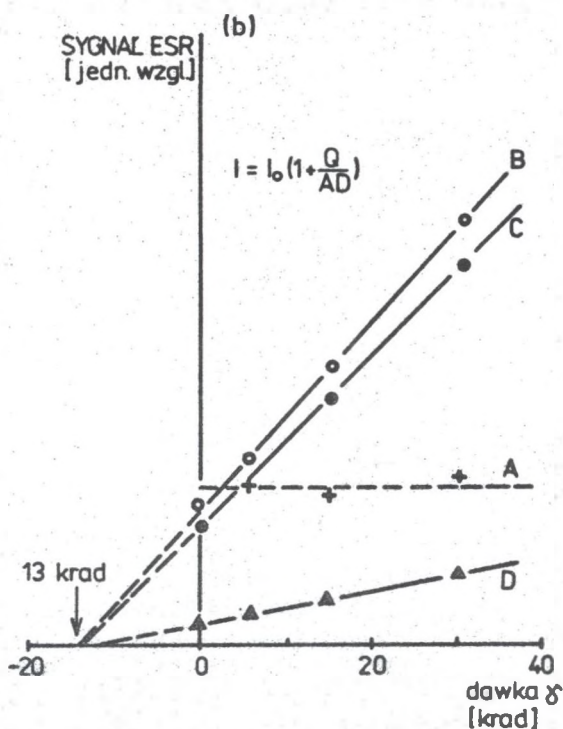
B.4. Błędy wywołane stosowaną metodyką wyznaczania dawki geologicznej (zob. roz. 4).

4. METODYKA WYZNACZANIA WIEKU

Oznaczanie wieku wymaga wyznaczenia dawki geologicznej ED i dawki rocznej D_r . Metodyka wyznaczenia dawki rocznej jest identyczna jak w chronometrii termoluminescencyjnej. Krótkie charakterystyki stosowanych w tej dziedzinie metod pomiarowych, zawiera artykuł poświęcony metodzie TL (Bluszcz, 1985). Zasada wyznaczenia dawki geologicznej sprowadza się, jak w metodzie TL, do porównania wielkości sygnału ESR naturalnej próbki z sygnałem uzyskanym dla tej samej próbki po napromieniowaniu jej znaną dawką sztuczną D . W praktyce wykonuje się pomiar natężenia sygnału próbki naturalnej (I_0) i poddanej napromieniowaniu dawkami sztucznymi D_1, D_2, \dots, D_n najczęściej promieniami izotopu ^{60}Co . Z wykresu zależności natężenia sygnału I_D od wielkości dawki sztucznej D uzyskuje się wartość dawki geologicznej. Procedura ta będąca analogiem tzw. metody addytywnej w chronometrii TL jest zilustrowana na rys. 2.



Rys. 2a. Widmo ESR muszli morskich (*Dentalium weinkanffi* Dunker) przed i po napromieniowaniu próbki promieniami γ ze źródła ^{60}Co

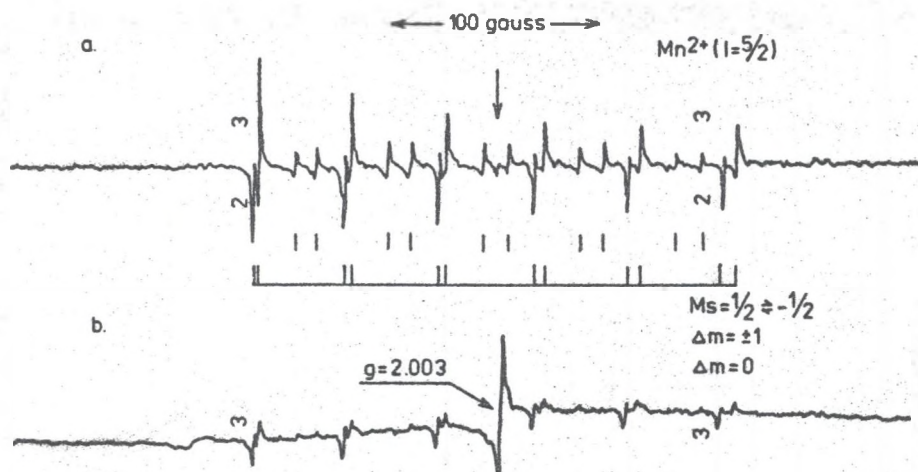


Rys. 2b. Wykres natężenia sygnałów ESR A-D w funkcji pochłoniętej dawki sztucznej. Dawkę geologiczną otrzymano przez ekstrapolację liniowej części wykresu dla sygnałów B-D (M. Ikeya, K. Ohmura, 1981)

Rysunek ten przedstawia liniowy wzrost natężenia sygnałów B, C, D wraz z pochłoniętą dawką oraz sposób wyznaczenia dawki geologicznej. Najczęściej sygnał ESR pochodzący od próbki mierzy się na tle wzorca, którym może być jon Mn^{2+} i natężenie sygnału próbki określa się w stosunku do natężenia sygnału wzorca. Wybór Mn^{2+} jest spowodowany jego częstą obecnością w próbkach, gdzie występuje jako zanieczyszczenie; przy jego braku umieszcza się dodatkowy wzorec w komorze rezonansowej. Na rys. 3 pokazano sygnał ESR pochodzący od spułapkowanych elektronów na tle sygnału ESR jonu Mn^{2+} .

5. PRZYKŁADY DATOWAŃ METODĄ ESR

Pierwszym, który zaproponował użycie ESR do pomiaru koncentracji defektów pochodzących od promieniowania naturalnego był E.J. Zeller (1967). Wśród 30 przetestowanych przez niego minerałów tylko apatyt, cyrkon i kalcyt wykazywały własności przydatne do datowania. W 1970 r. D.W Mc Morris wymienił kwarc jako substancję nadającą się do datowania. Później



Rys. 3. Widmo ESR

a) wapienia, b) stalaktytu naturalnego

Sygnal ($g = 2.00^3$) pochodzący od elektronów spułapkowanych na defektach sieci krystalicznej (na tle sześciu linii wzorca Mn²⁺) jest stosowany do wyznaczania dawki geologicznej (M. Ikeya, 1975)

K.S.V. Nambi (1979), prowadząc badania dla gipsu, wykazał możliwość jego zastosowania do datowania.

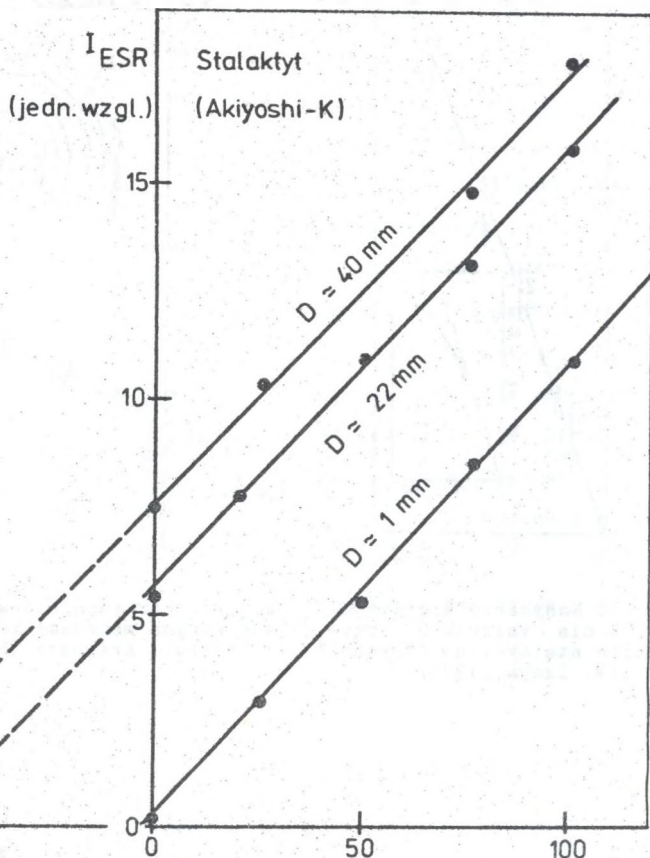
Obecnie metodą ESR datuje się:

- 1) nacieki węglanowe,
- 2) muszle morskie,
- 3) kości zwierząt,
- 4) kwarc.

Pierwsze opublikowane wyniki datowań dotyczą utworów węglanowych. Sygnal ESR pochodzi w tym przypadku od elektronów i dziur spułapkowanych na jonach CO₃⁻ i CO₃³⁻. Rysunek 4 (Ikeya, 1978) pokazuje zwiększanie się sygnału ESR w funkcji dawki sztucznej stalaktytów, pochodzących z Akiyoshi, dla różnej odległości od powierzchni. Sygnal ma tendencję do nasycania się powyżej dawki 5 · 10⁵ rada (rys. 5). Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami otrzymanymi metodą TL (rys. 6).

M. Ikeya i K. Ohmura (1981) oszacowali dawkę geologiczną i wiek muszli morskich, korzystając z 3 sygnałów obecnych w widmie ESR (rys. 2).

M. Ikeya i T. Miki (1980) użyli metody ESR do datowania kości zwierząt pochodzących z różnych miejsc, o znanym wieku historycznym w zakresie 10² - 10⁶ lat. Rysunek 7 pokazuje sposób znalezienia dawki geologicznej dla kości dzikich zwierząt. Oszacowana na podstawie znanego wieku i dawki

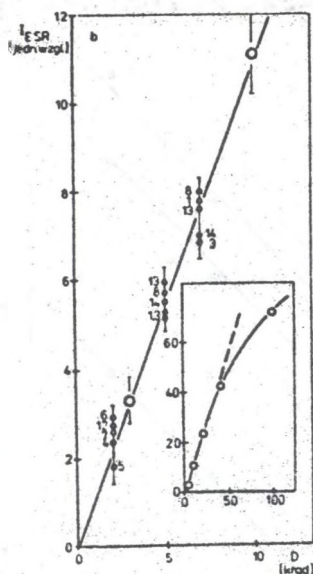


Rys. 4. Wyznaczenie dawki geologicznej dla różnej odległości od powierzchni stalaktytu z Akiyoshi (M. Ikeya, 1978)

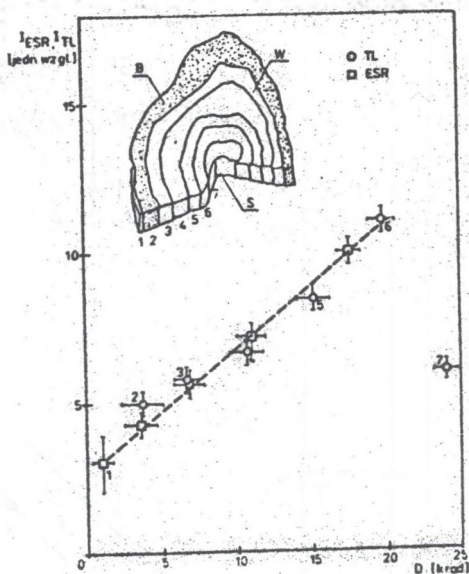
geologicznej, wyznaczonej metodą ESR, dawka roczna dla kości zwierząt zmienia się od 0,1 - 1 rada (patrz rys. 8).

Został także opracowany sposób datowania oparty na kwarcu (Ikeya 1981, Ikeya, Miki, 1982), który najczęściej wydziela się z próbki w postaci piasku. Jest on szczególnie przydatny, ze względu na powszechność i obfitość występowania kwarcu, a także dlatego, że kwarc występuje w tych formacjach, dla których w geologii znajomość wieku jest szczególnie istotna. Sygnał ESR dla kwarcu (rys. 9), na podstawie którego datuje się minerały, pochodzi od tzw. centrów paramagnetycznych E' .

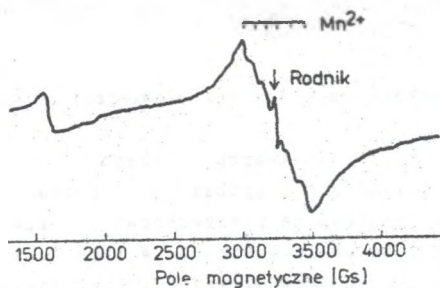
Metodę ESR wykorzystuje się także do identyfikacji wypalania krzemieni (Robins, Selley, 1978). Dla wyrobów glinianych poddanych działaniu temperatury powyżej 380°C w widmie ESR pojawia się dodatkowy sygnał pochodzący od rodnika węgla, powstającego na skutek reakcji pyrolizy. Ze względu na



Rys. 5. Nasycenie się sygnału ESR dla kalcytu na przykładzie stalaktytów Akiyoshi (M. Ikeya, 1975)

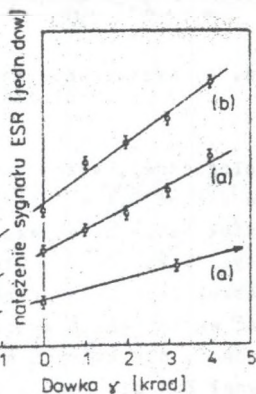


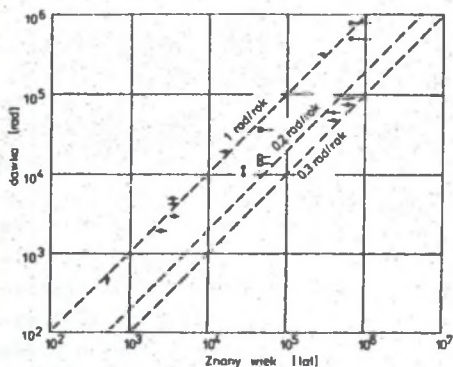
Rys. 6. Porównanie dawek geologicznych wyznaczonych metodami ESR i TL dla stalaktytów z Akiyoshi (M. Ikeya, 1978)



Rys. 7. Typowe widmo ESR kopalnych kości zwierząt i wzrost natężenia sygnału ESR wraz z pochłoniętą dawką promieniowania \uparrow

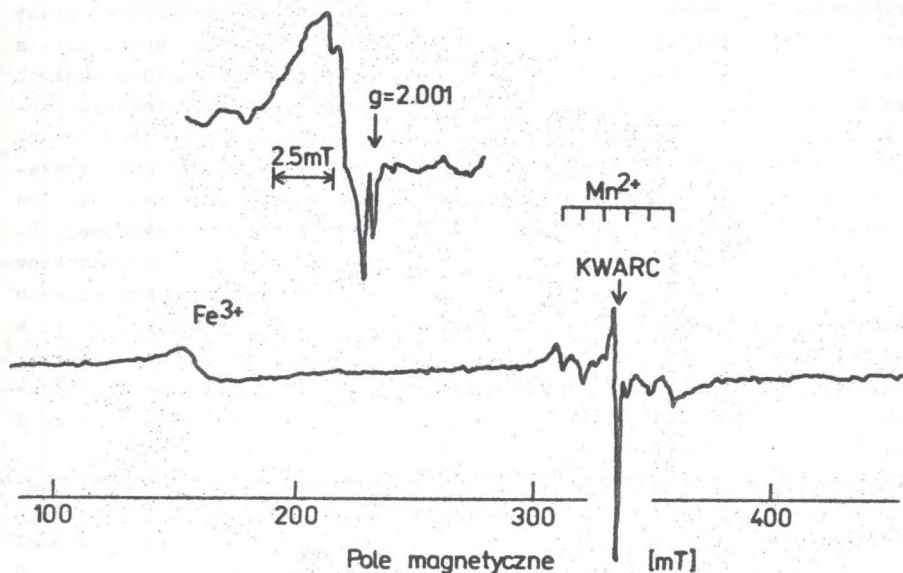
a) kości płowej, b) kości dzikiej zwierzyny, znalezionych w Japonii (M. Ikeya, 1980)





Rys. 8. Dawka geologiczna wyznaczona metodą ESR w funkcji znanego wieku oraz oszacowana na tej podstawie dawka roczna kości kopalnych znalezionych w jaskiniach wapiennych (0,1 rad/rok), w gruncie (0,2 rad/rok), w miejscach odkrytych (1 rad/rok) (M. Ikeya, 1980)

łatwość nasycania się sygnału ESR w tym przypadku trudno metodą ESR oszacować dawkę geologiczną można to zrobić metodą TL). Badając zmiany sygnału ESR jonu Mn^{2+} Robins i Selley (1981) podjęli próby określenia temperatury wypalania krzemieni, w których mangan występuje jako zanieczyszczenie. Określenie temperatury wypalania jest szczególnie istotne przy datowaniu metodą TL. Jest to przykład połączenia metody ESR i metody TL.



Rys. 9. Widmo ESR kwarcu ze wskazaniem sygnału stosowanego do datowania (M. Ikeya, T. Miki, K. Tanaka, 1982)

6. WYNIKI WSTĘPNYCH BADAŃ

Do wstępnych badań, podjętych w Zespole Chronometrii Izotopowej Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej, użyto spektrometru WT-1 skonstruowanego w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej. Spektrometr ten pracuje w mikrofalowym paśmie częstotliwości X (9,4 GHz), w zakresie zmian pola magnetycznego od 0 do 1 Tesli. Spektrometr WT-1 posiada szereg wad, z których najistotniejszą jest niestabilna praca, powodująca niepowtarzalność wyników. Poważnym mankamentem jest duży poziom szumów, uniemożliwiający pomiar natężenia małych sygnałów ESR. Czułość spektrometru WT-1 wynosi 10^{16} spinów/T, podczas gdy czułość spektrometrów produkowanych przez uznane firmy jest rzędu 10^{14} spinów/T.

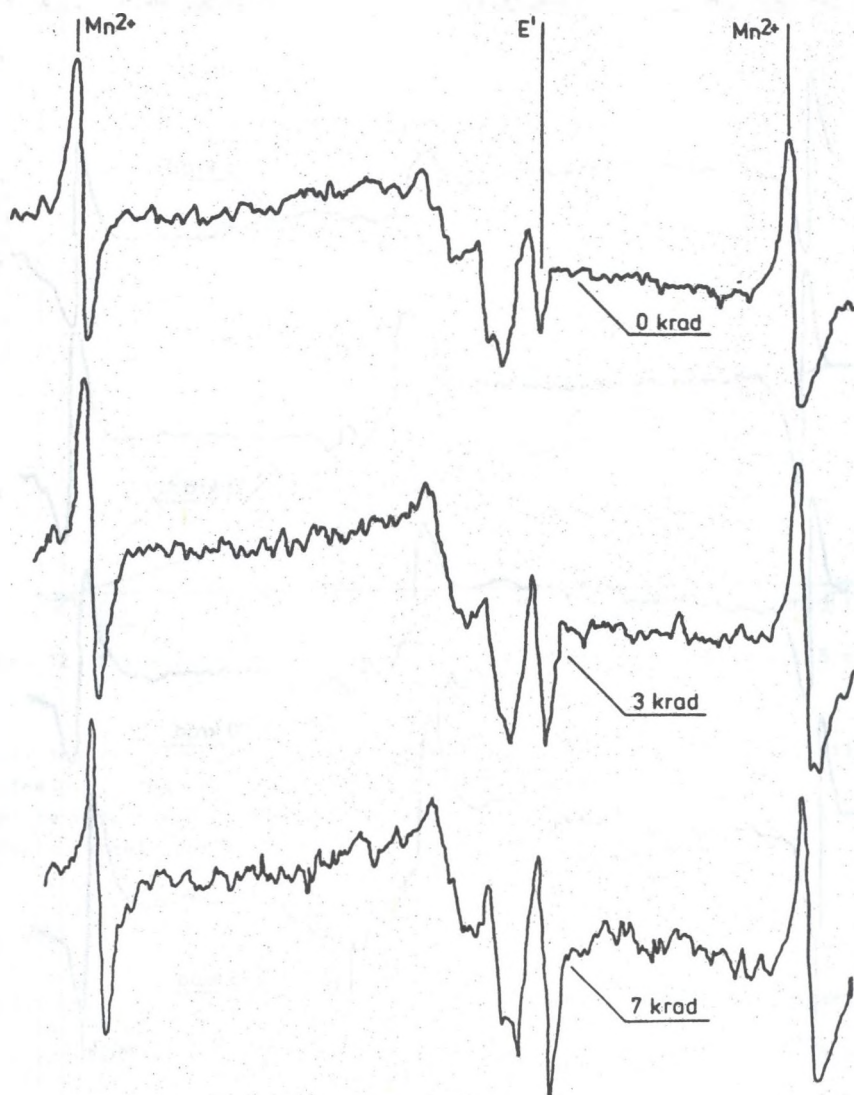
Celem prowadzonych badań było stwierdzenie przydatności spektrometru WT-1 do oznaczania wieku osadów czwartorzędowych na podstawie zjawiska ESR w kwarcu. Do wstępnych prób wybrano kwarc ze względu na jego powszechne występowanie w osadach oraz możliwość porównania wyników otrzymanych metodą ESR i TL.

Do pomiaru użyto próbki pobranej z warstwy powyżej poziomu organicznego Maliniec II, którego wiek wyznaczony metodą ^{14}C wynosi około 22 tys. lat (Pazdur et al, 1981). Zastosowana preparatyka była identyczna jak w pomiarach termoluminescencji (Bluszcz, 1985b). Użyto ziaren o granulacji około 100 μm . Próbkę o masie 0,5 g poddano napromieniowaniu dawkami sztucznymi 3, 5, 7, 10, 20 kradów.

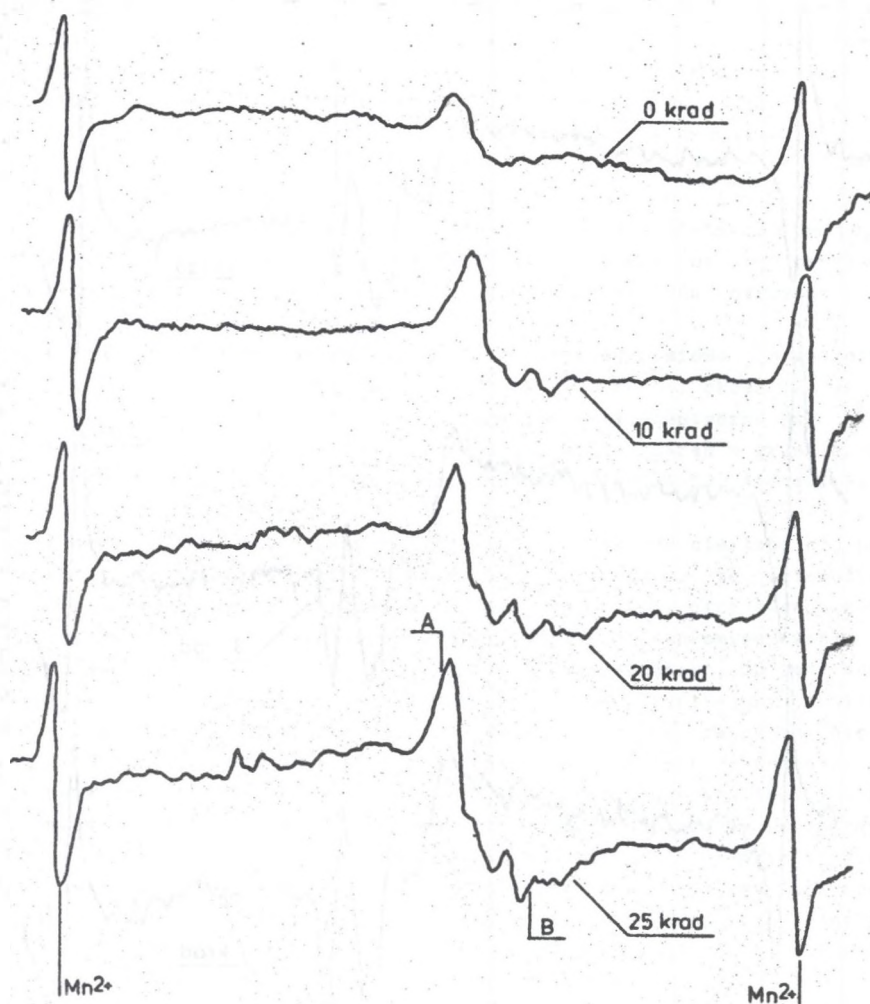
Przykłady widm ESR przedstawiono na rys. 10. Na skutek niestabilnej pracy spektrometru pomiary są niepowtarzalne do tego stopnia, że uniemożliwia to jednoznaczne oszacowanie dawki geologicznej. Wobec stosunkowo małych zmian sygnału, dla poszczególnych próbek poddanych napromieniowaniu kolejnymi dawkami sztucznymi D_1, D_2, \dots, D_n , trudno powiedzieć, co jest spowodowane zmianą sygnału ESR wraz z dawką, a co błędem wynikającym z niestabilności aparatury. Dodatkowe błędy są spowodowane odstrajaniem się od rezonansu podczas wkładania i wyjmowania próbek z komory rezonansowej. Uzyskane widmo jest nałożeniem się dwóch sygnałów i jego analiza jest skomplikowana. Trudno jednoznacznie określić koncentrację spinów pochodzących od centrów E' służących do datowania. Spektrometr WT-1 w takim stanie, w jakim znajduje się obecnie, wydaje się nieprzydatny do datowania kwarcu.

Bardziej obiecująco przedstawiają się wyniki otrzymane dla współczesnych stalagmitów, utworzonych w latach 1966-74. Badane próbki pochodzą z kopalni gębinowej węgla kamiennego na terenie ROW.

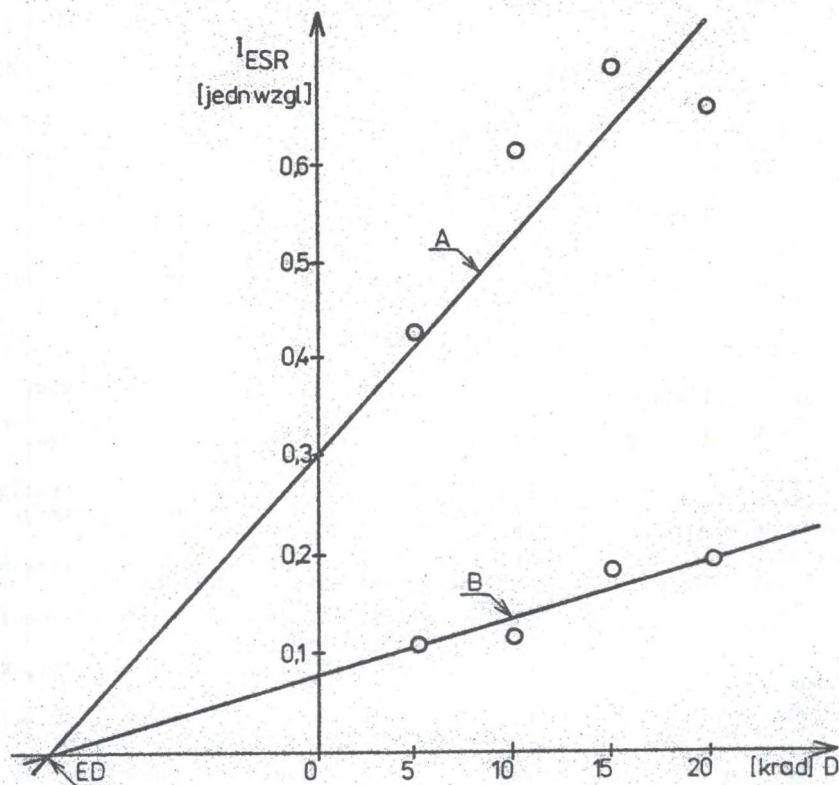
Na rys. 11 zostały przedstawione sygnały ESR pochodzące od próbek stalagmitu, badanych w postaci ziaren o granulacji około 100 μm . Próbkę poddano napromieniowaniu promieniami γ dawkami 5, 10, 15, 20, 25 kradów. Na podstawie zmian natężenia sygnału ESR wraz z dawką, dla dwóch sygnałów A i B określono dawkę geologiczną (rys. 12). Znając dawkę roczną, można określić pozorny wiek stalagmitu. Być może warunki tworzenia się stalagmitów



Rys. 10. Widmo ESR kwarcu na tle wzorca Mn^{2+} uzyskane za pomocą spektrometru WT-1. Pokazano zmiany sygnału ESR wraz z pochłoniętą dawką sztuczną



Rys. 11. Widmo ESR stalagmitu otrzymane spektrometrem WT-1 na tle wzorca Mn²⁺. Do wyznaczenia dawki geologicznej użyto sygnałów oznaczonych A i B



Rys. 12. Wyznaczanie dawki geologicznej na podstawie sygnałów A i B pokazanych na rys. 11

były tak ekstremalne, że spowodowały nagromadzenie się tak dużej ilości defektów w ciągu bardzo krótkiego czasu ich powstawania.

Celowe wydaje się przebadanie metodą ESR stalagmitów o znanym wieku i długim okresie narastania.

LITERATURA

- Altzuler S.A., Kozyriew B.M., 1965, Elektronowy rezonans paramagnetyczny; PWN, Warszawa.
- Bluszcz A., 1985a, Podstawy datowania osadów metodą termoluminescencyjną; Zesz. Nauk. Pol. Śl., seria Mat.-Fiz., w druku.
- Bluszcz A., 1985b, Stanowisko pomiarowe i metodyka badań w laboratorium TL w Gliwicach; Zesz. Nauk. Pol. Śl., seria Mat.-Fiz., w druku.
- de Canniere P., Debuys R., Dejehet F., Apers D., 1982, ESR study of radiation effects in ^{210}Po doped calcium carbonate: contribution to the estimation of the paleodose in a stalagmatic floor; Radiochem. Radioanal. Letters 50, 345-353.

- Ikeya M., 1975, Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance; *Nature*, 255, 48-50.
- Ikeya M., 1978, Electron Spin Resonance as a method of dating; *Archeometry*, 20, 145-158.
- Ikeya M., Miki T., Tanaka K., 1982, Dating of a fault by Electron Spin Resonance on interfault materials; *Science*, 215; 1392-1393.
- Ikeya M., Miki T., 1980, Electron Spin Resonance dating of animal and human bones; *Science*, 207, 9777-979.
- Ikeya M., Ohmura F., 1980, Dating of fossil shells with electron spin resonance; *Journ. Geol.*, 89, 247-251.
- Ikeya M., 1982, Electron Spin Resonance of petrified woods for geological age assessment; *Japan. Jour. Appl. Phys.*, 21, 28-30.
- Miki T., Ikeya M., 1980, Thermoluminescence and ESR dating of Akiyoshi Stalactite; *Japan. J. Appl. Phys.*, 17, 1703-1704.
- McMorris W.S., 1970, ESR detection of fossil alpha damage in quartz; *Nature*, 226, 146-148.
- Nambi K.S.V., 1979, On ESR dating of minerals; *Japan. J. Appl. Phys.*, 18, 2319-2320.
- Pazdur M.F., Stankowski W., Tobolski K., 1981, Litologiczna i stratygraficzna charakterystyka profilu z kopalnymi utworami organicznymi w Małlińcu koło Konina; *Bad. Fizjogr. nad Polską Zach.* 33A, 79-88.
- Robins G.V., Seeley N.J., 1978, Identification of ancient heat treatment in flint artefacts by ESR spectroscopy; *Nature*, 276, 703-704.
- Robins G.V., Seeley N.J., 1981, Manganese (II) as indicator of ancient heat treatment in flint; *Archaeometry*, 23, 103-107.
- Stankowski J., Graja A., 1975, Wstęp do elektroniki kwantowej; WKŁ, Warszawa.
- Szuber J., 1979, Badania niskotemperaturowej pasywacji próżniowej powierzchni (111) Si metodą EPR; praca dokt., Pol. Śl., Gliwice.
- Zeller E.J., 1968, Use of Electron Spin Resonance for measurement of natural radiation damage, [w:] D.J. McDougall (ed.), *Thermoluminescence of Geological Materials*; Academic Press, London, Chapter 5.1.

ДАТИРОВАНИЕ ПО ЭПР - ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ МЕТОДА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Резюме

Резонансное поглощение волн СВЧ в парамагнитной среде помещенной в постоянном магнитном поле является истиной широко применяемого в различных областях физикохимических исследований эффекта Электронного Парамагнитного Резонанса - ЭПР. В некоторых случаях величина этого поглощения пропорциональная количеству электронов находящихся в лобушках - дефектах кристаллической решетки, вызванных натуральной фоновой радиацией - а в следстве того пропорциональная дозе ядерного излучения поглощенной кристаллом. Предполагая мощность поглощенной дозы неизменной в прошлом это влечет за собой пропорциональность сигнала ЭПР и времени прошедшей с момента уформирования кристалла или отложения слоя осадка содержащего анализируемые кристаллические зерна. В статье авторы представляют физические основы ЭПР и анализируют применения ЭПР для определения абсолютного возраста некоторых четвертичных

отложений. Приведены примеры датирования по ЭПР пещерных осадков, ископаемых раковин моллюсков и кварца, описанные в новейшей зарубежной литературе, а также применения ЭПР для исследования древних кремневых орудий. Приведены предварительные результаты исследований эффекта ЭПР в кварце и современных сталагмитах.

ESR DATING - THEORETICAL FOUNDATIONS AND PRELIMINARY RESULTS

S u m m a r y

The phenomenon of resonance absorption of microwave radiation by a paramagnetic substance in a constant magnetic field is well known as Electron Spin Resonance - ESR. In some cases the magnitude of this absorption is proportional to the number of electrons trapped in lattice defects produced by environmental radioactivity, and, in consequence, to the total dose of nuclear radiation absorbed by the crystal. Under assumption of constant dose rate this leads to the conclusion that the intensity of ESR signal should be proportional to the time elapsed either from the moment of crystal growth or from deposition of a layer containing grains of investigated crystallites. The article presents physical foundations of ESR effect and a discussion of potential use of ESR in dating Quaternary sediments. Examples of ESR dating of cave deposits, fossil shells and quartz described in pertinent literature are discussed as well as examples of the use of ESR in investigation of ancient flint tools. Preliminary results of investigations of the ESR effect in quartz and recent stalagmites are presented.