ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1989
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA, z. 61, GEOCHRONOMETRIA Nr 6 Nr kol. 1046

Marek DULIŃSKI, Andrzej DAJEK
Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

WPŁYW BRAKU ZNAJOMOŚCI DAWKI ZEWNĘTRZNEJ ORAZ STOSUNKÓW AKTYWNOŚCI IZOTOPÓW SZEREGU ^{238}U NA WIEK NACIEKÓW JASKINIOWYCH OZNACZANY METODĄ EPR

Streszczenie: Metoda datowania z wykorzystaniem zjawiska elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) należy do grupy metod dozymetrycznych, w których wiek próbki wyznacza się na podstawie wielkości dawki pochłoniętej przez ziarna kryształu wydzielone z badanej próbki przy założeniu znajomości wielkości dawki rocznej pochłanianej przez te ziarna. Wielkość dawki rocznej tylko w nielicznych specjalnych sytuacjach może być wyznaczona z zadowalającą dokładnością. Autorzy przedstawiają szczegółową analizę teoretyczną wpływu braku znajomości mocy dawki na wiek nacieków jaskiniowych wyznaczany metidą EPR. Znajomość mocy dawki jest krytycznym parametrem przy wyznaczaniu wieku; szczególnie w przypadku niskich koncentracji uranu w datowanej próbce nacieku wpływ wielkości mocy dawki jest bardzo istotny i nieznacznie tylko maleje ze wzrostem stosunku $^{234}U/^{238}U$. Wpływ wielkości mocy dawki na wiek nacieku maleje wydatnie ze wzrostem koncentracji uranu, stosunku $^{234}U/^{238}U$ oraz wieku próbki. Podobnie brak informacji o stosunku $^{234}U/^{238}U$ w próbce jest również istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność oznaczenia wieku. Wyeliminowanie błędów wynikających z nieznajomości mocy dawki zewnętrznej jest niemożliwe, istnieją natomiast możliwości redukcji błędu wywoływanego nieznajomością stosunków $^{234}U/^{238}U$ oraz $^{230}Th/^{234}U$. W celu sprawdzenia eksperymentalnego możliwośaci datowania nacieków jaskiniowych metodą EPR oraz zweryfikowania przeprowadzonych rozważań teoretycznych autorzy wykonali szereg oznaczeń wieku EPR próbek nacieków jaskiniowych o wieku wyznaczonym niezależnie metodą uranowo-torową. Otrzymane wyniki eksperymentalne wskazują, że w warunkach jaskiń tatrzańskich oraz jaskiń Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej charakteryzujących się stosunkowo niską koncentracją uranu w naciekach ich datowanie metodą EPR, przy braku znajomości dawki zewnętrznej jest całkowicie niemożliwe. Ze względu na możliwe zmiany dawki zewnętrznej wskutek różnorodnych procesów geologicznych związanych z przekształcaniem się jaskini należy w precyzyjny sposób pobierać próbki do datowania EPR, tak aby zminimalizować efekty zmienności dawki zewnętrznej.

WSTĘP

Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) jest jedną z czterech (oprócz ^{14}C, $^{230}Th/^{234}U$ i TL) najczęściej stosowanych aktualnie metod do datowania osadów czwartorzędowych. Jej specyficzne podstawy fizyczne sprawiają, że znajduje zastosowanie do datowania takich materiałów jak: kości, osady węglanowe pochodzenia kontynentalnego i morskiego, skamieniałe drzewa, szkło (Hennig et al, 1983). O jej przydatności i popularności świadczy fakt, że w ostatnich latach liczba laboratoriów stosujących ją w swoich badaniach wzrastała

wykładniczo.Niniejszy artykuł traktuje o próbie zastosowania techniki EPR do datowania jaskiniowych osadów kalcytowych (stalagmitów, stalaktytów, polew naciekowych) w Międzyresortowym Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie.

PODSTAWY FIZYCZNE DATOWANIA METODĄ EPR

Metoda EPR polega na eksperymentalnym wyznaczeniu wielkości oddziaływania zewnętrznego zmiennego pola magnetycznego z niesparowanymi elektronami, spułapkowanymi w strukturze kryształu. Podczas wytrącania kalcytu w warunkach naturalnych, w jego strukturę krystaliczną wbudowywane są zanieczyszczenia obecne w roztworze (m.in. uran, potas, mangan). Zanieczyszczenia te mogą prowadzić do powstania defektów siatki krystalicznej, które zaburzając lokalnie jej strukturę prowadzą do powstania tzw. poziomów metatrwałych (krótko: pułapek elektronowych) położonych między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Czas życia elektronu w pułapce z uwagi na wzbroniony proces ich rekombinacji z dziurami z pasma walencyjnego jest stosunkowo długi. Czas ten nie jest jednoznacznie określony, szacuje się go w dość szerokich granicach: od $2*10^5$ lat (Yokoyama et al, 1983) do ok. 10^9 lat (Ikeya, 1978).

Główną przyczyną powodującą powstawanie w krysztale kalcytu par elektron-dziura, wychwytywanych następnie przez pułapki, jest promieniowanie jonizujące pochodzące z rozpadu izotopów promieniotwórczych zawartych w materiale próbki (izotopy szeregu uranowego, torowego, ^{40}K) oraz promieniowanie zewnętrzne (promieniowanie kosmiczne, rozpad radonu w atmosferze jaskini, promieniowanie γ otaczających skał i osadów). Liczba niesparowanych elektronów wychwyconych przez pułapki jest proporcjonalna do zaabsorbowanej energii czyli do dawki promieniowania pochłoniętej przez kalcyt. Mierząc sygnał EPR, proporcjonalny do ilości niesparowanych elektronów, można wyznaczyć zaabsorbowaną przez kalcyt dawkę promieniowania. Poprzez porównanie dawki, którą próbka pochłonęła w całej swej historii ("dawka archeologiczna") z dawką otrzymywaną w ciągu jednego roku, możemy wyznaczyć wiek badanej próbki:

$$\text{wiek (lata)} = \frac{\text{dawka archeologiczna (Gy)}}{\text{moc dawki (Gy/rok)}} \qquad (1)$$

przy czym zakłada się, że moc dawki pozostawała stała w całej historii badanego nacieku.

Wydajność tworzenia sygnału EPR jest mniejsza dla promieniowania α niż dla promieniowania β czy γ. W praktyce uwzględnia się ten fakt wprowadzając tzw. współczynnik A będący stosunkiem wydajności promieniowania α do wydajności promieniowania β lub γ na tworzenie sygnału EPR. Zmodyfikowane równanie (1) przybiera teraz postać:

$$\text{wiek (lata)} = \frac{\text{dawka archeologiczna (Gy)}}{A*Q_\alpha + Q_\beta + Q_\gamma} \qquad (2)$$

gdzie $Q_{\alpha,\beta,\gamma}$ - moc dawki odpowiednio promieniowania α, β i γ. Wartość współczynnika A powinna być określana indywidualnie dla każdej próbki. Dostępne w literaturze wartości tego współczynnika wynoszą od 0.15 do 0.56 (wartość średnia - 0.35 ± 0.05) (Hennig et al, 1981; Grün, 1985; Yokoyama et al, 1983 b; Karakostanoglou, Schwarcz, 1983; Wintle, 1978).

Dawkę archeologiczną wyznacza się poprzez porównanie sygnału EPR od badanej próbki z sygnałem pochodzącym od kilku porcji tej samej próbki, uprzednio naświetlonych znanymi dawkami promieniowania β, ewentualnie γ. Zakłada się przy tym, że:

- kalcyt w chwili wytrącania posiada zerową dawkę archeologiczną;
- dawka pochłonięta podczas naświetlania dodaje się do dawki archeologicznej i powoduje liniowy wzrost sygnału EPR;
- moc dawki pochłoniętej w czasie naświetlania nie wpływa na czułość pomiaru EPR;
- średni czas życia niesparowanych elektronów w pułapkach jest znacznie większy niż wiek geologiczny próbki.

Nieco bardziej skomplikowane jest określenie mocy dawki pochłoniętej przez próbkę. Moc dawki pochodzącą od źródeł zewnętrznych dD_z/dt określa się najczęściej przy użyciu dozymetrów termoluminescencyjnych przy czym, z uwagi na ograniczony zasięg promieniowania α i β w kalcycie, uwzględnia się tylko promieniowanie γ. Cytowane w tym przypadku w literaturze światowej wartości wahają się w stosunkowo szerokich granicach: $10\text{-}200*10^{-5}$ Gy/rok (Karakostanoglou, Schwarcz, 1983).

W przypadku mocy dawki pochodzącej od źródeł wewnętrznych uwzględnić należy dobrze udokumentowany brak równowagi promieniotwórczej w szeregu ^{238}U (Thurber, 1962; Czerdyncev, 1969; Kaufman i Broecker, 1965; Szabo i Rosholt, 1969; Kaufman, 1971; Thompson et al, 1975; Osmond, 1980). Uwzględniając mierzone w próbce stosunki aktywności $^{234}U/^{238}U$, oraz $^{230}Th/^{234}U$, dawkę wewnętrzną D_w otrzymywaną przez kalcyt w funkcji czasu można wyrazić wzorem (Wintle, 1978):

$$D_w = \lambda_{238}*r*\left\{\Delta_1*t + \Delta_2*\left[\frac{(p-1)*(\exp(\lambda_{234}*t)-1)}{\lambda_{234}}\right] - \frac{\Delta_3*p*q}{\lambda_{230}}\right\} \qquad (3)$$

gdzie: r - liczba atomów uranu w 1 gramie kalcytu; p, q - aktualnie mierzone w próbce stosunki aktywności odpowiednio $^{234}U/^{238}U$ i $^{230}Th/^{234}U$; λ_{238}, λ_{234}, λ_{230} - stałe rozpadu odpowiednio ^{238}U, ^{234}U i ^{234}Th; Δ_1, Δ_2, Δ_3 - efektywne dawki, jakie otrzymuje 1g kalcytu podczas rozpadu atomu macierzystego ^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th do ołowiu ^{206}Pb; t - wiek próbki.

Uwzględniając równania (2) i (3), całkowitą dawkę zaabsorbowaną przez próbkę w czasie t możemy wyrazić wzorem:

$$D_{TOT} = D_w + \frac{dD_z}{dt} * t \qquad (4)$$

Znając D_{TOT} (z pomiaru EPR), dD_z/dt, stosunki aktywności p i q, A, Δ_1, Δ_2 i Δ_3 równanie powyższe można rozwiązać uzyskując poszukiwany czas t.

Oszacowania teoretyczne wskazują, że przy wieku próbek rzędu kilkudziesięciu tysięcy lat udział dawki zewnętrznej w dawce archeologicznej może być dominujący. Z uwagi na konkurencyjność nakreślonej tutaj metody w porównaniu ze skomplikowaną metodą $^{230}Th/^{234}U$ istnieje obawa przed jej stosowaniem przy założeniu pewnych parametrów *ad hoc*. W dalszej części artykułu dyskutowany będzie wpływ braku znajomości mocy dawki zewnętrznej i stosunku aktywności $^{234}U/^{238}U$ na wiek nacieków jaskiniowych oznaczany metodą EPR.

METODA OBLICZENIOWA

Obliczenia prowadzono z wykorzystaniem wzorów (3) i (4) oraz równania wiążącego stosunki aktywności $^{234}U/^{238}U$ i $^{230}Th/^{234}U$ w kalcycie z czasem (przy założeniu zerowej aktywności ^{230}Th w chwili wytrącania nacieku):

$$\frac{^{230}Th}{^{234}U} = \frac{^{238}U}{^{234}U} * (1-\exp(-\lambda_{230} * t)) + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} * \left(1 - \frac{^{238}U}{^{234}U}\right) *$$

$$*(1 - \exp(-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) * t)) \qquad (5)$$

Dla potrzeb obliczeń założono: $A = 0.3$, $\Delta_1 = 23.09*10^{-10}$ Gy/rok, $\Delta_2 = 20.07*10^{-10}$Gy/rok, $\Delta_3 = 18.33*10^{-10}$ Gy/rok (Wintle, 1978) oraz $\lambda_{238} = 1.54*10^{-10}$ 1/rok, $\lambda_{234} = 2.81*10^{-6}$ 1/rok, $\lambda_{230} = 8.66*10^{-6}$1/rok. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch różnych koncentracji uranu w próbce (0.03 ppm, 1 ppm), oraz stosunków aktywności $^{234}U/^{238}U$ równych 1.1 i 1.5. Uwzględniono dwie moce dawek: $20*10^{-5}$Gy/rok i $60*10^{-5}$Gy/rok. Przy założonych wartościach stosunku aktywności $^{234}U/^{238}U$, z równania (5) obliczano stosunek $^{230}Th/^{234}U$ dla zadanych wieków próbki (od 10 tys. do 1 mln. lat). W każdym przypadku dawkę archeologiczną wyznaczano z równania (4).

DYSKUSJA UZYSKANYCH REZULTATÓW OBLICZEŃ

Wpływ braku znajomości mocy dawki na wiek nacieków jaskiniowych oznaczany metodą EPR ilustrują rysunki 1a - 1f. Na rysunkach tych przedstawiono dawkę archeologiczną, jaką uzyskuje próbka po czasie t przy ustalonej koncentracji uranu i stosunku $^{234}U/^{238}U$.

Jak wynika z prezentowanych danych znajomość mocy dawki jest parametrem krytycznym przy ocenie wieku badanej próbki. Szczególnie w przypadku niskich koncentracji uranu jej wpływ na wiek jest bardzo istotny i nieznacznie tylko maleje wraz ze wzrostem stosunku $^{234}U/^{238}U$. Pomiar dawki

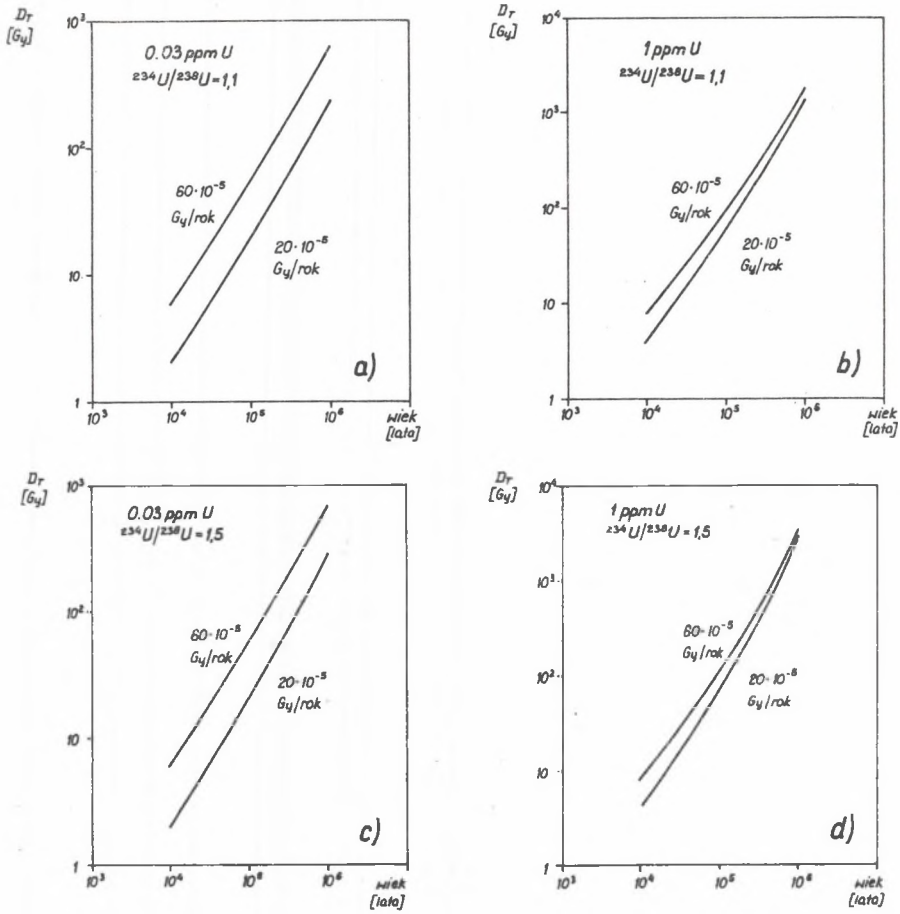
archeologicznej dający w wyniku wartość np. 22 Gy może oznaczać wiek w granicach 34-100 tys. lat (przy koncentracji uranu 0.03 ppm) w zależności od założonej mocy dawki $20*10^{-5}$ Gy/rok lub $60*10^{-5}$ Gy/rok. Ten sam wynik w przypadku koncentracji uranu na poziomie 1 ppm może oznaczać wiek 25-42 tys. lat. Przy wyższych dawkach archeologicznych przedziały niepewności oznaczanego wieku stają się coraz większe. Dla dawki 230 Gy przy niskiej koncentracji uranu, przedział ten określają granice 350 tys.- 1 mln lat oraz 350 tys.- 850 tys. lat odpowiednio dla wartości stosunku $^{234}U/^{238}U$ równej 1.1 i 1.5. Jednakże warto zauważyć, że wpływ mocy dawki na wiek nacieku maleje wydatnie wraz ze wzrostem koncentracji uranu, stosunku $^{234}U/^{238}U$ oraz samego wieku. Dla próbek starych (o wieku rzędu 1 mln. lat) przy koncentracji uranu ok. 1 ppm, nieokreśloność wieku przy założeniu mocy dawki w przedziale $20-60*10^{-5}$ Gy/rok nie przekracza 10-20% otrzymanej wartości w zależności od aktualnego stosunku $^{234}U/^{238}U$. Niemniej przy wiekach rzędu kilkudziesięciu tysięcy lat należy liczyć się z odstępstwami dochodzącymi do 50%.

WPŁYW STOSUNKU AKTYWNOŚCI $^{234}U/^{238}U$ NA WIEK PRÓBEK OKREŚLANY METODĄ EPR

Wpływ stosunku $^{234}U/^{238}U$ na oznaczany metodą EPR wiek nacieków dla mocy dawek $20*10^{-5}$ Gy/rok i $60*10^{-5}$ Gy/rok ilustrują rysunki 1e i 1f. Z rysunków tych wynika, że wpływ stosunku $^{234}U/^{238}U$ na oznaczany wiek rośnie wraz ze wzrostem dawki archeologicznej (a więc także z wiekiem), ze wzrostem koncentracji uranu i zmniejszaniem się dawki zewnętrznej. Dla próbek o wieku ok. 1 mln. lat nieokreśloność oznaczanego wieku wynikająca z nieznajomości aktualnego stosunku $^{234}U/^{238}U$ wynosi 10-40% przy mocy dawki $20*10^{-5}$ Gy/rok i stosunkach $^{234}U/^{238}U$ odpowiednio 1.1 i 1.5 oraz analogicznie od 5% do 25% dla mocy dawki $60*10^{-5}$ Gy/rok. Jak wynika z przytoczonych liczb, brak informacji o stosunku $^{234}U/^{238}U$ w próbce jest również istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność oznaczania wieku, niemniej jego znaczenie nie jest aż tak krytyczne jak w przypadku braku znajomości mocy dawki (dokładniej: mocy dawki zewnętrznej).

O ile wyeliminowanie błędu wynikającego z nieznajomości mocy dawki zewnętrznej jest niemożliwe, to jednak istnieją pewne możliwości redukcji błędu biorącego swój początek w braku znajomości stosunków $^{234}U/^{238}U$ i $^{230}Th/^{234}U$.

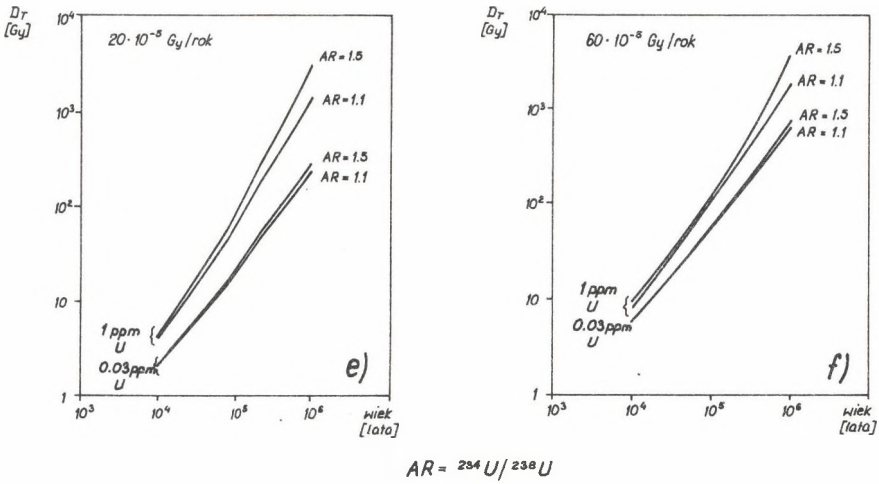
Załóżmy, że dysponujemy pewną ilością danych dotyczących początkowego stosunku aktywności $^{234}U/^{238}U$ (w chwili wytrącania kalcytu) np. uzyskanych przy pomocy metody $^{230}Th/^{234}U$. Jeżeli dane te dotyczą tej samej jaskini (czy jeszcze lepiej - niewielkiego jej fragmentu), to błąd określenia wieku można zredukować biorąc pod uwagę średnią wartość początkowego stosunku $^{234}U/^{238}U$. Zakładając, że w chwili wytrącania kalcytu, początkowa aktywność ^{230}Th równa jest zeru, można w oparciu o równania sukcesywnego rozpadu promieniotwórczego wyznaczyć stosunki $^{234}U/^{238}U$ oraz $^{230}Th/^{234}U$ jako funkcje czasu. Wyrażenia te można uwzględnić w równaniu (4) uzyskując w rezultacie równanie bardziej skomplikowane, ale dające się rozwiązać



Rys.1 (a-d). Zależność dawki archeologicznej D_T pochłoniętej w materiale nacieku od czasu w funkcji koncentracji uranu, stosunku aktywności $^{234}U/^{238}U$ i mocy dawki zewnętrznej.

Fig. 1 (a-d). Dependence of archaeological dose D_T absorbed by calcite upon time for different values of concentration of uranium, ratio of $^{234}U/^{238}U$ and external dose rate.

metodami numerycznymi. Pomimo, że metoda taka daje średnio rzecz biorąc z pewnością bardziej wiarygodne wieki niż przy założeniu konkretnych wartości stosunku $^{234}U/^{238}U$, niemniej należy zdawać sobie sprawę, że tak



Rys.1 (e-f). Zależność dawki archeologicznej D_T pochłoniętej w materiale nacieku od czasu w funkcji koncentracji uranu, stosunku aktywności $^{234}U/^{238}U$ i mocy dawki zewnętrznej.

Fig. 1 (e-f). Dependence of archaeological dose D_T absorbed by calcite upon time for different values of concentration of uranium, ratio of $^{234}U/^{238}U$ and external dose rate.

wyznaczone "pojedyncze" daty mogą być obarczone znacznym błędem z uwagi na zmienność stosunku $^{234}U/^{238}U$ w czasie i przestrzeni (Duliński, 1988).

WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Przeprowadzone w Zakładzie Fizyki Środowiska Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej w Krakowie badania miały na celu sprawdzenie możliwości zastosowania w polskich warunkach techniki EPR do datowania nacieków. Badaniami objęto próbki pochodzące z jaskiń Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej i Tatr Zachodnich. Pomiary mocy dawki zewnętrznej zostały przeprowadzone w dwóch jaskiniach tatrzańskich: Naciekowej - w grani Organów w Dolinie Kościeliskiej i Szczelinie - w Dolinie Chochołowskiej, za pomocą dozymetrów termoluminescencyjnych TL (LiF) odczytanych w Samodzielnej Pracowni Dozymetrii Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie. Dozymetry każdorazowo umieszczane były dokładnie w miejscu poboru danej próbki. Otrzymane wyniki zawiera Tabela 1.

Dla próbek wymienionych w Tabeli 1 dysponowano wszystkimi danymi ($^{230}Th/^{234}U$, $^{234}U/^{238}U$, wiek wyznaczony metodą $^{230}Th/^{234}U$ (Duliński, 1988)) z wyjątkiem współczynnika *A*. Wiek tych próbek określono dla różnych wartości współczynnika *A*. Rezultaty prezentuje Tabela 2.

Co prawda błędy poszczególnych wieków są stosunkowo duże, niemniej jednak dla próbek KG3-I i KK-I obserwujemy zadowalającą zgodność dat

Tabela 1

Wartości mocy dawek zewnętrznych zmierzonych w jaskiniach Tatr Zachodnich przy pomocy dozymetrów TL (LiF).

Jaskinia	Próbka	Czas pomiaru [dni]	Moc dawki zewnętrznej [Gy/rok]
Naciekowa	KK-I	615	$(25\pm2)\times10^{-5}$
Szczelina	KG3-I	176	$(23\pm2)\times10^{-5}$
Szczelina	KG5-I	176	$(21\pm2)\times10^{-5}$

Tabela 2

Wiek próbek obliczony dla różnych wartości współczynnika wydajności *A*.

Kod próbki	Wiek EPR [tys. lat]				Wiek $^{230}Th/^{234}U$ [tys. lat]
	A = 0.1	*A* = 0.2	*A* = 0.3	*A* = 0.5	
KG3-I	249^{+42}_{-36}	228^{+37}_{-32}	212^{+33}_{-29}	189^{+29}_{-24}	260^{+69}_{-43}
KG5-I	186^{+32}_{-29}	161^{+25}_{-22}	146^{+21}_{-19}	128^{+16}_{-15}	248^{+57}_{-37}
KK-I	586^{+81}_{-69}	558^{+78}_{-65}	533^{+74}_{-63}	493^{+68}_{-58}	> 300

uzyskanych metodami EPR i $^{230}Th/^{234}U$. Natomiast rozbieżność w przypadku próbki KG5-I jest znaczna. Jest raczej mało prawdopodobne, aby rozbieżność ta była spowodowana niską wartością współczynnika *A* (0.1 lub nawet mniejszą). Wydaje się, że przyczyn tej różnicy należy dopatrywać się raczej w przeszłości nacieku (silnie zmienna w czasie moc dawki od źródeł zewnętrznych?, anomalnie duża koncentracja ^{40}K?).

Tabela 3 prezentuje natomiast wieki EPR obliczone dla próbek, dla których co prawda były znane aktualne parametry szeregu uranowego, niemniej nie mierzono mocy dawki zewnętrznej w miejscach ich poboru. Jak wynika z tabeli, koncentrację uranu w badanych próbkach należy uznać za niską. W rezultacie, dawka wewnętrzna jaką otrzymuje kalcyt jest niewielka i dawka archeologiczna jest zdominowana przez dawkę zewnętrzną. Dane przedstawione w tabeli pokazują, że przyjęcie dwukrotnie większej dawki zewnętrznej powoduje zmniejszenie obliczanego wieku w prawie takim samym stosunku. Szczególnie wyraźnie widać to dla próbek starych (P1 i KF9), dla których na podstawie wyników pomiarów EPR można tylko w przybliżeniu starać się określić górną gracicę wieku. Natomiast dla żadnej z próbek cytowanych w Tabeli 3 nie istnieje kryterium, w oparciu o które można którąkolwiek z prezentowanych liczb uznać za rzeczywisty (czy przybliżony) wiek próbki. Dopiero dołączenie dat wyznaczonych metodą $^{230}Th/^{234}U$ pozwala na uściślenie przedziału wiekowego przy czym, w przypadku próbek P1,

Tabela 3

Obliczony wiek EPR próbek dla różnych założonych wartości mocy dawki zewnętrznej. W obliczeniach przyjęto wartość współczynnika *A* równą 0.35.

Kod	Założona wartość dD_z/dt [$\cdot 10^{-5}$ Gy/rok]	Wiek EPR [tys. lat]	Wiek $^{230}Th/^{234}U$ [tys. lat]	Koncentracja uranu [ppb]	Stosunek $^{234}U/^{238}U$
P1 Kamieniołom Zalesiaki	20±2	1115^{+205}_{-155}	> 350	30±2	1.12±0.06
	40±3	641^{+92}_{-78}			
	50±4	523^{+77}_{-65}			
KG10-I Jaskinia Psia	20±2	594^{+100}_{-75}	$360^{+\infty}_{-142}$	116±5	1.05±0.06
	30±2	459^{+56}_{-47}			
	40±3	373^{+46}_{-39}			
Z-I Jaskinia Żabia	20±2	633^{+222}_{-147}	> 350	57±7	1.29±0.22
	30±2	484^{+130}_{-100}			
	40±3	389^{+98}_{-78}			
KG9-III Jaskinia Głęboka	20±2	303^{+81}_{-68}	110^{+25}_{-21}	61±2	1.44±0.09
	40±3	184^{+46}_{-40}			
	55±4	141^{+35}_{-30}			
KF9 Jaskinia Wierzchowska Górna	20±2	1842^{+}_{-343}	> 350	33±2	1.05±0.11
	30±2	1456^{+698}_{-210}			
	40±2	1157^{+238}_{-149}			

KG10-I i Z-I jest to równoważne z ustaleniem dolnej granicy tego przedziału.

PODSUMOWANIE

Prezentowane wyniki obliczeń teoretycznych, jak również konkretne dane eksperymentalne jednoznacznie wskazują na istotną rolę dokładnej znajomości mocy dawki zewnętrznej przy określaniu wieku nacieków jaskiniowych metodą EPR. Pożądana jest także znajomość braku równowagi w szeregu ^{238}U. Ma to szczególne znaczenie w przypadku niskich koncentracji uranu. Warto w tym miejscu wspomnieć, że dotychczas badane nacieki jaskiniowe z obszaru Polski charakteryzuje właśnie niska koncentracja

uranu (w wielu przypadkach poniżej 60 ppb (Głazek, 1986; Duliński, 1988J). Stwarza to istotne problemy związane z określaniem ich wieku metodą EPR czy TL.

Jednym z podstawowych założeń przy stosowaniu metod EPR i TL dla celów datowania jest założenie o stałości mocy dawki zewnętrznej w przeszłości obiektu badanego. W przypadku nacieków jaskiniowych założenie to oznacza niezmienniczość otoczenia nacieku po jego uformowaniu. Wiadomo, że jaskinie są tworami dynamicznymi. Lokalne osuwiska materiału skalnego, wymywanie lub nanoszenie osadów, zmiany w konfiguracji szczelin prowadzące do zmian w cyrkulacji powietrza, mogą powodować zmiany mocy dawki zewnętrznej w czasie. Dlatego rozsądnym wydaje się postulat, aby pobór okazów do badań odbywał się każdorazowo ze szczególnym uwzględnieniem otoczenia danego egzemplarza i określeniu jego historii tak dalece, jak tylko jest to możliwe.

Należy zadbać także o oznaczenie przynajmniej stosunku aktywności $^{234}U/^{238}U$. W przypadku braku informacji o wielkości tego stosunku, wartość jego można wyznaczyć przy założeniu początkowego stosunku $^{234}U/^{238}U$. Postępowanie takie jest uzasadnione w przypadku posiadania pewnej ilości analogicznych danych z bezpośredniego otoczenia badanego egzemplarza.

Stosowanie techniki EPR w przypadku znajomości stosunków $^{234}U/^{238}U$ i $^{230}Th/^{234}U$ wydaje się być uzasadnione tylko w przypadkach, kiedy wiek próbki przekracza 350 tys. lat (w przeciwnym bowiem przypadku, wymienione wartości stosunków aktywności wyznaczają jednoznacznie wiek - por. równanie (5)). Natomiast pomiary EPR mogą okazać się bardzo cenne w przypadku próbek o wiekach przekraczających podany limit metody $^{230}Th/^{234}U$.

LITERATURA

Czerdyncew W. W., 1969, Uran-234; Atomizdat, Moskwa.

Duliński M., 1988, Skład izotopowy tlenu i wodoru w naciekach jaskiniowych datowanych metodą $^{230}Th/^{234}U$ jako obraz zmian paleoklimatycznych na obszarach kontynentalnych; Praca doktorska, MIFiTJ AGH, Kraków.

Głazek J., 1986, Wyniki datowań nacieków jaskiniowych z terenu Polski metodą $^{230}Th/^{234}U$; Zeszyty Naukowe Pol. Śl., Seria Matematyka-Fizyka, Z. 47, Geochronometria Nr 2, s. 55-65.

Grün R., 1985, Beiträge zur ESR-Datierung; Sonderveroeff. Geol. Inst. Univ. Köln,t. 59, s. 1-157.

Hennig G. J., Grün R., Brunnacker K., 1983, Interlaboratory comparison project of ESR-dating, phase I; PACT, 9

Hennig G. J., Herr W., Weber E., Xirotiris N., 1981, ESR-dating of the fossil hominid cranium from Petralona Cave, Greece; Nature, t. 292,s. 533-536.

Ikeya M., 1987, Electron spin resonance as a method of dating; Archaeometry, t. 20, s. 147-158.

Karakostanoglou I., Schwarcz H. P., 1983, ESR isochron dating; PACT, t. 9, s. 391-398.

Kaufman A., 1971, U-series dating of Dead Sea Basin carbonates; Geochim. Cosmochim. Acta, t. 35, s. 1269-1281.

Kaufman A., Broecker W., 1965, Comparison of ^{230}Th and ^{14}C Ages for Carbonate Materials from Lakes Lahontan and Bonneville; J. Geophys. Res., t. 70, s. 4039-4054.

Osmond J. K., 1980, Uranium disequilibrium in hydrologic studies; |w:| Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, (P. Fritz and J. Ch. Fontes, Eds.), vol.1, The Terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, s. 259-281.

Szabo B. J., Rosholt J. N., 1969, Uranium-series dating of pleistocene molluscan shells from southern California - An open system model; J. Geophys. Res.,t. 74, s. 3253-3260.

Thomson P., Ford D. C., Schwarcz H. P., 1975, $^{234}U/^{238}U$ ratios in limestone cave seepage waters and speleothem from West Virginia; Geochim. Cosmochim. Acta, t. 39, s. 661-669.

Thurber D. L., 1962, Anomalous $^{234}U/^{238}U$ in nature; J. Geophys. Res., t. 67, s. 4518-4520.

Wintle A. G., 1978, A thermoluminescence dating study of some Quaternary calcite: potential and problems; Can. J. Earth Sci., t. 15, s. 1977-1986.

Yokoyama Y., Quaegebeur J. P., Bibron R., Leger C., 1983a, ESR dating of Paleolithic calcite: Thermal annealing experiment and trapped electron lifetime; PACT, t. 9, s. 371-380.

Yokoyama Y., Quaegebeur J. P., Bibron R., Leger C., Chappal N., Michelot C., Shen G. J., Nguyen H. V., 1983b, ESR dating of stalagmites of the Caune de l'Arago, the Grotte du Lazaret, the Grotte du Vallonet and the Abri Pie Lombard: A comparison with the U-Th method; PACT, t. 9.

Wpłynęło do Redakcji: 21 marca 1989 r.

THE INFLUENCE OF UNKNOWN VALUE OF EXTERNAL DOSE RATE AND ACTIVITY RATIOS IN URANIUM SERIES ON THE AGE OF SPELEOTHEMS DETERMINED WITH THE ESR METHOD

Summary

Method of dating using elektron paramagnetic resonance (EPR) belongs to the group of methods based on radiation dosimetry. In these methods the age of dated sample is determined by measuring the magnitude of the dose absorbed by crystal grains separed from dated sample assuming the knowledge of the annual dose. The magnitude of the annual dose can be evaluated with satisfactory accuracy only in some very special cases. The authors present detailed theoretical analysis of the influence of uncertainity of the knowledge of annual dose upon the age of speleothems dated with the EPR method. The knowledge of annual dose is critical for accurate dating; especially in case of low uranium concentration in a

dated sample the effect of the magnitude of external dose rate is very important, and decreases slowly with increasing ratio $^{234}U/^{238}U$. The effect external dose rate decreases with the increase of the concentration of uranium, ratio $^{234}U/^{238}U$ in dated sample and with increasing sample age. Similarly, the lack of information on the ratio $^{234}U/^{238}U$ in a sample is an important factor limiting the accuracy of dating. The elimination of errors caused by unknown external dose rate is not possible, however, it is possible to reduce the errors associated with unknown ratios $^{234}U/^{238}U$ and $^{230}Th/^{234}U$. For experimental testing of the possibility of dating speleothems with the EPR method and verification of the theoretical considerations the authors have dated series of speleothem samples using both the uranium-thorium and EPR method. The results obtained indicate, that in specific geochemical conditions of the caves of the Tatra Mts and the Cracow-Wieluń Upland, with relatively low uranium concentration in speleothems, the EPR dating of speleothems in case of unknown external dose rate is completely impossible. Because of possible potential changes of the external dose rate, connected with various geological processes in the cave, the samples of speleothems for EPR dating should be collected very carefully, taking into account their probable expected geological history in order to minimize the effect of possible changes of the magnitude of external dose rate in the past.

ВЛИЯНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ ВНЕШНЕЙ ГОДИЧНОЙ ДОЗЫ И ОТНОШЕНИЙ АКТИВНИСТИ ИЗОТОПОВ УРАНА НА ВОЗРАСТ ПЕЩЕРНЫХ КАЛЬЦИТОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Резюме

Метод датирования с помощью электронного парамагнитного разонанса (EPR) принадлежит к группе методов использующих радиационную дозиметрию. Возраст образца определяется по измеренном значении дозы поглощенной через кристалические зерна датируемого образца и предложенном значении годичной дозы. Значение годичной дозы может быть определено с удовлетворительной точностью только в некоторых очень специальных случаях. Авторы представляют детальный теоретический анализ влияния неопределенности некоторых факторов на точность измерениавозраста по методу EPR. Точное знание значения годичной дозы является критическим параметром для надежности датирования по методу EPR; в случае низкой концентрации урана в датированном образце, влияние значения внешней годичной дозы является специально важным. Влияние внешней годичной дозы уменшается с повышением концентрации урана, отношения ^{234}U ^{238}U в датированном образце, а тоже с повышением возраста образца. Недостаток информции об значений отношения ^{234}U ^{238}U в образцах кальцита считается вторым фактором определяющим точность датирования. Исключение ошибок связанных с незнакомом значением внешней годичной дозы является невозможным но оказывается возможным поменшить ошибки связаны с незнакомыми значениями отношений ^{234}U ^{238}U и $^{230}Th/^{234}U$. Для экспериментальной проверки возможности датирования

пещерный кальцитовых отложений по методу EPR, включая проверку теоретических рассуждений, авторы провели измерения возраста методом EPR образцов датированных урановo-ториевым методом. Полученные результаты указывают, что в случае геохимических условий пещер Татр и Краковско-Велюнской Возвышенности, датирование по методу EPR при незнакомом значении внешней годичной дозы совсем невозможно из-за низкой концентрации урана в образцах кальцита. Образцы кальцита для датирования EPR должны быть отбираны особенно тщательно, имея в виду возможные изменения внешней годичной дозы вызванные в прошлом гелогическими процессами внутри пещеры. Для уменшения ошибок связанных с возможными изменениями внешней годичной дозы в прошлом нужно учитивать геологическую историю развитя пещеры и её влияние на непосредственное окружение пещерных кальцитовых отложений отбираемых для датирования по методу электронного парамагнитного резонанса.