
Datowanie metodą Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR)

Daniel Roch
Fizyka techniczna
Sem IX

Zarys prezentacji

- Metoda EPR
 - Zarys teorii metody EPR
 - Datowanie metodą EPR
 - Przykłady zastosowań
 - Aparatura
 - Datowanie metodą EPR dla stanowiska paleolitycznego Wrocław Oporów
 - Preparatyka
 - Pomiar
 - Wyniki pomiarów
 - Obliczenia
 - Podsumowanie
-

Metoda EPR

■ Zarys teorii metody EPR

(EPR - Electron paramagnetic resonance)

W wyniku oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego z momentami magnetycznymi niesparowanych elektronów dochodzi do rozszczepienia ich poziomów energetycznych.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny jest obserwowany, gdy wielkość kwantu energii fali elektromagnetycznej padającej jest równa różnicy energii między sąsiednimi poziomami energetycznymi.

$$E_2 - E_1 = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot B$$

,gdzie:

h – stała Plancka $6,626176(36) \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$

ν - częstotliwość

μ_B - magneton Bohra $9,2740755(31) \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$

B – pole rezonansowe

g – stała rozszczepienia rezonansowego

Datowanie metodą EPR

- ❑ Polega na wyznaczeniu wieku próbki na podstawie koncentracji centrów paramagnetycznych wygenerowanych przez promieniowanie jonizujące
- ❑ Wiek ten definiuje się jako stosunek dawki całkowitej do mocy dawki rocznej

$$t = \frac{TD}{D_a},$$

Gdzie:

t – wiek próbki

TD – dawka całkowita

D_a – moc dawki rocznej

- ❑ Dawkę całkowitą wyznacza się mierząc koncentrację centrów paramagnetycznych w próbce, która jest wprost proporcjonalna do intensywności sygnału EPR

- Moc dawki rocznej

$$D_a = D_{\text{ext}} + D_{\text{int}},$$

$$D_{\text{int}} = D_U + D_{\text{Th}} + D_K,$$

Gdzie

D_{ext} – moc dawki zewnętrznej

D_{int} – moc dawki wewnętrznej

- Dawka całkowita

$$TD_{ac} = D_{\text{ext}}T + \frac{1}{2}DT + D_{\text{Th}}T + D_{U''} \frac{(r_0 - 1)}{\lambda_{U''}} (1 - e^{-\lambda_{U''}T}) -$$

$$- D'' \left\{ \frac{1}{\lambda_{\text{Th}}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Th}}T}) - \frac{(r_0 - 1)}{\lambda_{U''}} \left(1 - \frac{\lambda_{\text{Th}}^2 (1 - e^{-\lambda_{U''}T}) - \lambda_{U''}^2 (1 - e^{-\lambda_{\text{Th}}T})}{\lambda_{\text{Th}} \lambda_{U''} (\lambda_{\text{Th}} - \lambda_{U''}) T} \right) \right\},$$

- Gdzie

- TD – dawka całkowita w funkcji czasu z uwzględnieniem zaabsorbowanego ^{230}Th

-
- W praktyce datowanie przebiega następująco
 - Przygotowany materiał poddaje się napromienianiu dawkami kontrolnymi
 - Na podstawie uzyskanych widm EPR oblicza się intensywność sygnału EPR
 - Moc dawki zewnętrznej jest proporcjonalna do promieniowania jonizującego z otoczenia próbki
 - Moc dawki wewnętrznej wyznacza się metodami spektroskopowymi, na podstawie zmierzonych aktywności izotopów promieniotwórczych w próbce
-

■ **Ogólny zakres stosowania**

- **Badania centrów paramagnetycznych materiałów organicznych**
 - Rodniki, jonorodniki, kompleksy metaloorganiczne
 - **Materiałów nieorganicznych**
 - Jony metali przejściowych i ziem rzadkich
 - Elektrony przewodnictwa w metalach
 - **Materiałów zawierających defekty sieci krystalicznej**
-

■ Zastosowanie w datowaniu

□ Kalcytu

- Nacieki jaskiniowe
- Szkielety drobnych organizmów

□ Aragonitu

- Korale i mięczaki

□ Hydroksyapatytu

- Kopalne kości i zęby

□ Kwarcu

- Skały wulkaniczne i osadowe
- Szkielety niewielkich organizmów morskich

□ Inne

- Cyrkon, halit, gips, skalenie, ceramika kopalna, torfy, meteoryty
-

■ Przykłady materiałów do datowań

- Marmur (badania pochodzenia marmuru)
- Za charakter widma EPR odpowiadają
 - Domieszki jonów Mn^{2+} za Ca^{2+} w kalcyście
 - Jony Ca^{2+} lub Mg^{2+} w dolomicie

Kalcyt $CaCO_3$



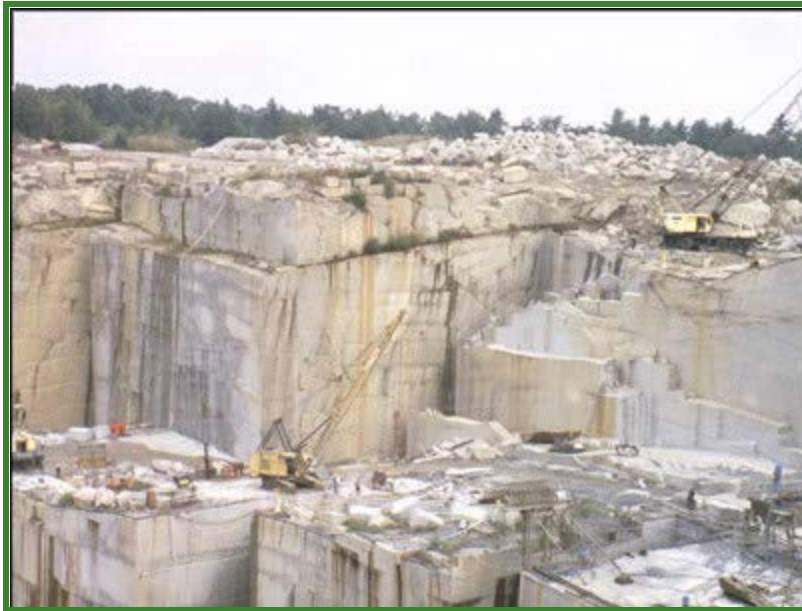
+

Dolomit $CaMg(CO_3)_2$

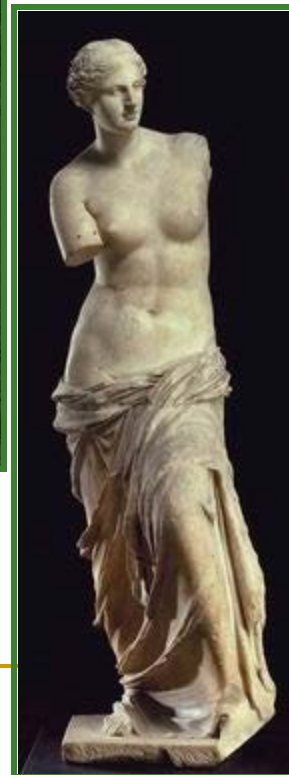


=

Biały marmur



Carrara, Włochy



Wenus z Milo

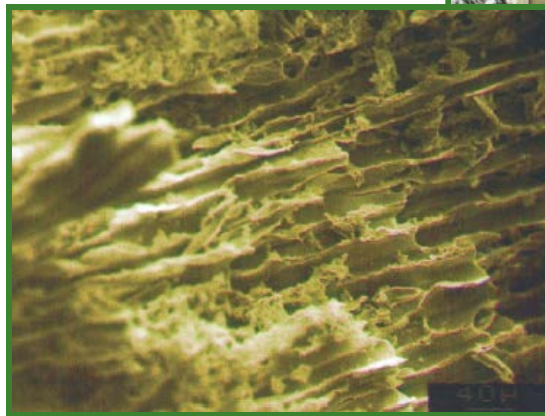
- Badanie sgraffit architektonicznych
 - Analizie poddaje się kształt linii węglowych



Kamienica na rynku w Legnicy



Fasada Zamku w Żarach



Węgiel drzewny z tynku sgraffitowego, obraz z mikroskopu skaningowego

- Kopalne kości
 - Widmo EPR uzyskiwane ze skryształizowanego apatyty hydroksylowego
$$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$$



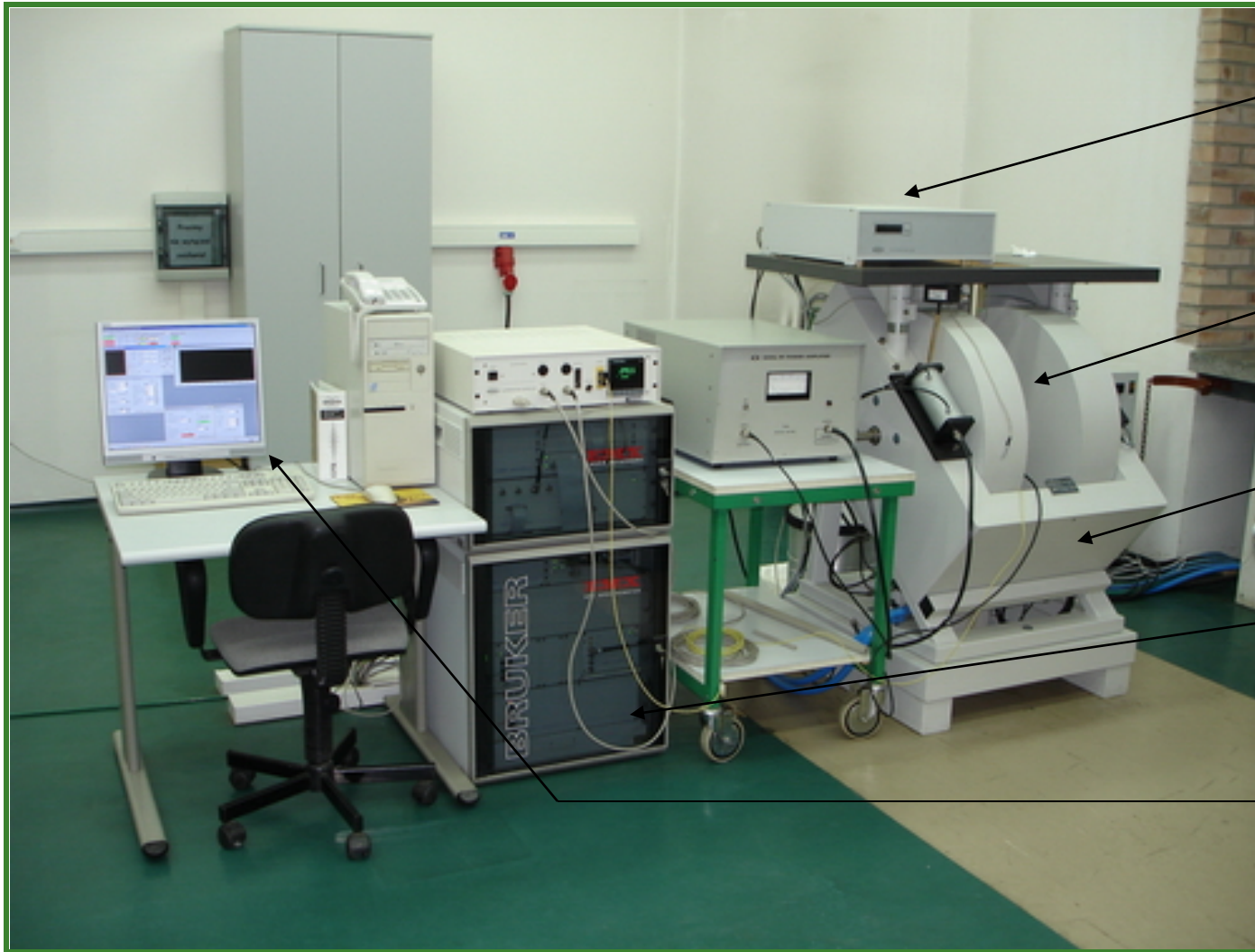
Apatyt



Kości mamuta
Zęby i kawałek czaszki

■ Sprzęt używany w datowaniu EPR

□ Spektrometr EPR



Blok
mikrofalowy

Wnęka
rezonansowa

Magnes

Konsola

System
pomiarowy

■ Pomiar spektrometrem EPR

- W rezonatorze umieszczamy próbkę
 - Trafiają do niego mikrofałe generowane przez blok mikrofalowy
 - Rezonator umieszczony jest pomiędzy biegunami elektromagnesu
 - Odbite od próbki fale trafiają do detektora
 - Są odpowiednio wzmacniane
 - Zapisywane w formie widma EPR
-

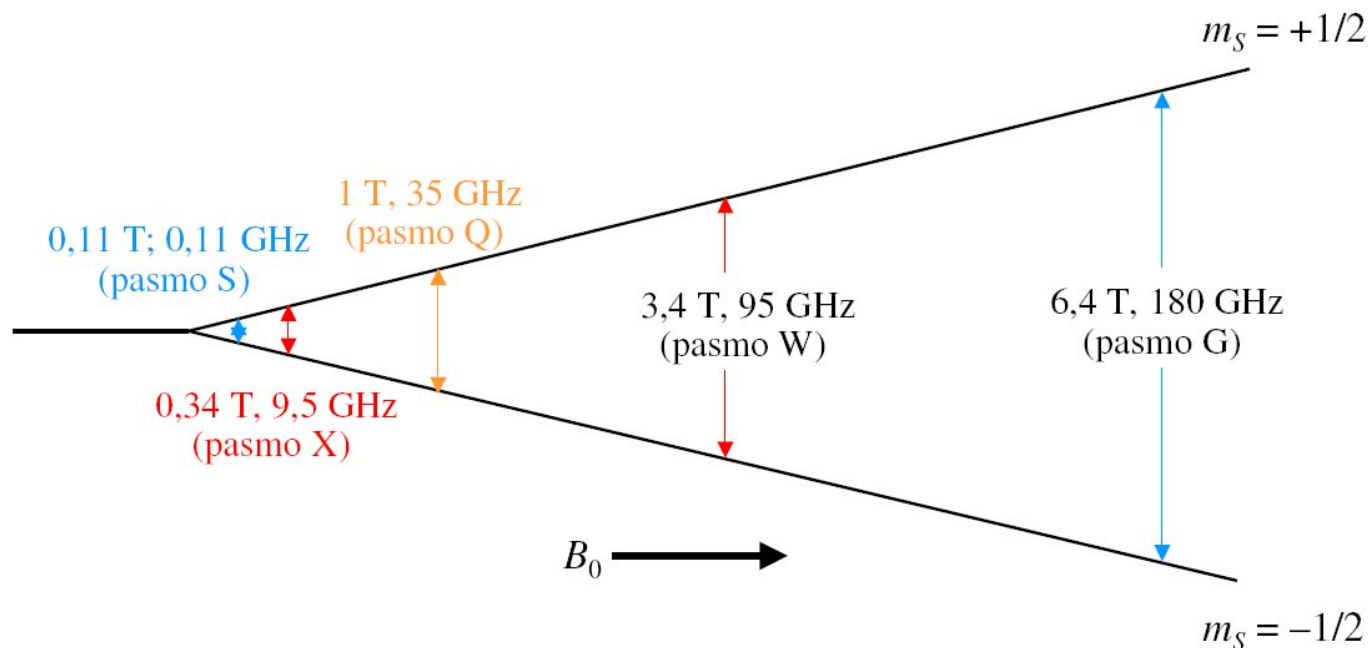
■ Spektrometr EMX firmy Bruker



Dostępne pasma:

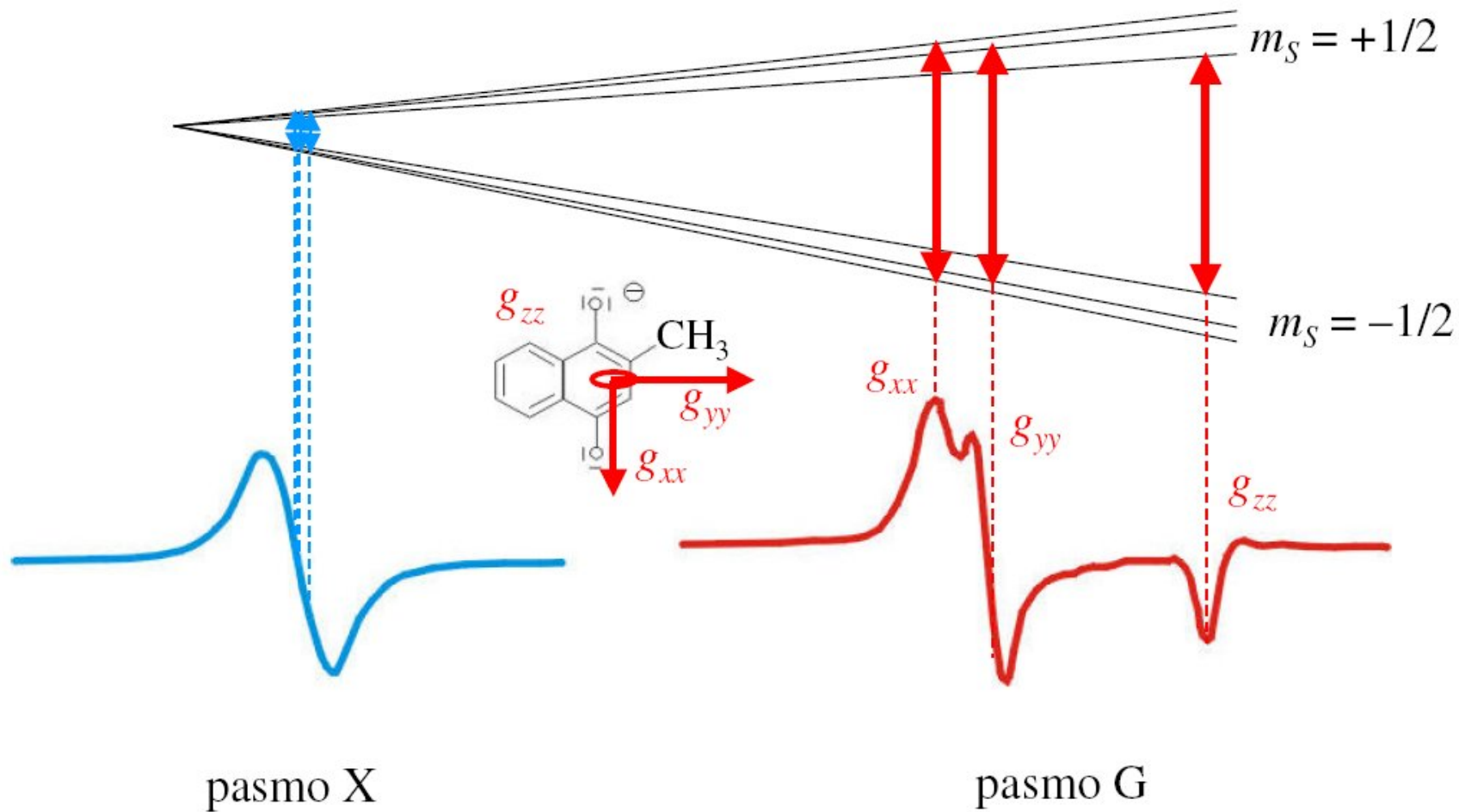
- X (0,34T; 9,5GHz)
- Q (1T; 35GHz)

Mikrofalowe pasma pracy spektrometru



- Optymalna częstość zmiennego pola zależy od rozmiarów próbek
- Im większe zmienne pole magnetyczne, tym lepsza rozdzielczość i wyższa czułość aparatu
- Dla pasma X głębokość wnikania ok. 1mm

Rozdzielczość widmowa pasm



Datowanie metodą EPR dla stanowiska paleolitycznego Wrocław Oporów

■ **Wykonanie pomiarów**

- **Pomiary widm EPR**
 - Wykonane w Zakładzie Fizyki Medycznej Instytutu Fizyki UAM w Poznaniu
 - Przy użyciu spektrometru EMX firmy Bruker pracujący w paśmie X (9,6 GHz)
 - **Napromieniowanie próbek kości**
 - Katedra Techniki Jądrowej Akademii Rolniczej w Poznaniu
 - **Pomiar koncentracji uranu i stosunków izotopowych**
 - Wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych PAN w Warszawie
 - **Analiza rentgenowska**
 - Instytut Geologii UAM w Poznaniu
-

■ Preparatyka

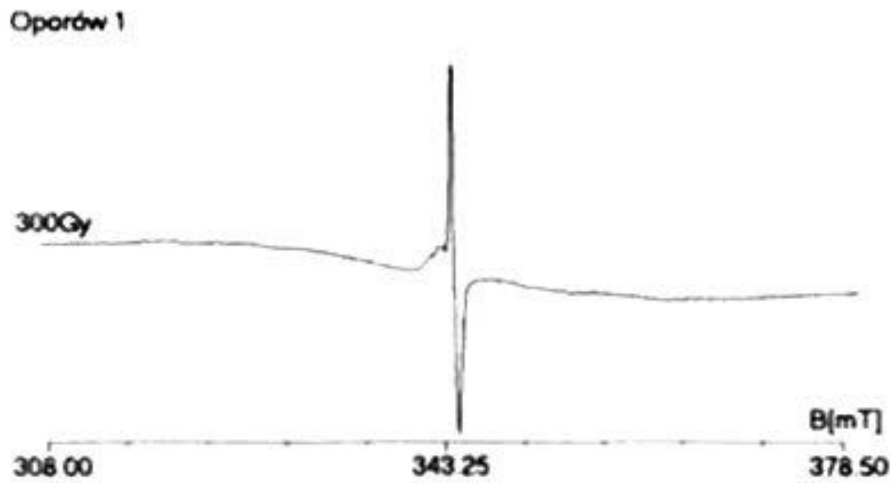
- Z próbek wydzielono twardą, litą część kości
- Oczyszczono mechanicznie z zanieczyszczeń powierzchniowych (2 – 3mm)
- Zmielono i przesiano (sito o oczku 0,063mm)
- Podzielono na 10 równych wagowo części
 - Masa każdej próbki $m = 0,4000(5)\text{g}$

■ Pomiary

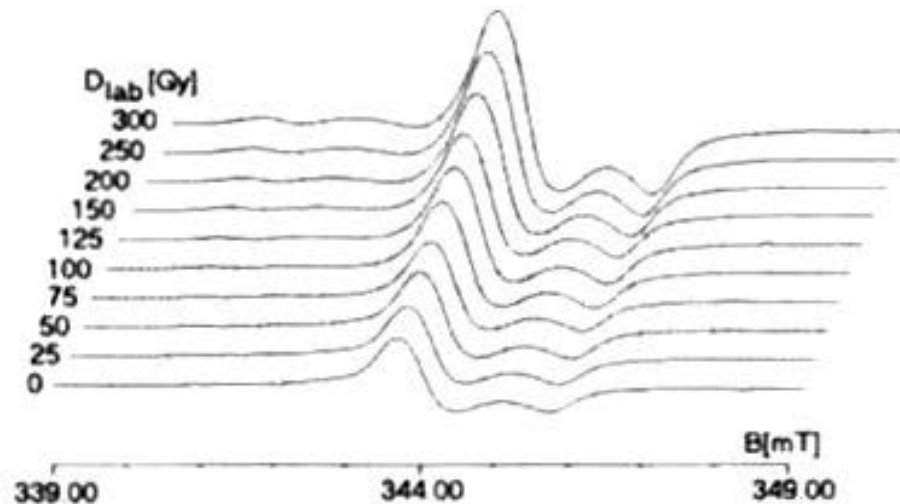
- Naświetlenie próbek dawkami gamma
 - 25, 50, 75, 100, 125, 200, 250, 300 Gy
 - Sygnał akumulowano 25 razy

■ Wyniki pomiarów

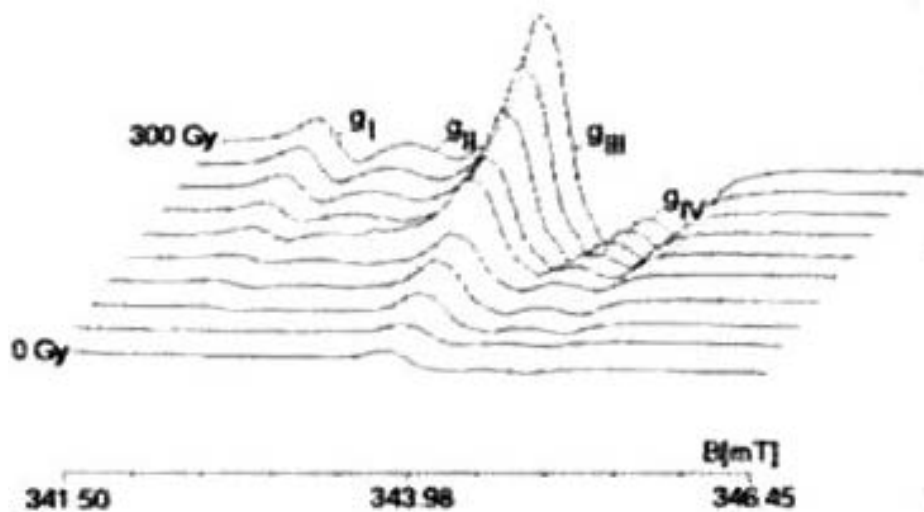
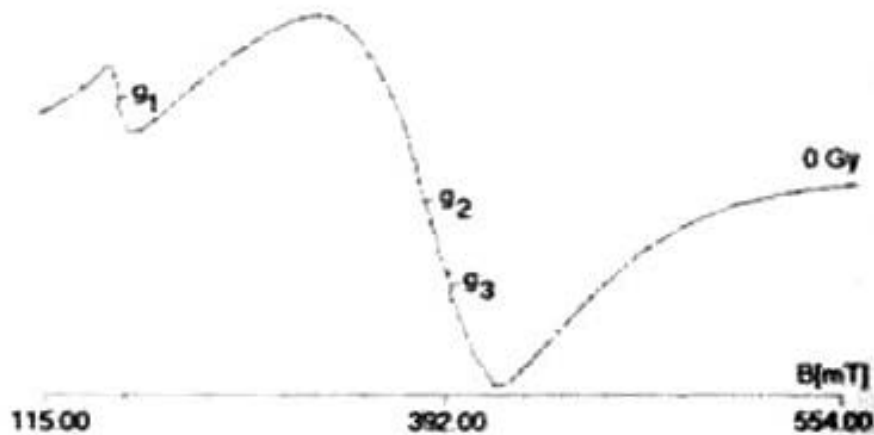
- Próbką Oporów 1 – kopalny ząb *Ungulata* (kopytne)
 - Brak domieszek paramagnetycznych
 - Domieszki powodują utrudnienia w obliczaniu intensywności sygnału



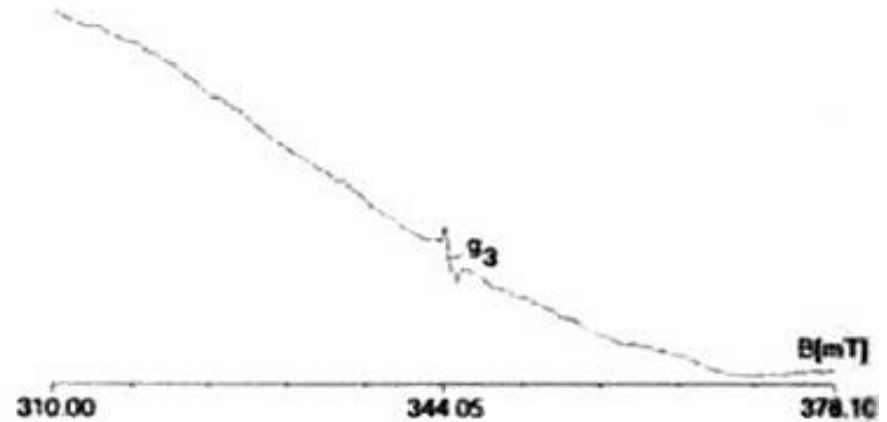
Widma eksperymentalne EPR, po naświetleniu kontrolowanymi dawkami promieniowania gamma



□ Próbką Oporów 2 – ząb trzonowy mamuta



Domieszki paramagnetyczne zidentyfikowano jako Fe^{+3}
Centrum g_3 jest centrum służącym do datowania EPR

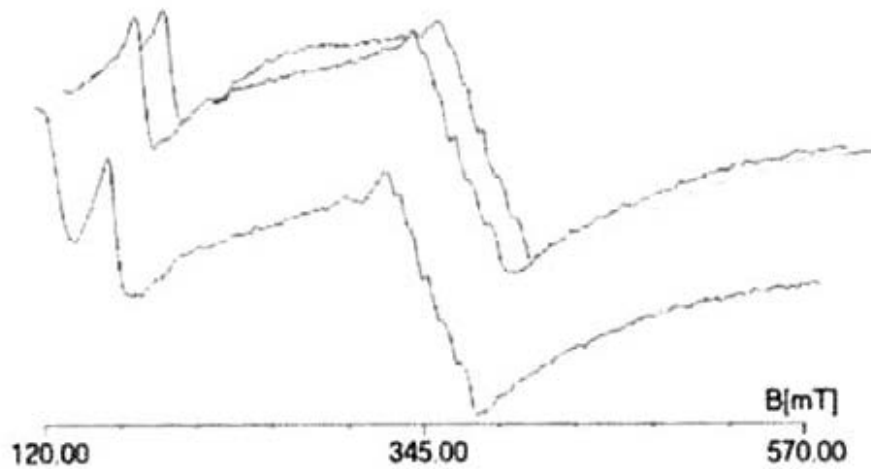


Centrum g_3 składa się z 4 linii, których intensywności rosną wraz z dawką laboratoryjną

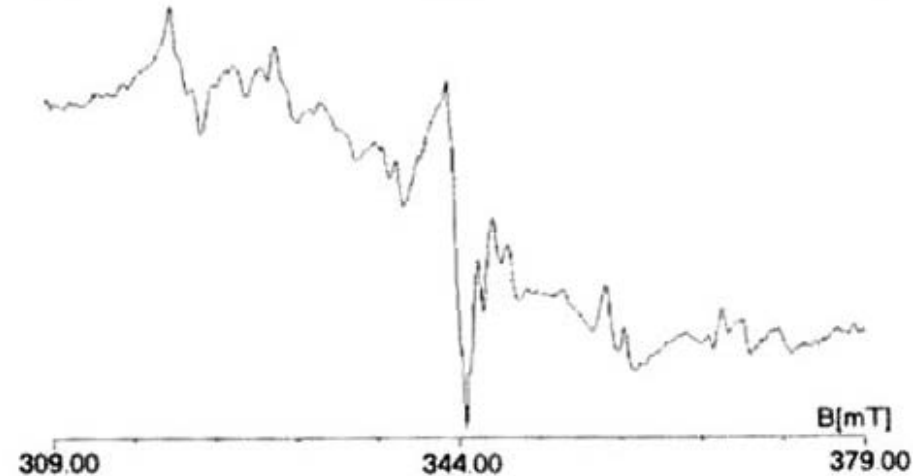
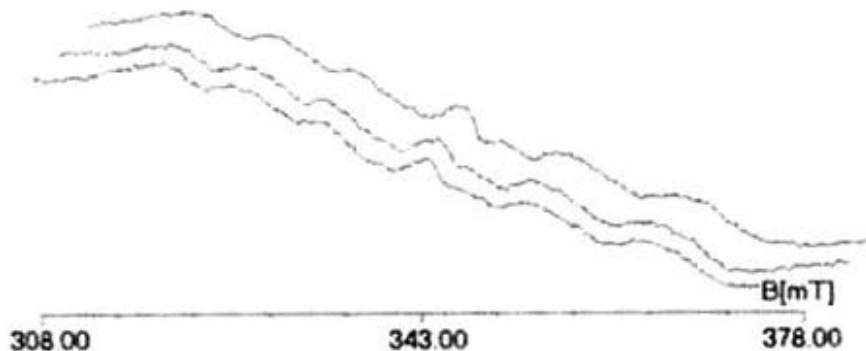
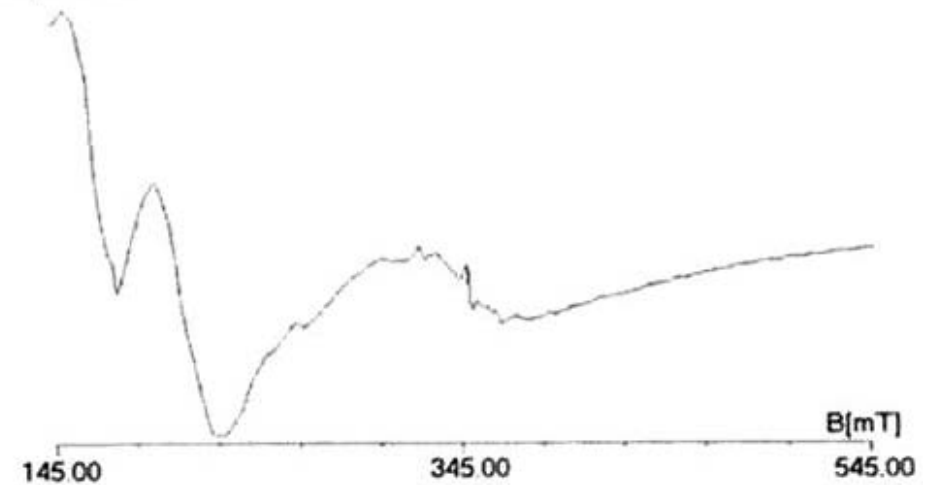
□ Próbki Oporów 3 i 4

- Przykład próbek o dużej koncentracji domieszek paramagnetycznych (żelazo, mangan)

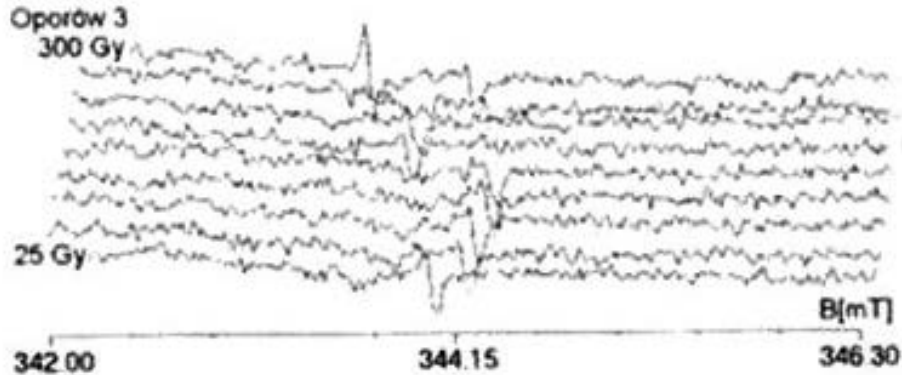
Oporów 3



Oporów 4



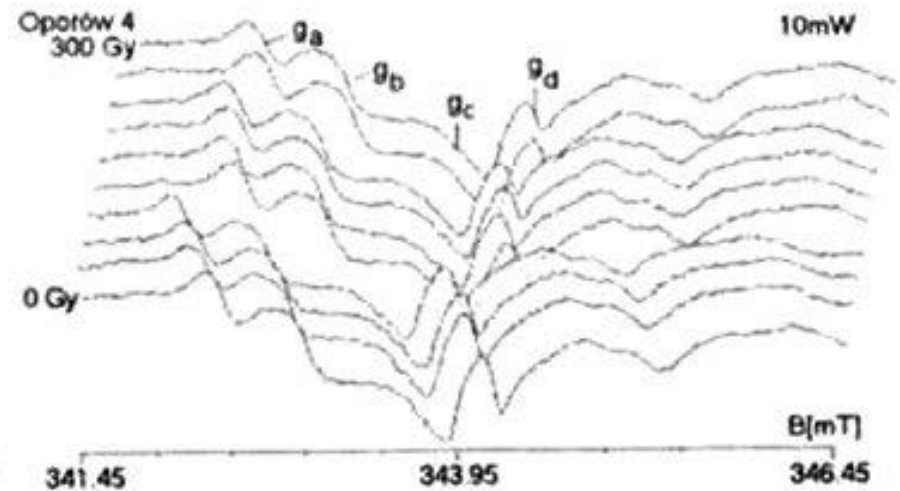
□ Próbki Oporów 3 i 4...



W związku z dużą porowatością próbki były narażone na silniejsze działanie wód, oraz większe zanieczyszczenie substancjami paramagnetycznymi.

Brak wzrostu intensywności sygnału EPR w zależności od dawki laboratoryjnej

Do datowania wzięto porowate części kości.



□ Dawka zewnętrzna

- Pomiar wykonano dla trzech próbek osadu pobranych podczas wydobywania datowanych próbek
- Na podstawie krzywej kalibracji sondy promieniowania gamma przeliczono wyniki z wyniki z imp/s na Gy/tys. lat
- Moc dawki zewnętrznej 0,14(40) Gy/tys. Lat

□ Pomiar aktywności uranu, toru oraz koncentracji uranu

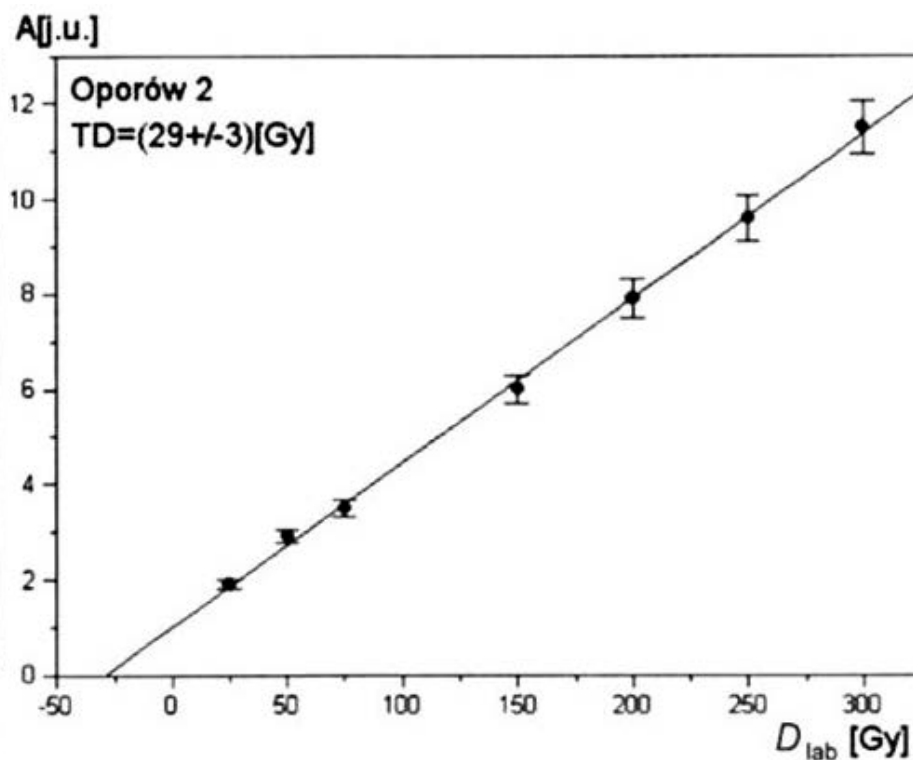
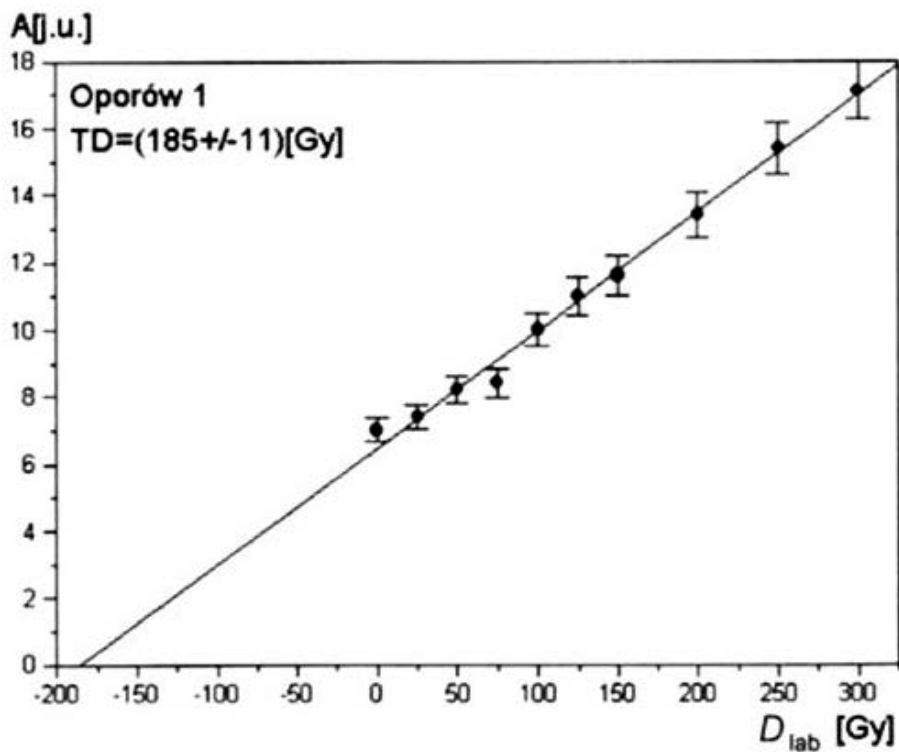
Próbka	Symbol lab.*	U (ppm)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Oporów 1	638	12,336±0,617	1,292±0,023	0,409±0,014	87
Oporów 2	640	1,081±0,066	1,303±0,068	0,080±0,003	26
Oporów 4	639	–	–	–	–
	656	–	–	–	–

■ Obliczenia

- Dawkę całkowitą uzyskuje się na podstawie amplitud krzywych absorpcji widm EPR danych próbek
- Wprowadza się korektę na obecność domieszek paramagnetycznych
- Niepewności pomiarowe oszacowano na 5% wartości amplitud

D_{lab} [Gy]	Amplituda $\times 10^6$ [j.u.]	
	Oporów 1	Oporów 2
0	7,0	2,2
25	7,4	1,9
50	8,2	2,9
75	8,4	3,5
100	10,0	3,6
125	11,0	6,2
150	11,6	6,0
200	13,4	7,9
250	15,4	9,6
300	17,1	11,5

- Wykresy zależności amplitudy sygnału EPR od dawki laboratoryjnej



- Dawki całkowite i wyniki datowań metodą EPR

Próbka	$TD [Gy]$	$t \times 10^3 [lata]$
Oporów 1	185 ± 11	41 <
Oporów 2	29 ± 3	59 <

■ Podsumowanie

- Jednym z ważniejszych elementów, mających znaczny wpływ na wiek otrzymywany metodą EPR jest preparatyka
 - Uzyskane wyniki datowań należy traktować jako zaniżone
 - Metoda datowania z zastosowaniem zjawiska EPR jest nadal w fazie udoskonalania
 - Model akumulacji uranu w badanych próbkach jest nadal na etapie końcowego opracowywania
-

■ Bibliografia

- „Wrocław Oporów – Najstarsze ślady osadnictwa i środowisko przyrodnicze”, Andrzej Wiśniewski i inni
 - „Rezonanse magnetyczne oraz wybrane techniki pomiarowe ciała stałego”, Paweł Schroeder
 - <http://www.epr.phys.amu.edu.pl/>
 - Strona uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Fizyki
Laboratorium EPR ENDOR
-