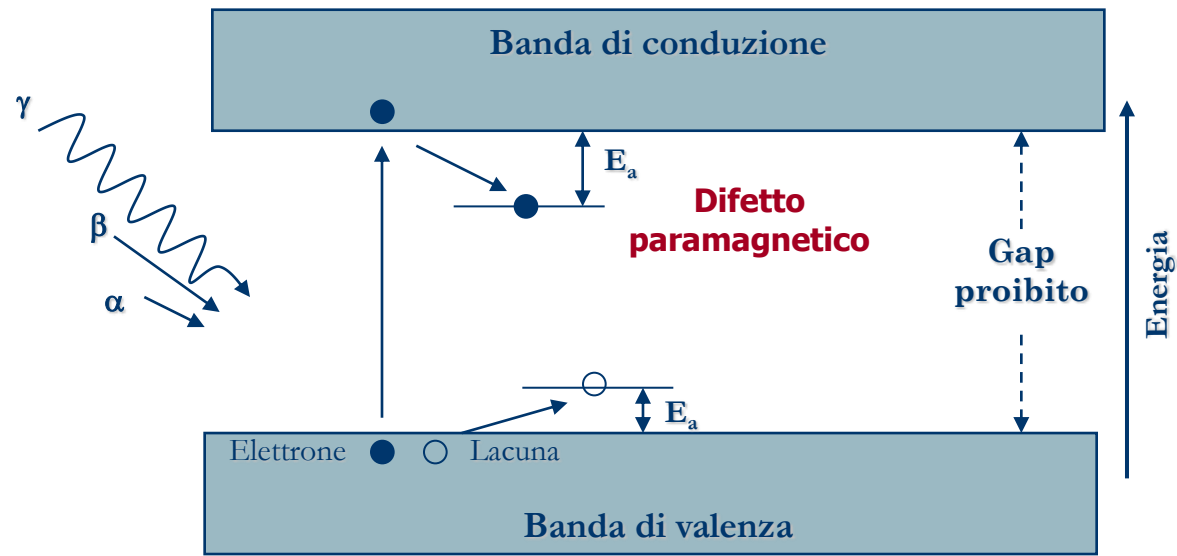




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA
Dipartimento di Fisica e Astronomia

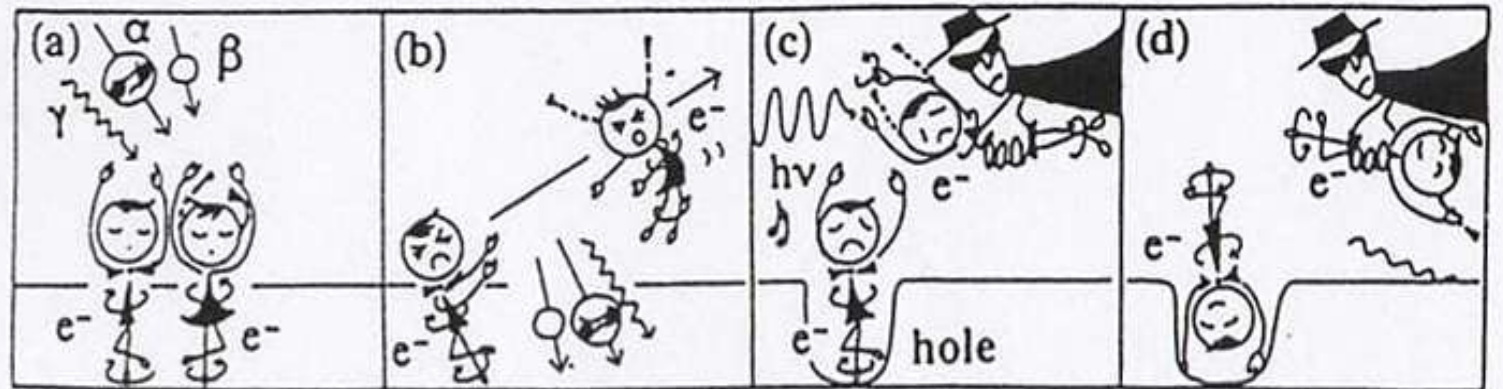
DATAZIONE ESR

Datazione ESR

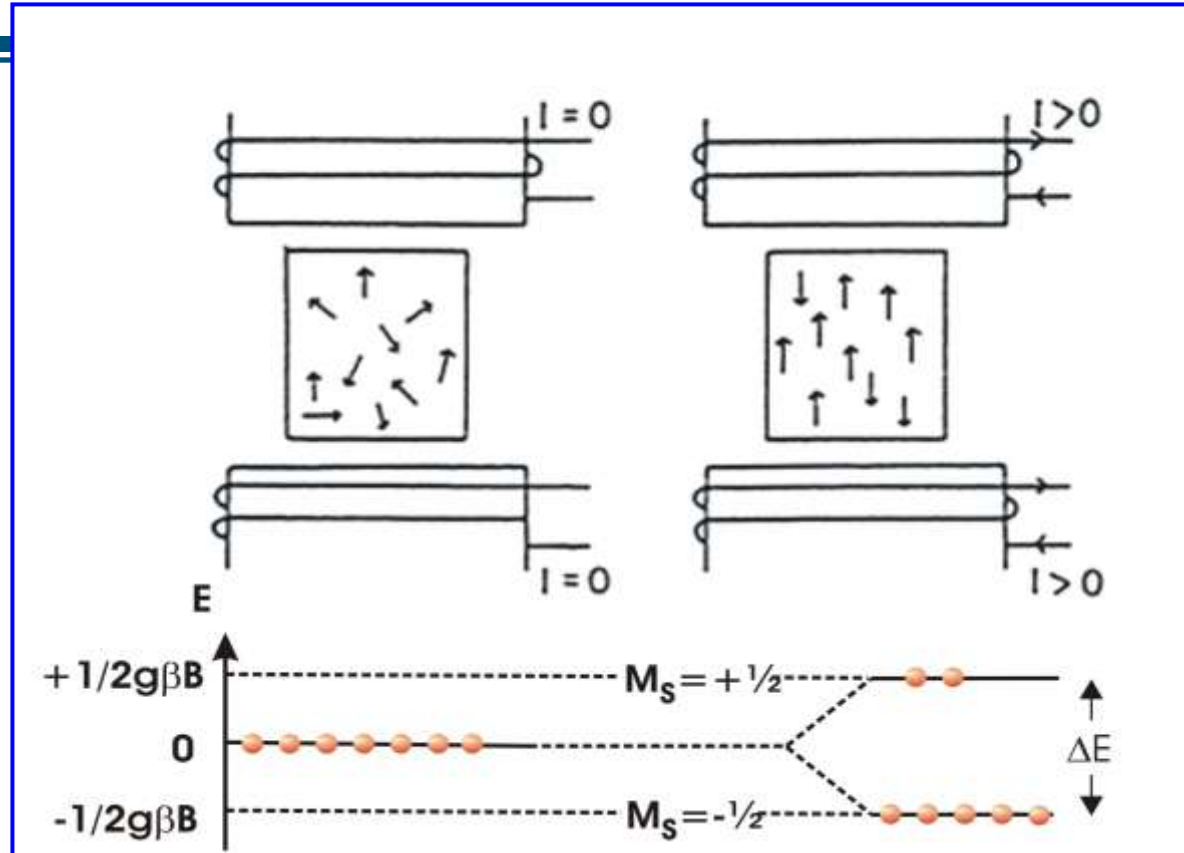


$$\text{Et\`a (a)} = \frac{\text{Dose Equivalente (Gy)}}{\text{Dose Annua (Gy/a)}}$$

Cosa si misura tramite EPR?



Basi fisiche dell'EPR



$B=0$

Effetto
Zeeman

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

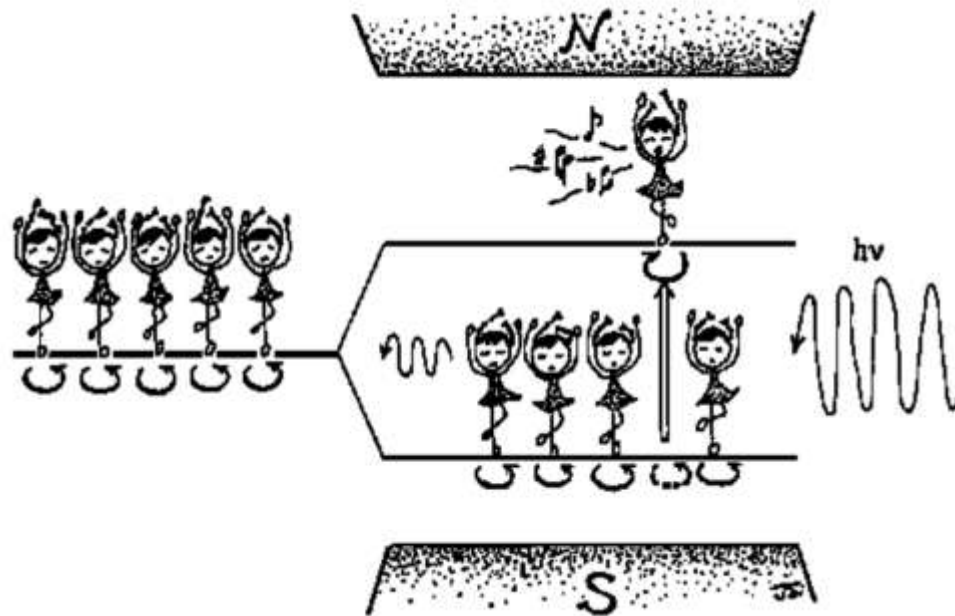
$$\Delta E = g\beta B$$

$$\Delta E = h\nu$$



$$h\nu = g\beta B$$

condizione di
risonanza



All'equilibrio termico i numeri di occupazione N_{\uparrow} ed N_{\downarrow} rispettivamente dello stato \uparrow (spin parallelo ad H) e dello stato \downarrow (spin antiparallelo ad H) seguono la distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{\frac{\Delta E}{KT}}$$

dove T è la temperatura assoluta e K la costante di Boltzmann.

$$\beta = 9.27408 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$$

Basi fisiche dell'EPR

Condizione
di risonanza:

$$h\nu = g\beta H$$

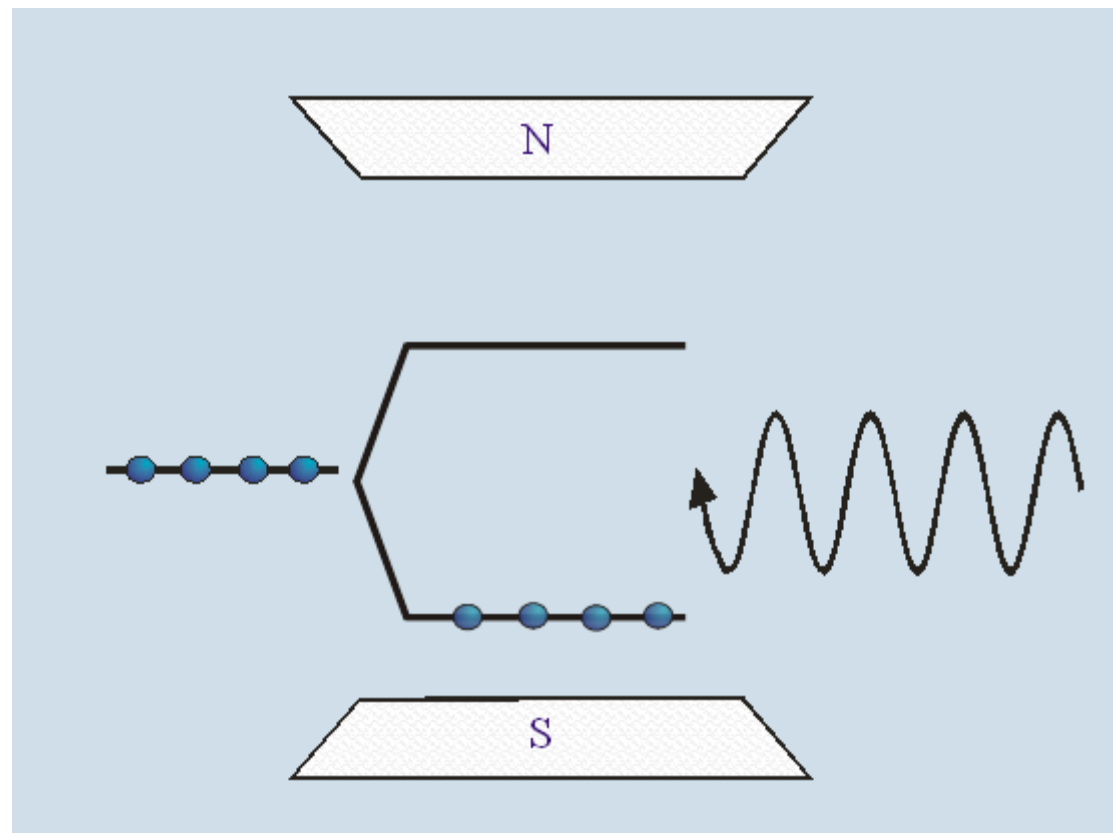
h = costante di Planck

ν = frequenza delle
microonde

g = fattore spettroscopico
di Landé

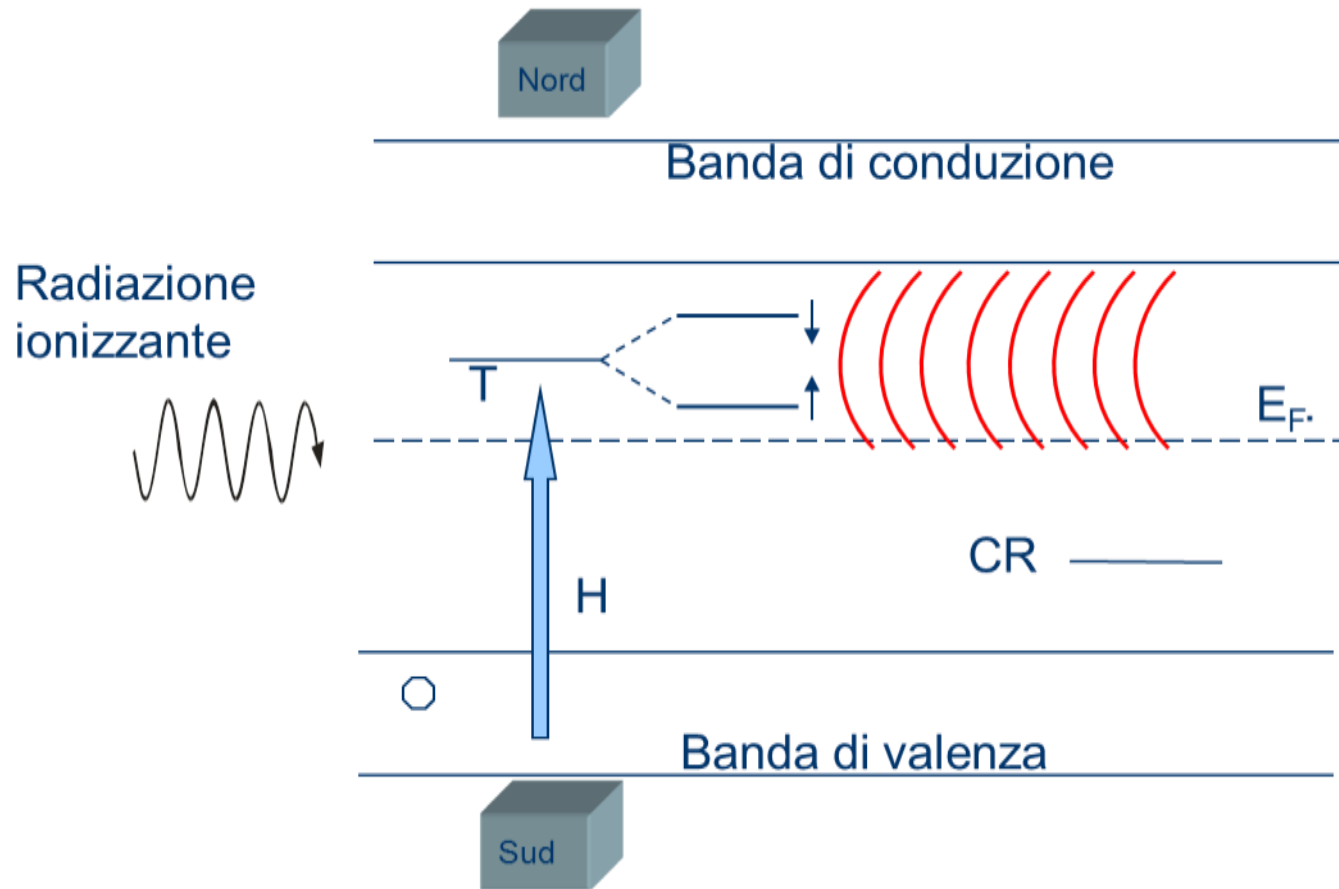
β = magnetone di Bohr

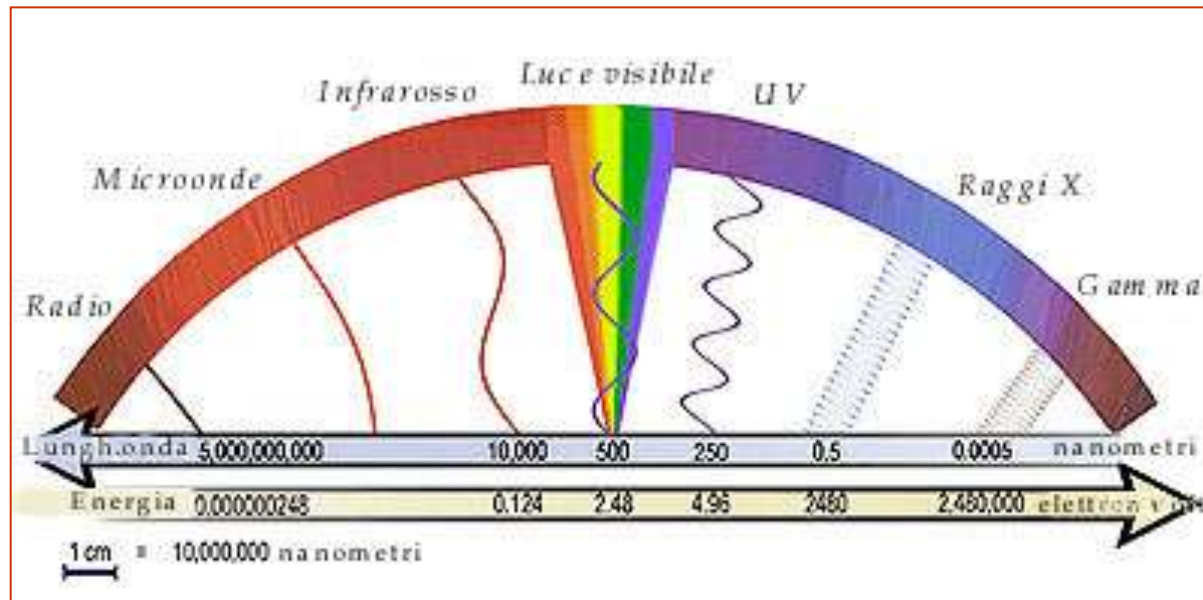
H = campo magnetico



$$\Delta E = g\beta H$$

$$E = h\nu$$



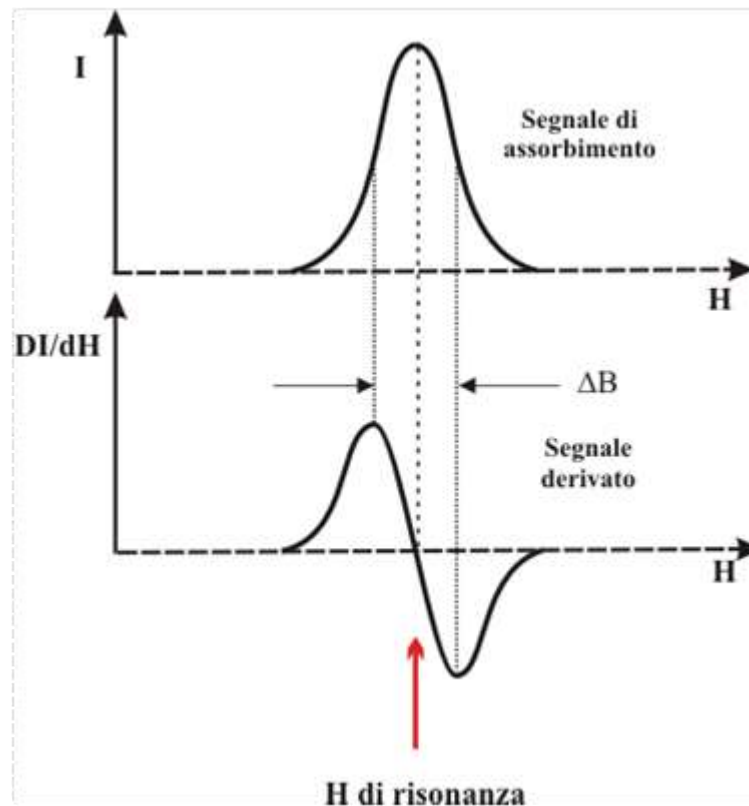


Microonde $\nu=0.3-300$ GHz

Banda X $\Rightarrow \nu=9.5$ GHz

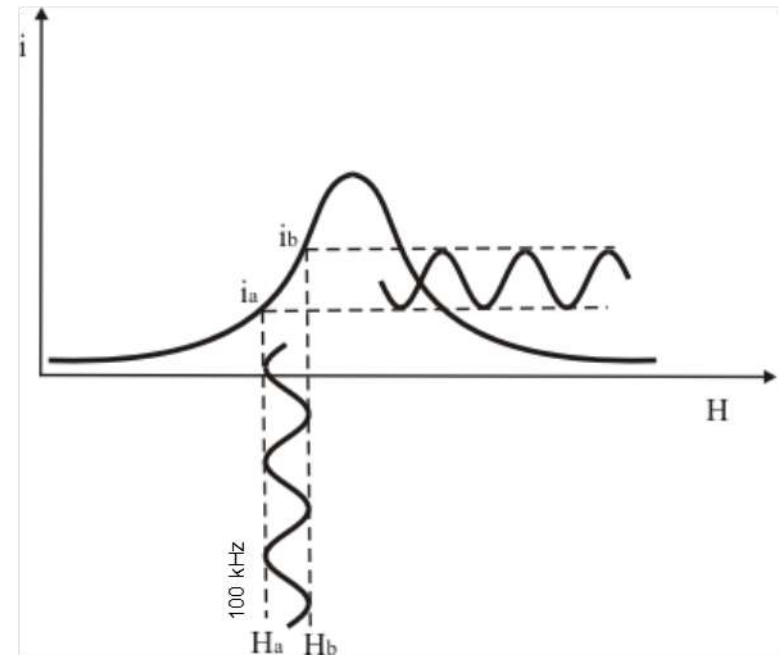
$$E=h\nu=4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eVs} \cdot 9.5 \text{ GHz} = 3.93 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

Per ottimizzare il **rapporto segnale/rumore**, gli spettri EPR vengono acquisiti sovrapponendo al campo magnetico statico un **campo magnetico oscillante**, permettendo così di visualizzare la derivata prima **$dI(H)/dH$** dello spettro di assorbimento $I(H)$



Facendo variare il campo magnetico tra H_a e H_b , la corrente di rivelazione varia sinusoidalmente tra i_a e i_b . Quando la pendenza della curva è zero, allora è zero anche la componente del segnale a 100 kHz rivelata. Nel punto di flesso, dove la pendenza è massima, l'ampiezza del segnale prodotto è massima.

Il segnale prodotto appare approssimativamente come la derivata prima del segnale d'assorbimento



$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g\mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar} \cdot \vec{H}$$

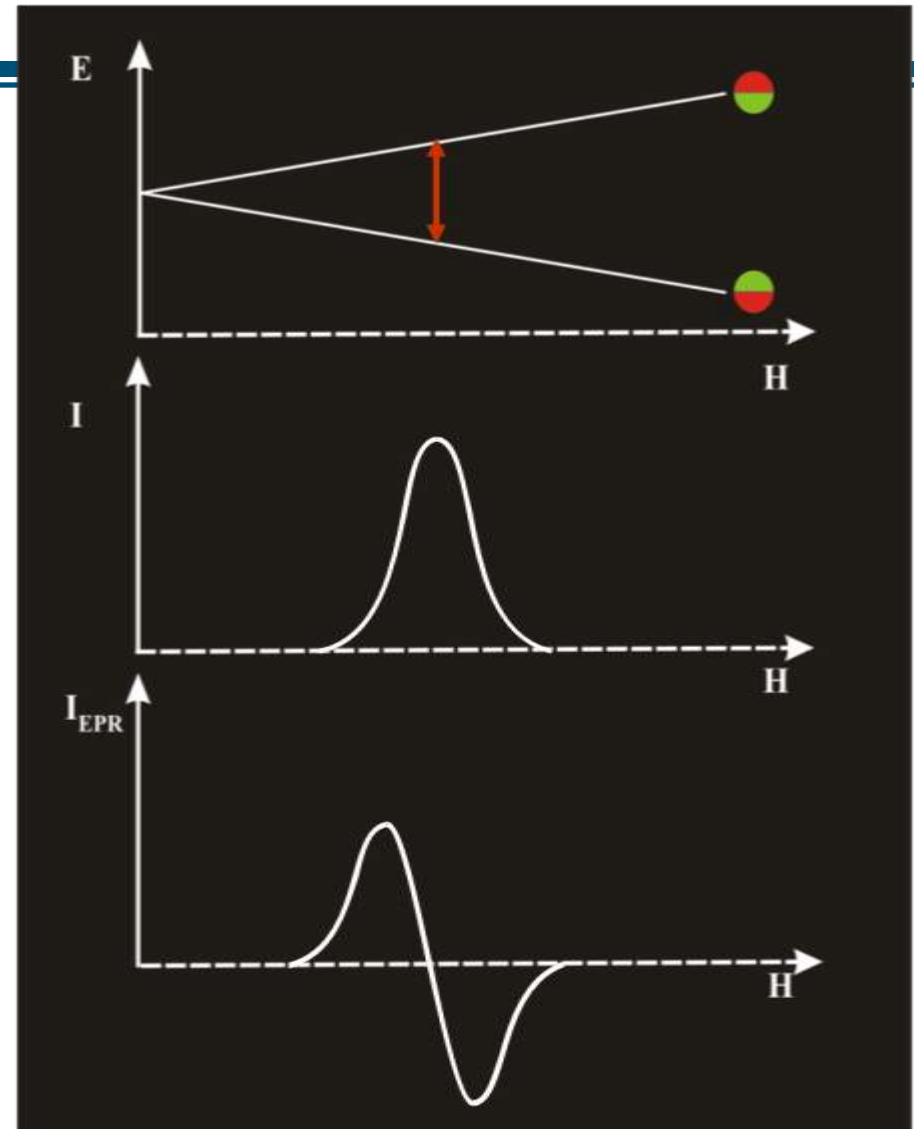
$$S_z = \pm(1/2)\hbar \quad E = \pm(1/2)g\mu_B H$$

$$\Delta E = g\mu_B H$$

$$\Delta E = h\nu$$



$h\nu = g\mu_B H_r$
**Condizione di
 risonanza**



Ponte iperfrequenza

Guida d'onda

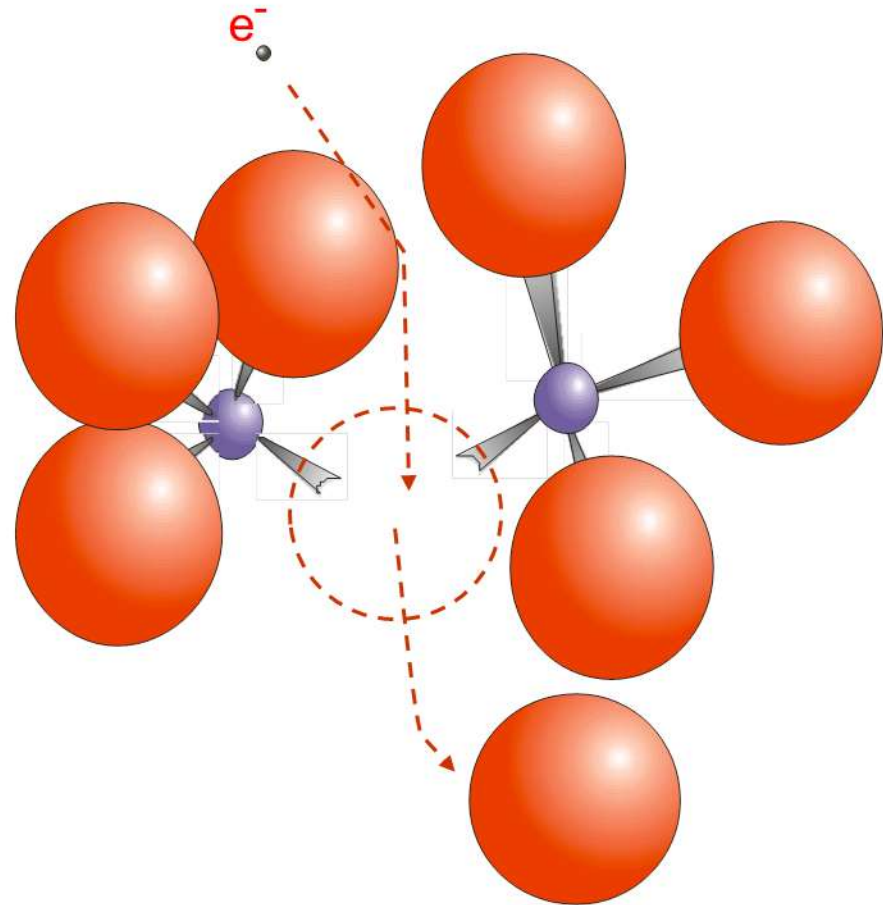
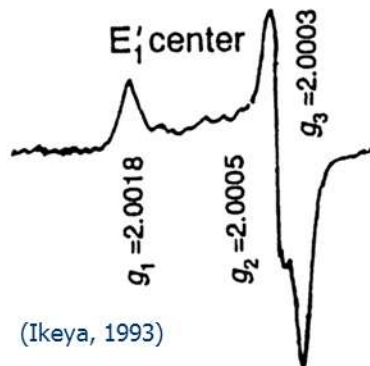
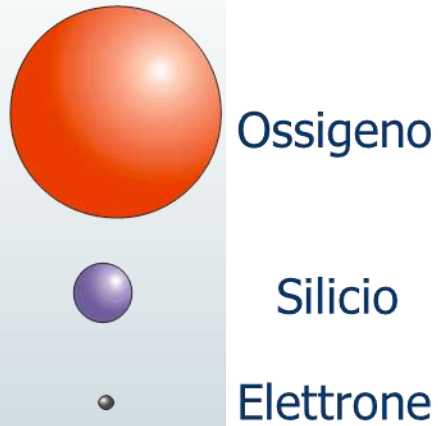
Cavità

Spettrometro

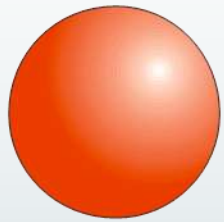
Elettromagnete



Caratterizzazione EPR di quarzi: centro E'1



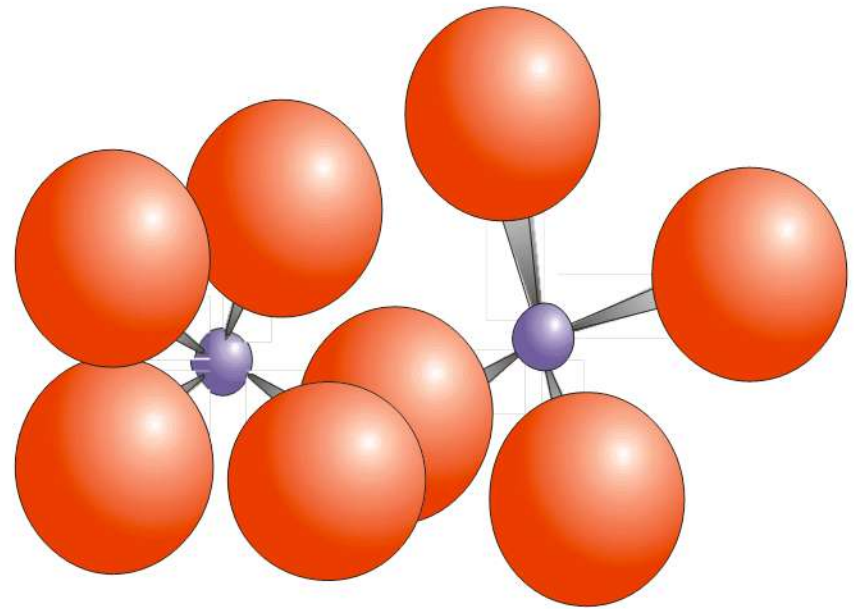
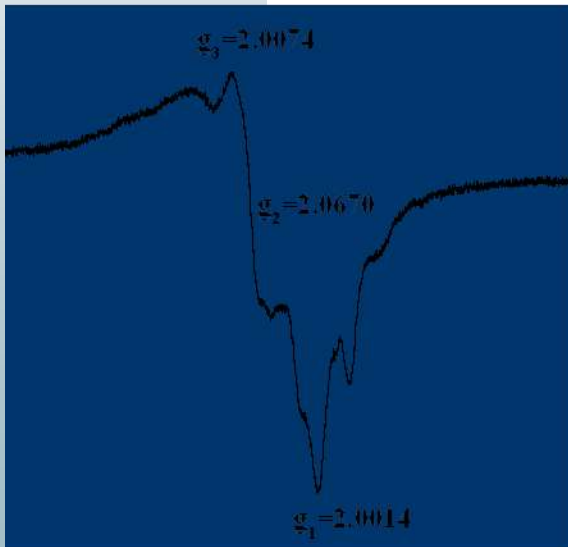
Caratterizzazione EPR di quarzi: centro Peroxy



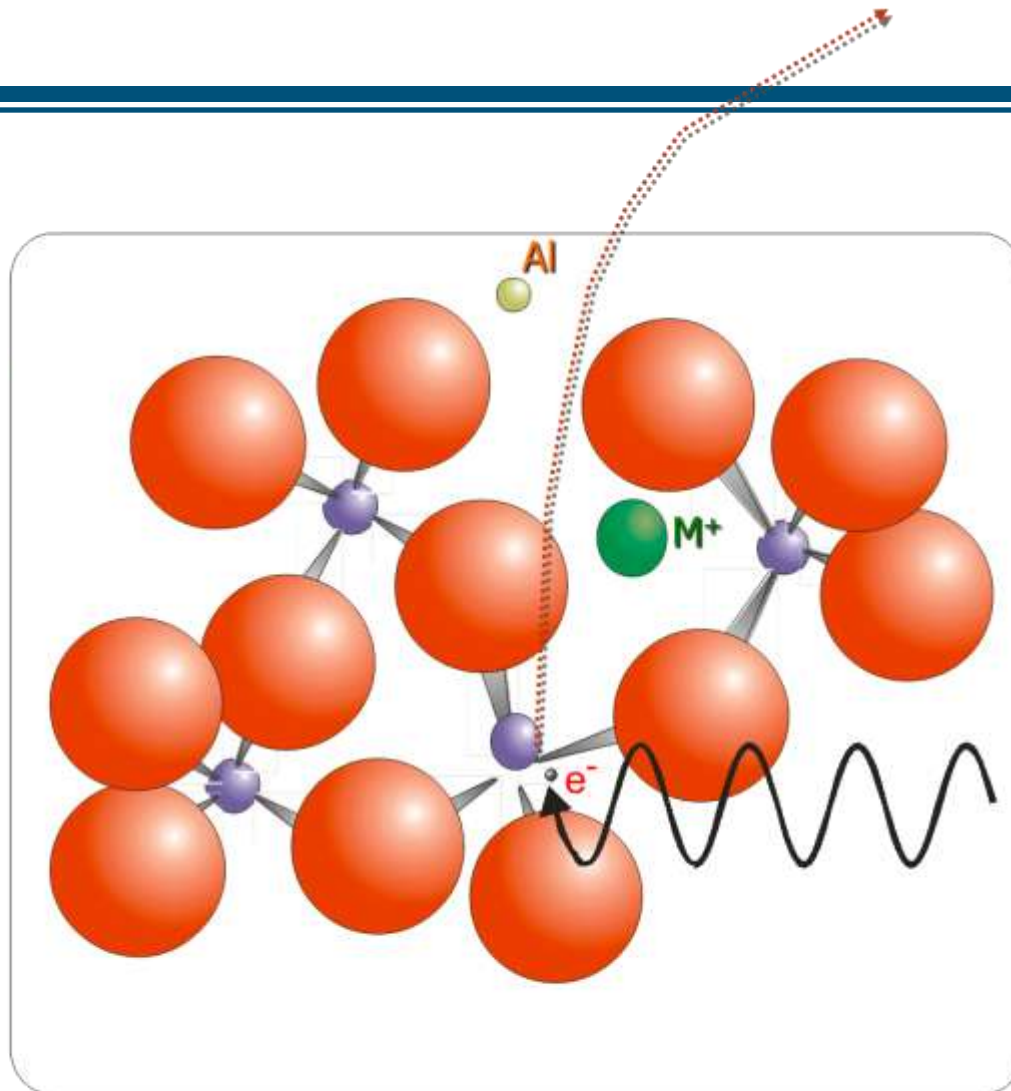
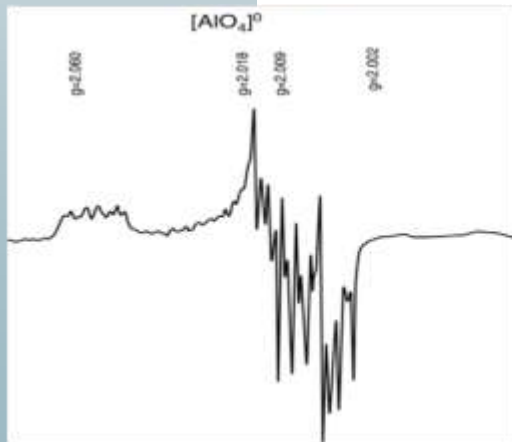
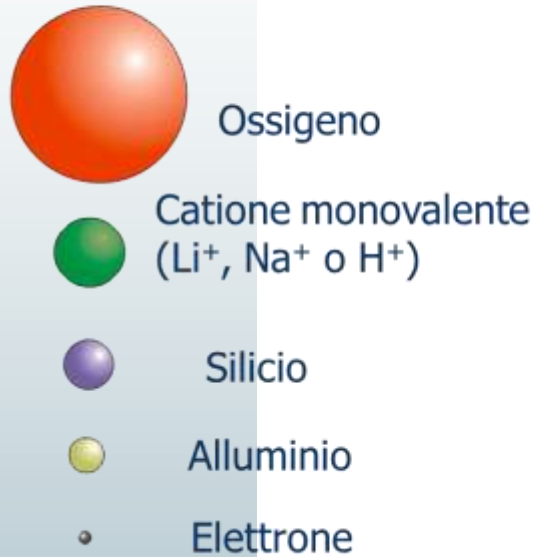
Ossigeno



Silicio




Caratterizzazione EPR di quarzi: centro Al



Caratterizzazione ESR di carbonati

Segnale h1: $g = 2.0057$

SO_2^- (Barabas, 1992)

Intensità  irradiazione γ

Segnale B:

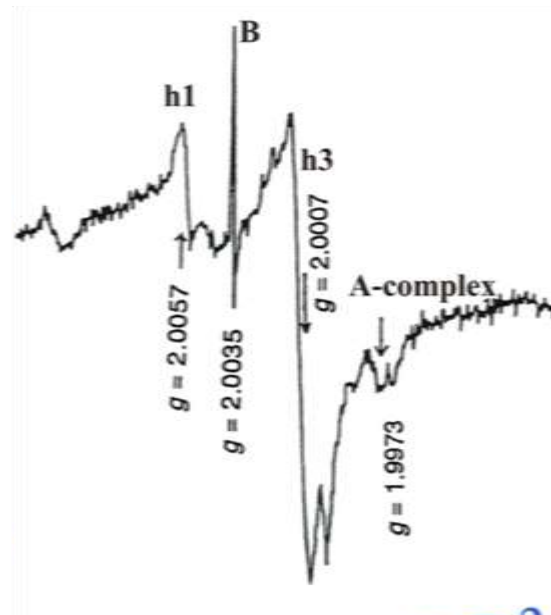
$(g_{||} = 2.0021 \text{ e } g_{\perp} = 2.0036)$

SO_3^- (Barabas, 1992)

 Rapida saturazione

Segnale BL (broad line): $g = 2.0040$

Crescita regolare in funzione della dose



Segnale h3: $g = 2.0007$

CO_2^- (Barabas *et al.*, 1992)

Segnale isotropo

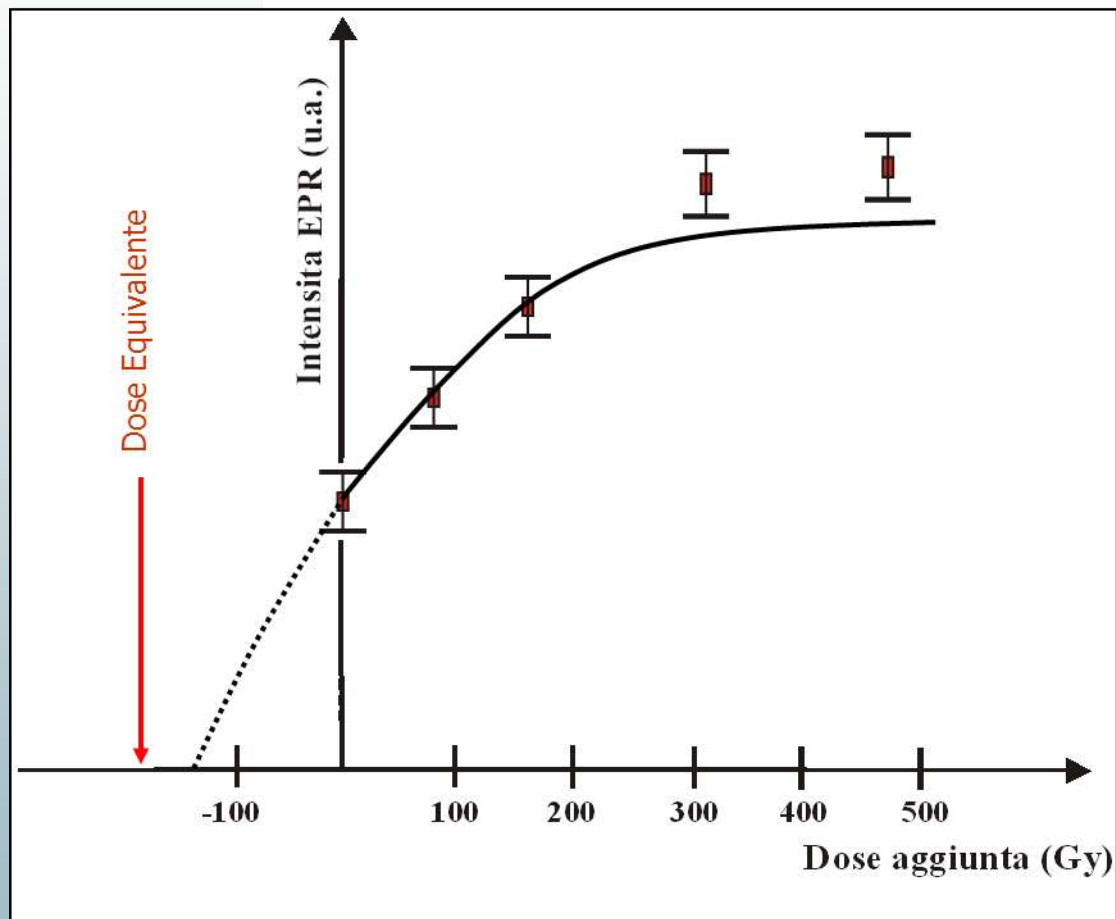
A - Complex:

$g_x = 2.0030 \quad g_z = 2.0015 \quad g_y = 1.9973$

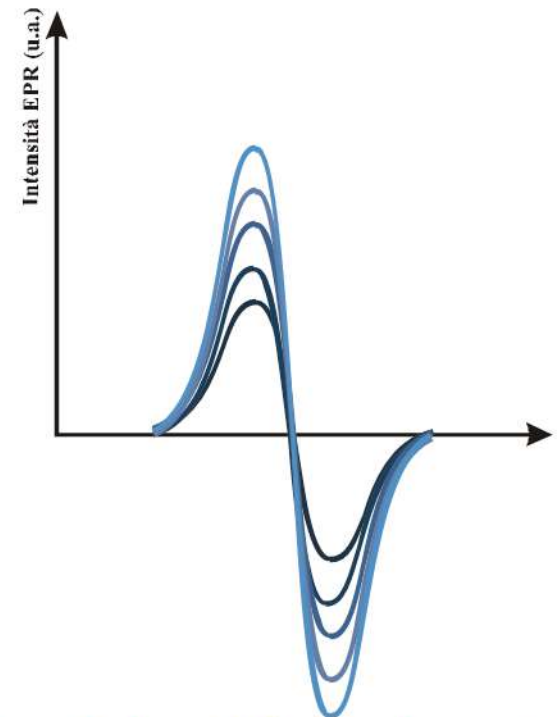
CO_2^- (Katzenberger *et al.*, 1989;
Debuyst *et al.*, 1991)

Sito ortorombico

D_E : metodo Added Dose



$$I(D) = I_S (1 - e^{-(D+D_E)/D_S})$$



I_S = Intensità di saturazione

D_E = Dose equivalente

D_S = Dose saturante

Grotta Monello (SR)



Speleotemi prelevati



GM 1

altezza=25 cm, diametro base=10cm



GM 2

altezza=25 cm, diametro base=8cm



GM 3

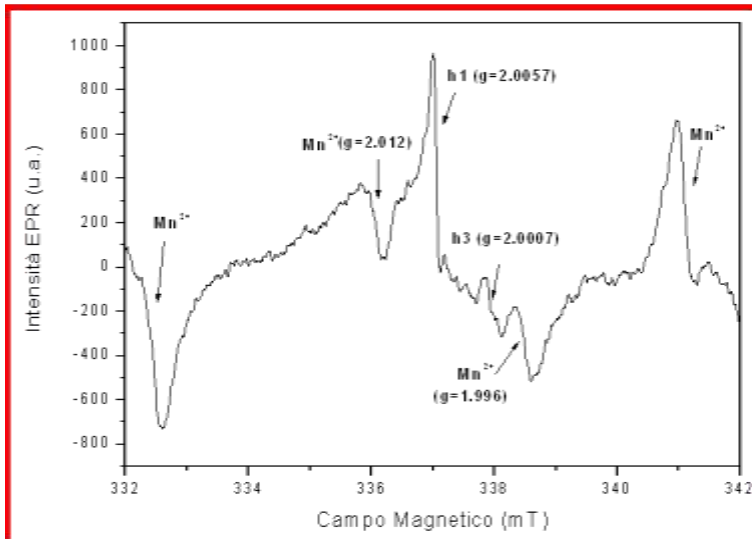
altezza=41 cm, diametro base=10cm



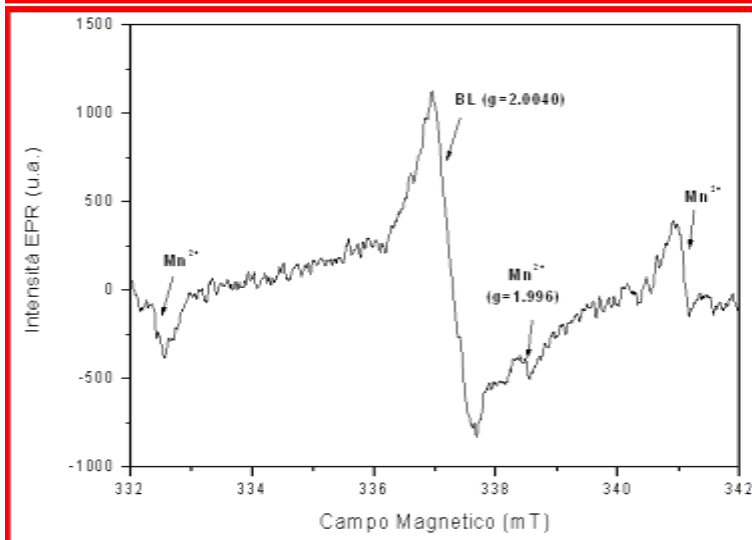
GM 4

altezza=37 cm, diametro base=15cm

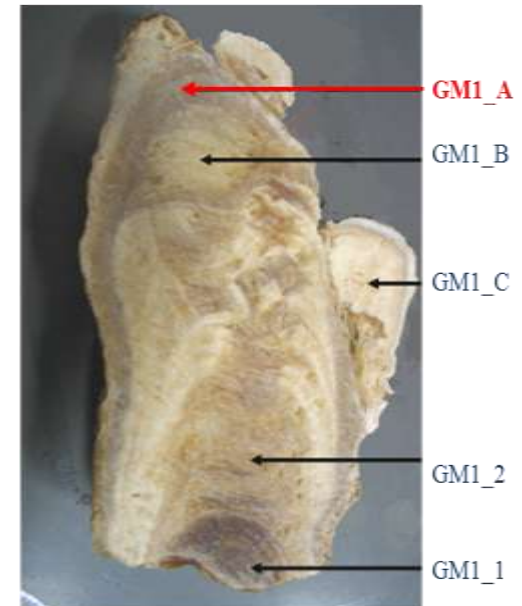
Caratterizzazione campione GM1_A



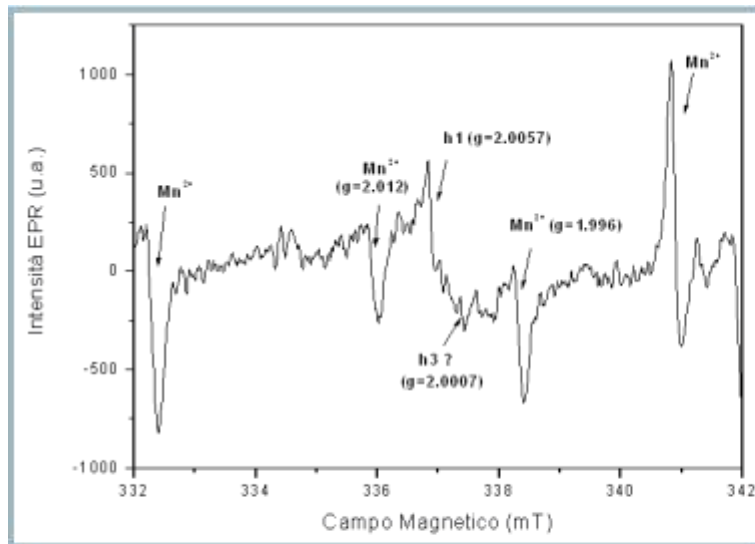
Power = 10 mW
Mod. Width = 0.05 mT
A = 1000
Time constant = 0.1 sec



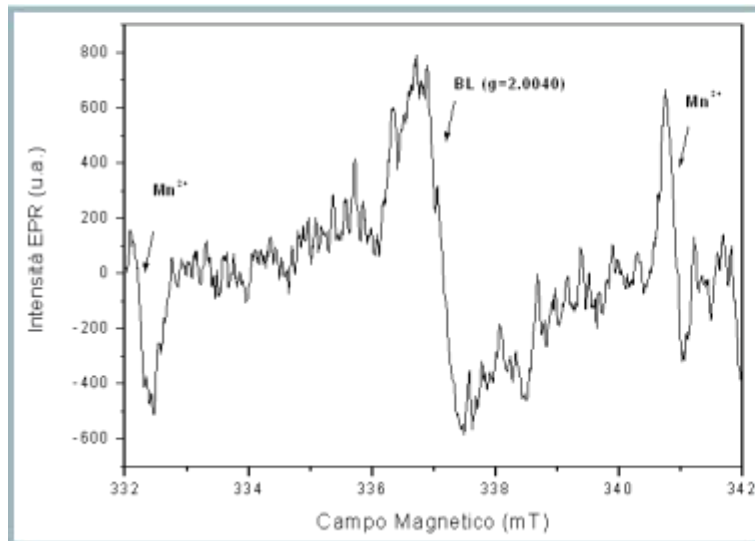
Power = 0.05 mW
Mod. Width = 0.2 mT
A = 1000
Time constant = 0.1 sec



Caratterizzazione campione GM2_3

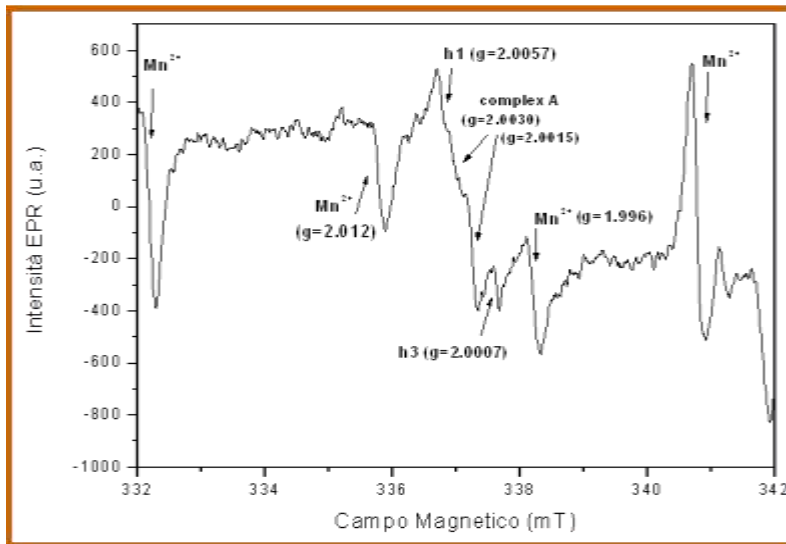


Power = 5 mW
Mod. Width = 0.07 mT
A = 2000
Time constant = 0.1 sec

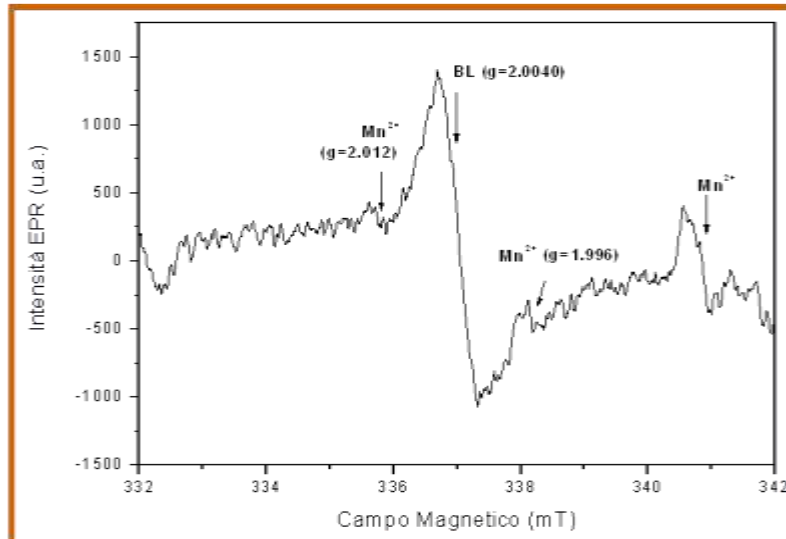


Power = 0,05 mW
Mod. Width = 0.3 mT
A = 2000
Time constant = 0.1 sec

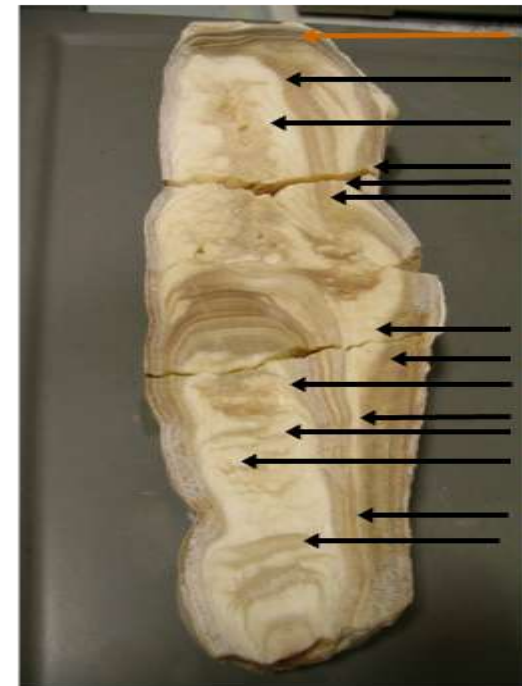
Caratterizzazione campione GM3_5S



Power = 7 mW
 Mod. Width = 0.08 mT
 A = 1400
 Time constant = 0.1 sec



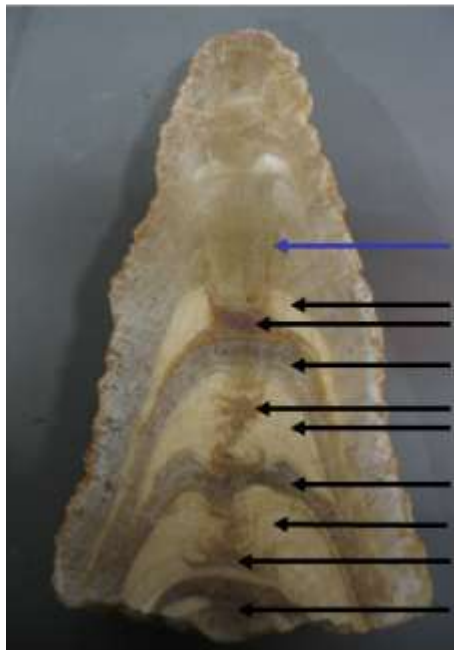
Power = 0,05 mW
 Mod. Width = 0.4 mT
 A = 1600
 Time constant = 0.1 sec



GM3_5S
 GM3_5L
 GM3_5N
 GM3_3I
 GM3_3II
 GM3_3III
 GM3_B
 GM3_A
 GM3_IIN
 GM3_IID
 GM3_IIC
 GM3_IIS
 GM3_ID
 GM3_IC

Caratterizzazione campione GM4_7

Power = 10 mW
Mod. Width = 0.06 mT
A = 1600
Time constant = 0.1 sec

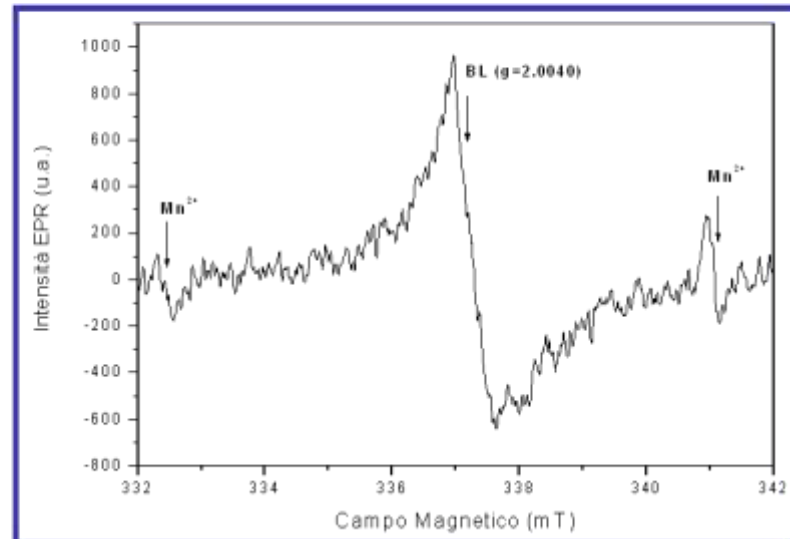
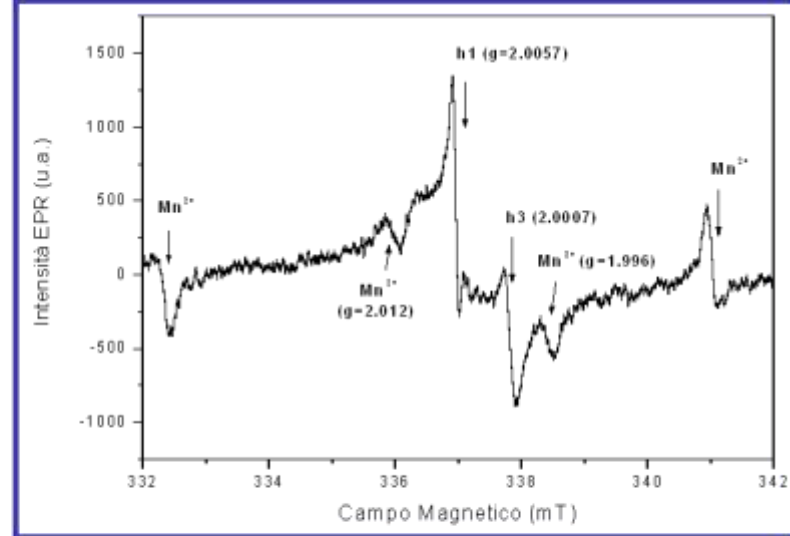


GM4_7

GM4_6
GM4_5Bis
GM4_5
GM4_4C
GM4_4L

GM4_3
GM4_2L
GM4_2C
GM4_1

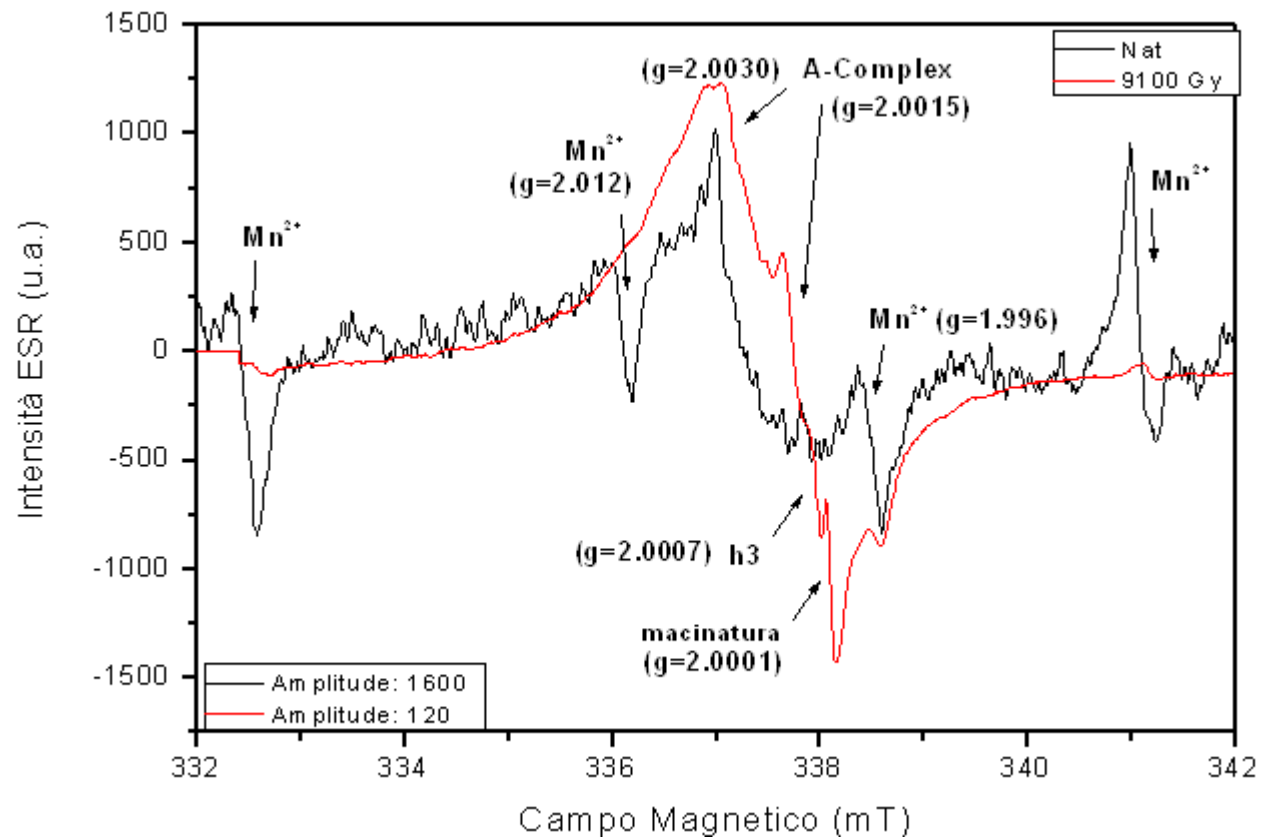
Power = 0.05 mW
Mod. Width = 0.2 mT
A = 1400
Time constant = 0.1 sec



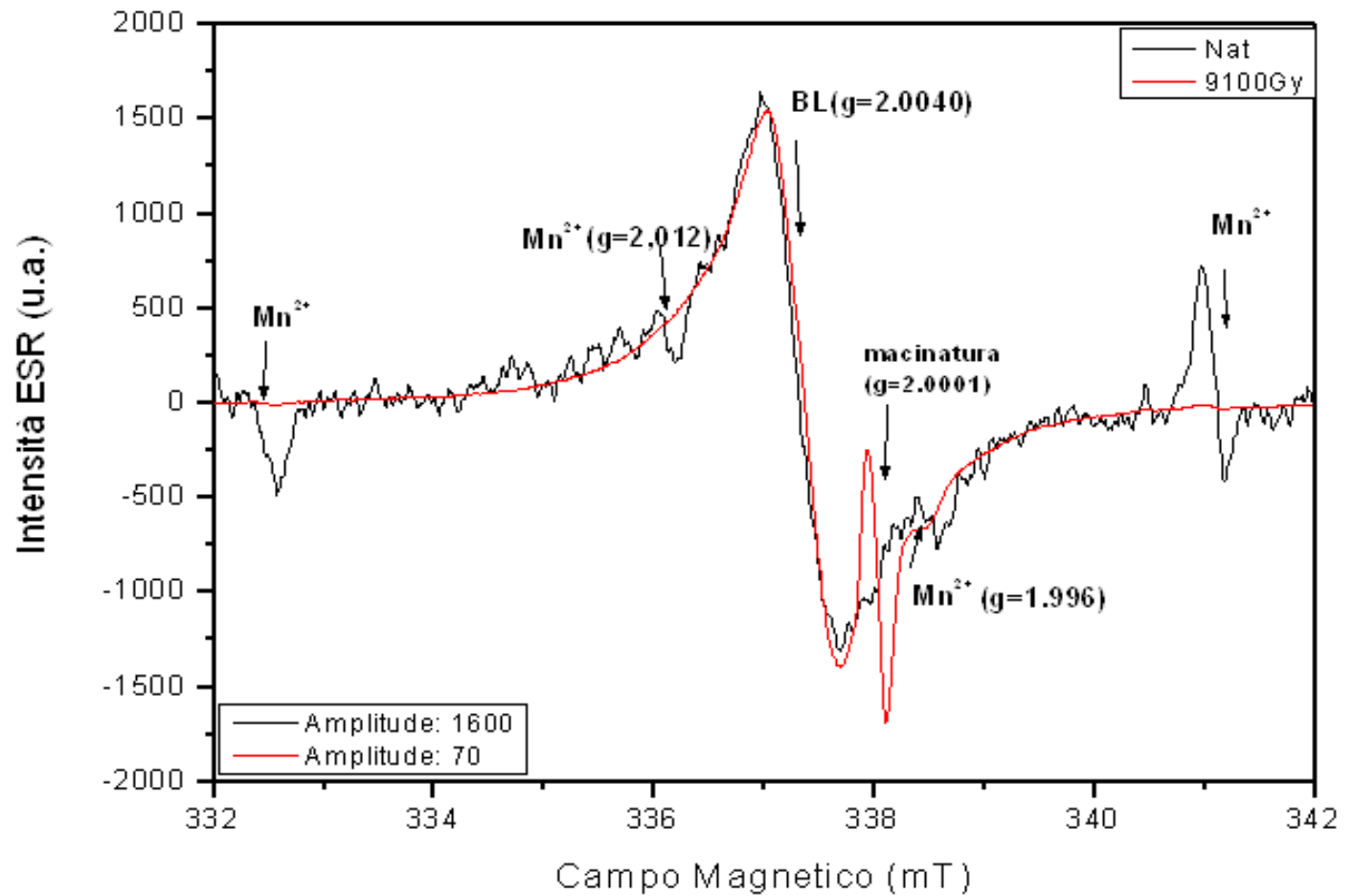
Calcolo D_E : Added Dose

1. **11 aliquote di campione da ~100mg**
2. **Dosi fornite:**
20Gy - 63Gy - 125Gy - 200Gy - 400Gy - 630Gy -
800Gy - 1000Gy - 1250Gy - 1500Gy
3. **Intensità media, normalizzata in rapporto alla massa e all'amplitude**
4. **$I(D) = I_s(1 - e^{-(D+D_E)/D_s})$**

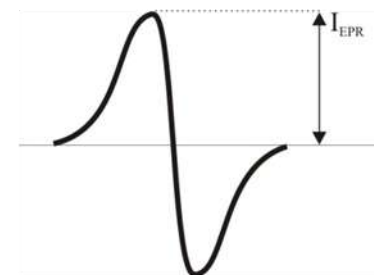
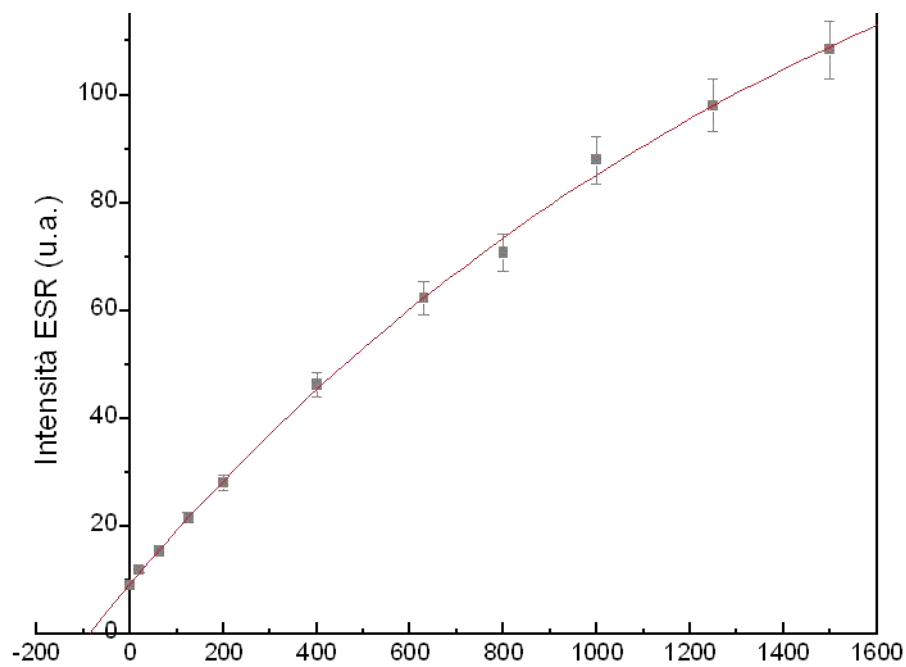
Campione GM4_1



Campione GM4_1



Campione GM4_1 (segnale BL)

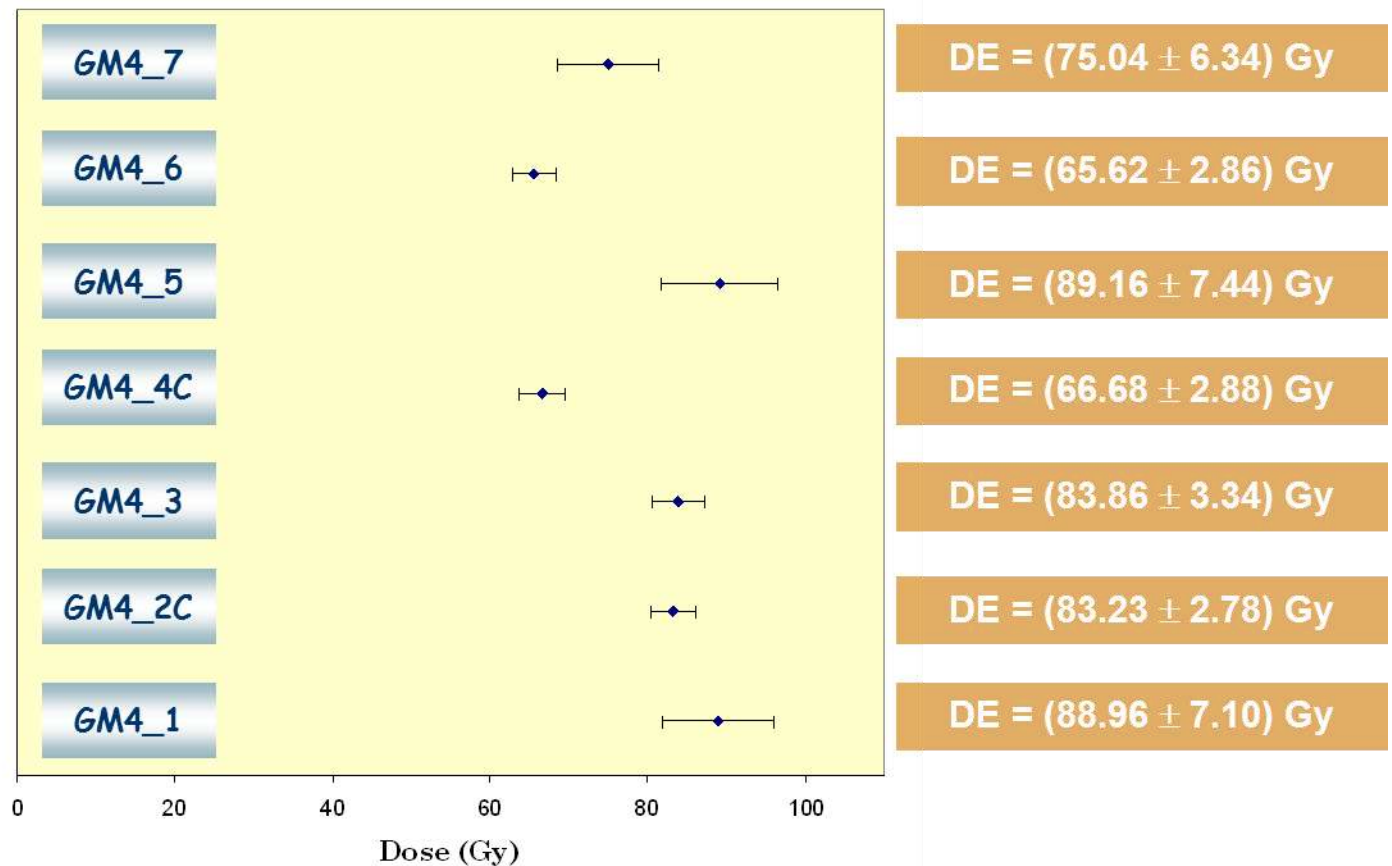


BL $g = 2.0040$

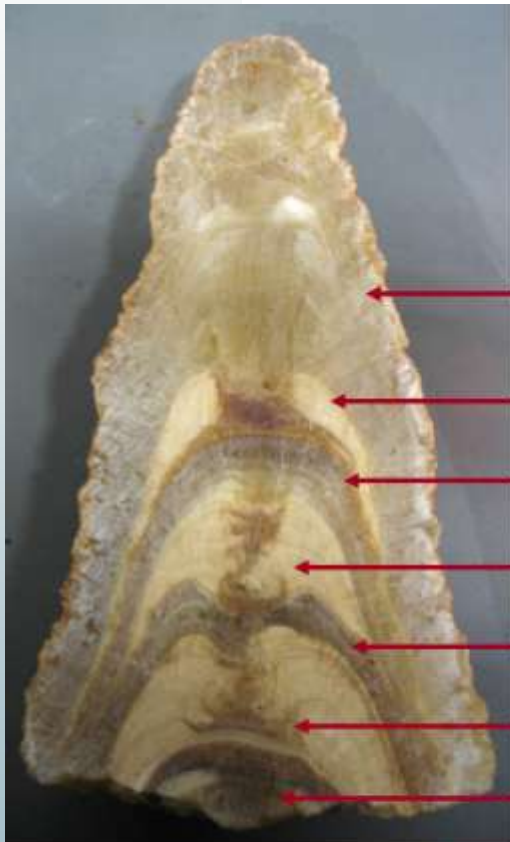
$$D_E = (88.96 \pm 7.10) \text{ Gy}$$

Dose Equivalente (Gy) - GM4

Segnale BL



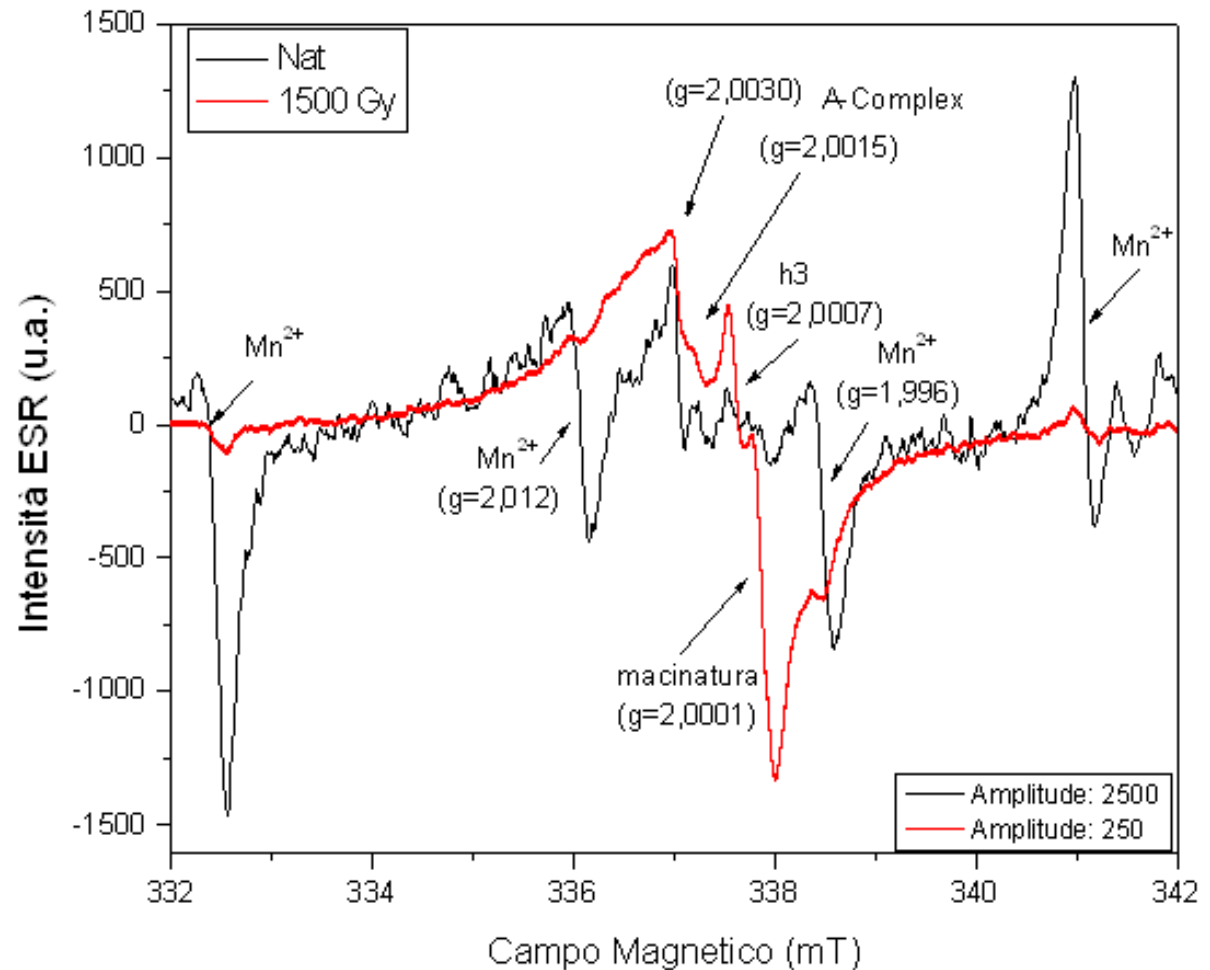
Calcolo dell'età - GM4



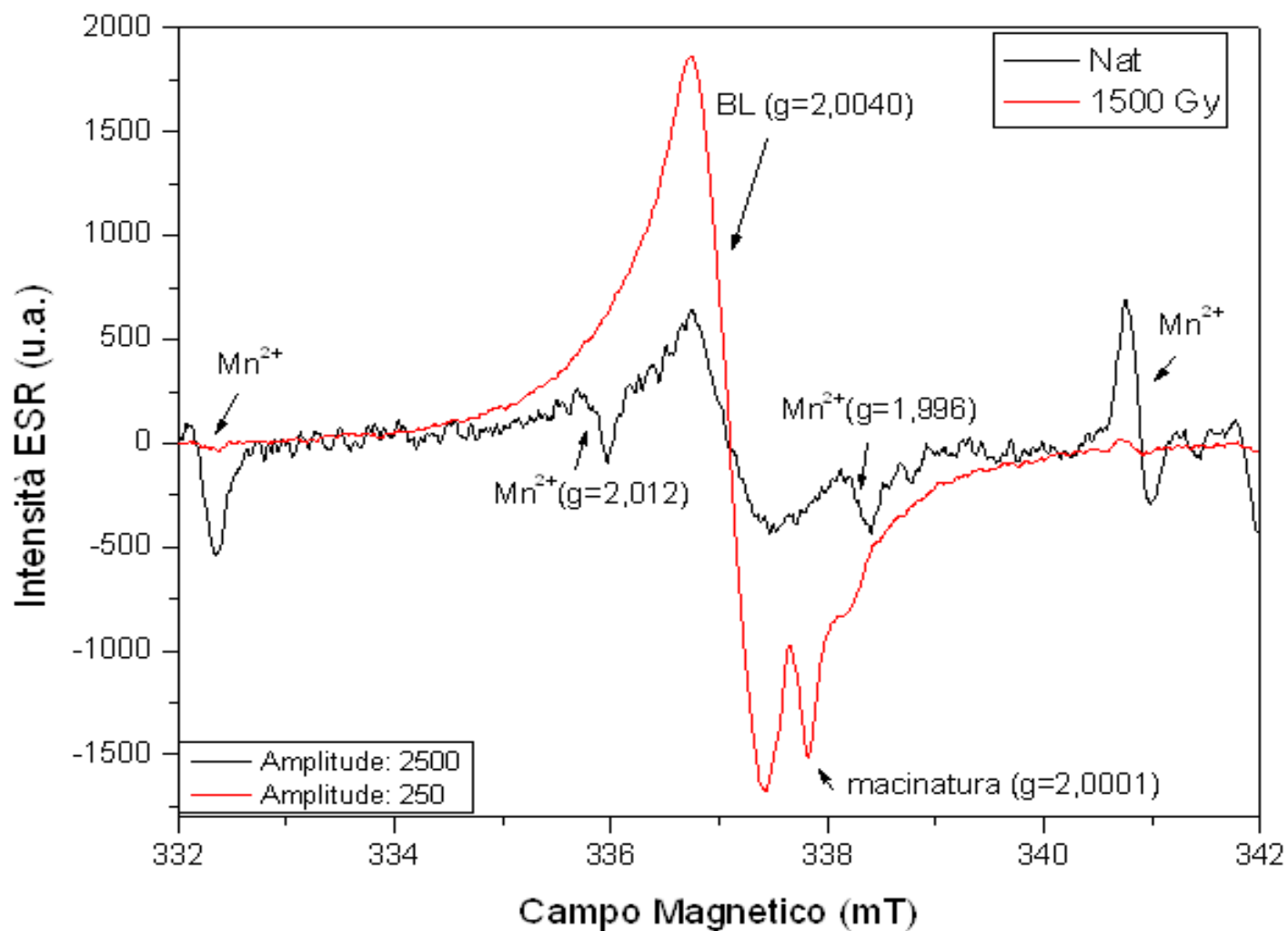
Campione	DE (Gy)	Δ DE (Gy)	DA (Gy/ka)	Δ DA (Gy/ka)	Età (ka)	Δ Età (ka)
GM4_7	75,04	6,34	0,36	0,05	211	33
GM4_6	65,62	2,86	0,31	0,03	211	24
GM4_5	89,16	7,44	0,28	0,03	320	40
GM4_4C	66,68	2,88	0,29	0,03	229	23
GM4_3	83,86	3,34	0,36	0,05	233	33
GM4_2C	83,23	2,78	0,33	0,04	250	31
GM4_1	88,96	7,10	0,35	0,03	252	31

(236 ± 11) ka

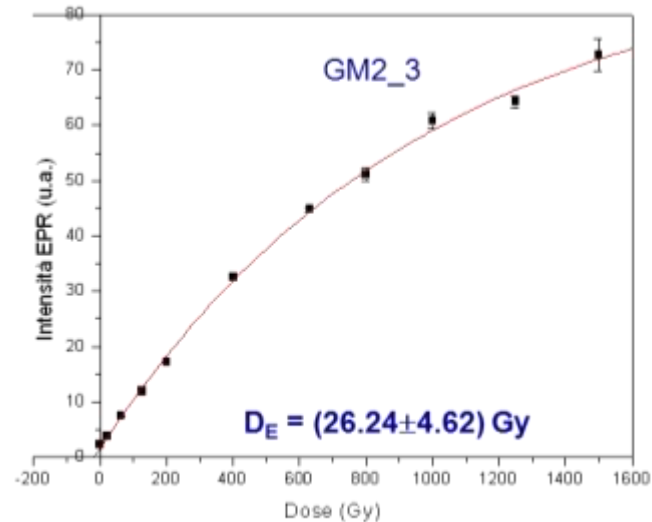
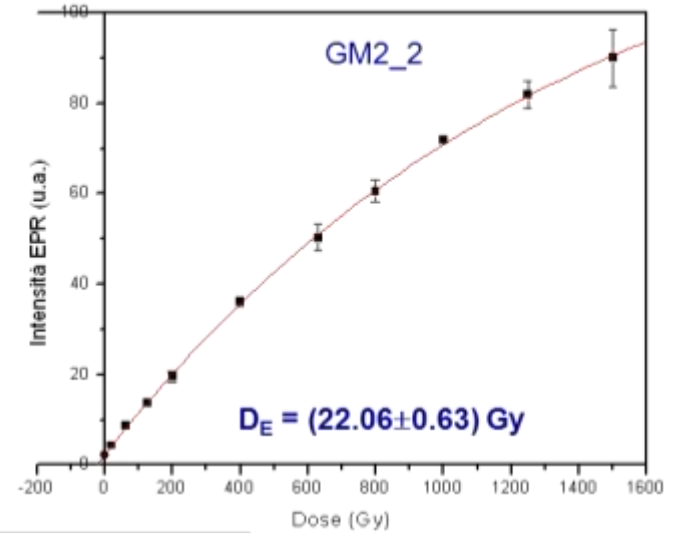
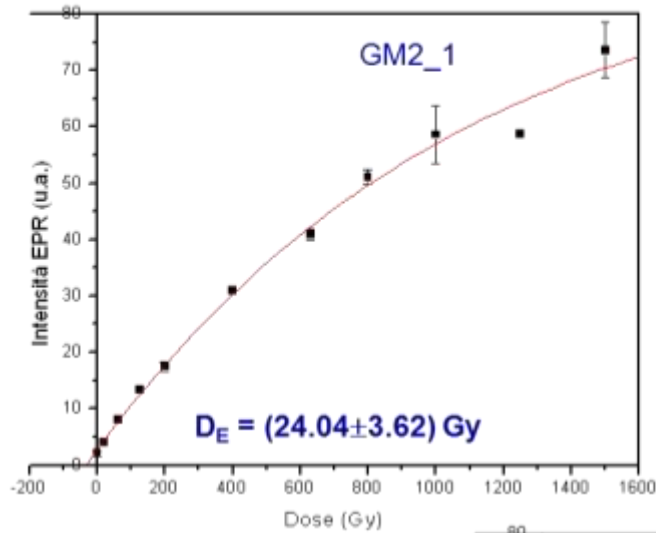
Campione GM2_3



Campione GM2_3

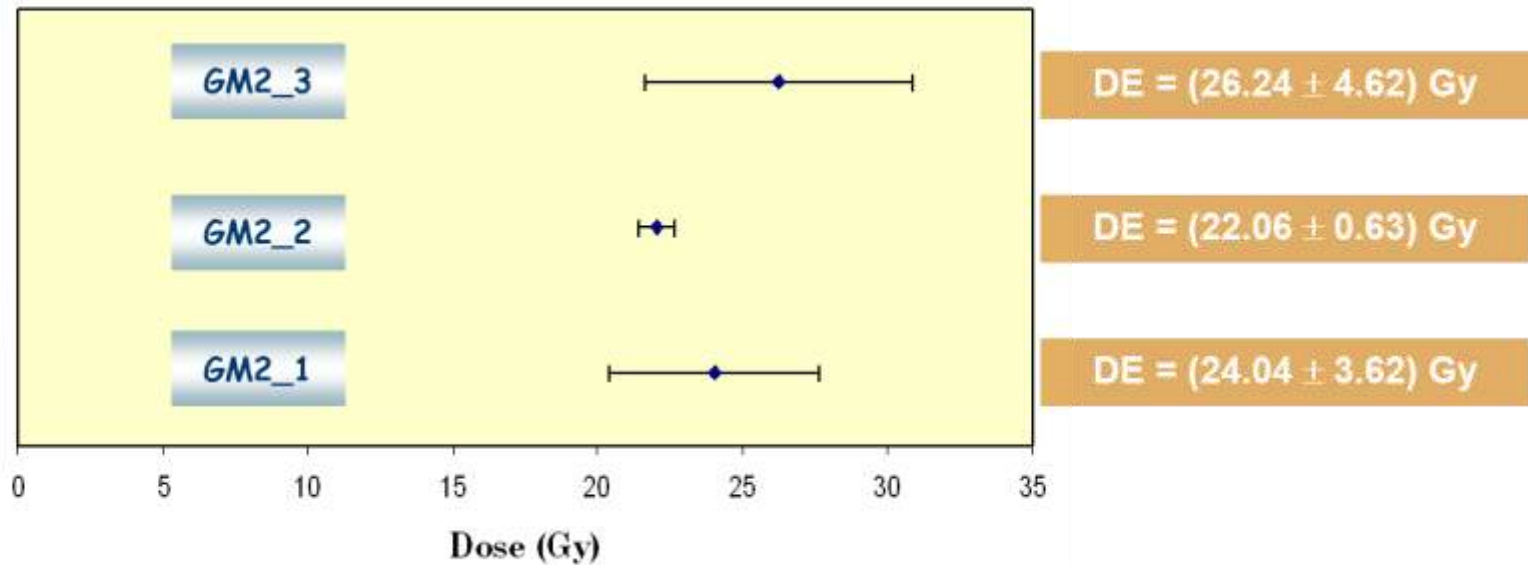


Stalagmite GM2 (segnale BL)

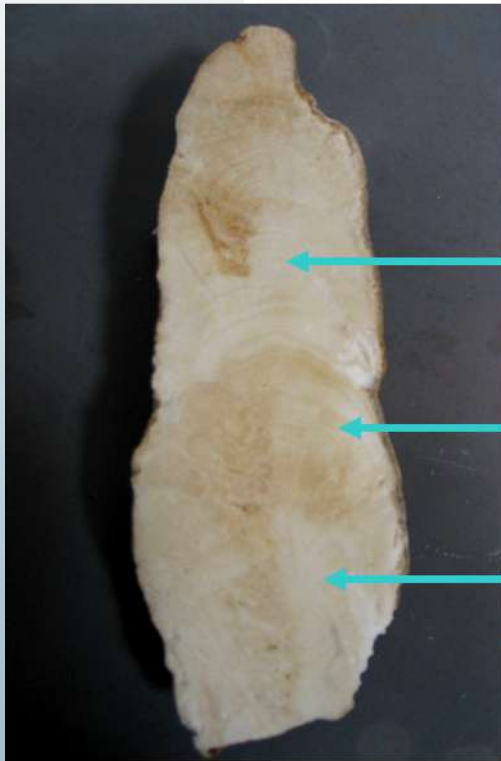


Dose Equivalente (Gy) - GM2

Segnale BL



Calcolo dell'età - GM2



Campione	DE (Gy)	Δ DE (Gy)	DA (Gy/ka)	Δ DA (Gy/ka)	Età (ka)	Δ Età (ka)
GM2_3	26,24	4,62	0,34	0,04	78	16
GM2_2	22,06	0,63	0,37	0,04	60	7
GM2_1	24,04	3,62	0,37	0,05	64	13

(70 ± 6) ka

Siti di prelevamento



San Nicola (SNC)

La Maddalena (LMD)



Petrulla (PTR)

Ponte del Re (PRE)



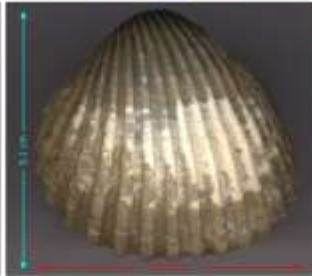
Conchiglie

Campioni analizzati

SNC_1G



SNC_3C



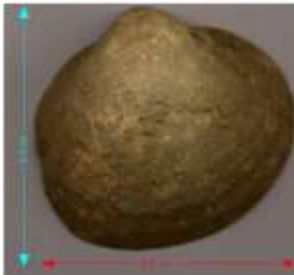
SNC_3G



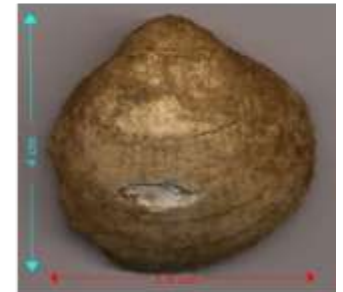
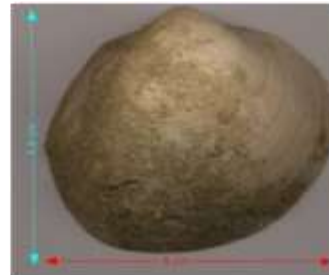
SNC_6C



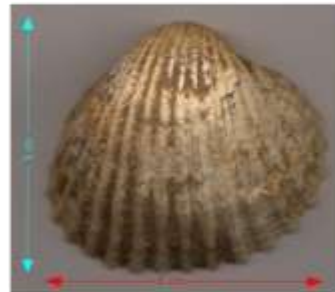
SNC_6Ga



SNC_6Gb



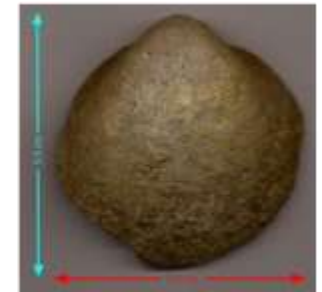
LMD_1G



PTR_3Ca

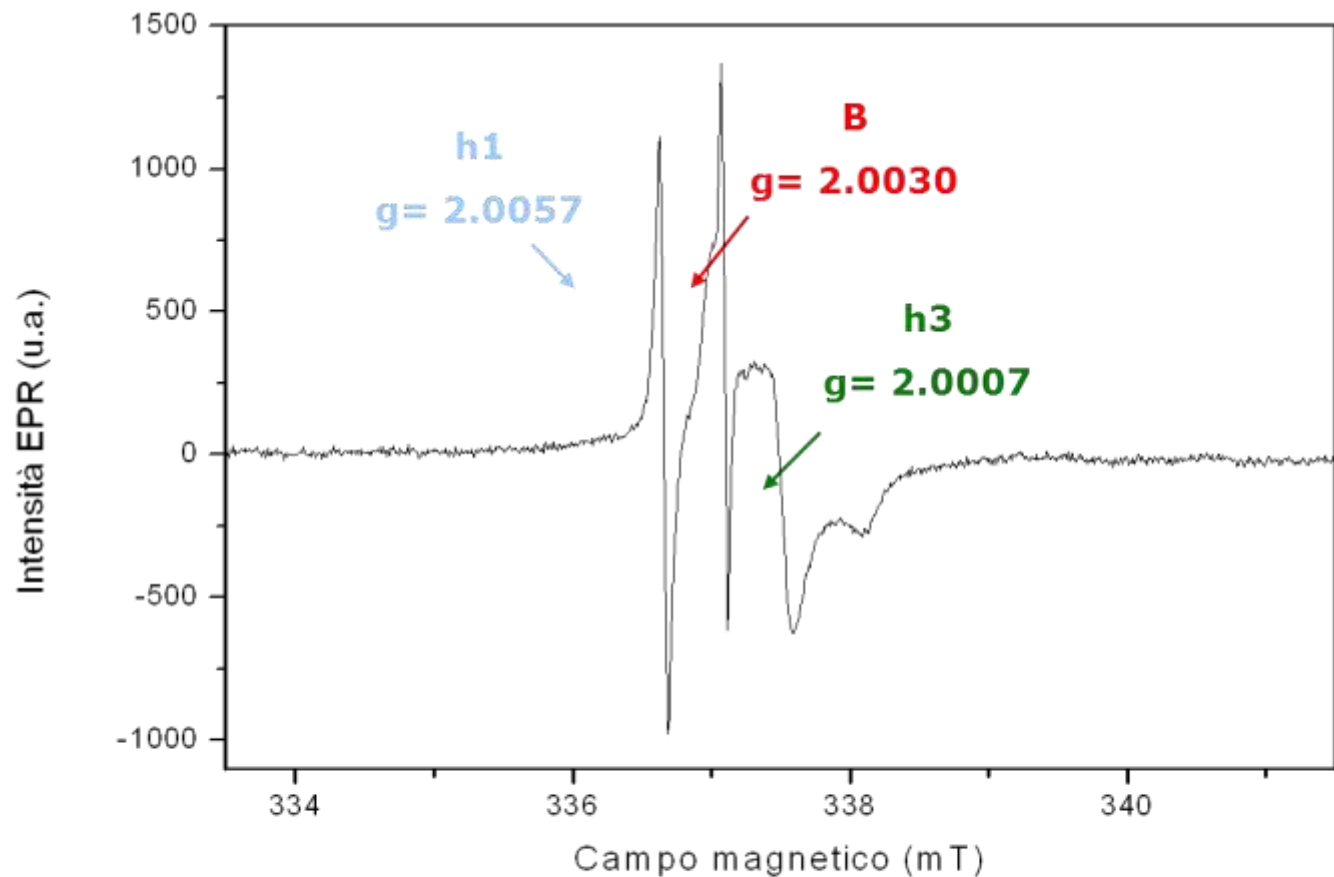


PTR_3Cb



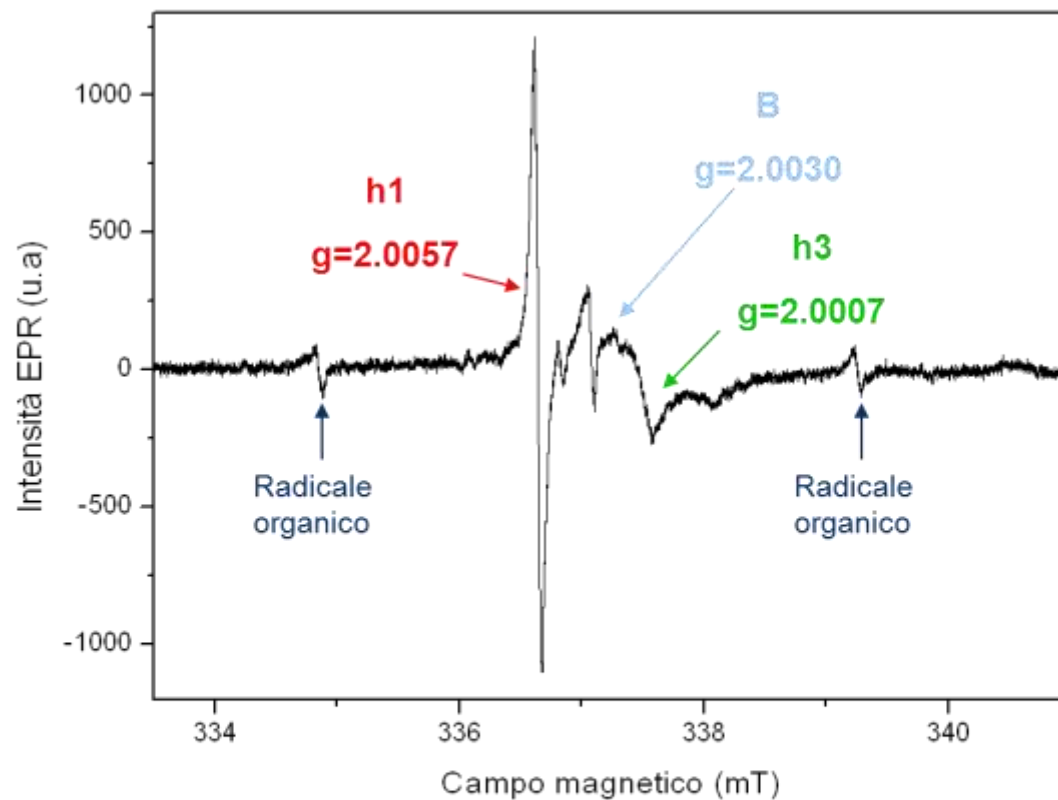
PRE_1G

Caratterizzazione LMD_1G



Power = 2 mW; Mod. Width = 0.5 mT; A = 250, Time constant = 0.1 sec

Caratterizzazione SNC_3C



Power = 2 mW; Mod. Width = 0.5 mT; A = 2*0, Time constant = 0.1 sec

Dose Equivalente - metodo Added Dose

1. **11 aliquote di campione da ~100mg**

2. **Dosi fornite:**

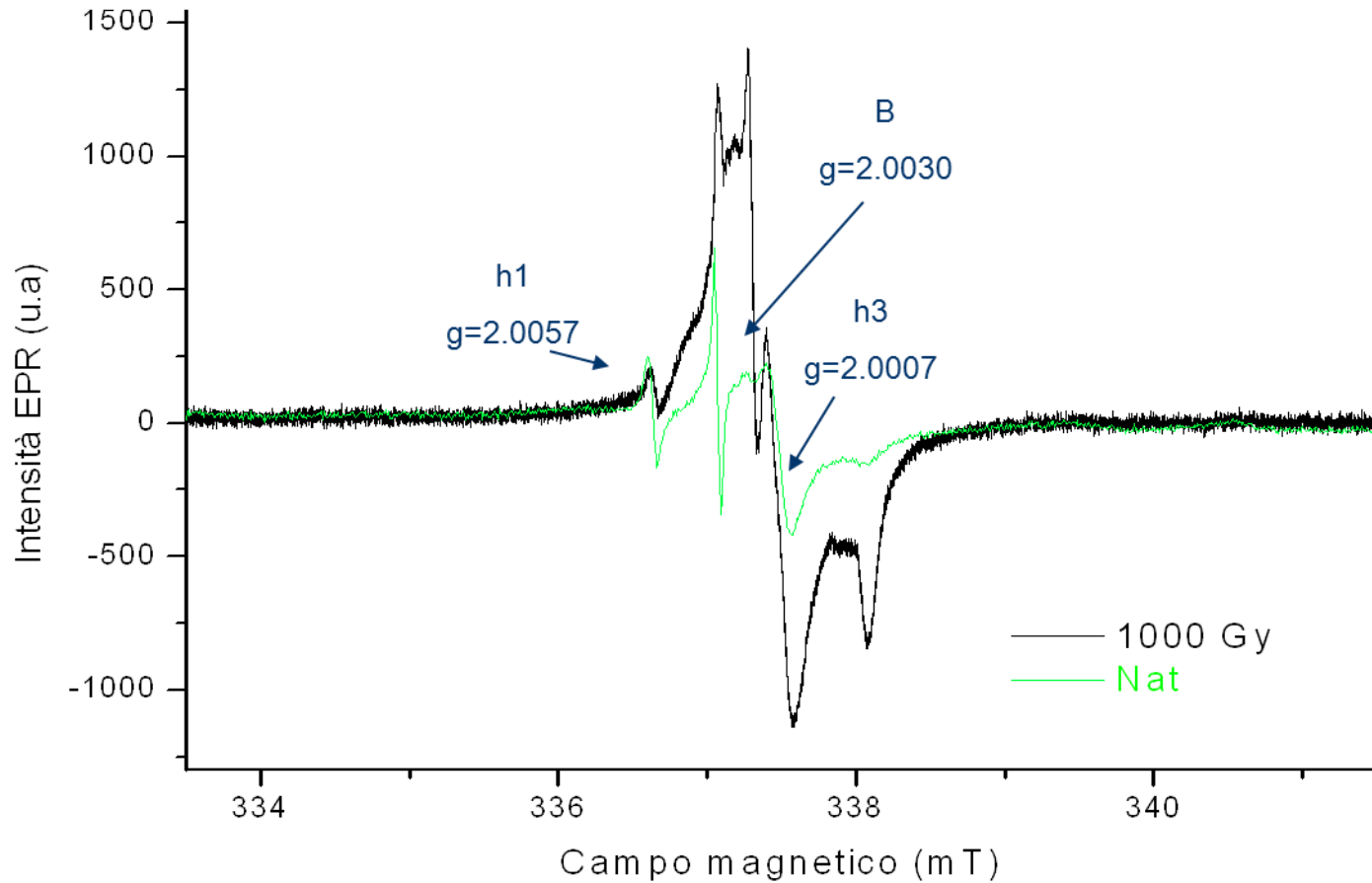
**0Gy - 20Gy - 63Gy - 125Gy - 200Gy - 400Gy - 630Gy
- 800Gy - 1000Gy - 1250Gy - 1500Gy**

3. **Intensità media, normalizzata in rapporto alla massa e al guadagno**

4. **$I(D) = I_s(1 - e^{-(D+D_E)/D_s})$**

Dose Equivalente - metodo Added Dose

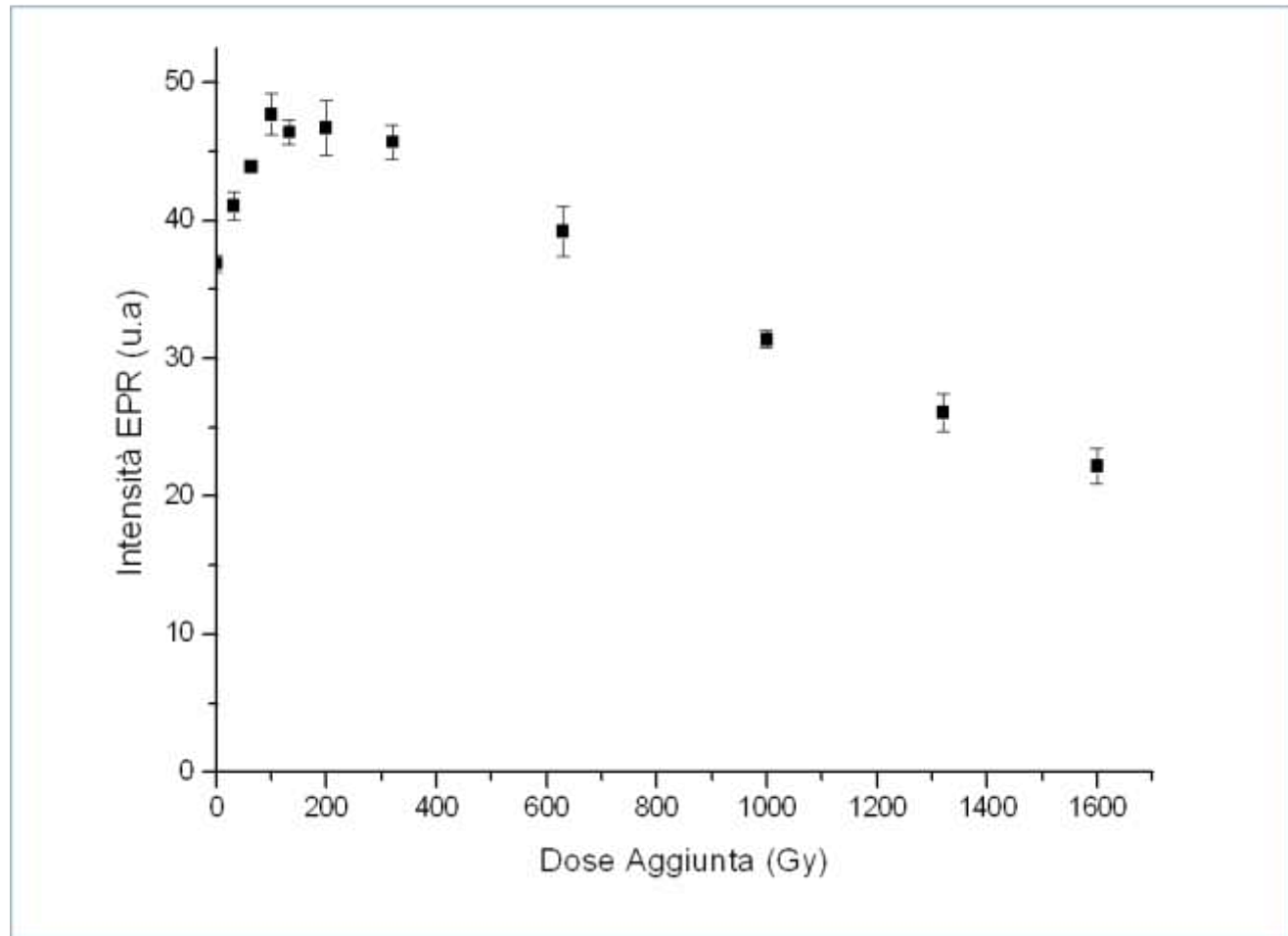
SNC_1G



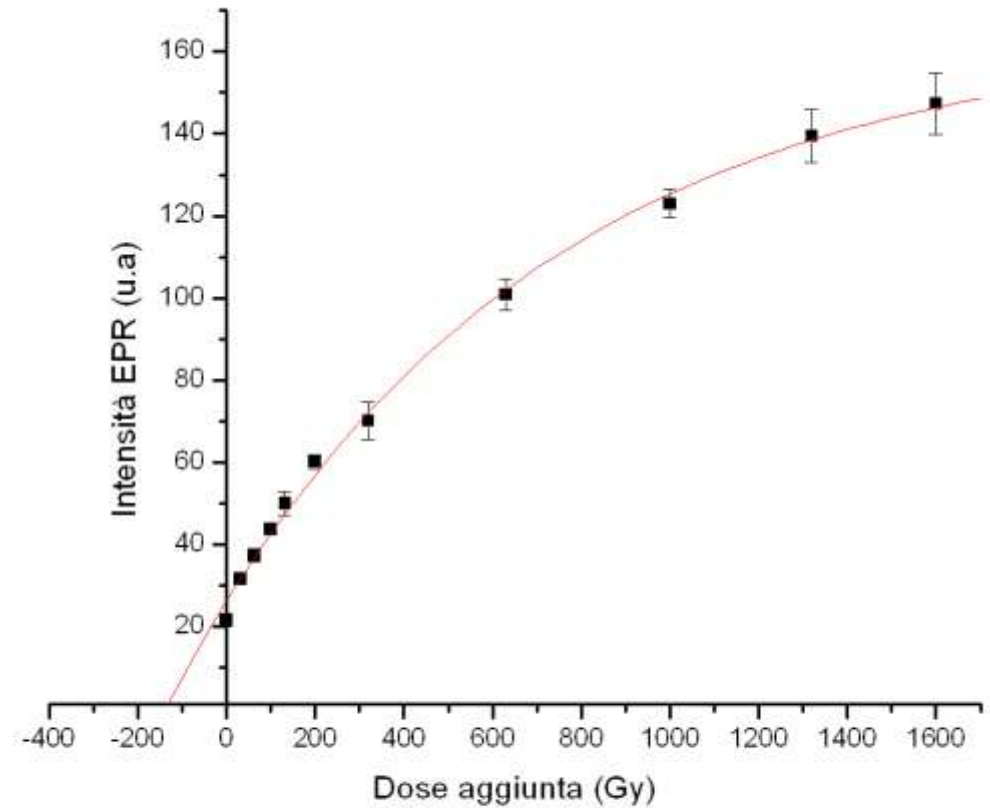
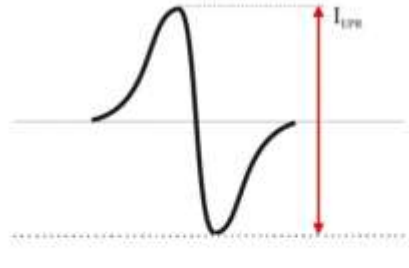
Power = 2 mW; Mod. Width = 0.5 mT; A = 300; A = 120, Time constant = 0.1 sec

Dose Equivalente - metodo Added Dose

Intensità segnale B vs dose



Dose Equivalente – metodo Added Dose – segnale $h3$



$$D_E = (108.62 \pm 11.14) \text{Gy}$$

Campione	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Dose Equivalente (Gy)	Dose Annua (Gy/ka)	Età EPR (ka)	Età presunta (ka)
SNC_1G	3,52	0,01	0,003	108,62±11,14	2,45±0,34	56±10	55 - 65
SNC_3G	1,36	0,02	0,003	70,84±5,54	1,82±0,32	65±14	
SNC_3C	4,25	*	0,002	333,90±18,18	2,66±0,34	113±17	
SNC_6Ga	1,68	0,06	0,004	131,61±10,62	1,92±0,32	79±16	
SNC_6Gb	2,54	0,01	0,003	101,50±9,46	2,17±0,33	60±12	
SNC_6C	3,43	0,01	0,003	261,30±33,34	2,42±0,34	112±22	
LMD_1G	3,25	0,03	0,005	171,80±10,63	1,99±0,25	93±14	70 -80
PRE_1G	1,52	0,02	0,007	124,80±12,43	2,14±0,37	83±17	100
PTR_3Ca	2,53	0,01	0,002	123,78±7,49	1,21±0,14	125±18	55 - 65
PTR_3Cb	3,47	*	0,001	180,75±16,82	1,48±0,15	153±22	

Risultati

Campione	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Dose Equivalente (Gy)	Dose Annua (Gy/ka)	Età EPR (ka)	Età presunta (ka)
SNC_1G	3,52	0,01	0,003	108,62±11,14	2,45±0,34	56±10	55 - 65
SNC_3G	1,36	0,02	0,003	70,84±5,54	1,82±0,32	65±14	
SNC_3C	4,25	*	0,002	333,90±18,18	2,66±0,34	113±17	
SNC_6Ga	1,68	0,06	0,004	131,61±10,62	1,92±0,32	79±16	
SNC_6Gb	2,54	0,01	0,003	101,50±9,46	2,17±0,33	60±12	
SNC_6C	3,43	0,01	0,003	261,30±33,34	2,42±0,34	112±22	

Risultati

Campione	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Dose Equivalente (Gy)	Dose Annua (Gy/ka)	Età EPR (ka)	Età presunta (ka)
LMD_1G	3,25	0,03	0,005	171,80±10,63	1,99±0,25	93±14	70 -80
PRE_1G	1,52	0,02	0,007	124,80±12,43	2,14±0,37	83±17	100
PTR_3Ca	2,53	0,01	0,002	123,78±7,49	1,21±0,14	125±18	55 - 65
PTR_3Cb	3,47	*	0,001	180,75±16,82	1,48±0,15	153±22	

Conclusioni

- *Glycimeris:*

SNC_1G, SNC_3G, SNC_6Ga, SNC_6Gb, LMD_1G, PRE_1G



Concordanza con età attese

- *Cardium:*

SNC_3C, SNC6_C, PTR_3Ca, PTR_3Cb



Arricchimento o impoverimento di uranio?

Datazione ESR di quarzi

Problematica geologica - Terrazzi Marini

La datazione assoluta di sedimenti relativi a differenti ordini di terrazzi marini, permette di ottenere dei vincoli temporali indispensabili per:

- *definire la velocità di deformazione*
- *collocare nel tempo i processi deformativi*

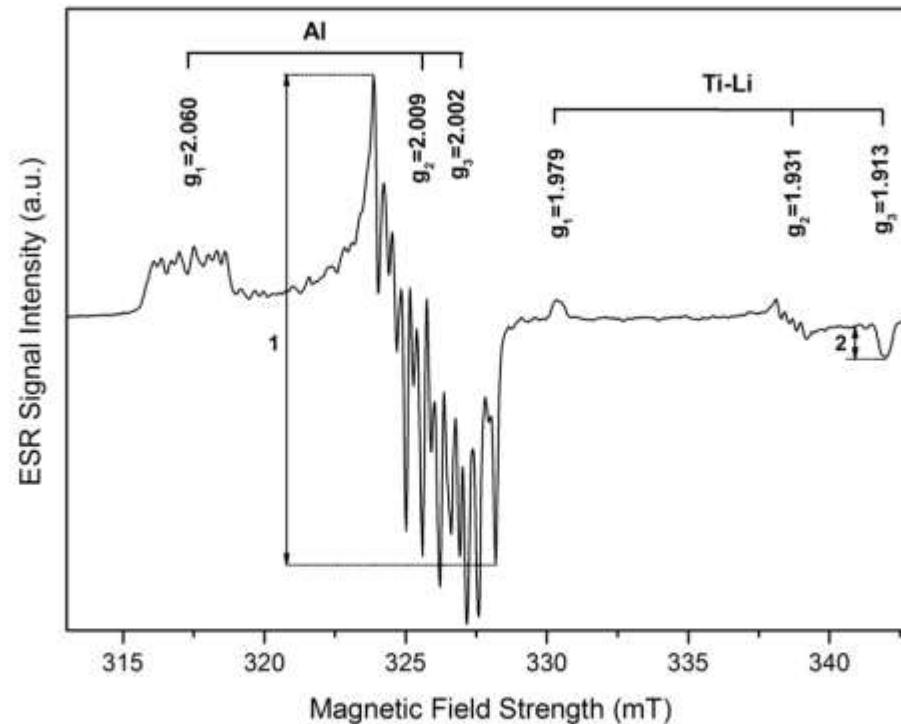
In particolare, la correlazione tra le singole paleosuperfici marine e i picchi della curva eustatica di riferimento permette di valutare la velocità di:

- *sollevamento regionale*
- *movimento lungo le strutture tettonicamente attive*

Problematica geologica



Segnale ESR: centro Al-Ti



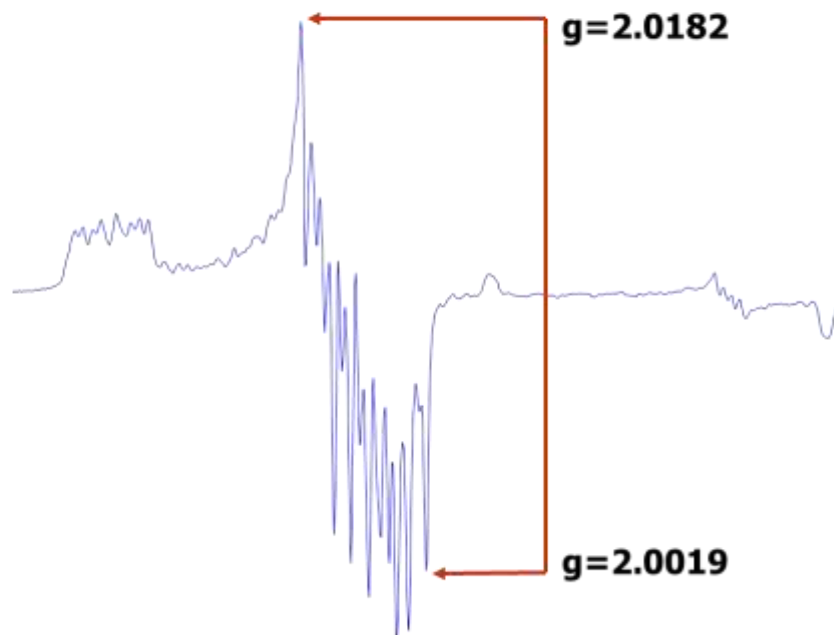
Condizioni di misura:

$P = 5\text{mW}$, mod. width = 0.16mT , ampl = 30, time constant = 0.1sec , sweep time = 4min

Datazione ESR: caso dei sedimenti

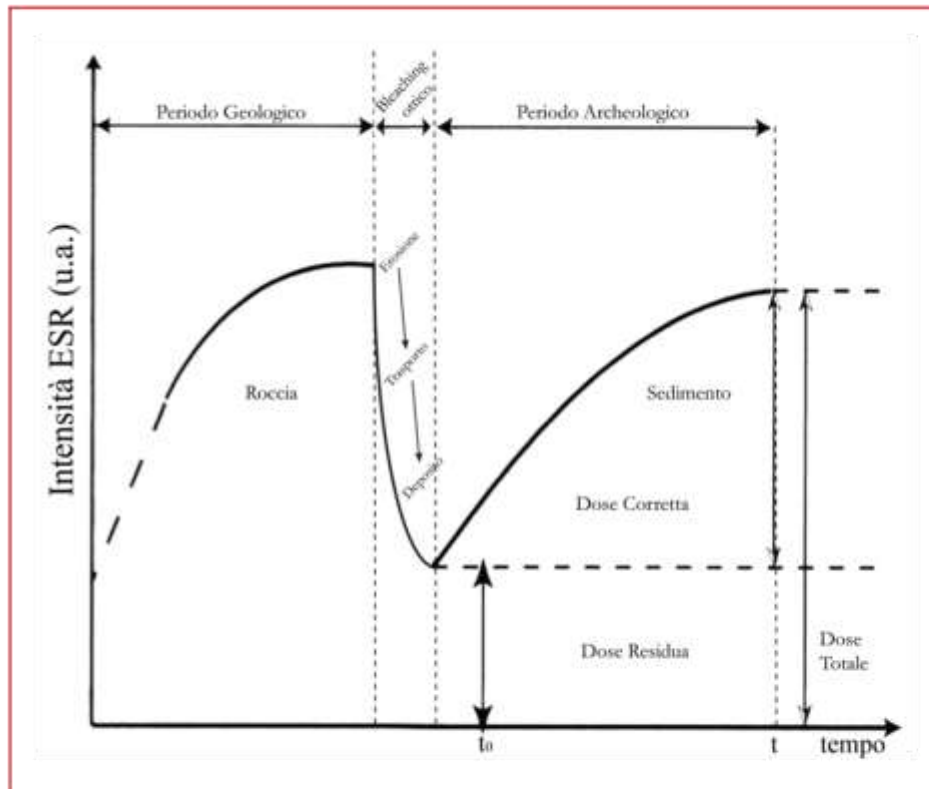
Centro Al: segnale utilizzato per scopi cronologici

Per i quarzi estratti da sedimenti geologici l'azzeramento del segnale avviene ad opera del sole "bleaching ottico"



Datazione ESR: caso dei sedimenti

Evoluzione del segnale ESR del centro Al



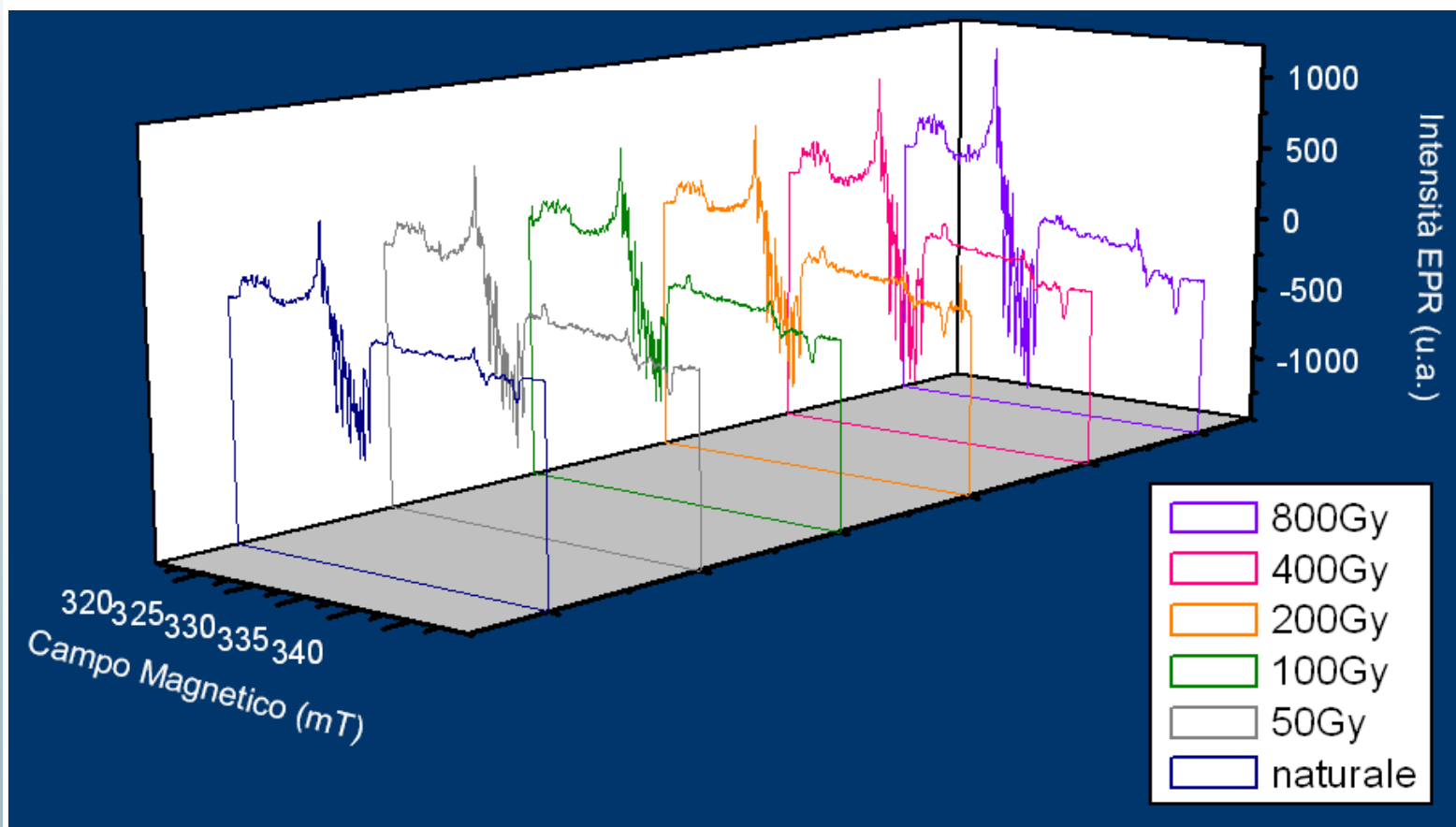
L'istante zero corrisponde ad un bleaching ottico incompleto delle trappole durante la fase di trasporto del sedimento. La determinazione della "dose equivalente corretta DE_c " necessita della conoscenza della dose totale DE e della dose residua del campione.

Necessità di stimare tale intensità
bleaching artificiale

Calcolo D_E : *Added Dose*

- ✓ 6 aliquote di campione da 100 mg ognuna
- ✓ Tramite una sorgente beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) sono state fornite a 5 delle 6 aliquote le seguenti dosi:
50Gy - 100Gy - 200Gy - 400Gy - 800Gy
- ✓ E' stata considerata l'intensità media su 10 misure, normalizzata in rapporto alla massa ed all'altezza del campione all'interno di ciascun capillare

Calcolo D_E : *Added Dose*



Simulatore solare



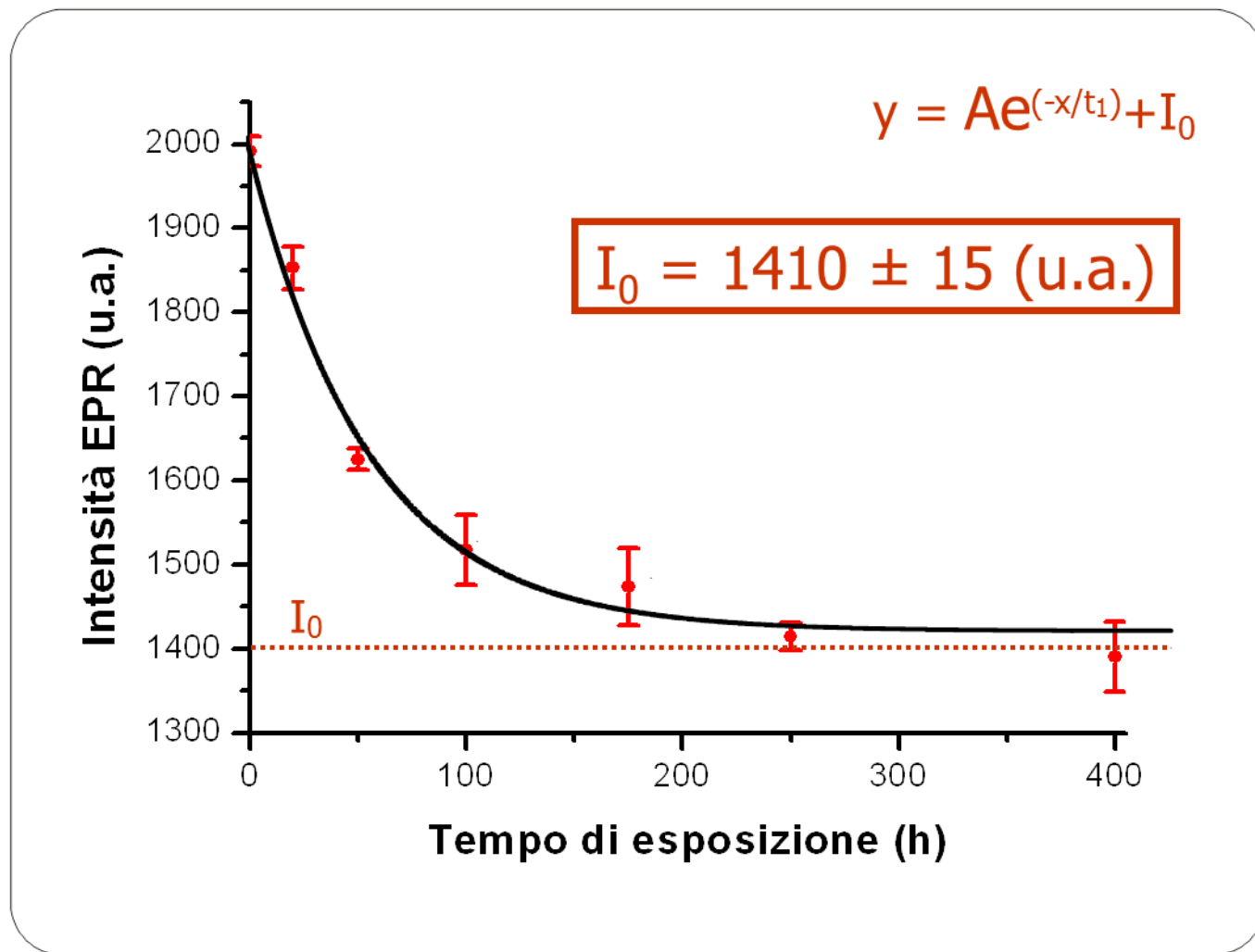
Simulatore solare

Sono state considerate 7 aliquote di campione di 100 mg ognuna

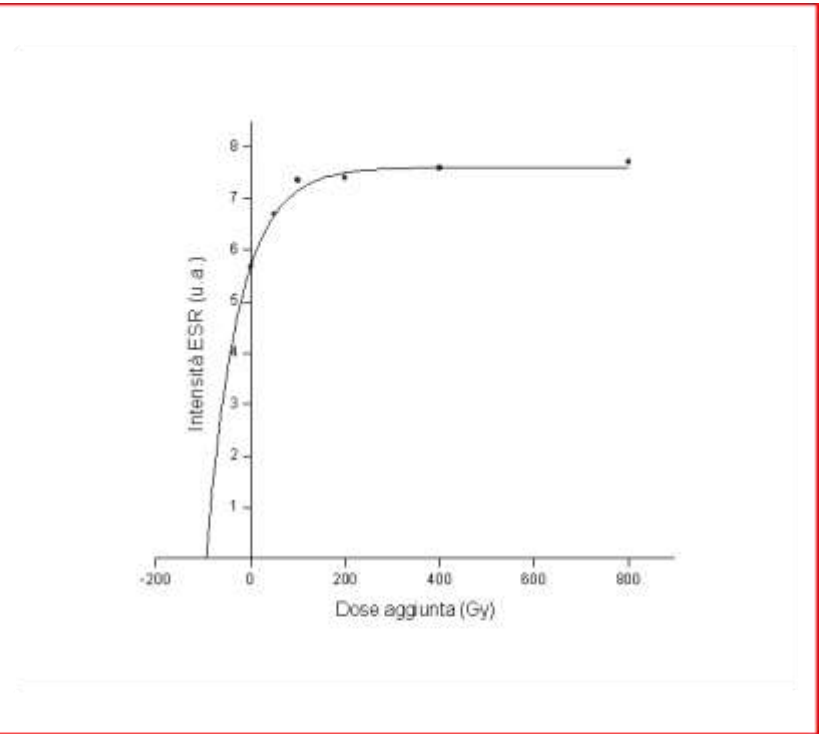
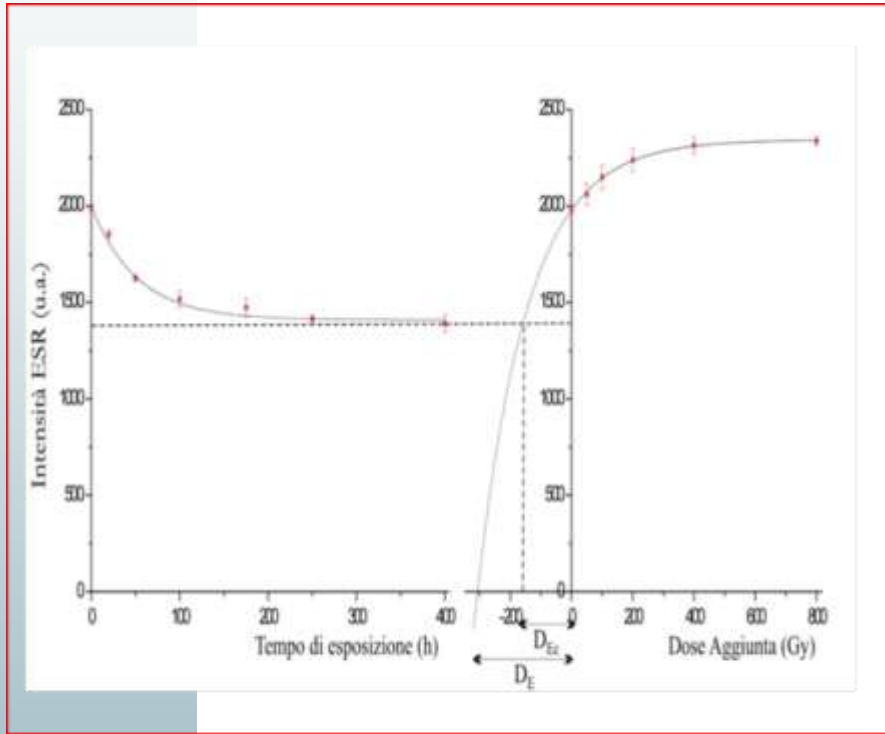
Le aliquote sono state esposte da 20 h a 400 h alla luce prodotta da un simulatore solare (ORIEL-66020, con lampada allo Xenon da 150 W)

L'intensità è stata calcolata come valore medio su 5 misure, ed è stata normalizzata in rapporto alla massa e all'altezza del campione all'interno di ciascun capillare

Bleaching artificiale



Determinazione Dose Equivalente - centro Al



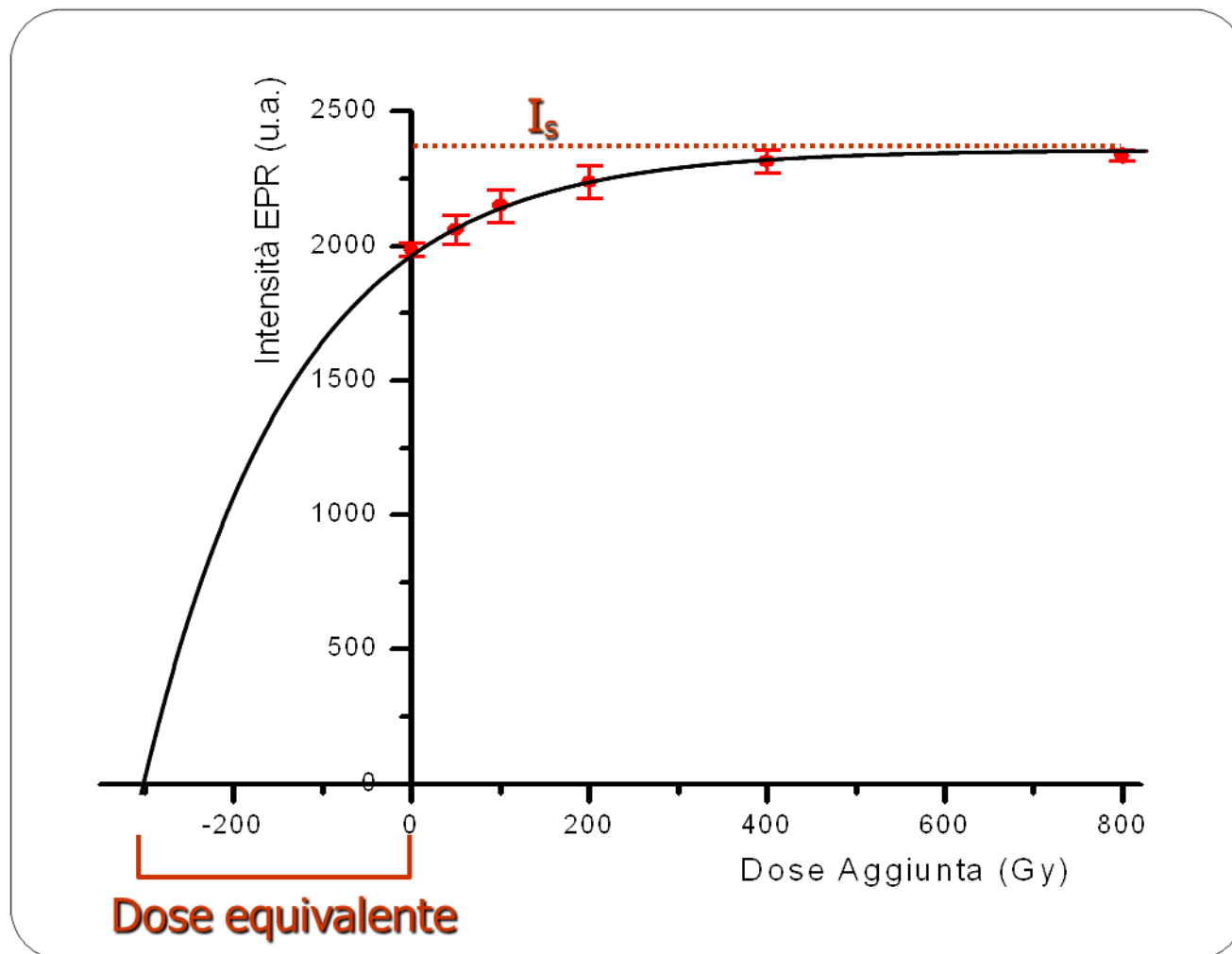
$$\left. \begin{aligned} DE &= (307 \pm 26) \text{ Gy} \\ DEc &= (155 \pm 23) \text{ Gy} \end{aligned} \right\} \text{ Al}$$

$$\left. \begin{aligned} DE &= (117 \pm 21) \text{ Gy} \end{aligned} \right\} \text{ Ti}$$

Calcolo D_E : Added Dose

Campione SS1 - centro Al		
Dose aggiunta (Gy)	I normalizzata (u.a.)	Errore (u.a.)
0	1987	25
50	2060	55
100	2150	61
200	2238	59
400	2315	43
800	2337	22

Calcolo D_E : Added Dose



D_E : risultati ottenuti

Campione	D_E (Gy)	ΔD_E (Gy)
SS1	307	26
GT1	249	46
BC1	292	52

Localizzazione dei siti

P1: Palmi

GT1: Gioia Tauro

BC1: Bagnara Calabria

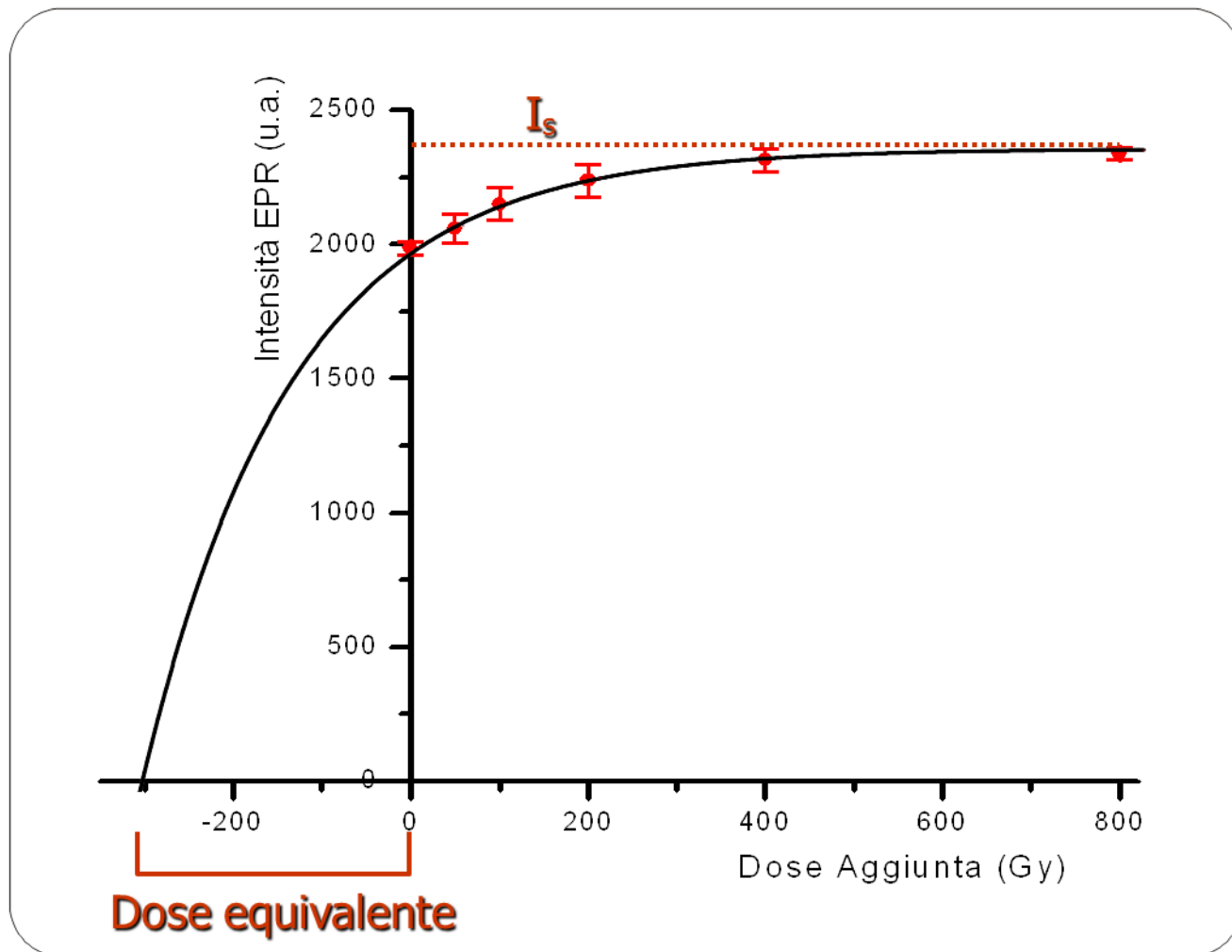
SS1: Santo Stefano in Aspromonte



Calcolo D_E : Added Dose

Campione SS1 - centro Al		
Dose aggiunta (Gy)	I normalizzata (u.a.)	Errore (u.a.)
0	1987	25
50	2060	55
100	2150	61
200	2238	59
400	2315	43
800	2337	22

Calcolo D_E : Added Dose



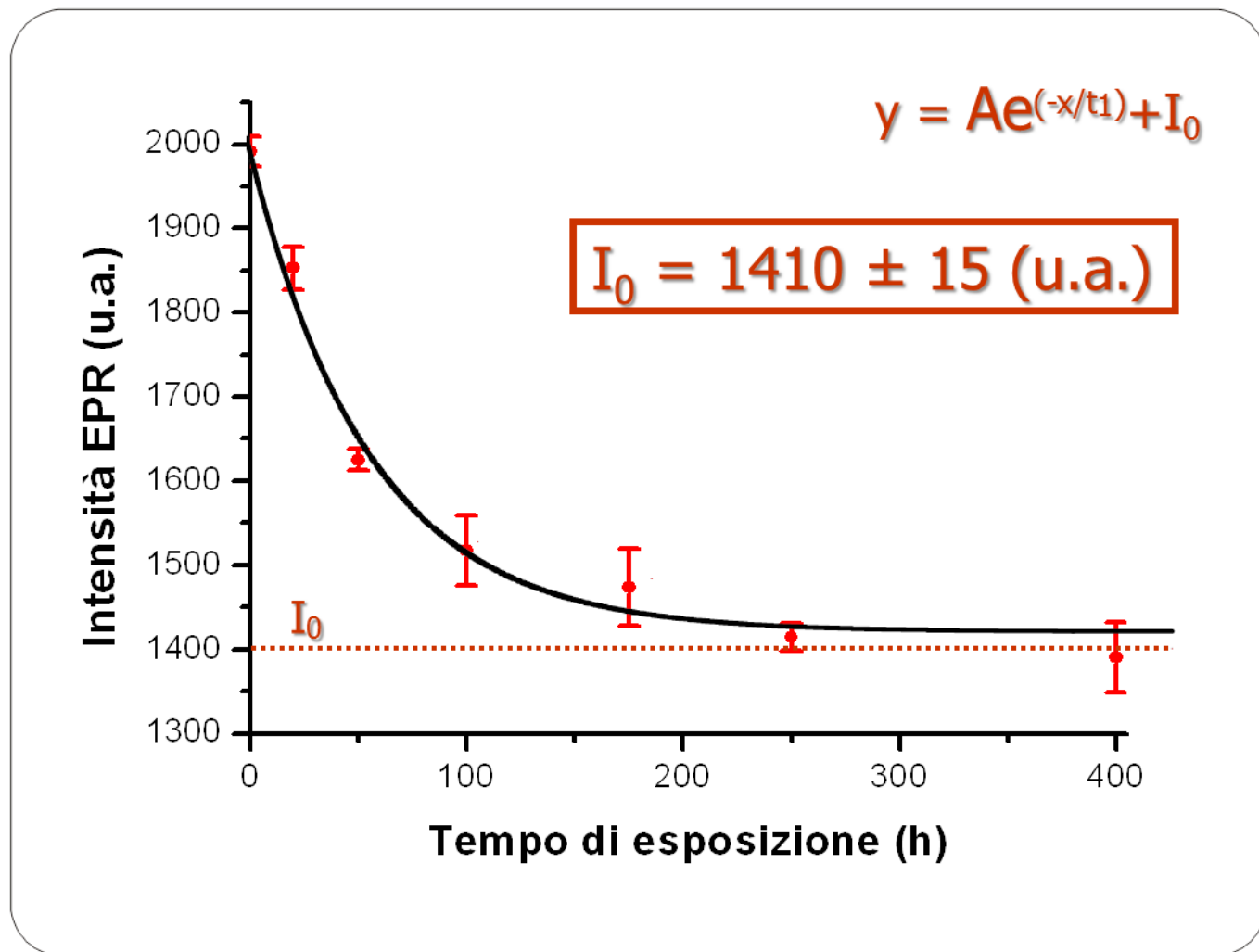
D_E : risultati ottenuti

Campione	D_E (Gy)	ΔD_E (Gy)
SS1	307	26
GT1	249	46
BC1	292	52

Bleaching artificiale: risultati ottenuti

Bleaching del campione SS1		
Tempo (h)	I normalizzata (u.a.)	Errore (u.a.)
0	1991	18
20	1853	26
50	1625	13
100	1517	42
175	1490	47
250	1439	17
400	1390	42

Bleaching artificiale: risultati ottenuti



Estrapolazione del valore di D_{Ec}

