

牙化石ESR测年信号特性的研究

陈士明 严小敏 胡 强 郭时清 范海鹰 郑成法

(复旦大学 上海 200433)

摘要 用电子自旋共振方法考察了动物牙化石样品测年信号的来源和性质。通过与纯物质的比较和使用正电子湮没技术进行的研究表明牙化石珐琅样品顺磁中心是由 PO_4^{3-} 离子产生的F中心所形成。

关键词 电子自旋共振测年, 牙化石, 正电子湮没技术

用ESR法测定化石年代^[1]是基于被测样品受到放射性物质的辐照后产生了能被ESR谱仪检测的顺磁中心, 因此, 研究样品中顺磁中心的来源和性质, 显然对推进ESR测年的实践和理论工作是十分有益的。本文是在对象牙和牛牙等化石进行ESR测年研究^[2,3]的基础上, 进一步讨论牙化石ESR信号在热稳定性等方面的性质和来源, 同时用正电子湮没技术研究了作为ESR测年信号的顺磁中心的特性, 试图在测年机理方面作一初步探索。

1 实验方法

1.1 材料

1.1.1 牙化石。象牙化石采自陕西大荔境内地下约20m的地层中;牛牙化石采自埋藏于河北迁安爪村的2m地下。

1.1.2 纯物质样品。 CaCO_3 、 CaF_2 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为市售分析纯试剂; $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 是实验室制备的, 合成方法见文献[4]。

1.2 样品制备

用机械方法先将牙化石的风化层和牙质层除去, 再用化学法将1mol/L的盐酸溶蚀珐琅表层约0.2mm, 余下的珐琅层分别用清水和乙醇清洗, 晾干后, 小心地将其压成粉状, 最后筛出过80目的粉末待用。

用 ^{60}Co 源进行 γ 辐照, 各种样品辐照剂量不同。其中象牙珐琅、 CaCO_3 、 CaF_2 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 样品的辐照剂量分别为0、1、4、7、12kGy;牛牙珐琅和 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 样品的辐照剂量分别为0、1、3、5、7、14kGy。辐照后的样品放置一周后进行ESR等测定。

1.3 ESR测定

用ER 200D-SRC型电子自旋共振谱仪在X波段测定ESR信号。用ER 4111VT系统进行变温实验。

1.4 X射线衍射分析

用日本理学电机株式会社生产的D/max- γ B型强力转靶X射线衍射仪对样品进行检测。实验条件:Cu靶, 管压40kV, 电流100mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 阶宽 0.02° 。

1.5 正电子湮没谱的测定

正电子湮没谱仪是由复旦大学组装。测定样品是用0.5g粉末压制成的厚度为0.5mm、直

径为1cm的圆片。

2 结果和讨论

2.1 牙珐琅样品中顺磁中心的热稳定性

在ESR谱仪上考察了不同温度下象牙化石珐琅样品顺磁中心的稳定性, 结果见图1。由

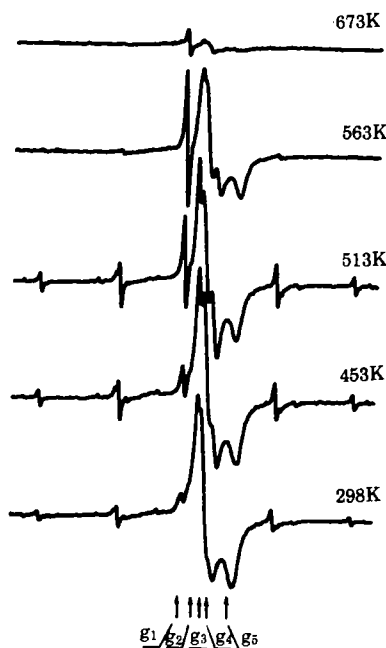


图1 象牙珐琅在不同温度时的ESR谱

$g_1 = 2.0061$, $g_2 = 2.0035$, $g_3 = 2.0020$,

$g_4 = 2.0010$, $g_5 = 1.9981$

Fig.1 ESR spectra of elephant tooth enamel at different temperature

从图1可见, 在298K时, 测年信号与其它信号复合在一起, 不太容易将它们分辨清楚; 而在513K时, 多种成分分辨得相当清楚。由此可知, 在用牙珐琅作为测年样品时, 如何消除有机自由基信号的干扰也是实验时要注意的问题。人们通常采用不同的微波功率、调制幅度和测量温度来遏制这种影响^[6]。上述实验结果提示人们可用另一种排除杂信号干扰的方法, 即通过变温实验, 在分辨清楚的谱图中找出各信号的变化规律, 然后编制程序, 只提取测年信号的强度, 由此来提高测年的准确性, 该方法的进一步研究尚待进行。

图1可知, 该样品在天然放射性元素的作用下产生了多种ESR信号。其中, $g_2 = 2.0035$, $a = 2.16\text{mT}$ 的信号是丙氨酸自由基信号^[5], 其强度随温度升高而增加。当温度升至533K时, 强度开始迅速下降; 而当温度达603K时, 信号完全消失。 $g_1 = 2.0061$, $g_4 = 2.0010$ 和 $g_5 = 1.9981$ 暂不能确定为何种信号, 故它们均不宜作为ESR测年信号。 $g_3 = 2.0020$ 的信号热稳定性很好^[2,3], 该信号与化石年代的测定有着密切的关系。该信号强度随温度变化的规律如图2所示。当温度低于433K时, 信号强度随温度升高略有增加, 这是由于加热增加了电子的热运动, 使较浅的电子陷阱中的电子转移到了 $g = 2.0020$ 的电子陷阱中。当温度高于433K时, 加热使俘获于陷阱中的电子逸出, 顺磁中心数减少, 导致ESR信号强度下降。

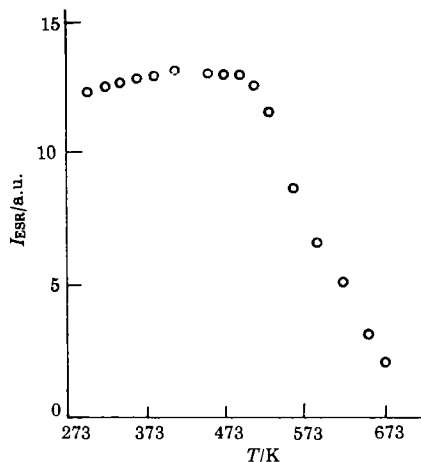


图2 象牙珐琅样品ESR信号强度($g = 2.0020$)与温度的关系

Fig.2 Response of ESR intensity ($g = 2.0020$) to temperature

2.2 牙珐琅与纯物质样品的比较

为了探索ESR测年信号顺磁中心的来源,经X射线衍射分析,证实象牙和牛牙珐琅的主要化学成分是 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 。纯物质样品 CaCO_3 、 CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 经 γ 辐照后进行ESR检测,结果见图3。谱图中前二者的ESR谱与牙珐琅的谱完全不同,而后二者的谱形、 g 值均非常类似。因此可以认为ESR信号可能来源于 PO_4^{3-} 受辐照后产生的顺磁中心。

2.3 正电子湮没技术的研究

正电子射入物质后,经过多次碰撞,慢化成热电子,最后发生湮没。如果介质中存在缺陷,正电子易被缺陷捕获后再湮没,此即正电子捕获态湮没。如果正电子在电子密度相对低的缺陷处湮没,其寿命就会相对延长。根据正电子湮没谱,可拟合解析得到不同成分的正电子寿命 τ_i ($i=1-4$)及其对应的强度 I_i ,由此可求得正电子平均寿命 τ_m 。一般用正电子平均寿命 τ_m 表征正电子的湮没特征。

用受到不同辐照剂量的 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 进行正电子湮没研究,结果表明正电子湮没寿命 τ_m 值随辐照剂量的增大而增加,其关系如图4所示。同样,用牙珐琅材料作正电子湮没试验,也得到类似的结果。牛牙珐琅样品仅受天然辐照的 τ_m 为297ps,而受人工附加辐照

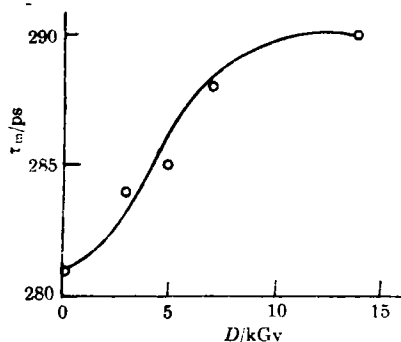


图4 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 的正电子平均寿命与辐照剂量的关系

Fig.4 Relationship between the average lifetime of positron and irradiation dose for $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ sample

时,ESR信号随着剂量增加而增大,其实质是F中心增加;而当样品加热退火时,则F中心减少。

综上所述,可认为本实验所用牙珐琅样品的主要化学成分是 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 。其中用于

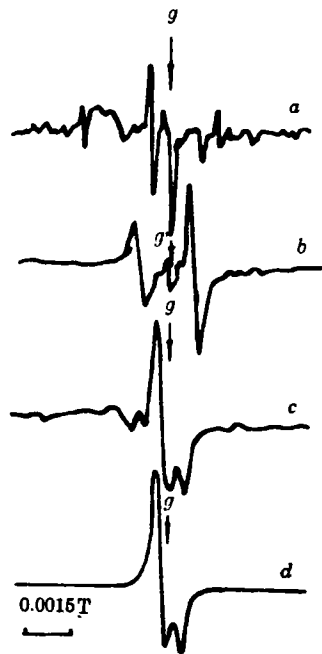


图3 纯物质样品的ESR谱

a. CaCO_3 , $g=2.0040$; b. CaF_2 , $g=2.0058$; c. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $g=2.0018$; d. $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, $g=2.0018$

Fig.3 ESR spectra of pure substance samples

(剂量为3kGy)的 τ_m 为305ps;象牙珐琅样品加热退火前后,其 τ_m 分别为292ps和276ps。我们认为,在象牙珐琅和 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 中产生ESR信号的顺磁中心,即由阴离子缺位组成的电子陷阱是F中心,F中心易捕获正电子,形成的捕获态会导致正电子平均寿命 τ_m 的增加,这与实验结果相符。如果样品中存在的是由阳离子缺位组成的空穴陷阱,即V中心,那么由于V中心不能与正电子形成捕获态,相反还会破坏体系中形成的F中心捕获态,结果导致平均寿命下降^[7],这与本实验结果不符。总之,根据正电子湮没实验可得到如下结果: $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 和牙珐琅样品经辐照产生的顺磁中心是F中心。当样品受 γ 辐照

测年的ESR信号来源于 PO_4^{3-} 阴离子缺位构成的F中心,它受辐照形成了顺磁中心。该中心在室温时相当稳定,由此可测得有意义的化石年龄。

参 考 文 献

- 1 Hennig G J, Grün R. Quaternary Sci Rev, 1983; 2:157
- 2 陈士明,唐静娟,汪弘,等.复旦学报(自然科学版), 1990; 29(1):50
- 3 严小敏,单伟芳,郭时清.复旦学报(自然科学版), 1990; 29(3):284
- 4 谢高阳,马士明.化学世界, 1986; 7:291
- 5 Sales K D, Oduwole A D. Nucl Tracks, 1985; 10:845
- 6 金嗣焰,黄培华.核技术, 1993; 16(4):225
- 7 Hantojärvi P著.何元金,郁伟中译.正电子湮没技术.北京:科学出版社, 1983:297

A study on ESR dating characteristics of tooth enamel fossils

Chen Shiming Yan Xiaomin Hu Qiang Guo Shiqing
Fan Haiying Zheng Chengfa
(Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract

The characteristics of ESR signals used in the dating of animal tooth enamel fossils have been investigated. According to the comparison of the results obtained from tooth enamel with those from pure substance and the study by positron annihilation technique, it can be concluded that the paramagnetic centers of tooth enamel is produced by PO_4^{3-} ion formed F centers.

Key words ESR dating, Tooth fossil, Positron annihilation technique