

第四纪地质样品的ESR测年法

梁任又 金嗣炤 彭子成 黄培华

(中国科学技术大学)

本文介绍了ESR测年法的发展、现状以及此方法的优越性。介绍了电子自旋共振的基本原理及ESR测年法的基本原理。并通过对周口店石笋样品年龄(6×10^4 a)的测定具体介绍了此方法的实际运用过程。最后,就ESR测年法的一些有关问题进行了探讨。

关键词: ESR测年法 累积剂量 年剂量

一、引 言

用电子自旋共振法测定第四纪地质和考古样品的年龄(ESR dating)是近年来发展起来的一门新技术,也是电子自旋共振法的一个新的应用领域。目前,全世界已有二十多个实验室从事这方面的研究工作。所研究的样品从洞穴中的骨骼、牙齿化石到海底的生物化石;从泉华、石笋等碳酸盐沉积物到火石、锆石以及石英、古陶瓷等各种样品。在我国,中国科技大学、国家地震局地质所和中国科学院生物物理所等几个单位也从1985年起开展了这方面的工作。

用ESR测年法可以测几千年至几百万年的地质年龄。这是一种非破坏性的分析方法,一个样品可以反复测定。某些其它方法(如热释光方法)不能测定的样品也可用此法测定。由于它的测试条件和方法较简单,样品用量较少,因此受到地质、考古学家以及ESR工作者的高度重视,并得到了迅速发展。

二、电子自旋共振原理

电子自旋共振又称电子顺磁共振。它的研究对象是含有未成对电子的顺磁性物质。电子可看作是一带负电荷的具有自旋运动的小球体,其自旋数为 $\frac{1}{2}h$ 。由于有自旋运动,就会产生自旋磁矩。此磁矩在空间的投影有两种可能的状态 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。在没有外磁场的情况下,自旋的这两种状态处于简并态,即其能量相等。一旦有外磁场加入,简并态将被解除。 $m = +\frac{1}{2}$ 和 $m = -\frac{1}{2}$ 两个能级将产生分裂,即塞曼分裂。其分裂的大小与外磁场强度成正比(见图1)。根据量子力学的计算,分裂后两能级之差为:

$$\Delta E = g\beta H \quad (1)$$

式中, g 为 g 因子,是一个无量纲的因子; H 为磁场强度; $\beta = \frac{eh}{2mc} = 9.27408 \times 10^{-24} \text{J/T}$,为

玻尔磁子，是磁矩的自然单位。

如果我们在垂直于磁场的方向加一频率为 ν 的微波，使得 $h\nu = g\beta H$ ，则处于低能级的电子就能吸收此微波能量而跃迁到高能级。这就是电子自旋共振。共振的条件是：

$$h\nu = g\beta H \quad (2)$$

一般ESR波谱仪的磁场都被一高频、小幅度的磁场所调制以获得好的灵敏度。因而ESR信号也被高频小磁场调制。所以我们观察到的ESR信号都是吸收峰的一次微分信号。吸收峰下所含面积的大小与参加共振的电子数成正比。当ESR信号的峰型、线宽相同时，则谱线的高度(即谱线的强度)与参加共振的电子数成正比。根据泡利不相容原理，凡成对分布在轨道上的电子，它们的自旋方向一定是反平行的，因其自旋相反，总自旋为零，不会与外磁场发生作用。只有未成对电子才可能产生自旋共振现象。

g 因子在ESR谱中是一个重要参数。它的大小反映了样品中复杂的分子场和晶格场的影响。即反映了样品的分子结构和晶格环境。一个自由电子的 $g=2.0023$ 。

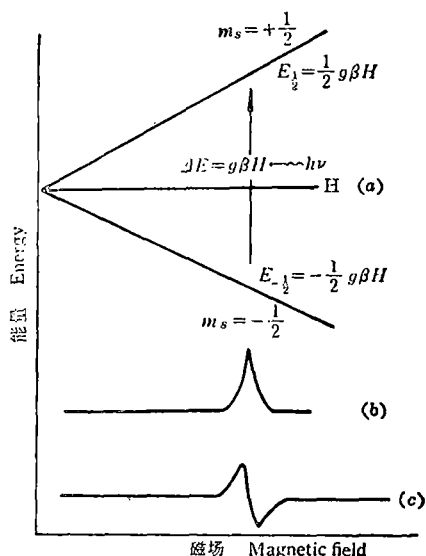


图1 (a) 自旋电子能级分裂与外磁场的关系
(b) ESR吸收信号 (c) ESR微分信号

Fig.1 (a) Relationship between the energy levels of electron spins and the external magnetic field

(b) The absorptive signal of ESR

(c) The differential signal of ESR

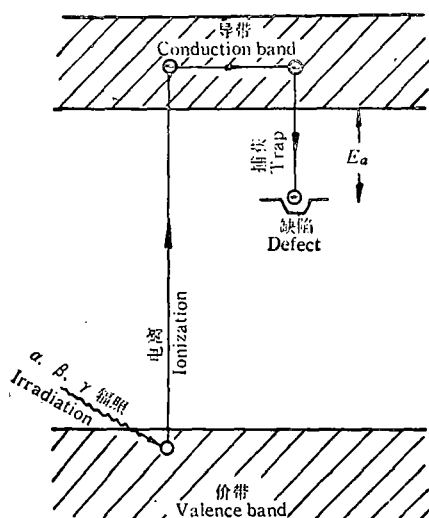


图2 辐射产生的电子被捕获的过程
Fig.2 Simplified schematic process of the trapping of radiation induced electrons

三、ESR测年法的基本原理

用ESR测定地质年龄的方法是基于对样品的天然辐射损伤的检测。地质和考古样品在自然环境中，遭受到 α 、 β 、 γ 及其它射线辐照，能将电子从它们所在的原子或离子中分离出来，产生未成对电子和空穴。这些电子和空穴被晶格中的晶格缺陷或俘获层所捕获，形成各种不同的顺磁中心。这些顺磁中心可以被ESR所探测(见图2)。

自然界中的地质矿物受到地球的各种运动作用(如地震、断层移动)，或受到太阳暴晒、深海的沉积等等机械或热的作用，晶格中的顺磁中心可认为消失为零。这就是ESR测年法的

零点。而化石样品, 只有当它形成化石后, 在结构上才成为晶体。也只有在这时, 它才能在放射线的辐照下形成顺磁中心。所以它的测年零点从形成化石后开始。

样品中顺磁中心的多少是与其在形成年代中所遭受的天然辐射累积剂量 AD 成正比。由于在形成过程中所遭受的辐射剂量率一般假定为恒定的, 于是顺磁中心的数目就与样品的年龄成正比。所以用ESR法测样品中顺磁中心的总数, 并采取一定的方法测出辐射年剂量率, 就可以确定样品的地质年龄。

首先用ESR法测定样品顺磁中心的数目来确定天然辐射累积剂量 AD (一般采用“附加剂量法”)。给一组等量的相同样品以不同的附加 γ 剂量照射后, 分别测量和记录ESR信号强度。经过线性拟合, 得到ESR信号强度与 γ 剂量的关系。将所得到的直线外推到ESR信号强度为零, 则可得到辐射累积剂量 AD (见图3)。

测得累积剂量 AD 后, 再测出此样品在自然环境中每年所接受的平均剂量——年剂量 D 。则可根据下式计算出该样品的地质年龄 A :

$$A = AD(\text{Gy}) / D(\text{Gy/a}) \quad (3)$$

从1985年起, 我们采用这种方法对不同样品进行了大量的测试工作。这些样品包括碳酸盐沉积物样品: 泉华、石笋、海滩岩; 化石类样品: 动物骨骼、珊瑚、丽蚌以及黄土石英样品等。其中一些样品的测定获得了较好的结果。

现在仅举周口店洞穴石笋一例, 对ESR测年法作一具体介绍。采用U系不平衡法测定此石笋样品的平均年龄为 $(6.5 \pm 0.4) \times 10^4$ 年^[3]。

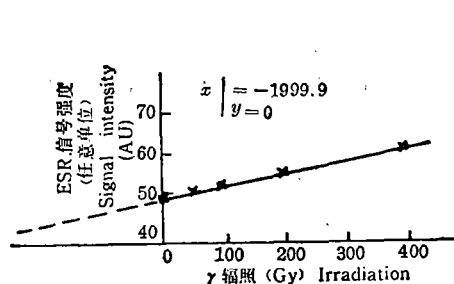


图3 利用附加剂量法测定天然辐射累积剂量

Fig.3 Determination of the accumulative dose (AD) of natural irradiation by additional doses

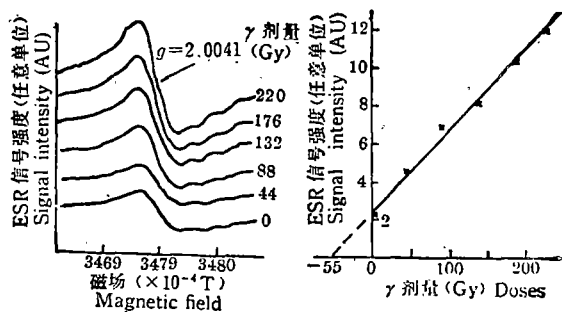


图4 周口店洞穴石笋(Ⅱ)样品 ESR 谱及 ESR 信号强度与辐照剂量的关系

Fig.4 The ESR spectra and the relationship between the ESR intensity and the irradiation doses of the stalagmite (Ⅱ) from the Choukoutien cave

四、天然辐射累积剂量 AD 的测定

在石笋的三个不同部位各取一组样品, 编号为石笋Ⅰ、石笋Ⅱ和石笋Ⅲ。样品经过仔细挑选, 并经过清洗处理后, 小心地研磨成100—200目的细颗粒。然后将每组样品分为五份, 每份用量150mg。用 ^{60}Co 放射源($2.2 \times 10^{15}\text{Bq}$)照射。最后在ER-200D电子顺磁共振谱仪上进行ESR测定。实验数据见表1。

每一组样品都得到一组ESR谱线。石笋Ⅲ样品的ESR谱见图4(左)。

表1 辐射累积剂量AD测定的实验条件

Table 1 The experimental conditions of the accumulative dose determination

项 目 Item	辐 照 剂 量 (Gy) Radiation dose						微波功率 Microwave power	调制频率 Modulation frequency	调制幅度 Modulation amplitude
编 号 No.	1	2	3	4	5	6	(mW)	(kHz)	Gpp
石笋 Stalagmite	0	44	88	132	176	220	2.0	100	2.5

表2 周口店石笋样品的天然辐射累积剂量及其它参数

Table 2 The accumulative doses of natural irradiation and other parameters of the stalagmite from the Choukoutien cave

样 品 Sample	ESR 信号强度 Y(任意单位)与辐照剂量 X(Gy)的对应关系 The relation between the ESR signal intensity Y(a.u.) and the irradiation doses X(Gy)							线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(r) Correlative coefficient	累积剂量 Accumulative doses (Gy)
石 笋 stalagmite	X	0	44	88	132	176	220			
I	Y	16.0	38.5	64.0	74.5	98.5	113.0	$Y=19.2+4.39X$	0.995	43.7
II		18.5	42.0	68.0	84.5	112.0	125.0	$Y=20.8+4.92X$	0.997	42.3
III		21.7	43.9	70.5	82.5	103.0	121.0	$Y=24.9+4.45X$	0.997	56.0

由图4(左)可以看出 $g=2.0041$ 峰的强度随着人工辐照剂量的增加而增加。根据峰高与附加辐照剂量的关系,采用最小二乘法进行线性拟合,得到ESR信号强度(任意单位)与人工辐照剂量(Gy)之间良好的线性关系。线性相关系数都在99%以上。然后根据所得的线性回归方程得到天然辐射累积剂量AD(见表2)。

五、年剂量D的测定

地质样品在自然环境中每年所接受的平均年剂量D与周围环境的年辐照剂量 D_e 以及样品本身所含的U、Th、K等放射性元素的年辐射剂量 D_i 有关,可表示如下:

$$D = D_e + D_i \quad (4)$$

由于放射性元素可产生 α 、 β 和 γ 射线的辐照。而 α 相对于 β 和 γ 的效率是不相同的,所以式

表3 石笋样品的年平均剂量(mGy/a)

Table 3 Annual doses of the stalagmites (mGy/a)

样 品 sample	放射性元素含量(ppm) Content of radioelements	K'	$K'D_{i\alpha}$	$D_{i\beta}$	$D_{i\gamma}$	D_i	D_e^*	D
石笋(I) stalagmite	U=0.13	0.097	0.0353	0.0191	0.0154	0.0698	0.70	0.770
	Th, K $\approx$ 0		0	0	0			
石笋(II) stalagmite	U=2.24	0.097	0.0651	0.0352	0.0283	0.129	0.70	0.829
	Th, K $\approx$ 0		0	0	0			
石笋(III) stalagmite	U=0.17	0.097	0.0461	0.0249	0.0201	0.0911	0.70	0.791
	Th, K $\approx$ 0		0	0	0			

(4)可引伸为:

$$D = D_e + K'D_{i\alpha} + D_{i\beta} + D_{i\gamma} \quad (5)$$

其中 $D_{i\alpha}$ 、 $D_{i\beta}$ 、 $D_{i\gamma}$ 为相应于 α 、 β 、 γ 射线辐照的年平均剂量。 K' 为 α 相对辐照效率(β 和 γ 的辐照效率可取为1)。这是由于在 α 粒子运动的过程中,很大一部分能量消耗在它和周围晶格原子的相互作用中,使得电离效率大为降低。根据文献[1]报道,对于碳酸盐类样品, K' 值一般在0.1—0.6。

本文采用 α 级联快对和热释光(TL)方法测定了石笋样品的U、Th含量以及 α 相对辐照效率 K' 。用原子吸收光谱仪测定了K(钾)的含量。并利用公式(5)和单位(ppm)放射性年剂量的Bell表^[5,6],可计算出石笋的年平均剂量 D (见表3)。

六、实验结果及讨论

根据公式(3) $A = AD/D$ 以及表2、表3的实验数据可以得到石笋的ESR年龄如表4。

表4 石笋样品的ESR年龄
Table 4 The ESR age of the stalagmite samples

样 品 sample	AD(Gy)	D(mGy/a)	ESR年龄(10 ⁴ a) ESR age	平均ESR年龄(10 ⁴ a) ESR mean age
石 笋 I stalagmite	43.7	0.770	5.7	6.0
石 笋 II stalagmite	42.3	0.829	5.1	
石 笋 III stalagmite	56.0	0.791	7.1	

ESR测年法的误差主要来自两个方面,一是测天然辐射累积剂量 AD 时,由于样品的处理、用量、杂质的影响以及实验条件等因素产生的误差(一般小于 $\pm 5\%$);二是来自平均年剂量 D 的测量误差(至少在 $\pm 10\%$ 以上^[1])。根据此误差估计,石笋的平均ESR年龄为 $(6.0 \pm 0.9) \times 10^4$ a,与文献[3]的U系平均年龄 $(6.5 \pm 0.4) \times 10^4$ a一致。

七、关于ESR测年法中几个问题的探讨

1. ESR 测年法的测年范围

ESR测年法的测年范围是由样品的不同及样品在自然界所处环境的温度而确定的。

首先,辐射所产生的顺磁中心必须有足够长的寿命,ESR测年法才有意义。而这些顺磁中心的寿命与它在自然界中所处的环境温度保持如下的关系: $1/\tau = \nu_0 C^{(-E/kT)}$ 式中, τ 为顺磁中心的寿命; T 为环境温度; ν_0 为频率因子; E 为活化能; k 为玻耳兹曼常数。

根据文献报道,石笋和泉华等碳酸盐沉积物的 ESR 峰($g=2.0035$)的平均寿命为 4×10^6 a^[1,4]。这对于所测得的石笋年龄 6×10^4 a是足够的了。我们曾对洛川黄土石英和泥河湾丽蚌顺磁中心寿命做过测定。对于黄土石英的 $g=2.0005$ 峰,寿命为 6.66×10^8 a,泥河湾丽蚌的 $g=2.0012$ 峰,寿命为 1.07×10^7 a以上。这相应于其年龄 73.6×10^4 a和 1.29×10^6 a也是足够的。由此可以看出顺磁中心的寿命是造成ESR测年法上限的一个因素。

另一个造成ESR测年法上限的原因是辐照产生的顺磁中心的饱和性。从图5(丽蚌的信号强度与辐照剂量关系图)看到这条直线已几乎平行于横轴。由于样品采自泥河湾年代很古老

的地层,其中由于辐照所产生的顺磁中心已接近于饱和。

对于不同的样品,达到饱和的年代也不同。一般由于石英本身的结构、性质决定了它接受辐照产生顺磁中心的效率较低,其达到饱和的年限较碳酸盐类样品要长得多。一般的地质矿物顺磁中心达到饱和态的年限在10—100百万年^[2]。

至于ESR测年法的下限主要取决于ESR谱仪的灵敏度。当然也与样品的种类有关。对于碳酸盐类样品一般可测得几千年,在最佳条件下甚至可测到几百年的数量级。

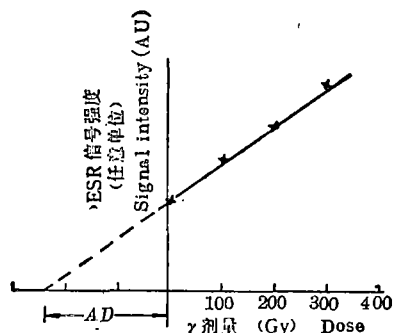


图5 泥河湾丽蚌样品的ESR信号强度与辐照剂量关系

Fig.5 Relationship between the ESR intensity and irradiation doses in the Lamprotula from Nihewan

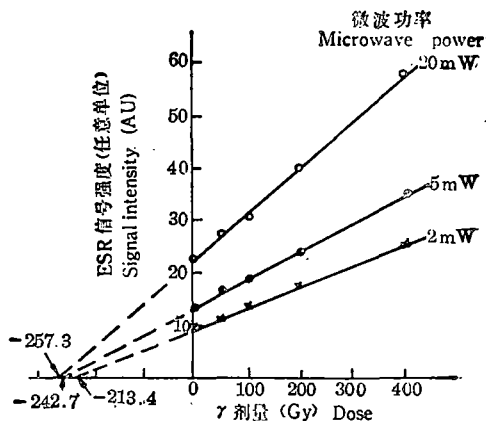


图6 辐射总剂量AD与微波功率的关系

Fig.6 Relationship between the accumulative doses (AD) and microwave power

2. 微波功率对累积剂量AD的影响

我们对四川鲜水河的肿骨鹿化石做了在不同微波功率条件下AD的测量,得到了一组不同的ESR强度与辐照剂量关系曲线(图6)。对同一样品得到了不同的辐照累积剂量。随着辐照功率的增加,AD值增加。现在一般认为微波功率取得越小,越接近于样品在自然界的状态^[1]。所以,一般都取在2mW以下。但这一问题似有进一步探讨的必要。

3. 有关年剂量D的测定

测定年剂量的方法多种多样。我们采用 α 级联快对的方法和原子吸收光谱方法测定样品本身的U、Th、K含量,再加上环境剂量。另外还可以在采样地点直接埋置剂量片或采样时连同周围土样一起采回,再埋入剂量片的方法。但不论哪种方法都必须认真考虑其测量误差,因为此项误差对年龄测定的影响很大。

社会科学院考古所李虎侯同志对本文的年剂量测定给予了很大的帮助和指导,提供了周口店洞穴样品的年剂量值;陈跃同志提供了石笋样品;中国科技大学应用化学系全裕才同志对样品的辐照给予很大的帮助。在此一并表示诚挚的谢意。

参 考 文 献

- [1] G.J. Henning and R. Grun, *Quaternary Science Reviews*, (1983), 2:157.
- [2] Motoji Ikeya, *Geoscience Canada, Reprint Series*, 2 (1985), 3:73.
- [3] 陈跃等, *科学通报*, 31(1986), 1576.
- [4] A. Rossi *et al.*, *IONICS* (book), Japan, 1985, p.77.

- [5] W.T. Bell, *Archaeometry*, **21** (1979), 243.
[6] W.T. Bell, *Archaeometry*, **19** (1977), 99.

ESR dating of the Quaternary geological samples

Liang Renyou Jin Sizhao Peng Zicheng Huang Peihua
(University of Science and Technology of China)

Abstract

The history, recent developments and superiority of ESR dating are described in this paper. The principle of ESR dating and the operative process are demonstrated by determining the age of a stalagmite from Choukoutien cave (6×10^4 a). Finally, some problems related with ESR dating are also discussed.

Keywords: ESR dating accumulative dose annual dose