

УДК 551.79 : 550.93

А. МОЛОДЬКОВ

ЭЛЕКТРОННО-ПАРАМАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЕ ДАТИРОВАНИЕ РАКОВИН СУБФОССИЛЬНЫХ МОЛЛЮСКОВ: ПРОБЛЕМА ФЕДИНГА ПОГЛОЩЕННОЙ ПАЛЕОДОЗЫ

Одной из проблем современной четвертичной геологии является развитие детальной хроностратиграфии и разработка единой хроностратиграфической шкалы четвертичного периода, а также осуществление межрегиональной и глобальной корреляции континентальных, морских и океанических отложений.

В этой связи несомненна важность изучения четвертичных отложений шельфа, дна морей и океанов, исследование древних береговых линий и дельт крупных рек.

Наиболее важными индикаторами уровня древних водоемов являются раковины моллюсков. Они широко распространены в четвертичных отложениях, особенно морских, по периферии материков и в осадках внутриконтинентальных водоемов. Но в плейстоцене моллюски имели столь незначительные темпы эволюционного развития, что возникшие в них различия не могут служить основанием для расчленения осадков на биостратиграфической основе.

В последние десятилетия предпринимались многочисленные попытки определения абсолютного возраста раковин субфоссильных моллюсков различными методами с целью их использования в качестве хроностратиграфического критерия. Однако анализ литературных данных показал, что еще сохраняются серьезные трудности в оценке возраста морских осадков по заключенной в них малакофауне.

Так, например, при датировании раковин радиоуглеродным методом, определения надежны только до возраста 15—20 тыс. лет назад, а более древние датировки, как правило, весьма противоречивы и должны использоваться с высокой степенью осторожности и скорее в качестве минимальных, чем крайних (Olsson, 1974). Стремление расширить временной диапазон датирования раковин моллюсков до 250—300 тыс. лет назад методом $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ в целом представляется неудачным: результаты датировок находятся в согласии с другими методами менее, чем в половине случаев и часто подвергаются сомнению (Kauffman и др., 1971; Stearns, 1984; Купцов, 1986). Неприменим здесь и термолюминесцентный (ТЛ) метод: арагонитовые раковины не имеют термолюминесценции, при нагреве же кальцитовых раковин вследствие окисления органического компонента возникает хемилюминесценция, которая маскирует информативный сигнал, коррелирующий с накопленной палеодозой и с возрастом образца. Не оправдываются надежды, связанные с аминокислотным методом. Он, как известно, требует введения значительных поправок на изменение постседиментационных термических условий, поэтому может применяться как вспомогательный метод относительного датирования и в большинстве случаев, подобно методу $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, требует существенной корректировки и подкрепления другими методами.

В этой связи весьма актуальными явились бы разработки новых методов датирования для наиболее уязвимой, с точки зрения геохронологии плейстоцена, начальной и средней частей четвертичной шкалы.

В последнее десятилетие внимание многих исследователей было обращено к попыткам использования для целей геохронологии электронно-парамагнитно-резонансной (ЭПР) спектроскопии, которая позволяет различать и непосредственно регистрировать радиационно-индуцированные дефекты кристаллической структуры многих минералов. Эти радиационные дефекты могут создаваться под воздействием фоновой радиации окружающей среды и сохраняться в течение длительного времени. При известной концентрации радиационных дефектов, адекватной поглощенной палеодозе P_{Σ} , и скорости ее накопления \dot{D}_{Σ} , возраст геологического объекта t в простейшем случае может быть определен по формуле

$$t \text{ (тыс. лет)} = \frac{\text{поглощенная палеодоза } P_{\Sigma} \text{ (Гр)}}{\text{годовая доза } \dot{D}_{\Sigma} \text{ (мГр} \cdot \text{год}^{-1}\text{)}}. \quad (1)$$

Однако несмотря на широкие потенциальные возможности и достоинства нового способа датирования (Hennig, Grün, 1983), до настоящего времени сохраняется ряд серьезных проблем, поиски решений которых предприняты исследователями более чем десяти стран мира.

Одной из наиболее важных, практически не разработанных и не освещенной в литературе, является проблема фединга (ослабления) палеодозы, происходящего вследствие термодинамической неравновесности радиационных дефектов, образующихся в минерале-палеодозиметре под воздействием поглощенной в геологический интервал энергии ионизирующего излучения.

Фединг ограничивает время жизни радиационных дефектов, способность минерала сохранять в себе возрастную информацию и, в конечном счете, может явиться причиной существенного омоложения возраста геологического объекта при датировании его методами палеодозиметрии (Debenham, 1985; Mangini и др., 1983).

Предпринятое в настоящей работе исследование имеет цель выяснить существующие в природе закономерности накопления и временной гибели радиационно-индуцированных дефектов в карбонатном скелете раковин субфоссильных моллюсков и построить математические модели, позволяющие объяснить и количественно описать процесс запасаения в них палеодозы природной радиации.

Прежде чем рассмотреть кинетические зависимости накопления палеодозы в раковинах, рассмотрим возможность ее оценки по результатам ЭПР-анализов и основные закономерности, выявленные в условиях лабораторного эксперимента.

Лабораторная оценка палеодозы и возможность использования ее результатов для палеодозиметрического датирования

Палеодоза фоновой радиации, адекватная природной концентрации в раковине парамагнитных ионов CO_3^{3-} , может быть определена методом «добавочных доз» (Aitken, 1974), т. е. путем наложения лабораторных доз на природную с последующей экстраполяцией дозой зависимости к нулю, или по формуле

$$P_{\Sigma} = a^{-1} (\ln I_{\infty l} - \ln \Delta I), \quad (2)$$

где a — единичная дозная чувствительность; $I_{\infty l}$ — интенсивность аналитического ЭПР-сигнала при лабораторной дозе насыщения; $\Delta I = I_{\infty l} - I$; I — природная интенсивность резонансного сигнала.

Однако в большинстве случаев, по-видимому, прямой связи между величиной наблюдаемого в лаборатории эффекта в минерале-палеодетекторе и поглощенной за большой геологический интервал энергией фоновой радиации не существует вследствие специфического механизма ослабления дозы естественной радиации в природных условиях. Поэтому реконструированная в лаборатории палеодоза $P_{л}$, соответствующая величине запасенной палеодозы $P_{з}$, будет всегда меньше дозы $P_{п}$, поглощенной за большие геологические интервалы, на величину дозы релаксации $P_{р}$

$$P_{л} = P_{з} = P_{п} - P_{р}. \quad (3)$$

Релаксация, обусловленная механизмом термического опустошения центров захвата (ловушек), ограничивает время жизни захваченных носителей заряда. Их концентрация стремится достигнуть уровня термодинамического равновесия, который, как правило, намного ниже уровня, вызванного лабораторным облучением.

Скорость заполнения ловушек при действии ионизирующего излучения при условии, что процесс заполнения следует реакции первого порядка и новые центры захвата не образуются, может быть описана уравнением

$$dn/dt = ak\dot{D}(n_{\infty} - n) - \eta n, \quad (4)$$

где n — концентрация носителей заряда, адекватная поглощенной палеодозе; a — единичная дозная чувствительность минерала-палеодетектора, Гр^{-1} ; k — фактор ослабления излучения, учитывающий геометрию дозиметра; \dot{D} — скорость накопления палеодозы, $\text{Гр} \cdot \text{год}^{-1}$; n_{∞} — начальная концентрация радиационно-чувствительных элементов в детекторе, соответствующая уровню насыщения при лабораторном облучении (параметр свидетельствует о значительном отличии закона накопления дозы от линейного); η — постоянная термического опустошения ловушек, соответствующая вероятности освобождения электрона в единицу времени из ловушки глубиной E (эВ) при температуре T (К)

$$\eta = \frac{1}{\tau} = v_0 \exp(-E/kT), \quad (5)$$

где v_0 — частотный фактор, с^{-1} ; k — константа Больцмана; τ — время жизни электрона в ловушке, с.

Согласно уравнению (4), скорость накопления радиационных дефектов в минерале dn/dt определяется двумя конкурирующими процессами: увеличением количества дефектов под воздействием поля фоновой радиации и процессом их временной гибели.

В природе, в условиях слабой радиационной подсветки устанавливается динамическое равновесие между числом вновь образующихся и гибнущих центров, т. е. реализуются условия

$$ak\dot{D}(n_{\infty} - n) = \eta n; \quad dn/dt = 0,$$

откуда при $n \rightarrow n_{\infty \text{пр}}$, где $n_{\infty \text{пр}}$ — термодинамически равновесная концентрация радиационных дефектов в условиях природной радиационной подсветки, получим критерий кинетического равновесия, который заключается в выполнении равенства

$$n_{\infty \text{пр}} = \frac{n_{\infty}}{1 + \frac{1}{\tau ak\dot{D}}}. \quad (6)$$

Таким образом, уровень природного равновесия контролируется чувствительностью и геометрией минерала-палеодетектора, мощностью годичной дозы, временем жизни радиационных дефектов, первоначальной концентрацией центров захвата, а также, в соответствии с уравнением (5), температурой захоронения.

Из анализа уравнений (4) и (6) становится очевидным, что вследствие чрезвычайно широкого варьирования радиационных, термических, радиоспектроскопических (а также люминесцентных) свойств природных минералов нельзя ожидать постоянства уровня природного равновесия даже для объектов в пределах одной разновидности (например, раковин моллюсков, полевых шпатов, кварцев и т. д.). В этой связи попытки коррекции возраста минерала, исходя из неизвестного для данного конкретного образца уровня природного равновесия $n_{\infty\text{пр}}$, представляются несостоятельными. Исключением являются редкие в палеодозиметрии случаи, когда при достаточно глубоких уровнях захвата природная равновесная концентрация носителей зарядов $n_{\infty\text{пр}}$ может практически совпадать с максимально достижимой концентрацией $n_{\infty\text{л}}$ при лабораторной дозе насыщения. Так, например, в случае ТЛ-датирования четвертичных отложений по крупной фракции кварца при средних значениях годичной дозы $\dot{D}_2 = 2 \text{ мГр} \cdot \text{год}^{-1}$ и единичной чувствительности $a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Гр}^{-1}$ (Власов и др., 1979) условие $n_{\infty\text{пр}} \geq 0,95 n_{\infty\text{л}}$, согласно уравнению (6), выполняется при $\tau \geq 2 \cdot 10^7$ лет. Поскольку для кварца $\tau \geq 10^8$ лет ($T_m = 325^\circ\text{C}$, $T = 10^\circ\text{C}$; Wintle, 1977), то при датировании четвертичных осадков методом кварцевых включений федингом палеодозы можно, по-видимому, пренебречь.

Вид функции накопления палеодозы в карбонатном скелете раковин моллюсков

Процесс накопления радиационных дефектов в минералах-палеодетекторах описывается уравнением (4). При лабораторном облучении, релаксационным членом ηn в нем можно пренебречь. Тогда функциональная связь доза—эффект будет определяться следующим уравнением:

$$dn/dt = ak\dot{D}(n_{\infty\text{л}} - n). \quad (7)$$

После интегрирования при начальных условиях $n=0$ при $t=0$, уравнение (7) принимает вид

$$n = n_{\infty\text{л}}(1 - e^{-ak\dot{D}t}), \quad (8)$$

или, после умножения левой и правой частей на коэффициент пропорциональности C , связывающий число радиационно-индуцированных дефектов и интенсивность аналитического сигнала ЭПР, а также приняв $k\dot{D}t = D_\gamma$, получим

$$I = I_{\infty\text{л}}(1 - e^{-aD_\gamma}). \quad (9)$$

Для построения экспериментальной зависимости интенсивности резонансного сигнала от поглощенной дозы равные порции образцов рецентных раковин массой 200 мг облучали калиброванным γ -источником ^{60}Co с мощностью экспозиционной дозы $100 \text{ Р} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для отжига нестабильных парамагнитных центров облученные образцы выдерживали при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Концентрационные измерения проводили по методике, детально описанной ранее (Молодьков, 1988).

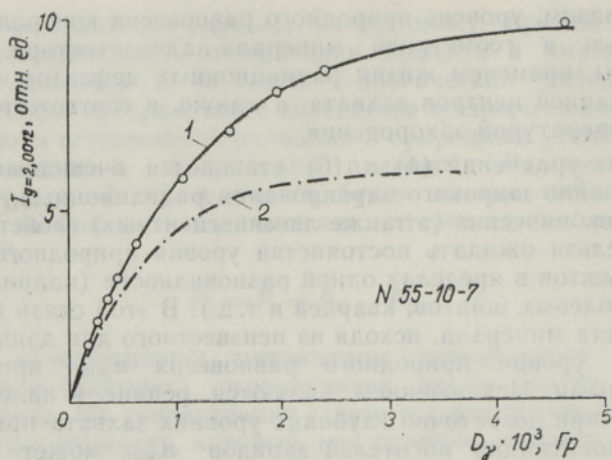


Рис. 1. Зависимости накопления радикальных центров CO_3^{3-} в карбонатном скелете раковин моллюсков от лабораторных (1) и природных (2) доз облучения по данным ЭПР-анализа. В качестве аналитического использовался резонансный сигнал с g -фактором 2,0012.
 1 — расчет по уравнению (9) при $I_{\infty, \text{Л}} = 10$ отн. ед., $a = 8,377 \cdot 10^{-4} \text{Гр}^{-1}$; кружочками обозначены экспериментальные данные; 2 — расчет по уравнению (14) при $I_{\infty, \text{Л}} = 10$ отн. ед., $\eta = 10^{-6} \text{год}^{-1}$, $a = 8,377 \cdot 10^{-4} \text{Гр}^{-1}$, $D_{\Sigma} = 1,8 \text{МГр} \cdot \text{год}^{-1}$.

Экспериментально установленный вид дозных зависимостей исследованных раковин при использовании в качестве эквивалента поглощенной дозы амплитуды аналитического сигнала $g = 2,0012$ (Molodkov, 1988) находился в хорошем согласии с дозной зависимостью, рассчитанной по уравнению (9) (рис. 1). Таким образом, установлено весьма важное для моделирования природного процесса запасаения палеодозы соответствие кинетики накопления поглощенной энергии в карбонатных скелетах раковин моллюсков закону реакции первого порядка, описываемого уравнением (9).

Кинетика процесса природной гибели радиационных центров

Выявление кинетики природной гибели парамагнитных центров и обоснование модели природного фединга в первом приближении должно основываться на результатах лабораторных термических исследований с последующей экстраполяцией данных термического эксперимента в область низких температур, при которых происходит их релаксация в естественных условиях.

В качестве модельного образца для термических экспериментов была выбрана древняя, возрастом около 550 тыс. лет назад, раковина *Astarte borealis* с запасенной палеодозой фоновой радиации 1072 Гр. Эксперимент состоял в термостатировании отдельных порций образца при шести различных значениях T в течение времени τ , при котором первоначальная концентрация радиационных дефектов, эквивалентная палеодозе P_0 , изменялась в e раз. Измерение концентрации дефектов производили по амплитуде аналитического сигнала с g -фактором, равным 2,0012.

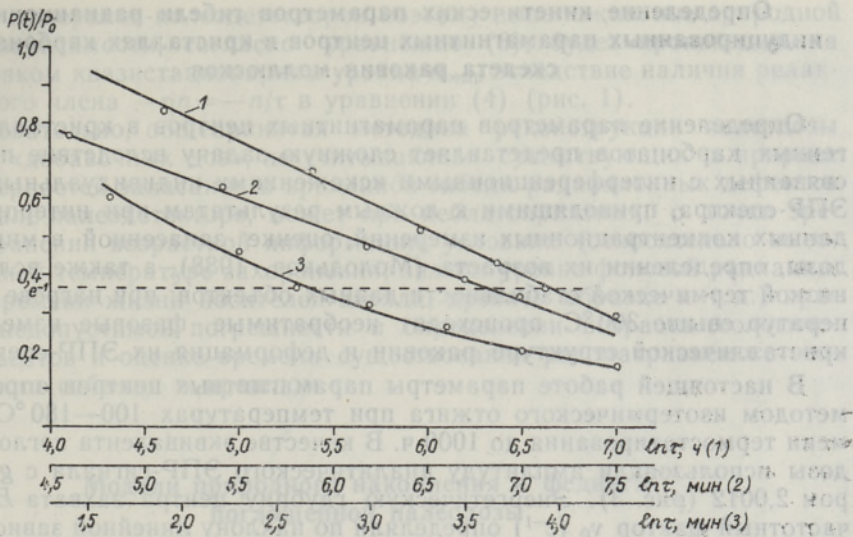


Рис. 2. Кинетика низкотемпературной релаксации запасенной в карбонатном скелете раковины моллюска *Astarte borealis* (№ 10—12—4) палеодозы $P_0 = 1072$ Гр при температурах термостатирования 100°C (1), 140°C (2) и 180°C (3).

На рис. 2 показано семейство зависимостей температурной гибели радиационно-индуцированных центров от времени термостатирования; при снижении температуры термостатирования происходило спрямление кинетических кривых в координатах $P(t)/P_0$ от $\ln \tau$, что указывало на соответствие кинетики отжига запасенных парамагнитных центров при низких температурах закону реакции первого порядка.

Установленный экспериментом факт спрямления кинетических кривых гибели парамагнитных центров $P(t)$ позволил допустить, что первый порядок реакции сохраняется и при экстраполяции результатов лабораторных исследований к нормальным температурам окружающей среды; и что процесс временного спада концентрации дефектов в природе подчиняется закону, описываемому процесс их гибели при низкотемпературном изотермическом отжиге:

$$n/n_0 = \exp - (t/\tau), \quad (10)$$

где n/n_0 — относительное число радиационных дефектов, сохранившихся в образце к моменту времени t .

Результаты проведенных исследований показали, что общим для раковин моллюсков явилось следование процесса накопления радиационно-индуцированных парамагнитных зарядов и их отжига реакции первого порядка, что свидетельствует в пользу того, что ЭПР-сигнал с g -фактором 2,0012, принятый в качестве аналитического для концентрационных измерений и реконструкции палеодозы при ЭПР-датировании раковин субфоссильных моллюсков (Molodkov, 1988), принадлежит к одному типу радиационного дефекта, который, по всей вероятности, связан с парамагнитным ионом CO_3^{3-} , стабилизированным ионами Y^{3+} (Marshall и др., 1968) или Mn^{3+} (Low, Zeira, 1972),

Определение кинетических параметров гибели радиационно-индуцированных парамагнитных центров в кристаллах карбонатного скелета раковин моллюсков

Определение параметров парамагнитных центров в кристаллах биогенных карбонатов представляет сложную задачу вследствие проблем, связанных с интерференционными искажениями индивидуальных линий ЭПР-спектра, приводящими к ложным результатам при интерпретации данных концентрационных измерений, оценке запасенной в минералах дозы, определении их возраста (Молодьков, 1988), а также вследствие низкой термической стабильности данных объектов: при нагреве до температур свыше 300 °С происходят необратимые фазовые изменения в кристаллической структуре раковин и деформация их ЭПР-спектров.

В настоящей работе параметры парамагнитных центров определяли методом изотермического отжига при температурах 100—180 °С и времени термостатирования до 1000 ч. В качестве эквивалента поглощенной дозы использовали амплитуду аналитического ЭПР-сигнала с g -фактором 2,0012 (рис. 3). Энергетическую глубину центра захвата E (эВ) и частотный фактор ν_0 (с^{-1}) определяли по наклону линейной зависимости $\ln \tau$ от $1/kT$ из уравнения (5), преобразованного в линейное:

$$\ln \tau = \frac{E}{kT} - \ln \nu_0. \quad (11)$$

Получены следующие энергетические параметры парамагнитных центров CO_3^{2-} в карбонатном скелете раковин моллюсков: $E = 1,515$ ($\sim 1,52$) эВ, $\nu_0 = 8 \cdot 10^{13} \text{с}^{-1}$. В соответствии с полученными данными и уравнением (5), среднее время существования молекулярного иона CO_3^{2-} в раковине при температурах окружающей среды $T = -5$ и $+5$ °С составляет соответственно $12 \cdot 10^6$ и $1,14 \cdot 10^6$ лет. Это означает, что, например, за время $\tau = 1,14 \cdot 10^6$ лет при средней $T = 5$ °С первоначальная концентрация радиационных дефектов в раковине уменьшается в $e \approx 2,7$ раз. Таким образом, использование раковин субфоссильных моллюсков в качестве палеохронометра в позднем кайнозое представляется весьма перспективным, если при расчете возраста иметь возможность учитывать факт временной гибели радиационных дефектов в процессе их накопления.

Оценка палеодозы

Наиболее широко используемая во всем мире методика реконструкции палеодозы методом «добавочных доз» (Aitken, 1974) основана на предположении, что лабораторная дозная зависимость является аналогом природной функции накопления.

Однако из анализа уравнений (3), (4) и (6) следует, что это предположение справедливо только в том случае, когда время жизни носителей заряда на данном уровне захвата τ многократно превышает предполагаемый диапазон датирования, и термическим опустошением ловушек при данной температуре захоронения можно пренебречь. Так например, при датировании археологических объектов с использованием в качестве минерала-палеодетектора, экстрагированного из древней керамики кварца, для которого $\tau \geq 10^8$ лет (Wintle, 1977), можно ожидать, что лабораторные и природные дозные зависимости будут идентичны, по крайней мере в актуальной для датирования области. В геологии же диапазон датирования соизмерим со временами жизни носителей заряда в боль-

шинстве минералов-палеодетекторов, поэтому вышлагаживание природной дозой зависимости, согласно уравнению (6), будет происходить на более низком квазистационарном уровне $n_{\infty\text{пр}}$ вследствие наличия релаксационного члена $-\eta n = -n/\tau$ в уравнении (4) (рис. 1).

Следовательно, общепринятая методика реконструкции палеодозы методом «добавочных доз», не учитывающая существующих в природе закономерностей запасаания и временной гибели радиационных дефектов в минерале-палеодетекторе, может при неблагоприятных, с точки зрения сохранения возрастной информации, условиях (относительно высокой средней температуре захоронения, низком уровне фоновой радиации, малом времени жизни носителей заряда, древнем образце и т. д.) привести к недопустимой погрешности в определении возраста геологических объектов и оценке времени существования рассматриваемого геологического события в прошлом.

Модели природного накопления и фединга поглощенной палеодозы

Раковина моллюска (палеодетектор) под воздействием облучения природными радиоактивными элементами, входящими в состав вмещающих отложений и самой раковины, накапливает радиационно-индуцированные дефекты, концентрация которых пропорциональна запасенной энергии ионизирующего излучения. Изменение во времени числа радиационных дефектов в раковине n может быть описано уравнением

$$dn/dt = a\dot{D}_{\Sigma}(n_{\infty\text{л}} - n) - \eta n, \quad (12)$$

где a и $n_{\infty\text{л}}$ имеют тот же физический смысл, что и в уравнении (4), а $\dot{D}_{\Sigma} = k\dot{D}$.

Модель I. Интегрируя уравнение (12) при условии, что мощность дозы постоянна во времени и все центры захвата в начальный момент времени были пустыми, т. е. $n=0$ при $t=0$, получим

$$n = \frac{n_{\infty\text{л}} a \dot{D}_{\Sigma}}{a \dot{D}_{\Sigma} + \eta} (1 - e^{-(a \dot{D}_{\Sigma} + \eta)t}). \quad (13)$$

Умножив обе части уравнения (13) на коэффициент пропорциональности C , связывающий число радиационно-индуцированных дефектов и интенсивность аналитического ЭПР-сигнала, получим выражение для расчета природного накопления радиационных дефектов, концентрация которых эквивалентна интенсивности сигнала I :

$$I = \frac{I_{\infty\text{л}} a \dot{D}_{\Sigma}}{a \dot{D}_{\Sigma} + \eta} (1 - e^{-(a \dot{D}_{\Sigma} + \eta)t}). \quad (14)$$

Здесь $I_{\infty\text{л}}$ — интенсивность резонансного сигнала при лабораторной дозе насыщения, отн. ед.; I — природная интенсивность, отн. ед.; η — постоянная термического высвечивания, год⁻¹; \dot{D}_{Σ} — годовая доза, Гр · год⁻¹; a — единичная дозная чувствительность, равная отношению числа радиационных дефектов Δn , индуцируемых при воздействии единичной дозы ΔD , Гр⁻¹.

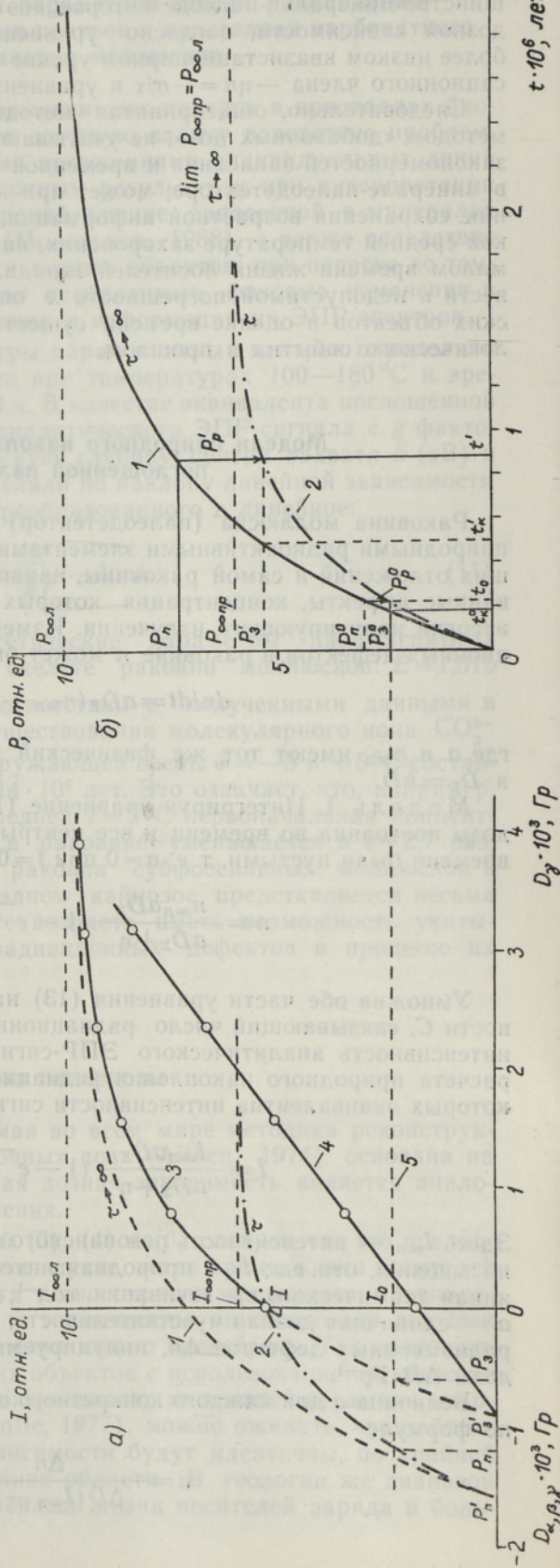
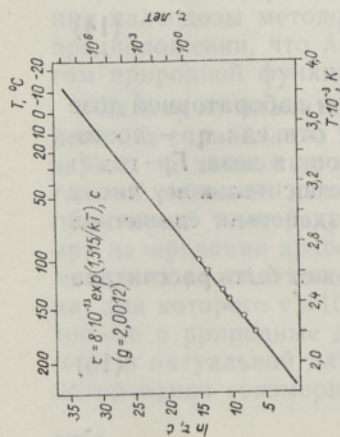
Величина a для каждого конкретного образца может быть рассчитана по формуле

$$a = \frac{\Delta n}{\Delta D (I_{\infty\text{л}} - I)}. \quad (15)$$

Рис. 3. Аррениусовская зависимость $\ln \tau$ от $1/T$, соответствующая низкотемпературной реакции распада радиационных дефектов в карбонате раковин субфоссильных моллюсков. По данным эксперимента определены энергетические параметры радикальных центров CO_3^- ($g=2,0012$) в карбонатном скелете раковин моллюсков: $E=1,515$ ($\sim 1,52$) эВ, $\nu_0=8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\tau=1,14 \cdot 10^6$ лет при $T=5^\circ \text{C}$.

Рис. 4. а) Характерные зависимости накопления радиационных дефектов в минерале-палеодефекторе в природных (1, 2) и лабораторных (3) условиях облучения. Величину накопленной за геологический период времени палеодозы P' (или P_3 при отличной от нуля прогенетической концентрации радиационных дефектов I_0 (5) в минерале-палеодефекторе) определяли путем построения зависимости $\ln (I_{\infty L} / \Delta I)$ от лабораторных γ -доз D_γ (4) с последующей ее экстраполяцией в область доз природного облучения D_α, β, γ до пересечения с нулевой ординатой в точке P'_3 ;

б) вид функций накопления палеодозы в зависимости от среднего времени жизни электрона в центре захвата: 1 — при $\tau \rightarrow \infty$; 2 — при $\tau=10^6$ лет и $D_\Sigma=1,8 \text{ мГр} \cdot \text{год}^{-1}$. Истинный возраст образца $t=t'-t_0$ определялся из уравнений (19) и (25) с учетом природного фединга (P') поглощенной палеодозы P'' и дозы P'_3 , эквивалентной прогенетической концентрации радиационных дефектов I_0 .



Для определения a может быть использовано также уравнение (9). Приняв $D_\gamma = P_3$, где P_3 — запасенная за геологический период времени доза природной радиации, определяемая путем построения зависимости $\ln(I_{\infty,л}/\Delta I)$ от γ -дозы D_γ (Apergs и др., 1981), получим

$$a = P_3^{-1} \cdot \ln \frac{I_{\infty,л}}{\Delta I}, \quad (16)$$

где $\Delta I = I_{\infty,л} - I$. (17)

По известным значениям параметров $I_{\infty,л}$, a , \dot{D}_Σ , I , P_3 и η , из уравнения (14) получаем расчетное выражение для определения возраста геологического объекта t , эквивалентного изменению концентрации радиационных дефектов от $I_0=0$ до I с учетом природного фединга поглощенной палеодозы

$$t = -\ln \left(1 - \frac{I(a\dot{D}_\Sigma + \eta)}{I_{\infty,л}a\dot{D}_\Sigma} \right) \cdot (a\dot{D}_\Sigma + \eta)^{-1}. \quad (18)$$

В случае, если постседиментационное накопление радиационных дефектов происходило от некоторой остаточной прогенетической концентрации $I_0 \neq 0$ (рис. 4), истинный возраст образца может быть определен из уравнения (18) путем вычитания временного компонента t_0 , эквивалентного начальной концентрации дефектов n_0 , соответствующей интенсивности сигнала I_0

$$t = \left[\ln \left(1 - \frac{I_0(a\dot{D}_\Sigma + \eta)}{I_{\infty,л}a\dot{D}_\Sigma} \right) - \ln \left(1 - \frac{I(a\dot{D}_\Sigma + \eta)}{I_{\infty,л}a\dot{D}_\Sigma} \right) \right] \cdot (a\dot{D}_\Sigma + \eta)^{-1}, \quad (19)$$

где \dot{D}_Σ — интегральная мощность дозы природного облучения, Гр · год⁻¹

$$\begin{aligned} \dot{D}_\Sigma = & \dot{D}_c + W_\gamma \dot{D}_{ext, \gamma} + W_\beta k_1 \dot{D}_{ext, \beta} + \\ & + k_3 k_\alpha \dot{D}_{int, \alpha}^U + k_2 \dot{D}_{int, \beta}^U + \dot{D}_{int, \alpha, k_2\beta}^{Th} (t). \end{aligned} \quad (20)$$

Обозначения компонентов \dot{D}_Σ приведены в ранее опубликованных работах (Molodkov, 1986; Молодьков, Раукас, 1988).

Выражения (1—3), (19) и (20) позволяют определить величину фединга поглощенной палеодозы фоновой радиации (дозу релаксации P_p)

$$P_p = \left(a t \dot{D}_\Sigma + \ln \frac{I_{\infty,л}}{\Delta I_0} - \ln \frac{I_{\infty,л}}{\Delta I} \right) \cdot a^{-1}, \quad (21)$$

где $\Delta I_0 = I_{\infty,л} - I_0$.

Модель II. Рассмотрим случай, когда $n \ll n_\infty$, т.е. число ловушек достаточно велико. Тогда из (12) получим

$$dn/dt = ak\dot{D}n_\infty - \eta n. \quad (22)$$

Интегрируя уравнение (22) при условии $n=0$, при $t=0$, получим

$$n = \frac{ak\dot{D}n_\infty}{\eta} (1 - e^{-\eta t}). \quad (23)$$

Принимая $n \cdot C = P_3$, $(ak\dot{D}n_\infty) \cdot C = \dot{D}_\Sigma$, а также имея в виду, что $\tau = 1/\eta$, получим

$$P_3 = \dot{D}_\Sigma \tau (1 - e^{-t/\tau}); \quad (24)$$

где P_3 — доля поглощенной палеодозы, измеряемая в лаборатории, Гр; t — время накопления палеодозы (соответствует возрасту образца), лет; τ — время существования парамагнитного центра, лет; D_Σ — годовая доза, Гр·год⁻¹.

Допустим, что $1/\tau = \eta \rightarrow 0$, тогда природная функция накопления палеодозы (24) будет идентична лабораторной дозой зависимости (так как при лабораторном облучении релаксационным членом $-\eta n$ в уравнении (22) можно пренебречь), и вид функции накопления в обоих случаях будет определяться в основном радиационной чувствительностью минерала-дозиметра и величиной поглощенной дозы, а уровень насыщения $\lim_{\eta \rightarrow 0} P_{\infty \text{пр}} = P_{\infty \text{л}}$ — возможным числом радиационно-индуцированных парамагнитных центров (заполненных ловушек). Таким образом, палеодо́за, реконструированная методом «добавочных доз» по данным экспериментальных определений природной интенсивности аналитического сигнала I и интенсивности $I_{\infty \text{л}}$, соответствующей дозе лабораторного насыщения (рис. 4, а), будет соответствовать P_3 . Тогда по известным величинам D_Σ , τ и $P_3 = P'_3 - P_3^0$, где P_3^0 — палеодо́за, адекватная остаточной прогенетической концентрации радиационных дефектов, P'_3 — величина запасенной палеодозы при $P_3^0 = 0$, из уравнения (24) находим время запаса́ния палеодозы (истинный возраст образца t):

$$t = \tau \left[\ln \left(1 - \frac{P_3^0}{\tau D_\Sigma} \right) - \ln \left(1 - \frac{P'_3}{\tau D_\Sigma} \right) \right]. \quad (25)$$

Доза релаксации для данной модели в соответствии с (1)–(3), (25) и рис. 4 может быть описана уравнением

$$P_p = D_\Sigma t + P_3^0 - P'_3 = \tau D_\Sigma \left[\ln \left(1 - \frac{\ln J}{a \tau D_\Sigma} \right) - \ln \left(1 - \frac{\ln J_0}{a \tau D_\Sigma} \right) \right] + \ln \frac{J_0}{J} a^{-1}, \quad (26)$$

где $J = I_{\infty \text{л}} / (I_{\infty \text{л}} - I)$; $J_0 = I_{\infty \text{л}} / (I_{\infty \text{л}} - I_0)$.

В качестве иллюстрации выполнен расчет возрастов раковин, отобранных из ряда синхронных горизонтов: верхнехазарского на Нижней Волге (№ 55-07-7), микулинского в Архангельской области (№ 32-12-4) и казанцевского на севере Средней Сибири (№ 70-10-7). Помимо этого выполнено модельное датирование раковины с «кажущимся» возрастом $t_k = P_3 / D_\Sigma = 321,4$ тыс. лет назад (таблица).

Результаты расчета возраста раковин моллюсков из верхнеплейстоценовых морских отложений (№ 1–3) и модельного образца (№ 4) по уравнениям (19) и (25)

№	Лабораторный индекс	I , отн. ед.	$I_{\infty \text{л}}$, отн. ед.	a , 10^{-4} Гр ⁻¹	D_Σ , мГр·год ⁻¹	τ , лет	T , °С	P'_3 , Гр	I_0 , отн. ед.	P_3^0 , Гр	Кажущийся ЭПР-возраст t_k , тыс. лет	Истинный ЭПР-возраст t , тыс. лет	
												модель I	модель II
1	32—12—4	7,0	201	3,586	0,94	$4,7 \cdot 10^6$	-1,0	98,8	0	0	105,1	106,4	106,3
2	55—07—7	34,6	231	8,377	1,80	$1 \cdot 10^6$	5,5	194,0	0	0	107,8	114,2	114,0
3	70—10—7	8,8	164	5,150	1,11	$7 \cdot 10^7$	-12,0	107,0	0	0	96,4	96,5	96,5
4	55—00—0	53,5	100	8,377	1,80	$1 \cdot 10^6$	5,5	1050,0	24,5	333,2	321,4	670,8	670,8

Сравнение полученных результатов с геологической оценкой времени существования микулинского (земского) межледниковья, а также данные модельного датирования свидетельствуют в пользу того, что построенные математические модели запаса палеодозы хорошо согласуются с реальными физическими явлениями, происходящими в природе, а разработанная методика ЭПР-датирования раковин субфоссильных моллюсков является весьма перспективной для решения ключевых проблем четвертичной геологии.

Основные результаты проведенного исследования следующие:

1. Построены математические модели накопления и релаксации поглощенной палеодозы, позволяющие объяснить существующие закономерности фединга поглощенной энергии и количественно описать его проявление за геологический период времени при различных условиях захоронения раковин.

2. Показано, что природная концентрация радиационно-индуцированных дефектов в минералах-палеодетекторах контролируется временем жизни дефекта, единичной дозой чувствительностью минерала, эффективной мощностью дозы ионизирующей радиации, температурой окружающей среды и временем захоронения.

3. Впервые выведены палеодозиметрические уравнения для расчета возраста раковин субфоссильных моллюсков с учетом фединга палеодозы и ряда факторов, влияющих на процесс накопления радиационно-индуцированных дефектов в карбонатном скелете раковин как минерале-палеодетекторе.

4. Предложенные палеодозиметрические уравнения могут быть использованы при датировании минералов из осадочных отложений различными палеодозиметрическими методами: ЭПР, ТЛ, «оптическим».

Представляется важным, что определение возраста, в соответствии с предложенной в настоящей работе методикой, может быть выполнено с учетом остаточной прогенетической концентрации в минерале радиационных дефектов (прогенетической светосуммы).

5. Представленная в настоящей работе методика ЭПР-датирования раковин субфоссильных моллюсков позволяет по известным радиоспектроскопическим, термическим и радиационным параметрам минерала-палеодетектора и характеристикам природного радиационного поля (D_{Σ} , I , I_{∞} , τ , a , P_0 , I_0 , g и др.) производить определение возраста раковин моллюсков в диапазоне $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^6$ лет назад.

ЛИТЕРАТУРА

- Власов В. К., Карпов Н. А., Куликов О. А. Границы применимости ТЛ-метода датирования новейших отложений. — Вестн. МГУ. География, 1979, № 4, 56—64.
- Купцов В. М. Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. М., 1986.
- Молодьков А. Н. Электронно-парамагнитно-резонансное датирование раковин субфоссильных моллюсков: проблема оценки палеодозы. — В кн.: Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллин, 1988, 144—160.
- Молодьков А., Раукас А. Возраст верхнеплейстоценовых морских отложений Архангельской области по результатам ЭПР-датирования раковин субфоссильных моллюсков. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1988, 37, № 1, 36—42.
- Aitken, M. J. Physics and Archaeology. Oxford, 1974.
- Apers, D., Debuyst, R., DeCanniere, P., Dejehet, F., Lombard, E. A criticism of the dating by electron paramagnetic resonance (ESR) of the stalagmitic floors of the Caune de l'Arago at Tautavel. — In: Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory: Methods and Limits (ed. H. DeLumley, J. Labeyrie). Preirage, 1981, 533—550.
- Debenham, N. G. Thermoluminescence dating of loess deposition in Normandy. — Ancient TL, 1985, 3, N 1, 11—13.
- Hennig, G. J., Grün, R. ESR dating in Quaternary geology. — Quatern. Sci. Rev., 1983, 2, 157—238.

- Kaufman, A., Broecker, W. S., Thurber, D. L. The status of U-series methods of mollusc dating. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, 35, 1155—1183.
- Low, W., Zeira, S. ESR spectra of Mn^{2+} in heat-treated aragonite. — *Amer. Mineral.*, 1972, 57, N 7—8, 1115—1124.
- Mangini, A., Siegele, M., Schmitz, W. ESR studies on $CaCO_3$ of deep-sea sediments. — *J. PACT*, 1983, 9, 439—446.
- Marshall, S. A., McMillan, J. A., Serway, R. A. Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilised CO_3^{3-} molecule ion in single crystal calcite. — *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 5131—5137.
- Molodkov, A. ESR dating of Quaternary mollusc shells: recent advances. — *Quatern. Sci. Rev.*, 1988, 7 (in print).
- Molodkov, A. Application of ESR to the dating of subfossil shells from marine deposits. — *Ancient TL*, 1986, 4, N 3, 49—54.
- Olsson, I. U. Some problems in connection with the evaluation of ^{14}C age. — *Geol. Fören. Stockh.*, 1974, 96, 311—320.
- Stearns, C. E. Uranium-series dating and the history of sea-level. — In: *Quaternary Dating Methods. Development in Palaeontology and Stratigraphy* (ed. W. C. Mahaney). Amsterdam, 1984, 7, 53—66.
- Wintle, A. G. Thermoluminescence dating of minerals: traps for the unwary. — *J. Electrostatics*, 1977, 3, 281—288.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/IV 1988

A. MOLODKOV

SUBFOSSILSETE MOLLUSKITE KODADE DATEERIMINE ELEKTRONPARAMAGNETILISE RESONANTSI MEETODIL: NEELDUNUD PALEODOOSI FEEDING

Paleodoosi feeding määrab dateerimise ülemise piiri ja võib tunduvalt noorendada dateeritavate objektide vanust. Autor on uurinud tegureid, mis mõjutavad neeldunud paleodoosi looduslikku relaksatsiooni, aga samuti nende seost mineraalset paleodetektori dosimeetriliste karakteristikutega. On koostatud fooni kiirgusenergia loodusliku akumulatsiooni matemaatilised mudelid, mis võimaldavad selgitada ja kvantitatiivselt kirjeldada paleodoosi akumulereumise seaduspärasusi. On määratud paramagnetilise tsentri CO_3^{3-} energeetilised parameetrid paleodetektoritena kasutatavate kodade karbonaatses skeletis: $E=1,515$ eV, $\nu_0=8 \cdot 10^{13} s^{-1}$, $\tau=1,14 \cdot 10^6$ aastat temperatuuril $5^\circ C$. On esitatud uued paleodosimeetriselised võrrandid määramaks kodade ja mõnede mineraalide vanust. Kirjeldatav meetodika võimaldab dateerida kodasid, mille vanus on $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^6$ aastat.

A. MOLODKOV

ESR-DATING OF SUBFOSSIL MOLLUSC SHELLS: FADING OF ABSORBED PALAEODOSE

The stability of absorbed palaeodose in mineral is a crucial problem for all the palaeodosimetric methods applied to dating of Quaternary deposits. Absorbed palaeodose is proportional to the age of the sample, and if it is not stable enough, it gives rise to the losses of age information which, in their turn, may result in considerably younger age of dating. In many cases correct dating may prove rather problematic without considering natural relaxation of palaeodose.

Detailed investigation of palaeodosimetric properties of subfossil mollusc shells has been carried out in the present paper with respect to their dating by ESR-spectroscopy. Attention has been paid to the connection between the absorbed palaeodose value and the age of the sample, its dosimetric properties as well as to the effect of different factors on the upper dating limit. Energetic parameters of the CO_3^{3-} centres have been determined in the calcareous shell skeleton serving as a palaeodetector: $E=1.515$ eV, $\nu_0=8 \cdot 10^{13} s^{-1}$, $\tau=1.14 \cdot 10^6$ years at $5^\circ C$. Mathematical models have been elaborated for the accumulation of palaeodose in natural conditions. The author suggests new palaeodosimetric equations for calculating the age of shells and some minerals. The equations may be applied both to ESR- and TL-dating. The proposed method enables us to date the shells within the time span of $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^6$ years B. P.