

DOI: 10.12017/dzqx.2018.042

# 石英电子自旋共振(ESR)的地质研究现状与展望\*

邱登峰<sup>1,2</sup> 云金表<sup>1,2</sup> 刘全有<sup>1,2</sup> 刘佳宜<sup>1,2</sup> 李孔亮<sup>3</sup>

(1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室 北京 100083; 2. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院构造与沉积储层实验室 北京 100083; 3. 安徽工业经济职业技术学院 合肥 230051)

**摘要** 电子自旋共振(ESR)是一种对断层物质、燧石、火山灰和沉积物(水系、风成、冰川)定年的重要方法,它广为接受的测年范围为第四纪。对断层泥和沉积物样品,石英ESR信号的不完全归零往往使ESR年龄偏老,多重ESR中心法和颗粒大小“平顶判据”是判断信号归零特征的两种有效方法。为将ESR测年范围拓展至前第四纪,通常采用石英氧空位在加热转化后极大增强的E心作为测年信号,但由于石英氧空位形成转化机理不明确,加热后增强的ESR信号与地质年龄的相关性有待进一步验证。近期研究表明石英ESR的封闭温度为49℃~82℃,可在比磷灰石(U-Th)/He更低的温度区间内研究地球近地表的构造演化过程。释光技术热年代学研究发展迅速,与之测年原理接近的ESR在低温热年代学领域展现了良好的应用前景,它与释光及磷灰石(U-Th)/He可相互比对、共同提高地球近地表构造和地形演化问题的分析精度。

**关键词** ESR 第四纪 前第四纪 氧空位 低温热年代学

中图法分类号: P546

文献标识码: A

文章编号: 0563-5020(2018)02-749-16

前苏联物理学家Zavoisky(1945)首次在实验室里成功地观测到电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)现象。在理论物理领域取得突破后, Zeller et al.(1967)首次提出ESR可比照热释光技术用于定年的设想, Ikeya(1975)对日本著名的第四纪溶洞(Akiyoshi)内的碳酸盐进行测年并获得成功。自此, ESR进入地质学家的视野, 而且在断层物质、燧石、火山灰和沉积物(水系、风成、冰川)定年上广泛应用(Toyoda, 2015; Toyoda et al., 2015)。20世纪八九十年代是ESR在地质学领域应用研究的高潮期, 国内外涌现出大量的研究成果(Garrison et al., 1981; Ikeya et al., 1982; 尹功明等, 1999)。但是2000年以后特别是近年来, ESR的地质测年研究逐渐陷入低潮。全球从事ESR地质测年的实验室从鼎盛时的50个左右减少至10个以内, 研究成果大量减少。本文拟从构造地质学的角度出发, 综述ESR在第四纪范围内测年的优势与问题, 及前人将ESR拓展至前第四纪测年时的进展和困境, 剖析近几十年来ESR研究起伏的影响因素, 并提出了ESR在构造地质领域的发展方向, 为构造地质、石油地质研究者提供借鉴。

\* 国家自然科学基金项目(编号: 41602161)和国家科技重大专项(编号: 2011ZX05005)资助。

邱登峰, 男, 1982年5月生, 硕士, 高级工程师, 构造地质学专业。E-mail: qiudf.syky@sinopec.com

2017-09-01收稿, 2018-01-02改回。

## 1 电子自旋共振测年的基本原理

因只有含有未成对电子的晶格结构才能被 ESR 探测并产生 ESR 信号, 即晶格结构的顺磁性, ESR 测年根据样品在地质埋藏时由环境辐射引发的顺磁性晶格缺陷的累积数量来推导样品的形成年代。由于埋藏环境的辐射率相对恒定, 所以环境辐射的累积产物(顺磁性晶格缺陷)具有时间指示性。由晶格缺陷捕获的这种可由 ESR 谱仪探测的未成对电子的数量取决于如下因素: 累积剂量  $D_E$ 、辐射强度(剂量率  $D$ )和时间(年龄  $A$ )。假设剂量率恒定,  $A = D_E/D$ 。 $D_E$  可通过两种方法确定: 附加剂量法和再生法(图 1)。在附加剂量法中, 样品被已知剂量的  $\gamma$  射线辐照, 测定表征 ESR 信号强度与实验室剂量关系的剂量响应曲线, 将这些数据点用合适的数学模型拟合并外推至 ESR 强度为 0,  $D_E$  值可通过拟合曲线与 X 轴的交点给出(Fukuchi et al., 1986; 尹功名等, 2013)(图 1a)。在再生法中, 样品通过加热或光照使 ESR 信号重置为零, 将这些已归零样品进行人工辐照建立剂量响应曲线。自然样品的 ESR 信号强度在剂量响应曲线上的投影即  $D_E$  值(图 1b)。再生法确定的  $D_E$  值误差更小, 并遵从样品在自然界经历的同样的剂量响应, 且不需要 ESR 信号强度与剂量响应之间明确的数学模型, 缺点在于热重置后信号的敏感性可能发生变化(Grün et al., 1999)。

剂量率(或年剂量)的测量方法可分为直接测量法、间接测量法和就地测量法 3 种。直接测量法通过在现场埋设“空白”剂量片一段时间(半年或更长), 然后测定剂量片所吸收的剂量再换算成原地年剂量值(王维达等, 1997), 这种方式耗费的时间长, 大多数实验室不采用。间接测量法需测定样品和周围环境的放射性元素含量(主要是 U、Th 和 K, 其他元素的贡献经常可忽略), 通过放射性元素的贡献率并考虑样品的含水量、宇宙射线贡献、样品均匀度等因素转化而来(Nambi and Aitken, 1986; Adamiec and Aitken, 1998), 求取方法与热释光、光释光等测年方法几乎无异(Aitken, 1998; Guérin et al., 2011), 为目前各实验室主要采用。近年来, 便携式  $\gamma$  谱仪的应用为直接在野外就地测量周围环境的辐射剂量率提供了可能(王同利等, 2008)。

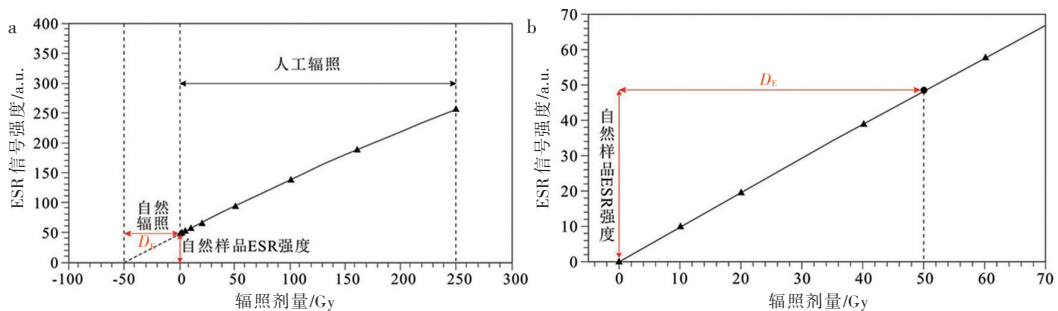


图 1 累积剂量的两种求取方法(据 Grün et al., 1999)

- a. 附加剂量法: 自然样品接受不同的剂量辐照后外推至与横轴交点得到累积剂量  $D_E$ ; b. 再生法: 将样品信号重置为 0 后再进行辐照, 自然样品的信号强度在剂量响应曲线上的投影产生累积剂量  $D_E$ 。

Fig. 1 Two methods to obtain the total dose  $D_E$  (after Grün et al., 1999)

## 2 石英 ESR 的地质测年范围争议

目前国内外及不同应用领域对 ESR 定年的测年上限存在较大争议。多数学者认可的测年范围局限于第四纪(Voinchet et al., 2010; 尹功名等, 2013), 如在 Elsevier 期刊数据库用“ESR”或“ESR dating”关键词检索, 95%以上的论文均与第四纪相关。近年来, 出于构造地质、石油地质的应用需求, 国内外学者不懈努力, 拓展了 ESR 的测年范围(Garrison et al., 1981; Grün, 1989a; Odom and Rink, 1989; Toyoda, 2005), 给出了 10 Ma 以上的测年结果, 在前第四纪范围内发表论文数十篇(表 1), 但是, 由于数据极少且以国内发表为主, 前第四纪 ESR 测年数据认可程度不高。

测年范围争议的焦点在于, 用于 ESR 测年的测试对象不同。就 ESR 中最常用的测年矿物石英而言, 在石英中, 与由 Al、Ge、Ti 原子替换 Si 原子形成的替位晶格缺陷和由硅氧四面体失去一个氧原子后形成的空位晶格缺陷(氧空位)对应, 受环境辐射后晶格缺陷捕捉一个自由电子形成的顺磁中心称为 Al 心、Ge 心、Ti 心和 E' 心(Zeller et al., 1967; Odom and Rink, 1989) (Al 心、Ti 心和 E' 心的波谱图见图 2)。第四纪的测年研究以 Al 心、Ge 心、Ti 心和 E' 心为对象, 它们无需人工处理可以直接被 ESR 探测到; 而前第四纪测年需要对石英进行加热预处理, 使不具顺磁性的空位晶格缺陷(氧空位)转化为顺磁性的 E' 心。

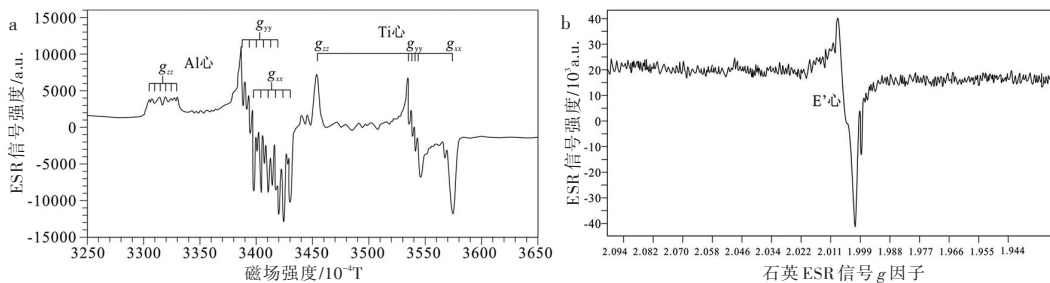


图 2 石英典型的 ESR 谱图

- a. 石英在 77K 下 Al 心和 Ti 心的 ESR 谱峰(Grün et al., 1999), Al 心和 Ti 心都有 3 个  $g$  值。由于  $^{27}\text{Al}$  核素的影响, Al 心显示出 6 条超精细分裂线。在 Ti 心中仅在  $g_{\parallel}$  处观察到超精细分裂, Ti 心的  $g_{\perp}$  和  $g_{\parallel}$  不存在超精细分裂;
- b. 断层带碎屑石英在常温下的 ESR 谱图, 可观察到清晰的 E' 心谱峰

Fig. 2 The typical ESR spectra in quartz

## 3 ESR 在第四纪内测年的研究现状与存在问题

### 3.1 ESR 测年局限于第四纪的原因

多数学者认为 ESR 定年的上限在 2 Ma 左右(Ikeya, 1988; Odom and Rink, 1989; Toyoda et al., 1992; Blackwell, 2016) (表 1)。日本著名 ESR 专家 Toyoda (2015) 认为 Rink et al. (2007) 获取的澳大利亚湖相沉积物 2.5 Ma 的 ESR 年龄是令人鼓舞的非凡的测年成果, 并认为这是获取过的最大的 ESR 年龄值。利用石英的 E' 心、Al 心、Ti 心和 Ge 心求取的 ESR 年龄被限制在第四纪的原因在于, 它们依附的晶格缺陷捕获未成对电子

的能力有限, 在较短的地质时间里便会达到饱和(Ikeya, 1988; Odom and Rink, 1989; Toyoda et al., 1992), 饱和后 ESR 测试的顺磁中心数量不随地质埋藏时间线性增长, ESR 信号强度不具有时间指示性; 而且, 受 ESR 信号的热稳定性影响, 信号的平均寿命也制约了 ESR 的测年时限(Odom and Rink, 1989; 刁少波等, 2004; Toyoda, 2015)。

表 1 ESR 测年数据列表  
Table 1 The list of ESR dating data

类别	应用对象	ESR 年龄	数据出处
第四纪 ESR 测年数据(成果丰硕, 仅列举近年来国内外代表性成果)	韩国 Eupchon 断层	2000 ~ 500 ka	Lee and Yang, 2007
	韩国西部 Jingwan 断层	651 ~ 436 ka	Choi et al., 2015
	土耳其 Anatolian 北断层	2.54±0.58 Ma	Ulusoy, 2004
	日本 Nojima 断层	1.56±0.22 Ma	Ulusoy, 2004
	澳大利亚湖相沉积物	2.5 Ma	Rink et al., 2007
	日本第四纪火山灰	900 ~ 30 ka	Toyoda et al., 2006
	河北沧州小山火山	41.4±8.6 ka	尹功明等, 2013
	岷江河流阶地沉积物	423 ~ 64 ka	Liu et al., 2013b
	泥海湾盆地东谷坨剖面河湖相沉积物	1171 ~ 1060 ka	Liu et al., 2013a
	土耳其 Antakya 地堑的海岸阶地	1100 ~ 56 ka	Blackwell, 2016
	希腊 Kos - Nisyros 火山杂岩	121 ~ 45 ka	Blackwell, 2016
	天山破城子冰川	71.7 ~ 13.6 ka	Zhao, 2010
	洛川黄土风成沉积物	385 ka	Yin et al., 2007
	英格兰 Bytham 河流沉积物	2.74 ~ 0.36 Ma	Blackwell, 2016
前第四纪 ESR 测年数据(成果有限, 列举国内外大部分研究成果)	美国燧石	366 ~ 57 Ma	Garrison et al., 1981
	火成岩	1400 ~ 0.1 Ma	Odom and Rink, 1989
	认为可探测整个地球历史		Grün, 1989a
	辽河盆地古近系砂岩	42.4 ~ 24.7 Ma	业渝光等, 1996
	塔里木库车河烧变岩	3.26 Ma	业渝光等, 1998
	塔里木库车河砂岩	158 ~ 23 Ma	业渝光等, 1999
	云南勐腊-兰坪断层石英脉	129 ~ 11.2 Ma	梁兴中等, 1999
	伏牛山韧性剪切带石英脉	372.9 ~ 218.0 Ma	Ren et al., 2016
	贺兰山断层石英脉	133.6 ~ 11.9 Ma	杨帆等, 2014
	雪峰山断层石英脉	202.3 ~ 60.6 Ma	杨坤光等, 2006
	3105 地区铀钨矿石英脉	107 ~ 61 Ma	高钧成等, 1995
	若尔盖地区断层石英脉	208 ~ 2.0 Ma	邓宾等, 2011
	若尔盖及周边断层石英脉	167 ~ 36 Ma	邓宾等, 2013
	大巴山断层石英脉	243.7 ~ 66.7 Ma	程万强等, 2009
	内蒙古萤石矿断层石英脉	157.3 ~ 126.6 Ma	曹华文等, 2013
	江南隆起带断层石英脉	195.8 ~ 3.4 Ma	朱清波等, 2011
	辽河凹陷古潜山裂缝充填石英	400 ~ 40 Ma	郑荣才, 1998
	川西须家河组裂缝充填石英	63 Ma	张哨楠等, 1995
川西裂缝充填方解石	43.7 ~ 41.8 Ma	刘树根等, 2001	

因此，在利用石英E'心、Al心、Ti心、Ge心测年时它们的饱和特性和信号寿命成为将该方法局限于第四纪的关键因素。

### 3.2 ESR在第四纪内测年的优势与理论基础

与其他第四纪的测年方法( $^{14}\text{C}$ 、热释光、光释光等)相比，ESR方法的优势表现在：1) ESR的测年范围相对较长，可覆盖整个第四纪，而 $^{14}\text{C}$ 的测年范围为距今3~4万年，光释光、热释光的测年范围为距今10~15万年；2) 常温ESR允许对同一件样品反复测定，而热释光法因高温改变了缺陷中心的性质和数量(李虎侯，1999)，对样品具有破坏性，一件样品只能测一个数据。

明确的计时零点是判定年龄物理意义、影响年龄精确度的基本前提。对于常用于第四纪测年的石英E'心、Al心、Ti心、Ge心等，不同的信号类型具有不同的归零机制。如E'心对应力最为敏感，在应力作用下显著减小，这是利用断层泥石英ESR年龄反映断层活动年龄的理论基础(Fukuchi et al., 1986; 陈以健等, 1989; Lee and Schwarcz, 1994; 姚琪等, 2008)。而Al心和Ti心因受热敏感，其热归零机制可测定火山矿物或古代人烧烤过的材料的年龄(Grün, 1989b; Woda et al., 2001; Toyoda, 2015)。Ge心和Ti心在光照数小时后消退明显，多被用于风成沉积物的定年(Buhay et al., 1988; Lin, 2007)。冰川沉积物在冰川运动过程中既有曝光的机会，也会被研磨，利用石英Ge心可以测定冰川沉积物年龄(Zhao, 2010)。近期研究发现，当沉积物在河流中搬运时，石英颗粒在水中的翻转降低了Al心和Ti心的强度，在信号归零方面可能比光照更有效(Liu and Grün, 2011)，这为利用Al心和Ti心测定水系沉积物的年龄提供了可能。

### 3.3 ESR在第四纪内测年存在的问题

Toyoda用不同测年方法对日本不同年龄的火山灰进行了系统定年，其中5万年以内年轻火山灰的ESR年龄与独立的年龄控制大体一致，而5万年以上的ESR年龄与其他年龄比对时离散性很强(Toyoda et al., 2006; 图3)，这表明ESR方法在确定更老样品的累积剂量 $D_E$ 时可能还存在问题。对断层泥样品，ESR信号的不完全零化也增加了第四纪范围内ESR年龄值的不确定性，这往往导致ESR年龄偏老。如1995年Hyogo地震中形成的Nojima断层中的断层泥样品E'心信号并未归零(Fukuchi and Imai, 1998)。为判断断层泥ESR信号是否零化，不同学者提出了不同的判别依据，如多重ESR中心法(Fukuchi, 1988)和颗粒大小的“平顶判据”(Buhay et al., 1988)，并在加利福尼亚州San Andreas断层(Lee and Schwarcz, 1994)，韩国(Lee and Yang, 2007)、土耳其和日本(Ulusoy, 2004)的断层带定年中得到应用。对断层泥、沉积物等部分样品而言，石英E'心、Al心、Ti心、Ge心的不完全归零在一定程度上影响了石英ESR第四纪年龄的可靠性，因此，在石英ESR的第四纪定年中深入研究样品ESR信号的零化特征是必要的，只有完全归零的ESR信号才能记录确切的地质年龄。

此外，在利用石英E'心的人工辐照前处理流程中，石英经人工辐照可能产生伪E'心，它会使E'心信号强度被错误地放大并导致ESR年龄偏老，因此，不能将石英E'心



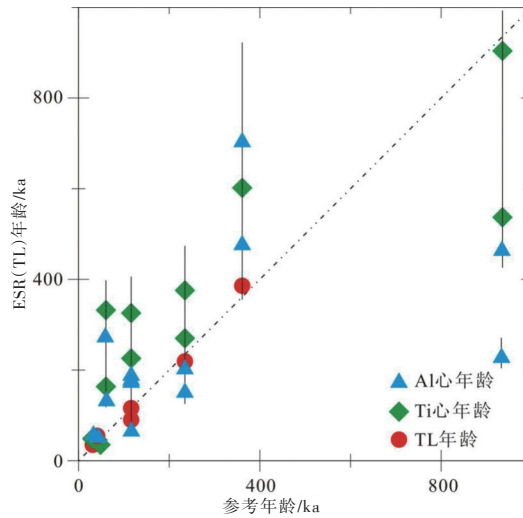


图3 日本火山灰样品的ESR和热释光(TL)年龄与其他年龄的比对结果(Toyoda et al., 2006)  
在样品年龄小于5万年(50 ka)时, ESR和TL年龄与参考年龄一致, 然而当样品年龄老于5万年时,  
ESR年龄值很分散, 表明在用ESR方法获取样品的累积剂量 $D_e$ 时存在一定问题

Fig. 3 Results of ESR and TL dating for Japanese tephra samples as a function of independent age controls

用人工辐照的方式用于定年(Toyoda and Schwarcz, 1997; Ulusoy, 2004; Toyoda, 2005, 2015)。

## 4 石英氧空位ESR定年技术的研究现状与存在问题

### 4.1 ESR前第四纪定年的提出与研究历程

国内外学者在ESR的前第四纪测年上作出了不懈努力。美国密苏里大学教授Garrison et al.(1981)利用ESR方法获取的经快中子辐照的燧石样品年龄在300 Ma以上, 这是利用ESR方法获取大于5 Ma年龄的首例, 并得以在*Nature*上发表。Odom and Rink(1989)发现石英中天然的E'心与过氧自由基的ESR信号强度与石英的年龄之间存在明显的正相关, 提出石英的Schottky-Frenkel缺陷可作为10万年到1400 Ma范围内的地质年代计。随后, Grün(1989a)在*Nature*上发表论文认为使用石英样品的ESR技术可以探测整个地球的历史。日本学者Toyoda对E'心及氧空位在机理方面进行了持续而深入的研究, 不仅报道了氧空位与石英年龄在百万年级上的相关关系, 还系统地研究了E'心与氧空位的结构模型、成因转化过程、热稳定性等, 提出了氧空位浓度的评价方法(Toyoda and Ikeya, 1991; Toyoda et al., 1992, 2001, 2005, 2015; Toyoda and Hattori, 2000)。但Toyoda仅停留在理论上, 没有百万年级的测年报道。国内青岛海洋地质研究所的业渝光教授和成都理工大学的梁兴中教授在石英的ESR前第四纪测年方面进行了大量的应用研究(高钧成等, 1995; 梁兴中等, 1998; 业渝光和蒋炳南, 1998; 梁兴中等, 1999; 业渝光等, 1999, 2000, 2001)(表1)。可见, 用ESR方法研究前第四纪断层和裂缝的形成年龄、碎屑岩的沉积年龄有一定发展前景。

#### 4.2 用氧空位确定前第四纪断层和裂缝的形成年龄、碎屑岩的沉积年龄

用ESR方法进行前第四纪定年的优势体现在用于测年的矿物(石英)广泛分布,且易于采集,在前第四纪沉积地层的“哑层”定年和中生代以来的脆性断层和裂缝定年上可发挥巨大优势。对于既缺乏生物化石、又缺少放射性同位素年龄的“哑层”,其地质年代的确定存在许多困难。以沉积物中石英为样品,使用ESR技术测试石英中的氧空位浓度,可确定“哑层”的地质年代(业渝光等,1997)。在浅层环境下,岩石以脆性变形为主形成脆性破碎带,由于没有新的变质矿物生成和岩体侵入,同位素定年物质的缺乏给确定脆性断层的活动时间带来困难(杨坤光等,2006)。对于裂缝形成的历史研究,主要是通过裂缝及其充填物的形貌、矿物成分、物理化学响应(如包裹体均一温度、声发射等)划分期次(秦启荣等,2002;王时林等,2015),但无法回答确切的时间。但是,脆性断层在活动过程中往往由于上下盘强烈研磨而形成断层泥(Surace et al., 2011; Pleuger et al., 2012),或伴随热液活动形成同生石英脉,裂缝中也常见充填的石英脉或石英晶簇,ESR通过测定这些石英的年龄,为确定脆性断层和裂缝的形成年龄提供一种可能途径。

#### 4.3 用氧空位进行前第四纪定年存在的问题与思考

ESR在前第四纪测年中存在的问题也是显著的,由于一些机理还未理清,从而影响了地质工作者对ESR前第四纪测年的信心。在前第四纪定年中石英氧空位被广泛使用。在石英晶格中,当连接两个硅原子的桥接氧移位后,硅原子和硅原子直接相连便形成了氧空位。此时的氧空位不含未成对电子,不具顺磁性,在捕获一个未成对电子后便形成顺磁性的E'心。步进加热实验表明,除环境辐照外,特定条件下的热处理能促进氧空位向E'心的转化(Feigl et al., 1974; Odom and Rink, 1989; Toyoda, 2015),它们的结构模型和转化过程如图4所示(Rink and Odom, 1991; 业渝光等,1997)。

氧空位拓展了ESR测年范围的根本原因在于,无论在沉积岩还是火成岩中,经热处理后,由于氧空位向E'心转化,E'心的信号强度均得到大幅增长(业渝光等,2000; Toyoda, 2015; 图5),导致前文所述的累积剂量 $D_e$ 值变大,因而测年范围变长,同时对于断层石英脉,它很低的剂量率也相对拓宽了测年范围。也有学者提出,在对样品热处理后,应以同位素年龄已知的火山岩石英为标样,在相同条件下测定标样和待测样品的平衡铀当量含量(相当于本文所述的年剂量)、质量及氧空位浓度,再与火山岩石英标样的同位素年龄作比对,可得到几十Ma至200Ma的ESR年龄(高钧成等,1995; 杨坤光等,2006)。该方法与传统的附加剂量法和再生法的最大区别在于,在需进行辐照的传统方法中,只要顺磁中心尚未达到或临近饱和,顺磁中心的ESR信号强度均能保持与人工辐照剂量较为严格的线性增长(图1),满足ESR测年的基本前提。但是,热处理增强的E'心信号强度(即目前认为的氧空位浓度)在不同地区、不同岩性中与年龄的相关性差别较大。如通过测量氧空位浓度和地质年龄,发现在北美12个不同地区火成岩样品的相关系数仅为0.48(Odom and Rink, 1989; 图6a),日本15个不同地区火成岩样品在对数坐标下的相关系数为0.92(图6b),而在自然坐标下要低得多(Toyoda et

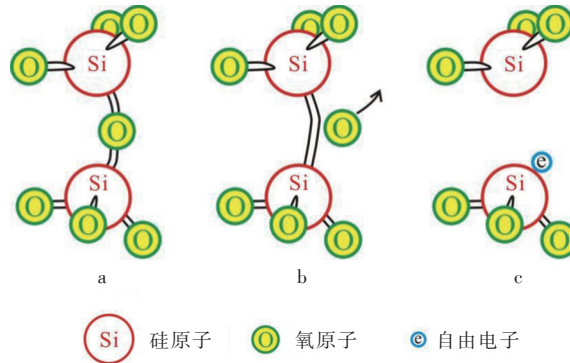


图 4 氧空位和 E' 心的结构模型(Rink and Odom, 1991)

a. 石英正常的晶格位置；b. 连接硅原子的桥接氧移位，形成氧空位；c. 氧空位处捕获一个自由电子，形成 E' 心

Fig. 4 Structure model of oxygen vacancy and E' center

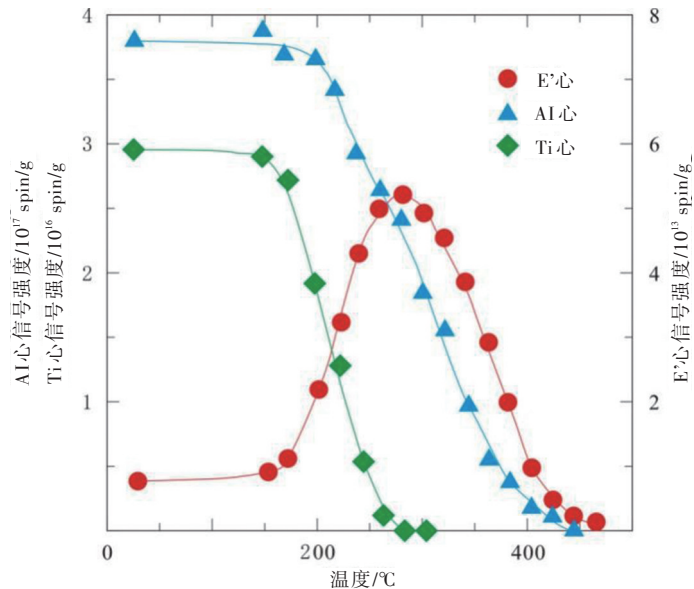


图 5 石英中 E' 心、Al 心和 Ti 心在加热后 ESR 信号强度的变化(Toyoda, 2005)

石英中 Al 心和 Ti 心的信号强度随温度升高而下降，而 E' 心在 300 °C 左右信号强度达到最强后才开始下降

Fig. 5 Change of intensity of the ESR signals of the E', Al and Ti centers in quartz

al., 1992; Toyoda and Hattori, 2000), 辽河拗陷 9 个古近系砂岩样品中相关系数为 0.94 (业渝光等, 1996; 图 6c)。业渝光教授(2015年, 私人通信)指出在他们的大量实验数据中, 某些地区的氧空位浓度与地质年龄有一定相关性, 而在有些地区该相关性很差。由此可见, 由氧空位浓度来标定样品年龄并不是一个普遍适用的准则。而且笔者的初步实验表明, 火成岩中原始的 E' 心信号很弱, 甚至难于与背景信号区分开, 但在热处理后却数倍增强。如果说环境辐射和热处理都是导致氧空位向 E' 心转化的原因, 为何在相对高放射性的火成岩环境辐射下, 却没有足够的氧空位向 E' 心转化? 因此,



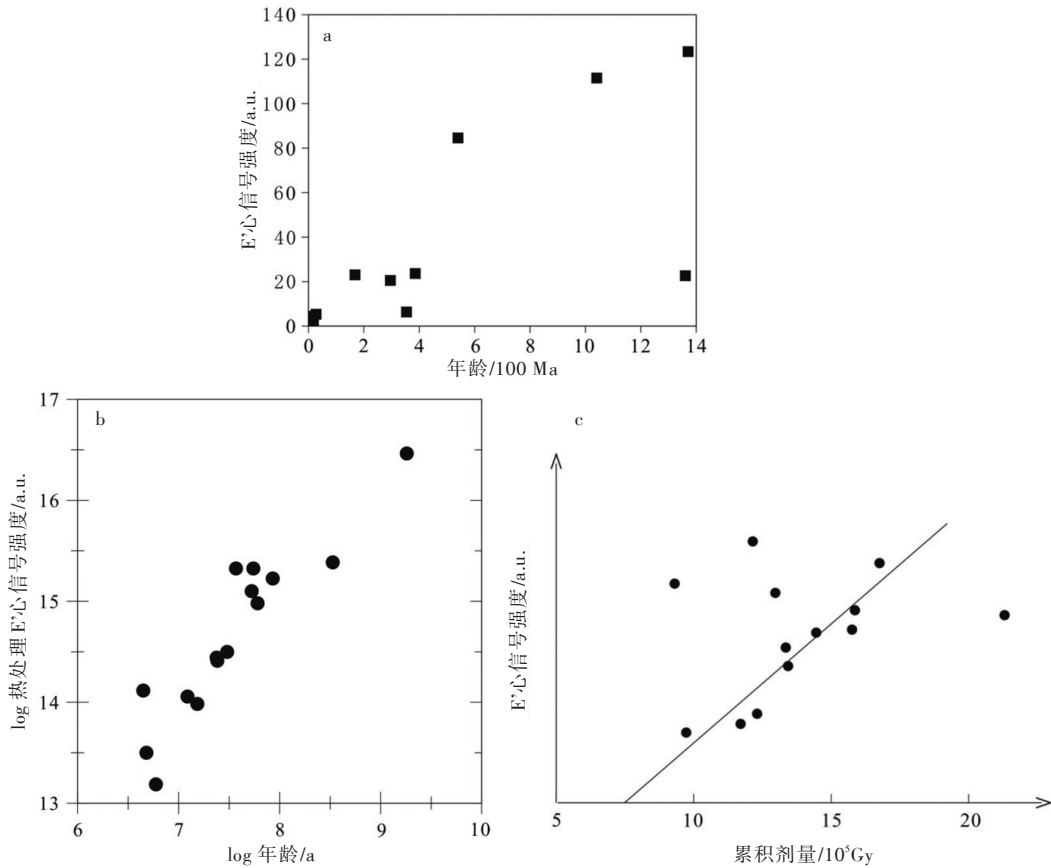


图 6 热处理 E'心与岩石年龄(或累积剂量)的相关关系

a. 北美 12 个不同地区火成岩样品在自然坐标下两者的拟合系数仅为 0.48 (Odom and Rink, 1989); b. 日本 15 个不同地区火成岩样品在对数坐标下的拟合系数为 0.92 (Toyoda and Hattori, 2000); c. 辽河盆地古近系砂岩热处理 E'心与沉积后累积剂量的相关关系(业渝光等, 1997)

Fig. 6 The relationship between the intensity of heat treated E' center and geological age (or accumulated dose)

对于石英在热处理后 E'心极大增强这一现象, 可能还存在诸多认识不清的物理机制。如在高温加热过程中, 氧空位在多大程度上转化为 E'心? 是否存在氧空位缺陷的联合和扩大? 是否有其他电子中心向 E'心转化? 氧空位是否随  $\gamma$  射线辐照线性增长? 这些基本物理过程对利用热处理后增强的 E'心获取前第四纪的可靠年龄至关重要。因此, 氧空位的形成转化机制及氧空位浓度随时间的变化机理是决定 ESR 前第四纪测年的核心因素, 有待深入研究。

## 5 ESR 热年代学应用新领域

澳大利亚国立大学教授、国际释光与电子自旋共振测年委员会主席 Grün et al. (1999)展示了一种利用 ESR 谱仪测试的石英顺磁中心评价地表冷却和剥蚀速率的新方法。石英顺磁中心具有相对低的热稳定性, 对于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Ma} \sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$  的冷却速率, Ti

心的有效封闭温度介于 55 °C ~ 82 °C, Al心的有效封闭温度介于 49 °C ~ 64 °C。通过对取自于 Eldzhurtinskiy 花岗岩穹窿和巴克桑(Baksan)峡谷岩心的 ESR 分析,表明穹窿处的冷却速率为 160 °C/Ma ~ 250 °C/Ma, 峡谷处的冷却速率为 570 °C/Ma ~ 600 °C/Ma(图 7), 对应的剥蚀速率为 2.5 mm/a 和 5.5 mm/a, 并指出石英中顺磁中心的 ESR 测量可以重建近地表构造运动的动态模型(Grün et al., 1999)。

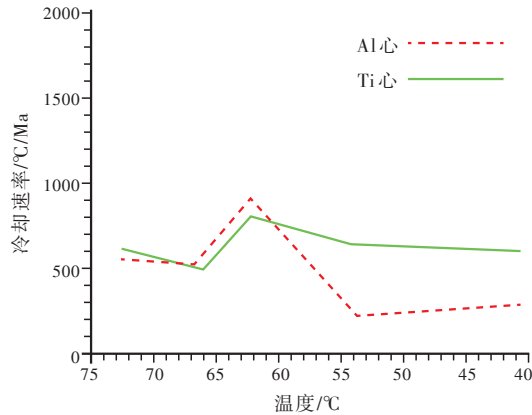


图 7 用石英 Al 心和 Ti 心估算的冷却速率(Grün et al., 1999)

Al 心的结果显示较大的分散性, 而 Ti 心结果分布在窄的相对合理的范围。这可能是由于 Ti 心比 Al 心的衰减更接近于一级动力学方程

Fig. 7 The estimation of cooling rates with Al and Ti center in quartz

### 5.1 释光技术的低温热年代学研究给 ESR 热年代学的启示

近年来, 释光的低温热年代学研究快速发展。De Sarkar et al.(2013)根据石英的光释光(封闭温度为 30 °C ~ 35 °C)、磷灰石裂变径迹(封闭温度为 120 °C)、黑云母的  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  (封闭温度为 350 °C)热年代学研究了西喜马拉雅从万年至千年范围内在 3 个不同时间阶段的隆升—剥蚀历史。光释光热年代学结果表明在距今 21 ka 时段, 晚更新世和早全新世的剥蚀速率分别为 2.5 mm/yr 和 5.5 mm/yr, 大于 1.8 Ma 时 0.5 mm/yr 的剥蚀速率。该研究认为光释光热年代学可研究近期的地形演化, 而磷灰石裂变径迹和  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  可提供更长期的剥蚀历史。Guralnik et al.(2015)研究了德国大陆深地钻孔中长石的光释光热年代学, 认为长石的红外释光可作为一个新的热年代计。从深度为 0.1 ~ 2.3 km (对应温度为 10 °C ~ 70 °C) 12 个钻孔样品中钠长石的光释光数据, 认为过去 65 ka 的古地温梯度为  $(29 \pm 2)$  °C/km, 表明深度—释光数据可用于重建浅地壳 (< 0.3 Ma, 40 °C ~ 70 °C 范围) 近期的环境温度, 或研究活动造山带的快速冷却历史 (< 0.3 Ma, 冷却速率 > 200 °C/Ma)。龚革联等(2010)利用砂岩中石英矿物的热释光信号, 以东营凹陷中央背斜带钻孔岩心为例, 发现钻孔中不同埋深位置的石英矿物, 随地层埋深和埋藏温度增加, 其自然释光曲线整体向高温方向移动, 发光强度明显减小, 表明石英的热释光信号可作为沉积盆地热史分析中一种潜在的古温标。

释光测年与 ESR 的测年原理极为接近, 它们的信号都源于矿物在地质环境中随时

间增长正比于累积辐射能的自由电子。用微波和电磁场将该辐射能激发出来的测年技术称为ESR，以加热和光束照射将该辐射能以光的形式激发出来的测年技术称为热释光和光释光(Li et al., 2008)。因此，释光技术在低温热年代学上的研究和应用预示了ESR热年代学广阔的应用前景。

## 5.2 ESR热年代学可与(U-Th)/He低温热年代学相互补充

Grün et al.(1999)开辟了用ESR进行低温热年代学研究的新领域，并展示了良好的应用前景。在目前熟知的低温热年代学研究中，当冷却速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 时，磷灰石(U-Th)/He封闭温度在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间小幅变化，这在放射性定年技术中被认为是最低的封闭温度(Ehlers and Farley, 2003)。由于磷灰石(U-Th)/He技术封闭温度低这一特点，近年来引起了地貌学家和构造地质学家的广泛兴趣。因为只有低于封闭温度时，测量信号才能在矿物中聚集并产生对构造运动的响应。对于更年轻、更浅层次的构造运动导致的冷却事件，只有与其匹配的温度系统对其更敏感，并能提供更高的精度。石英Al心的封闭温度仅为 $49\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，低于磷灰石(U-Th)/He的 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 封闭温度，意味着石英Al心的ESR研究为更浅区间、更新年龄的构造运动定量化研究提供了一种可能的技术方法。

在基本原理上，电子自旋信号在随埋藏时间增加积累的同时，还存在随温度增加逸散的过程，与(U-Th)/He定年体系中He的积累和扩散过程极为类似，即He的积累通过U、Th放射性元素的衰变产生，而He的减少主要是通过受热影响的体积扩散(Zeitler et al., 1987)。石英ESR与磷灰石(U-Th)/He技术在封闭温度的接近性、基本原理的相似性上为两者的对比研究提供了理论基础。因为，(U-Th)/He技术本身也存在U、Th含量的不均匀分布(由于包裹体或生长环带造成)、 $\alpha$ 粒子的发射校正及不同的He扩散模型对分析精度影响的问题，它的发展和成熟也需要其他低温系统分析技术的约束和校正(Ehlers and Farley, 2003)。石英的ESR技术提供了这种可能，它与磷灰石(U-Th)/He可相互比对、共同提高地球近地表构造和地形演化问题的分析精度。

## 6 总 结

(1) 经过30多年的发展，石英的ESR信号已成为一种用于第四纪范围内测年的重要手段，在活动构造、火山灰和沉积物(水系、风成、冰川)定年等方面已取得较好的应用效果。为进一步提高ESR年龄的可靠性，对部分信号不完全归零样品，需要深入的具有独立年龄控制的机理和应用研究。

(2) 由于ESR的测年对象(石英)广泛分布且易于采集，用ESR进行前第四纪的“哑层”沉积物定年、裂缝定年及断层定年在石油地质及构造地质领域具有现实的应用需求，但石英氧空位的形成转化机理、热处理后增强的E'心信号与地质年龄的关系需进一步深入研究。

(3) 由于具有比磷灰石(U-Th)/He更低的封闭温度，ESR展示了与释光技术同样良好的低温热年代学应用前景，与释光和磷灰石(U-Th)/He相结合，在缺乏第四纪地层记

录区对盆地进行后期构造改造和热年代学研究可作为 ESR 的重要发展方向。

### 参 考 文 献

- 曹华文, 张寿庭, 邹 灏等. 2013. 内蒙古林西萤石矿床石英 ESR 年龄及其地质意义. *现代地质*, 27(4): 888-894.
- Cao Huawen, Zhang Shouting, Zou Hao et al. 2013. ESR dating of quartz from Linxi fluorite deposits, Inner Mongolia and its geological implications. *Geoscience*, 27(4): 888-894.
- 陈以健, 赵 颀, 卢景芬等. 1989. 黄河小浪底水库区断层的 ESR 年龄测定. *地震地质*, 11(4): 83-89.
- Chen Yijian, Zhao Po, Lu Jingfen et al. 1989. ESR dating of faults in the area of Xiaolangdi reservoir on the Yellow River. *Seismology and Geology*, 11(4): 83-89.
- 程万强, 杨坤光. 2009. 大巴山构造演化的石英 ESR 年代学研究. *地学前缘*, 16(3): 197-206.
- Cheng Wanqiang and Yang Kunguang. 2009. Structural evolution of Dabashan Mountain: Evidence from ESR dating. *Earth Science Frontiers*, 16(3): 197-206.
- 邓 宾, 刘树根, 李巨初等. 2011. 若尔盖地区晚白垩世以来隆升作用与流体活动耦合效应. *中国科学: 地球科学*, 41(3): 320-331.
- Deng Bin, Liu Shugen, Li Juchu et al. 2011. The coupling of fluid flow and uplift since Late Cretaceous in Zoige area, western Sichuan. *Science China Earth Science*, 54(7): 1043-1052.
- 邓 宾, 刘树根, 刘 顺等. 2013. 川西若尔盖地区中—新生代构造—热事件及其年代学框架. *地球科学*, 38(2): 317-328.
- Deng Bin, Liu Shugen, Liu Shun et al. 2013. Tectono-thermal events and chronological framework in Zoige and its periphery. *Earth Science*, 38(2): 317-328.
- 刁少波, 业渝光, 隋卫东等. 2004. 兰州盆地石膏  $g=2.004$  峰平均寿命的估算. *地球学报*, 25(2): 209-212.
- Diao Shaobo, Ye Yuguang, Sui Weidong et al. 2004. The estimation of the average life of gypsum from Lanzhou Basin at  $g = 2.004$ . *Acta Geoscientica Sinica*, 25(2): 209-212.
- 高钧成, 梁兴中. 1995.  $\alpha$  石英 E' 心浓度测量与测年研究. *核技术*, 18(8): 507-508.
- Gao Juncheng and Liang Xingzhong. 1995. Dating of  $\alpha$ -quartz by determining E' center concentration. *Nuclear Techniques*, 18(8): 507-508.
- 龚革联, 李盛华, 孙卫东等. 2010. 石英热释光——沉积盆地热史研究中另一种潜在的古温标. *地球物理学报*, 53(1): 138-146.
- Gong Gelian, Li Shenghua, Sun Weidong et al. 2010. Quartz thermoluminescence: Another potential paleothermometer for sedimentary basin thermal history study. *Chinese Journal of Geophysics*, 53(1): 138-146.
- 李虎侯. 1999. 结晶固体的辐射损伤与释光. *核技术*, 22(10): 583-587.
- Li Huhou. 1999. Radiation injury and luminescence in crystal. *Nuclear Techniques*, 22(10): 583-587.
- 梁兴中, 高钧成. 1999. 断裂成矿年龄的  $\alpha$  石英 ESR 研究. *矿物岩石*, 19(2): 69-71.
- Liang Xingzhong and Gao Juncheng. 1999. Study on the  $\alpha$ -quartz dating of fault-related ore mineralization. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 19(2): 69-71.
- 梁兴中, 庾先国. 1998. 断层最新活动年龄的 ESR 年代学研究及初步应用. *物理*, 27(2): 114-116.
- Liang Xingzhong and Tuo Xianguo. 1998. The ESR dating research and primary application of the fault's latest activity age. *Physics*, 27(2): 114-116.
- 刘树根, 赵锡奎, 罗志立等. 2001. 龙门山造山带—川西前陆盆地系统构造事件研究. *成都理工学院学报*, 28(3): 221-230.
- Liu Shugen, Zhao Xikui, Luo Zhili et al. 2001. Study on the tectonic events in the system of the Longmen Mountain-West Sichuan foreland basin, China. *Journal of Chengdu University of Technology*, 28(3): 221-230.
- 秦启荣, 刘 胜, 张宗命. 2002. 塔中 I 号断裂带  $O_{2+3}$  石灰岩裂缝期次研究. *天然气工业*, 22(6): 117-118.
- Qin Qirong, Liu Sheng and Zhang Zongming. 2002. The study on the  $O_{2+3}$  limestone fracture stage of Tazhong fault No.1. *Natural Gas Industry*, 22(6): 117-118.

- 王时林, 秦章晋. 2015. 腰英台油田青山口组储层裂缝特征研究. 西南石油大学学报(自然科学版), 37(1): 51-56.
- Wang Shilin and Qin Zhangjin. 2015. Research on fracture characteristic in reservoir of Qingshankou Formation, Yaoyingtai oilfield. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 37(1): 51-56.
- 王同利, 陈杰, 雷生学等. 2008. 野外就地测量便携式NaI(Tl) $\gamma$ 谱仪的初步标定及花岗岩标定台的建立. 核技术, 31(2): 137-141.
- Wang Tongli, Chen Jie, Lei Shengxue et al. 2008. Calibration of field ORTEC MicroNomad  $\gamma$ -ray spectrometer for establishing a granite calibration block. *Nuclear Techniques*, 31(2): 137-141.
- 王维达, 金嗣昭, 高钧成. 1997. 中国热释光与电子自旋共振测定年代研究. 北京: 中国计量出版社. 1-495.
- Wang Weida, Jin Sizhao and Gao Juncheng. 1997. Chinese TL and ESR Dating Research. Beijing: China Metrology Publishing House. 1-495.
- 杨帆, 方成名, 黄泽光等. 2014. 贺兰山断裂带的ESR年龄测定. 石油实验地质, 36(5): 642-644.
- Yang Fan, Fang Chengming, Huang Zeguogang et al. 2014. ESR dating of Helan Mountain fault zone. *Petroleum Geology & Experiment*, 36(5): 642-644.
- 杨坤光, 梁兴中, 谢建磊等. 2006. ESR定年: 一种确定脆性断层活动年龄的方法原理与应用. 地球科学进展, 21(4): 430-435.
- Yang Kunguang, Liang Xingzhong, Xie Jianlei et al. 2006. ESR dating, the principle and application of a method to determine active ages of brittle faults. *Advances in Earth Science*, 21(4): 430-435.
- 姚琪, 陈汉林, 张微等. 2008. 断层泥电子自旋共振测年在杭州城市活动断层探测中的应用. 原子能科学技术, 42(7): 658-661.
- Yao Qi, Chen Hanlin, Zhang Wei et al. 2008. Electron spin resonance dating of fault gouge for fault activity in Hangzhou. *Atomic Energy Science and Technology*, 42(7): 658-661.
- 业渝光, 梁鸿德, 王仁厚等. 1996. 石英氧空位浓度及其地质计时意义. 石油勘探与开发, 23(2): 95-97.
- Ye Yuguang, Liang Hongde, Wang Renhou et al. 1996. The oxygen vacancy concentration in quartz and its geological dating significance. *Petroleum Exploration & Development*, 23(2): 95-97.
- 业渝光, 刁少波, 戴春山等. 1997. 辽河盆地第三系砂岩层ESR测年的初步研究. 海洋地质与第四纪地质, 17(1): 17-24.
- Ye Yuguang, Diao Shaobo, Dai Chunshan et al. 1997. Preliminary study on ESR dating for the Lower Tertiary sandstone in Liaohe Basin. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 17(1): 17-24.
- 业渝光, 邹象隆, 刁少波等. 1998. 塔里木盆地库车河烧变岩的形成年龄. 海洋地质与第四纪地质, 18(4): 115-119.
- Ye Yuguang, Wu Xianglong, Diao Shaobo et al. 1998. Formation ages of burned metamorphic rocks from the Kuqa river section Tarim Basin. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 18(4): 115-119.
- 业渝光, 邹象隆, 刁少波等. 1999. 塔里木盆地库车河地质剖面ESR研究. 石油勘探与开发, 26(1): 25-27.
- Ye Yuguang, Wu Xianglong, Diao Shaobo et al. 1999. ESR study of Kuqa river geological profile, Tarim Basin. *Petroleum Exploration & Development*, 26(1): 25-27.
- 业渝光, 刁少波, 邹象隆等. 2000. 沉积物中石英E'心的热力学特性及其地质应用意义. 岩矿测试, 19(1): 4-6.
- Ye Yuguang, Diao Shaobo, Wu Xianglong et al. 2000. Thermodynamical behavior of E' centers in quartz from sediments: Potential for paleothermometry and geochronometry. *Rock and Mineral Analysis*, 19(1): 4-6.
- 业渝光, 刁少波, 邹象隆等. 2001. 塔里木盆地深层沉积物石英E'心热力学特性. 石油勘探与开发, 28(5): 23-24.
- Ye Yuguang, Diao Shaobo, Wu Xianglong et al. 2001. Thermodynamic behavior of E' centers in quartz from deep sediments, Tarim Basin. *Petroleum Exploration & Development*, 28(5): 23-24.
- 尹功明, 业渝光, 万京林等. 1999. 长白山地区近代火山岩的ESR测年研究. 地质论评, 45(增刊): 287-293.
- Yin Gongming, Ye Yuguang, Wan Jinglin et al. 1999. Electron spin resonance (ESR) dating of recent volcanics from Changbai Mountains. *Geological Review*, 45(suppl.): 287-293.
- 尹功明, 赵波, 许建东等. 2013. 河北沧州小山火山的ESR年代学研究. 岩石学报, 29(12): 4415-4420.
- Yin Gongming, Zhao Bo, Xu Jiandong et al. 2013. Electron spin resonance data of the Xiaoshan volcano in Cangzhou, Hebei Province. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4415-4420.



- 张哨楠, 李德敏, 邓礼正等. 1995. ESR 测年技术在裂缝型储层研究中的应用. 成都理工学院学报, 22(1): 7-11.
- Zhang Shaonan, Li Demin, Deng Lizheng et al. 1995. Application of ESR dating technique to fractured reservoir. *Journal of Chengdu Institute of Technology*, 22(1): 7-11.
- 郑荣才. 1998. ESR 测年在石油地质研究中的应用. 石油与天然气地质, 19(2): 93-98.
- Zheng Rongcai. 1998. Application of ESR dating to petroleum geology. *Oil & Gas Geology*, 19(2): 93-98.
- 朱清波, 杨坤光, 程万强. 2011. 江南隆起带北缘新生代构造演化的石英 ESR 年代学研究. 现代地质, 25(1): 31-38.
- Zhu Qingbo, Yang Kunguang and Cheng Wanqiang. 2011. Structural evolution of northern Jiangnan uplift: Evidence from ESR dating. *Geoscience*, 25(1): 31-38.
- Adamiec G and Aitken M J. 1998. Dose-rate conversion factors: Update. *Ancient TL*, 16(2): 37-50.
- Aitken M J. 1998. An Introduction to Optical Dating: The Dating of Quaternary Sediments by the Use of Photon-Stimulated Luminescence. London: Oxford University Press. 1-267.
- Blackwell B A B, Skinner A R, Blickstein J I B et al. 2016. ESR in the 21st century: From buried valleys and deserts to the deep ocean and tectonic uplift. *Earth-Science Reviews*, 158: 125-159.
- Buhay W M, Schwarcz H P and Grün R. 1988. ESR dating of fault gouge: The effect of grain size. *Quaternary Science Reviews*, 7(3-4): 515-522.
- Choi P Y, Hwang J H, Bae H et al. 2015. Kinematics and ESR ages for fault gouges of the Quaternary Jingwan fault, Dangjin, western Korea. *Journal of the Korean Earth Science Society*, 36(1): 1-15.
- De Sarkar S, Mathew G, Pande K et al. 2013. Rapid denudation of Higher Himalaya during Late pleistocene, evidence from OSL thermochronology. *Geochronometria*, 40(4): 304-310.
- Ehlers T A and Farley K A. 2003. Apatite (U-Th)/He thermochronometry: Methods and applications to problems in tectonic and surface processes. *Earth & Planetary Science Letters*, 206(1-2): 1-14.
- Feigl F J, Fowler W B and Yip K L. 1974. Oxygen vacancy model for the  $E_1'$  centre in  $\text{SiO}_2$ . *Solid State Communications*, 14(3): 225-229.
- Fukuchi T. 1988. Applicability of ESR dating using multiple centres to fault movement: The case of the Itoigawa-Shizuoka tectonic line, a major fault in Japan. *Quaternary Science Reviews*, 7(3): 509-514.
- Fukuchi T, Imai N and Shimokawa K. 1986. ESR dating of fault movement using various defect centres in quartz; the case in the western South Fossa Magna, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 78(1): 121-128.
- Fukuchi T and Imai N. 1998. Resetting experiment of  $E'$  centres by natural faulting: The case of the Nojima earthquake fault in Japan. *Quaternary Science Reviews*, 17(11): 1063-1068.
- Garrison E G, Rowlett R M, Cowan D L et al. 1981. ESR dating of ancient flints. *Nature*, 290(5801): 44-45.
- Grün R. 1989a. ESR dating for the early Earth. *Nature*, 338(6216): 543-544.
- Grün R. 1989b. Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International*, 1: 65-109.
- Grün R, Tani A, Gurbanov A et al. 1999. A new method for the estimation of cooling and denudation rates using paramagnetic centers in quartz: A case study on the Eldzhurtinskiy Granite, Caucasus. *Journal of Geophysical Research*, 104(B8): 17531-17549.
- Guérin G, Mercier N and Adamiec G. 2011. Dose-rate conversion factors: Update. *Ancient TL*, 29(1): 5-8.
- Guralnik B, Jain M, Herman F et al. 2015. OSL-thermochronometry of feldspar from the KTB borehole, Germany. *Earth & Planetary Science Letters*, 423: 232-243.
- Ikeya M. 1975. Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, 255(5503): 48-50.
- Ikeya M. 1988. Dating and radiation dosimetry with electron spin resonance. *Magnetic Resonance Review*, 13(2-3): 91-134.
- Ikeya M, Miki T and Tanaka K. 1982. Dating of a fault by electron spin resonance on intrafault materials. *Science*, 215(4538): 1392-1393.
- Lee H K and Schwarcz H P. 1994. Criteria for complete zeroing of ESR signals during faulting of the San Gabriel fault zone, southern California. *Tectonophysics*, 235(4): 317-337.
- Lee H K and Yang J S. 2007. ESR dating of the Eupchon fault, South Korea. *Quaternary Geochronology*, 2(1): 392-397.
- Li B, Li S H and Wintle A. 2008. Overcoming environmental dose rate changes in luminescence dating of waterlain deposits. *Geochronometria*, 30(1): 33-40.

- Lin M, Yin G M, Han K et al. 2007. Natural sunlight bleaching of the aluminum center in quartz. *Radiation Measurements*, 42(10): 1605-1609.
- Liu C R and Grün R. 2011. Fluvio-mechanical resetting of the Al and Ti centres in quartz. *Radiation Measurements*, 46(10): 1038-1042.
- Liu C R, Yin G M, Fang F et al. 2013a. ESR dating of the Donggutuo palaeolithic site in the Nihewan Basin, northern China. *Geochronometria*, 40(4), 348-354.
- Liu C R, Yin G M, Zhang H P et al. 2013b. ESR geochronology of the Minjiang River terraces at Wenchuan, eastern margin of Tibetan Plateau, China. *Geochronometria*, 40(4): 360-367.
- Nambi K S V and Aitken M J. 1986. Annual dose conversion factors for TL and ESR dating. *Archaeometry*, 28(2): 202-205.
- Odom A L and Rink W J. 1989. Natural accumulation of Schottky-Frenkel defects: Implications for a quartz geochronometer. *Geology*, 17(1): 55-58.
- Pleuger J, Mancktelow N, Zwingmann H et al. 2012. K-Ar dating of synkinematic clay gouges from Nealpine faults of the central, western and eastern Alps. *Tectonophysics*, 550-553(4): 1-16.
- Ren S, Song C and Li J. 2016. Application of electron spin resonance (ESR) dating to ductile shearing: Examples from the Qinling orogenic belt China. *Journal of Structural Geology*, 85: 12-17.
- Rink W J and Odom A L. 1991. Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: Implications for geochronometry. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18(1-2): 163-173.
- Rink W J, Bartoll J, Schwarcz H P et al. 2007. Testing the reliability of ESR dating of optically exposed buried quartz sediments. *Radiation Measurements*, 42(10): 1618-1626.
- Surace I R, Clauer N, Thélin P et al. 2011. Structural analysis, clay mineralogy and K-Ar dating of fault gouges from Centovalli Line (central Alps) for reconstruction of their recent activity. *Tectonophysics*, 510(1-2): 80-93.
- Toyoda S. 2005. Formation and decay of the center and its precursor in natural quartz: Basics and applications. *Applied Radiation and Isotopes*, 62(2): 325-330.
- Toyoda S. 2015. Paramagnetic lattice defects in quartz for applications to ESR dating. *Quaternary Geochronology*, 30: 498-505.
- Toyoda S and Ikeya M. 1991. Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history. *Geochemical Journal*, 25(6): 437-445.
- Toyoda S, Ikeya M, Morikawa J et al. 1992. Enhancement of oxygen vacancies in quartz by natural external  $\beta$  and  $\gamma$  ray dose: A possible ESR geochronometer of Ma-Ga range. *Geochemical Journal*, 26(3): 111-115.
- Toyoda S, Schwarcz and Henry P. 1997. The hazard of the counterfeit  $E_1'$  signal in quartz to the ESR dating of fault movements. *Quaternary Science Reviews*, 16(3): 483-486.
- Toyoda S and Hattori W. 2000. Formation and decay of the  $E_1'$  center and of its precursor. *Applied Radiation and Isotopes*, 52(5): 1351-1356.
- Toyoda S, Rink W J, Yonezawa C et al. 2001. In situ production of alpha particles and alpha recoil particles in quartz applied to ESR studies of oxygen vacancies. *Quaternary Science Reviews*, 20(5): 1057-1061.
- Toyoda S, Tsukamoto S, Hameau S et al. 2006. Dating of Japanese Quaternary tephra by ESR and luminescence methods. *Quaternary Geochronology*, 1(4): 320-326.
- Toyoda S, Nagashima K and Yamamoto Y. 2015. ESR signals in quartz: Applications to provenance research: A review. *Quaternary International*, 397: 258-266.
- Ulusoy Ü. 2004. ESR dating of North Anatolian (Turkey) and Nojima (Japan) faults. *Quaternary Science Reviews*, 23(1-2): 161-174.
- Voinchet P, Despriée J, Tissoux H et al. 2010. ESR chronology of alluvial deposits and first human settlements of the Middle Loire Basin (Region Centre, France). *Quaternary Geochronology*, 5(2-3): 381-384.
- Woda C, Mangini A A and Wagner G. 2001. ESR dating of xenolithic quartz in volcanic rocks. *Quaternary Science Reviews*, 20(5): 993-998.

- Yin G M, Lin M, Lu Y C et al. 2007. Preliminary ESR dating results on loess samples from the loess-paleosol sequence at Luochuan, central loess plateau, China. *Quaternary Geochronology*, 2(1-4): 381-385.
- Zavoisky E. 1945. Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields. *Journal of Physics (USSR)*, 9: 211-216.
- Zeller E J, Levy P W and Mattern P L. 1967. Geologic dating by electron spin resonance. Proceedings of the Symposium on Radioactive Dating and Low Level Counting (IAEA, Wien). 531-540.
- Zeitler P K, Herczeg A L, McDougall I et al. 1987. U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10): 2865-2868.
- Zhao J D, Liu S Y, Wang J et al. 2010. Glacial advances and ESR chronology of the Pochengzi glaciation, Tianshan mountains, China. *Science China Earth Science*, 53(3): 403-410.

## The current research status and prospects of quartz electron spin resonance dating in geology

Qiu Dengfeng<sup>1,2</sup> Yun Jinbiao<sup>1,2</sup> Liu Quanyou<sup>1,2</sup> Liu Jiayi<sup>1,2</sup> Li Kongliang<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing 100083;  
2. Laboratory of Structural and Sedimentological Reservoir Geology, SINOPEC Petroleum Exploration and production  
Research Institute, Beijing 100083; 3. Anhui Technical college of Industry and Economy, Hefei 230051)

### Abstract

ESR has become an important method to fault gouge, flint, volcanic tephra and sediment (aqueous, aeolian or glacial) dating. The accepted dating range of ESR is limited to Quaternary era. For fault clay and sedimentary samples, the difficulty of ESR signals in quartz resetting to zero makes ESR ages often older than other dating techniques. While the “multiple centers” and “the grain size plateau” criterion are two effective ways to determine whether the ESR signals have reset to zero. In order to extend ESR dating range to pre-Quaternary, the enormously enhanced intensity of E' signal which was transformed from oxygen vacancies by heating is often used. Since the formation and transformation mechanism of oxygen vacancies in quartz is not clear, the correlation between the increasing ESR signals after heating and the geological age needs to be validated. The closure temperature of quartz ESR is between 49 °C ~ 82 °C, which is lower than apatite (U-Th)/He dating method. The quartz ESR can be used to study the tectonic evolution process in lower temperature range. In recent years, luminescence dating methods (including OSL and TL) develop quickly in thermochronology, which have similar principles with ESR. The ESR applications in low temperature thermochronometry show nice prospects. The corporation of ESR, luminescence and apatite (U-Th)/He dating can help to correct each other and enhance the analysis accuracy of tectonic and topographic evolution problems close to the earth surface.

**Keywords** ESR, Quaternary, Pre-Quaternary, Oxygen vacancies, Low temperature thermochronometry