

УДК 535.37+549.6

Галина ХЮТТ, Ивар ЯЭК, Владимир ПОЛЯКОВ

## О ВЕРХНЕМ ПРЕДЕЛЕ И ТОЧНОСТИ ЭПР-ДАТИРОВАНИЯ РАКОВИН ИСКОПАЕМЫХ МОЛЛЮСКОВ

### Введение

Проблема лабораторной реконструкции палеодозы является общей для всех палеодозиметрических методов датирования.

Как известно, формирование палеодозы происходит под влиянием фонового природного радиационного излучения, мощность которого ( $2 \cdot 10^{-3}$  Гр/год) на много порядков меньше мощности калибровочного лабораторного облучения (1 Гр/мин).

В случае недостаточной надежности сохранения информации — недостаточного времени жизни носителей заряда на актуальных в датировании уровнях захвата — лабораторный и природный процессы формирования аккумулярованной дозы могут существенно различаться. Различия обусловлены прежде всего тем фактором, что при длительном (природном) процессе формирования палеодозы существенную роль начинают играть всевозможные каналы утечки запасенной информации (фединг). При лабораторной калибровке, формирующей аккумуляруемую дозу достаточно быстро, эти каналы утечки не успевают проявиться. Как следствие вышесказанного, величина насыщения интенсивности «возрастного» сигнала в зависимости от дозы при лабораторной реконструкции может быть больше соответствующей природной величины. Связано это с тем, что насыщение при лабораторной калибровке обусловлено заполнением носителями заряда всех имеющихся уровней захвата, а в природных условиях реализуется состояние равновесия между процессами запасаения и потерь носителей заряда.

Проблема обсуждалась зарубежными исследователями (Mejdahl, 1988; Varabas и др., 1988) с целью внесения поправок, обусловленных разницей механизмов формирования аккумулярованной дозы. Нами (Hütt, Jaek, 1989) разработана новая модель формирования палеодозы, существенно отличная от предложенных ранее, но по выводам весьма близкая модели Мейдала (Mejdahl, 1988). Ниже коротко приводятся основополагающие принципы нашей модели и обсуждаются результаты ее применения при ЭПР-датировании раковин ископаемых моллюсков.

### Основные положения модели формирования палеодозы

Процесс запасаения носителей заряда, или формирования палеодозы, всегда является процессом кинетики I порядка и описывается уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = \beta(N - n) - \alpha n, \quad (1)$$

где  $n$  — число электронов, запасенное за время  $t$ ,  $N$  — число вакантных уровней,  $\beta$  — вероятность захвата носителей заряда,  $\alpha$  — вероятность освобождения носителей заряда.



Решая дифференциальное уравнение (1), можно получить время формирования палеодозы

$$t = \frac{1}{\alpha + \beta} \ln \frac{\beta N}{\beta N - (\alpha + \beta)n}. \quad (2)$$

Для условий насыщения ( $n \rightarrow n_\infty$ )

$$t = \frac{n_\infty}{\beta N} \ln \frac{1}{1 - \frac{n}{n_\infty}}. \quad (3)$$

Введем обозначения:  $\gamma = \frac{dn}{dD}$  — чувствительность палеодозиметра к дозе (на линейной стадии зависимости),  $\beta N$  — вероятность заполнения пустых уровней,  $P$  — мощность дозы,

$$\beta N = \gamma P. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3) и учитывая определение  $\gamma$ , получаем

$$t = \frac{n_\infty dD}{dn \cdot P} \ln \frac{1}{1 - \frac{n}{n_\infty}}. \quad (5)$$

Итак, время формирования палеодозы зависит от мощности дозы  $P$  в общем случае.

Таким образом, при лабораторной реконструкции палеодозы в принципе время формирования последней может быть иным, чем при реализации природных условий. Опуская промежуточные математические операции, приведем формулу определения реального времени формирования палеодозы — возраста объекта  $t$ :

$$t = t' \frac{n_{\infty \text{ пр}}}{n_{\infty \text{ лаб}}} \frac{\ln \frac{1}{1 - n/n_{\infty \text{ пр}}}}{\ln \frac{1}{1 - n/n_{\infty \text{ лаб}}}}, \quad (6)$$

где  $t'$  — время формирования палеодозы согласно лабораторной реконструкции,  $n_{\infty \text{ лаб}}$  — лабораторная величина насыщения,  $n_{\infty \text{ пр}}$  — природная величина насыщения,  $n$  — количество электронов, регистрируемое в качестве естественного сигнала от образца.

Из формулы (6) видно, что если время жизни носителей заряда на соответствующем уровне захвата достаточно велико, т.е. потери запасенной информации незначительны, то  $n_{\infty \text{ лаб}} = n_{\infty \text{ пр}}$  и  $t = t'$ . Такая ситуация реализуется, например, для кварца при ТЛ-детектировании сигнала на ловушке с энергией термической активации  $1,85 \pm 0,05$  эВ ( $T_{\text{макс}} = 340^\circ\text{C}$ ): величины природного насыщения и лабораторного насыщения совпадают. Что касается щелочных полевых шпатов (термолюминесцентное и фотолюминесцентное детектирование сигналов) и карбонатов (электронно-парамагнитно-резонансное детектирование сигналов), то ситуация осложняется в связи с тем, что в них время жизни носителей заряда на соответствующем уровне захвата гораздо меньше, чем в кварце. В таких случаях имеет смысл говорить о т.н. критической мощности дозы ( $P_{\text{кр}}$ ), или о минимальной дозе, при которой начинает проявляться отличие лабораторно реконструируемого процесса формирования палеодозы от природного.

Не вдаваясь в математические детали, представим  $P_{кр}$  как функцию параметров палеодозиметра:

$$P_{кр} = \frac{\Delta D \cdot n_{\infty \text{ лаб}}}{\Delta n \cdot \tau}, \quad (7)$$

где  $\tau$  — время жизни носителей на ловушке.

Так как определение времени жизни носителей заряда — процедура весьма сложная и неоднозначная, требующая знания кинетики процессов, а также механизмов потери запасенной информации, то имеющиеся экспериментальные методы обычно не дают возможности достаточно надежной оценки этого важнейшего дозиметрического параметра.

В рамках предлагаемой модели для каждого конкретного образца с учетом реальной температуры его захоронения на основании экспериментальных параметров появляется возможность оценки реального времени жизни носителей

$$\tau_r = \frac{\Delta D \cdot n_{\infty \text{ лаб}} \left( \frac{n_{\infty \text{ лаб}}}{n_{\infty \text{ пр}}} - 1 \right)}{\Delta n \cdot P_{пр}}, \quad (8)$$

где  $P_{пр}$  — природная мощность дозы.

При использовании формул (6) и (8) сложность представляет определение  $n_{\infty \text{ пр}}$ , так как необходимо располагать образцами, возраст которых за пределами для используемого метода датирования (из того же климатического региона, что и датируемые образцы).

### Применение модели формирования палеодозы для ЭПР-датирования ископаемых раковин

На рис. 1 показан ЭПР-спектр арагонитовой раковины из морских отложений Архангельской области при различных режимах измерения. Выделение квазианалитической линии  $g=2,0012$  произведено согласно методике Молодькова (1986). В дальнейшем она использовалась как базовая для датирования.

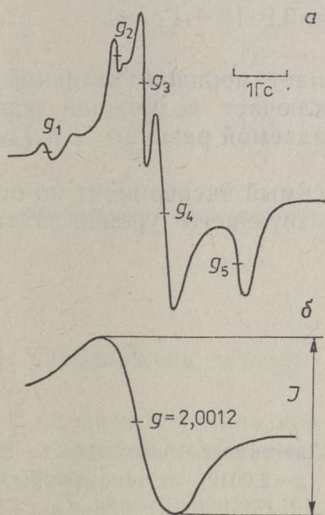


Рис. 1. ЭПР-спектр арагонитовой раковины (а) и выделенная квазианалитическая линия  $g=2,0012$  (б).

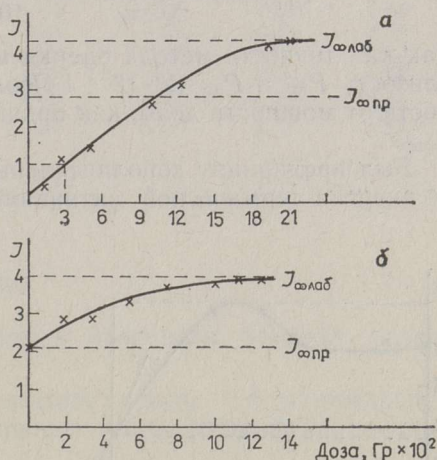


Рис. 2. Дозная зависимость интенсивности сигнала голоценной арагонитовой раковины (а) и раковины возраста  $\approx 40$  млн. лет (б).  $J_{\infty \text{ лаб}}$  — лабораторное насыщение,  $J_{\infty \text{ пр}}$  — природное насыщение.



На рис. 2, а представлена зависимость интенсивности сигнала  $g=2,0012$  от дозы для голоценовой арагонитовой раковины с территории Эстонии (средняя годовая температура захоронения на основе современных данных  $\approx 7^\circ\text{C}$ ). На рис. 2, б аналогичная зависимость представлена для древней раковины ( $3 \cdot 10^7$  лет) из района севернее Парижа (средняя годовая температура захоронения  $7-8^\circ\text{C}$ ). Как видно, для этой явно запредельной для ЭПР-датирования раковины облучение лабораторной дозой приводит к росту ЭПР-сигнала до определенной величины ( $n_{\infty \text{ лаб}}$ ), примерно в 1,5 раза большей, чем естественный сигнал, каким в данном случае без сомнения является  $n_{\infty \text{ пр}}$ . Такая же дозная зависимость и такое же соотношение  $n_{\infty \text{ лаб}}/n_{\infty \text{ пр}} \approx 1,5$  наблюдались и для другой достаточно старой раковины ( $1,5 \cdot 10^6$  лет) из северо-восточного региона СССР (температура захоронения много меньше  $7^\circ\text{C}$ ). Тот факт, что  $n_{\infty \text{ лаб}} > n_{\infty \text{ пр}}$ , свидетельствует о том, что в природных условиях насыщение определяется состоянием равновесия между процессами запасаения носителей заряда на соответствующем уровне захвата и ухода с него.

Как известно, каналами утечки информации могут быть термический фединг через зону проводимости, безызлучательные переходы, перераспределение зарядов, диффузия. Последние два канала особенно существенны при столь длительном захоронении палеодозиметров. Близость значений  $n_{\infty \text{ лаб}}/n_{\infty \text{ пр}}$  для различных климатических регионов может свидетельствовать в пользу предположения, что основные каналы утечки информации не являются столь жестко температурно зависимыми, как термический фединг через зону проводимости. Эта гипотеза весьма привлекательна, так как снимает остроту проблемы поиска запредельного образца для каждого климатического региона. Однако она требует серьезной экспериментальной проверки на запредельных образцах из различных климатических регионов.

На основании экспериментальных параметров палеодозиметра (рис. 2) нами были проведены оценки  $\tau_r$  и  $P_{кр}$ :

$$\tau_r = \frac{\Delta D \cdot n_{\infty \text{ лаб}} \left( \frac{n_{\infty \text{ лаб}}}{n_{\infty \text{ пр}}} - 1 \right)}{\Delta n \cdot P_{пр}} = \frac{30000 \cdot 43 \cdot 0,5}{10 \cdot 0,2} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ лет,}$$

$$P_{кр} = \frac{\Delta D \cdot n_{\infty \text{ лаб}}}{\Delta y \cdot \tau_r} = \frac{30 \cdot 43}{10 \cdot 3,3 \cdot 10^5} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ Гр/год.}$$

Так как точность метода оценки не превышает порядок величины, то близость  $P_{кр}$  и  $P_{пр}$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  Гр/год) не исключает возможной зависимости от мощности дозы, как причины наблюдаемой разницы  $n_{\infty \text{ лаб}}$  и  $n_{\infty \text{ пр}}$ .

Был предпринят дополнительный независимый эксперимент по оценке энергии термической активации соответствующего уровня захвата,

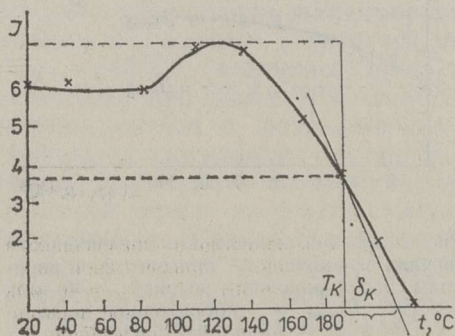


Рис. 3. Зависимость интенсивности ЭПР-сигнала ( $g=2,0012$ ) от температуры нагрева в импульсном режиме.  $T_K$  — температура полуспада максимума интенсивности сигнала;  $\delta_K$  — температурный интервал реализации полуспада интенсивности.



обуславливающего сигнал  $g=2,0012$ . Была снята в импульсном режиме зависимость интенсивности ЭПР-сигнала от температуры нагрева (рис. 3).

Согласно теории Лущика (Лущик, 1955), энергия термической активации может быть рассчитана по формулам:

$$E_T = \frac{kT_K^2}{\delta_K \ln 2} \quad (\text{I порядок кинетики}),$$

$$E_T = \frac{2kT_K^2}{\delta_K} \quad (\text{II порядок кинетики}),$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $T_K$  — температура полуспада интенсивности сигнала ЭПР,  $\delta_K$  — температурный интервал реализации полуспада.

Для I порядка кинетики  $E_T=1,1 \pm 0,2$  эВ. Аналогичные величины в кварце  $1,85 \pm 0,05$  (Hütt, 1979), в полевом шпате —  $1,5 \pm 0,2$  эВ (Хютт, Яэк, 1989). Таким образом, термическая стабильность носителей заряда на ЭПР-ловушках в карбонате несомненно меньше, чем на ловушках, используемых для термолюминесцентного и оптического датирования в кварце и щелочных полевых шпатах.

Термическая стабильность носителей заряда и является лимитирующим фактором при ЭПР-датировании ископаемых раковин. По предварительным данным, максимально детектируемая палеодоза составляет  $\approx 1400$  Гр (см. рис. 2, а): датировка образцов за пределами природной величины равновесного насыщения невозможна. В других случаях необходимо учитывать поправочные коэффициенты ( $>1$ ), полученные при лабораторной реконструкции согласно формуле (6) (см. таблицу).

Коэффициенты коррекции возраста

$\frac{I_E}{I_{\infty \text{ пр}}}$ , %	$I_{\infty \text{ лаб}}/I_{\infty \text{ пр}}$						
	1,1	1,2	1,5	2	3	5	10
10	1,002	1,005	1,03	1,04	1,04	1,04	1,05
25	1,015	1,03	1,06	1,09	1,10	1,12	1,18
50	1,033	1,06	1,15	1,23	1,26	1,31	1,38
75	1,10	1,17	1,33	1,46	1,61	1,69	1,78
90	1,23	1,38	1,57	1,72	1,90	2,32	2,45
99	1,82	2,20	2,78	3,33	3,38	4,18	4,42

$I_E$  — интенсивность естественного ЭПР-сигнала.

## Выводы

1. Предложена модель формирования палеодозы, которая позволяет:

а) оценить величину критической мощности дозы, т. е. минимальной дозы, с которой может иметь место разница в процессах формирования палеодозы;

б) оценить реальное время жизни носителей заряда на соответствующем уровне захвата;

в) рассчитать реальный возраст образца с учетом коррекции на потерю возрастной информации за время захоронения.



2. Плато-тест, используемый многими исследователями в практике датирования как гарантия отсутствия фединга, недостаточен для получения достоверного результата, так как с помощью этой процедуры лишь выделяется область сигналов, обусловленных ловушками с близкими дозиметрическими параметрами.

3. Тест на насыщение, используемый в палеодозиметрической практике (если после прибавки лабораторной дозы наблюдается рост сигнала, то полагают, что естественный сигнал не достиг величины насыщения), не является законным. Рост сигнала после лабораторного облучения будет наблюдаться и в случае насыщения, если время жизни носителей заряда на соответствующей ловушке недостаточно велико.

4. Термическая стабильность ЭПР-центров, используемых в датировании ископаемых раковин, недостаточно велика, что даже в образцах из вечной мерзлоты существенно снижает верхний предел детектирования аккумулярованной дозы, по предварительным данным, до 1400 Гр.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Луцк Ч. Б. Исследование центров захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах. Тарту, 1955, 87.
- Молодьков А. Электронно-парамагнитно-резонансное датирование раковин субфосфорных моллюсков: проблемы оценки палеодозы // Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллинн, 1988, 144—159.
- Varabas, M., Bach, A., Mangini, A. An analytical model for the growth of ESR signals // Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1988, 14, N 1/2, 231—237.
- Hütt, G., Jaek, I. The validity of the laboratory reconstruction of palaeodose // Ancient TL, 1989, 7, N 2, 23—27.
- Hütt, G., Smirnov, A., Tale, I. On the application of thermoluminescence of natural quartz to the study of sedimentary deposits // PACT, 1979, N 3, 362—373.
- Mejdahl, V. Long-term stability of the TL-signal in alkali feldspars // Quat. Sci. Rev., 1988, 7, N 3—4, 357—361.

Институт геологии  
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию  
6/XII 1989

Galina HÜTT, Ivar JAEK, Vladimir POLJAKOV

#### MATTUNUD MOLLUSKIKODADE EPR-DATEERIMISE ÜLEMISEST PIIRIST JA TÄPSUSEST

On vaadeldud akumuleerunud doosi laboratoorse rekonstrueerimise seaduspärasusi paleodosimeetrilise dateerimise eesmärgil, pakutud paleodoosi formeerumise mudel ja toodud laboratoorse doosi kriitilise võimsuse hinnang. Kriitilisest võimsusest suuremate väärtuste korral osutuvad loodusliku ja laboratoorse doosi formeerumisprotsessid ebaadekvaatseteks.

Galina HÜTT, Ivar JAEK and Vladimir POLYAKOV

#### ABOUT AN UPPER LIMITATION AND ACCURACY ON ESR-DATING OF FOSSIL MOLLUSC SHELLS

The kinetic model is proposed which enables one to insert age corrections for deposits with differing natural and laboratory saturation values. It is experimentally shown that such a situation may take place on ESR-dating of fossil shells. It has been proved that the upper limit of detection of accumulated dose is  $\approx$  of 1400 Gy. The saturation tests by means of the additive-dose method used by experimentators on ESR-dating of fossil shells seem to be invalid.