



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Fizyki

Praca doktorska

mgr Zuzanna Kabacińska

**Badanie metodą EPR defektów radiacyjnych
w kalcytynie i ich wpływu na własności
mechaniczne kalcytu**

Promotor:

prof. dr hab. Ryszard Krzyminiewski

Poznań 2017

Podziękowania

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi – prof. dr hab. Ryszardowi Krzyminiewskiemu za opiekę, naukę i cenne rady. Chciałabym również gorąco podziękować pani dr Magdalenie Wenckiej z Instytutu Fizyki PAN za jej życzliwą pomoc i wsparcie podczas powstawania tej pracy. Jestem niezwykle wdzięczna również Pracownikom Centrum NanoBioMedycznego w Poznaniu: pani dr Barbarze Peplińskiej za pomoc w badaniach SEM, dr Marcinowi Jarkowi za wykonie badań XRD, a w szczególności dr Emersonowi Coy’owi za współpracę przy badaniach własności mechanicznych kalcytu i interpretacji otrzymanych wyników. Wielkie podziękowania należą się również firmom Omya oraz Solvay za nieodpłatne dostarczenie części próbek do badań. Serdecznie dziękuję także wszystkim innym Osobom, które służyły mi radą i pomocą, zwłaszcza pani dr Alinie Zalewskiej i dr Krzysztofowi Tadyszakowi oraz Pracownikom i Doktorantom Zakładu Fizyki Medycznej Wydziału Fizyki UAM.

Chciałabym również z całego serca podziękować Tym, bez których powstanie tej pracy nie byłoby możliwe – mojej Rodzinie. Dziękuję moim Rodzicom, Dziadkom i mojej Siostrze Elince za nieustające wsparcie, niewyczerpaną cierpliwość, niezachwianą wiarę we mnie i nieskończone pokłady życzliwości. Jestem wdzięczna również wszystkim moim Przyjaciołom ze Szczecina i z Poznania, za to że byli ze mną w chwilach radości i przygnębienia.

Y por último, pero no el menos importante, tengo que expresar cuan agradecida estoy de la persona que nunca ha dejado de creer en mi y ha sido una fuente interminable de fortaleza y paciencia - mi amado Emerson. Me ayudaste con todos mis problemas, aguantaste mis malas formas, compartiste todas mis alegrías y siempre me ayudaste a descubrirme a mi misma. Espero que estés tan orgulloso y tan feliz como tu me haces a mi.

* * *

Studia doktoranckie, których uczestniczką była autorka finansowane były z Programu Operacyjnego “Kapitał Ludzki” - PO KL 4.1.1, „Proinnowacyjne kształcenie, kompetentna kadra, absolwenci przyszłości”.

Mojej Rodzinie...

Badanie metodą EPR defektów radiacyjnych w kalcytcie i ich wpływu na własności mechaniczne kalcytu

STRESZCZENIE

Oddziaływanie wysokoenergetycznego promieniowania na kalcyt (CaCO_3) prowadzi do powstania tzw. defektów radiacyjnych, co wykorzystuje się często w dozymetrii i datowaniu znalezisk archeologicznych i geologicznych. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na kalcyt, jak również skutki jakie ma napromieniowanie na własności mechaniczne tego minerału, były dotąd badane w bardzo ograniczonym stopniu.

Praca ma na celu zbadanie defektów radiacyjnych generowanych w kalcytcie przez promieniowanie gamma, X i UV oraz ich wpływu na własności mechaniczne kalcytu. Do badań wykorzystano 13 proszkowych próbek kalcytu kalcytu (w tym 2 naturalne, a pozostałe syntetyczne), o różnym rozmiarze i morfologii ziaren oraz naturalny monokryształ kalcytu. Materiały scharakteryzowano przy użyciu metod XRD, SEM i ICP-MS. Próbkę napromieniowano używając źródła gamma ^{60}Co , promieniowaniem UV w zakresie długości fali 238-577 nm i X o długości fali 0.154 nm. Analizę defektów radiacyjnych przeprowadzono przy wykorzystaniu spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Wykazano, że promieniowanie UV może generować podobne defekty radiacyjne w kalcytcie jak promieniowanie gamma i X o dużo większej energii. Zaproponowano mechanizm generacji węglanowych defektów radiacyjnych przez promieniowanie UV polegający na powtórnym pułapkowaniu uwolnionych elektronów. Przeanalizowano również zależność koncentracji defektów radiacyjnych od stopnia rozdrobnienia próbki, dawki promieniowania oraz czasu jaki minął od napromieniowania. Badania własności mechanicznych przeprowadzone na monokryształach kalcytu przy użyciu metody nanoindentacji wykazały spadek twardości i modułu sprężystości w przypowierzchniowej warstwie kryształu po napromieniowaniu gamma, UV i X. Pogorszenie własności mechanicznych powiązано z gromadzeniem się defektów radiacyjnych w kalcytcie.

EPR investigation of radiation defects in calcite and their influence on mechanical properties of calcite

ABSTRACT

The interaction of high-energy radiation with calcite (CaCO_3) leads to formation of the so-called radiation defects, which is often used in dosimetry and dating of archaeological and geological objects. The effect of ultraviolet radiation on calcite, and the influence of radiation on mechanical properties of this mineral, have been investigated only to a very limited degree.

This work aims at investigating the radiation defects generated in calcite by gamma, X and UV radiation and their influence on mechanical properties of calcite. Analysis were conducted on 13 powder calcite samples (including 2 natural and 11 synthetic ones) of different grain size and morphology, as well as a natural single-crystal of calcite. The materials were characterized by XRD, SEM and ICP-MS methods. Samples were irradiated using ^{60}Co gamma source, UV within 238-577 nm range of wavelength, and X-ray of 0.154 nm wavelength. The analysis of radiation defects formed as a result of irradiation was conducted using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. It was shown, that UV radiation can generate radiation defects in calcite similar to those induced by gamma radiation and X-ray with much higher energy. A mechanism was proposed, describing carbonate defects generation by UV radiation, based on retrapping of released electrons. The dependence of defects' concentration on the degree of grinding of the sample, radiation dose and time after irradiation was also analyzed. Mechanical properties measurements conducted on calcite single-crystal using nanoindentation method showed a decrease in hardness and elastic modulus in near-surface layer of the crystal after irradiation with gamma, UV and X-ray. The detriment in mechanical properties was linked with the accumulation of radiation defects in calcite.

Spis treści

Wstęp	1
Rozdział I	
1. Oddziaływanie promieniowania z materią.....	3
1.1. Promieniowanie elektromagnetyczne.....	3
1.2. Oddziaływanie promieniowania z materią.....	4
1.3. Dozymetria.....	7
Rozdział II	
2. Podstawy metod badawczych.....	9
2.1. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR).....	9
2.1.1. Hamiltonian spinowy i jego parametry.....	10
2.1.2. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego.....	11
2.1.2.1. Doświadczalne wyznaczenie tensora g.....	13
2.1.3. Oddziaływanie nadsubtelne.....	15
2.1.4. Zastosowanie EPR w datowaniu i dozymetrii.....	16
2.1.4.1. Mechanizm.....	16
2.1.4.2. Wyznaczanie dawki pochłoniętej.....	17
2.1.4.3. Stabilność defektów radiacyjnych.....	19
2.1.4.4. Wyznaczanie wieku.....	20
2.2. Nanoindentacja.....	21
2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	26
2.4. Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	27
2.5. Spektrometria masowa z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS).....	27
Rozdział III	
3. Kalcyt – struktura, własności i zastosowania.....	9
3.1. Węglan wapnia (CaCO ₃).....	28
3.2. Kalcyt.....	30
3.2.1. Struktura kalcytu.....	30
3.2.2. Własności fizyczne kalcytu.....	33
3.2.2.1. Własności mechaniczne kalcytu.....	34
3.2.3. Krystalizacja kalcytu.....	37
3.3. Zastosowania i kierunki badań kalcytu.....	38
Rozdział IV	
4. Defekty radiacyjne w kalcycie.....	41
4.1. Defekty generowane w kalcycie pod wpływem promieniowania γ i X.....	41
4.1.1. Defekty węglanowe.....	41
4.1.1.1. Centrum CO ₂ ⁻	43

4.1.1.2.	Centrum CO_3^{3-}	46
4.1.1.3.	Centrum CO_3^-	47
4.1.2.	Defekty siarczanowe	47
4.1.3.	Defekty azotanowe	48
4.1.4.	Defekt wywołany mieleniem.....	49
4.2.	Defekty generowane w kalcycie pod wpływem promieniowania UV	50
4.3.	Inne centra paramagnetyczne w kalcycie	51

Rozdział V

5.	Metodyka doświadczalna	53
5.1	Podstawowe informacje o próbkach.....	53
5.2	Aparatura	55
5.2.1	Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)	55
5.2.2	Spektrometria masowa z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)	56
5.2.3	Dyfrakcja rentgenowska (XRD)	56
5.2.4	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	56
5.2.5	Nanoindentacja	57
5.2.6	Źródło promieniowania UV.....	58
5.2.7	Źródło promieniowania gamma.....	58
5.3	Przebieg eksperymentu.....	58
5.3.1	Próbki proszkowe	58
5.3.2	Monokryształ kalcytu	60

Rozdział VI

6.	Wyniki badań.....	64
6.1.	Charakterystyka badanych próbek kalcytu	64
6.1.1.	Badania SEM.....	64
6.1.2.	Badania XRD	66
6.1.3.	Badania ICP-MS	70
6.2.	Pomiary EPR.....	70
6.2.1.	Pomiary sproszkowanych próbek.....	70
6.2.1.1.	Typ 1.....	72
6.2.1.2.	Typ 2.....	77
6.2.1.3.	Typ 3.....	77
6.2.1.4.	Typ 4.....	80
6.2.1.5.	Typ 5.....	83
6.2.1.6.	Typ 6.....	86
6.2.1.6.1.	Próbka 6A	86
6.2.1.6.2.	Próbka 6B.....	91
6.2.1.7.	Typ 7.....	91
6.2.2.	Pomiary kątowe monokryształu kalcytu.....	95
6.3.	Pomiary własności mechanicznych	102

Rozdział VII

7.	Dyskusja wyników.....	106
7.1.	Różnice w morfologii i składzie próbek	107
7.1.1.	Typ 1 i 2	107
7.1.2.	Typ 3	108
7.1.3.	Typ 4 i 5	109
7.1.4.	Typ 6	110
7.1.5.	Typ 7, monokryształ.....	111

7.1.6. Wyznaczanie powierzchni właściwej	112
7.2. Głębokość wnikania promieniowania UV i X.....	114
7.3. Identyfikacja centrów paramagnetycznych w kalcycie	117
7.3.1. Typ 1.....	118
7.3.2. Typ 2.....	127
7.3.3. Typ 3.....	129
7.3.4. Typ 4.....	130
7.3.5. Typ 5.....	137
7.3.6. Typ 6.....	143
7.3.7. Typ 7, monokryształ kalcytu.....	153
7.4. Zależność koncentracji defektów od stopnia rozdrobnienia próbki.....	164
7.5. Zależność koncentracji defektów od dawki promieniowania	170
7.6. Stabilność defektów radiacyjnych	179
7.6.1. Defekty węglanowe	180
7.6.2. Defekt powierzchniowy	184
7.6.3. Defekty siarczanowe	186
7.6.4. Defekty azotanowe.....	189
7.7. Mechanizm generacji defektów radiacyjnych w kalcycie przez promieniowanie wysoko- i niskoenergetyczne.....	189
7.7.1. Grupa I (typ 1 i 2)	199
7.7.2. Grupa II (typ 3, 4 i 7).....	200
7.7.3. Grupa III (typ 5 i 6).....	201
7.8. Wpływ promieniowania gamma, UV i X na własności mechaniczne kalcytu	205
Wnioski	210
Aneks I	
Informacje o próbkach	213
Aneks II	
Parametry krzywych wzrostu	214
Aneks III	
Parametry funkcji opisujących rekombinację defektów radiacyjnych.....	216
Aneks IV	
Publikacje autorki.....	218
Bibliografia	219

Wstęp

Kalcyt (CaCO_3) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie minerałów, a jego niezwykle szerokie zastosowania czynią go już od dawna obiektem dużego zainteresowania różnych obszarów nauki. Zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i ich aplikacji, na szczególną uwagę zasługuje badanie wpływu wysoko- i niskoenergetycznego promieniowania elektromagnetycznego na kalcyt. Oddziaływanie promieniowania gamma i promieniowania rentgenowskiego (X) na węglan wapnia, prowadzące do powstania tzw. defektów radiacyjnych, jest dobrze poznane i stanowi bazę dla kilku metod wykorzystywanych w dozymetrii i datowaniu z użyciem CaCO_3 (m.in. Hennig & Grün 1983, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997, Aitken 1999, Grün 2006). Słabo poznany wpływ promieniowania ultrafioletowego (UV) na kalcyt był główną motywacją do podjęcia badań opisanych w niniejszej pracy. Uzyskane wyniki mają znaczenie nie tylko na gruncie datowania i dozymetrii, ale i fotodegradacji materiałów zawierających kalcyt.

Biorąc pod uwagę zapoczątkowane już w czasach prehistorycznych i kontynuowane po dziś dzień wykorzystanie skał kalcytowych, np. marmuru, jako materiału budowlanego i rzeźbiarskiego, jak również rozwijane w ostatnich dziesięcioleciach zastosowania kalcytu m.in. do uzupełniania ubytków kości (Sommerdijk et al. 2007) oraz jako wypełniacza w produkcji tworzyw sztucznych (Benavides et al. 2003, Leong et al. 2004), szokujący jest niemal całkowity brak publikacji opisujących wpływ promieniowania na własności mechaniczne kalcytu. W niniejszej rozprawie podjęto się zbadania tej kwestii, uzyskując wyniki, które mogą być bardzo cenne dla rozwoju wyżej wymienionych zastosowań.

Metodą wykorzystaną w niniejszej pracy do badania defektów radiacyjnych w napromieniowanym gamma, UV (w zakresie długości fali 238-577 nm) i X (0.154 nm) kalcycie była spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Charakteryzuje się ona wysoką czułością w detekcji układów zawierających niesparowane elektrony i dostarcza wielu informacji o ich strukturze elektronowej (m.in. Wertz & Bolton 1972, Bójko 1982, Symons 1987, Stankowski & Hilczner 2005, Weil & Bolton 2007). Do badania własności mechanicznych – twardości i modułu sprężystości, wykorzystano coraz bardziej popularną w ostatnich latach metodę nanoindentacji (m.in. Oliver & Pharr 1992, Fischer-Cripps 2011, Coy et al. 2016). Pozwala ona na pomiar tych wielkości w przypowierzchniowej (< 200 nm wgłąb próbki) warstwie materiału, co jest niezwykle przydatne przy analizowaniu lokalnych zmian we własnościach materiału wywołanych promieniowaniem o ograniczonej penetracji. Materiał do badań stanowiło 13 proszkowych próbek kalcytu (w tym 2 naturalne, a pozostałe syntetyczne) oraz naturalny monokryształ kalcytu. Próbki proszkowe charakteryzowały się różnym rozmiarem oraz morfologią ziaren, co pozwoliło na przeanalizowanie dodatkowych aspektów generacji defektów radiacyjnych. **Celem pracy było zbadanie defektów radiacyjnych generowanych w kalcycie pod wpływem promieniowania gamma, UV i X oraz wpływu tych rodzajów promieniowania na własności mechaniczne kalcytu.** Etapami pośrednimi na drodze do osiągnięcia tego celu było: scharakteryzowanie badanych materiałów technikami SEM, XRD i ICP-MS, identyfikacja centrów paramagnetycznych na widmach EPR, zbadanie zależności koncentracji defektów radiacyjnych od stopnia rozdrobnienia próbki, dawki promieniowania i czasu jaki minął od napromieniowania, zaproponowanie mechanizmu generacji defektów radiacyjnych przez promieniowanie UV oraz powiązanie zmian we własnościach mechanicznych po napromieniowaniu z powstawaniem defektów radiacyjnych w kalcycie.

ROZDZIAŁ I

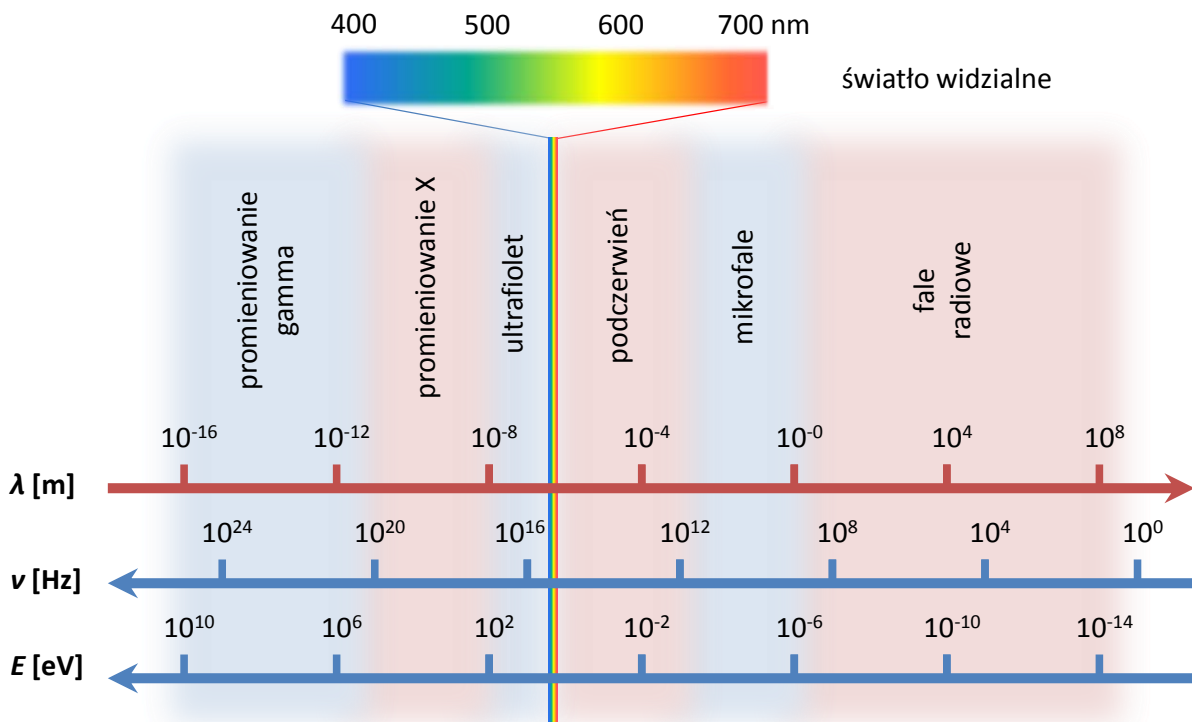
Oddziaływanie promieniowania z materią

1.1. Promieniowanie elektromagnetyczne

Promieniowaniem elektromagnetyczne nazywane jest rozchodzące się w przestrzeni zaburzenie pola elektromagnetycznego, w opisie kwantowym traktowane jako strumień fotonów. Dzieli się je umownie pod względem długości fali (a więc częstotliwości i energii) na kilka rodzajów: promieniowanie gamma, rentgenowskie, ultrafioletowe, widzialne, podczerwone, mikrofalowe i radiowe. Widmo promieniowania elektromagnetycznego przedstawiono na **Rys. 1.1.1**. W tym opracowaniu korzystano z następującej literatury: Attix 1986, Szwedowski 1996, Attwood 1999, Knoll 2000, Fox 2010, Jaracz 2001, Stabin 2007, Ahmed 2015. Z punktu widzenia niniejszej pracy najistotniejszy jest opis czterech typów promieniowania elektromagnetycznego.

Promieniowanie gamma (γ) ma długość fali mniejszą niż 10^{-11} m, co odpowiada energii powyżej 100 keV. Cechuje je największa przenikliwość. Powstaje ono w rozpadzie promieniotwórczym izotopów pierwiastków.

Promieniowanie rentgenowskie (X) charakteryzuje się długością fali pomiędzy 10^{-11} m a 10^{-8} m, co odpowiada energii od 100 eV do 100 keV. Powstaje przede wszystkim przy bombardowaniu ciał szybkimi elektronami.



Rys. 1.1.1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego.

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) obejmuje długości fali od 10 do 380 nm, co odpowiada energii 3.3-120 eV. Do celów spektroskopii ultrafiolet dzieli się umownie na:

- bliski (*near*, NUV) – długość fali 200-380 nm,
- daleki/próżniowy (*far/vacuum*, FUV/VUV) – długość fali 10-200 nm ,
- skrajny (*extreme*, EUV, czasem XUV) – długość fali 1-31 nm,

natomiast ze względu na działanie na organizmy żywe dzieli się go na:

- UV-A (315-400 nm), 315-380 nm, przepuszczane przez atmosferę,
- UV-B (290-315 nm), 280-315 nm, częściowo pochłaniane przez warstwę ozonową,
- UV-C (100-290 nm), 100-280 nm, całkowicie pochłaniane przez warstwę ozonową .

Światło widzialne (Vis) o długości fali pomiędzy 380 nm a 750 nm, co odpowiada energiom w zakresie 3.3-1.65 eV.

1.2. Oddziaływanie promieniowania z materią

Promieniowanie elektromagnetyczne przejawia właściwości falowe ulegając odbiciu, załamaniu, rozpraszaniu, dyfrakcji i interferencji. Strumień promieniowania na jednostkę powierzchni określany jest jako iradiacja. Natężenie promieniowania elektromagnetycznego I maleje wykładniczo w miarę wnikania promieniowania w głąb ośrodka zgodnie z prawem Lamberta-Beer'a:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1.2.1)$$

gdzie I_0 jest początkowym natężeniem promieniowania, z pokonaną przez nie drogą, natomiast wielkość α [cm^{-1}] nazywana jest współczynnikiem pochłaniania i opisuje straty wynikające ze zjawisk absorpcji promieniowania przez ośrodek optyczny i rozpraszania promieniowania w tym ośrodku. Inną wielkością charakteryzującą straty promieniowania przy przechodzeniu przez ośrodek jest absorbancja A wyrażona wzorem

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.2.2)$$

a więc związana z współczynnikiem pochłaniania zależnością

$$\alpha = \frac{A}{l} \quad (1.2.3)$$

Stosunek intensywności promieniowania po przejściu przez substancję do intensywności promieniowania padającego określa się jako transmitancję T (wyrażaną zwykle w % - % T). Można więc zapisać relację:

$$A = 2 - \log_{10}(\%T) \quad (1.2.4)$$

Odwrotność współczynnika pochłaniania odpowiada drodze z , na której wartość natężenia światła maleje e -krotnie (czyli do ok. 37% początkowej wartości) i określana jest jako głębokość wnikania δ_p

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} \quad (1.2.5)$$

Tłumienie amplitudy fali promieniowania elektromagnetycznego w miarę rozchodzenia się w ośrodku charakteryzuje stała materiałowa κ - współczynnik ekstynkcji. Ta bezwymiarowa wielkość określa osłabienie strumienia świetlnego spowodowane absorpcją i rozproszeniem. Wiąże się z uogólnionym współczynnikiem załamania \tilde{n} :

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (1.2.6)$$

Współczynnik ekstynkcji jest związany z współczynnikiem pochłaniania zależnością:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1.2.7)$$

gdzie λ jest długością fali rozchodzącego się w ośrodku promieniowania. Podstawiając tą zależność do wzoru 1.2.4. otrzymujemy

$$\delta_p = \frac{\lambda}{4\pi\kappa} \quad (1.2.8)$$

z czego wynika, że głębokość wnikania jest różna dla różnych długości fali promieniowania. Do jej obliczenia można wykorzystać dane dotyczące współczynnika ekstynkcji dla badanego materiału (Szwedowski 1996, Attwood 1999, Fox 2010).

Głębokość wnikania można też wyznaczyć w oparciu o wartość transmitancji (więcej zarazem absorbancji), z zależności 1.2.3-5 otrzymując:

$$\delta_p = \frac{l}{2 - \log_{10}(\%T)} \quad (1.2.9)$$

W przypadku promieniowania X oraz wysokoenergetycznego UV równanie 1.2.6 opisujące zespolony współczynnik załamania przyjmuje zwykle postać

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta \quad (1.2.10)$$

stąd głębokość wnikania uzyskuje się z zależności (Attwood 1999):

$$\delta_p = \frac{\lambda}{4\pi\beta} \quad (1.2.11)$$

Spadek intensywności promieniowania elektromagnetycznego przy przechodzeniu przez ośrodek materialny jest efektem oddziaływania fotonów z atomami ośrodka. Dla promieniowania gamma, X i UV-Vis głównymi procesami będącymi wynikiem tego oddziaływania są jonizacja oraz wzbudzenie elektronu. W wyniku jonizacji elektron pochłania energię wystarczającą na oderwanie go z atomu, natomiast wzbudzony elektron pochłania dostarczoną energię przenosząc się na wyższy stan energetyczny, a powracając do stanu podstawowego emituje promieniowanie elektromagnetyczne o energii odpowiadającej różnicy poziomów. Do promieniowania jonizującego zalicza się promieniowanie gamma, X oraz promieniowanie UV o wysokiej energii. Promieniowanie wysokoenergetyczne oddziałuje z materią głównie na trzy sposoby:

- efekt fotoelektryczny (dominujący dla promieniowania o energii do kilkuset eV), w którym cała energia fotonu promieniowania jest absorbowana przez elektron, który jest odrzucany przez atom unosząc pochłoniętą energię pomniejszoną o pracę wyjścia. Elektrony odrzucane w wyniku tego zjawiska (tzw. fotoelektrony) oddziałują dalej z ośrodkiem powodując jonizację i wzbudzenie innych atomów. Jonizacja przez oddziaływanie fotonów z materiałem ma więc przez wszystkim charakter pośredni.
- rozpraszanie Comptona, podczas którego tylko część energii fotonu jest absorbowana przez elektron, co prowadzi do jego emisji oraz powstania nowego fotonu o mniejszej energii, poruszającego się w innym kierunku. W ośrodkach o małej liczbie atomowej zjawisko to jest dominującym rodzajem oddziaływania.

- krecję par (zachodzącą w przypadku promieniowania o energii powyżej 5-10 MeV), podczas której w wyniku oddziaływania fotonu z jądrem atomowym powstaje para cząstek: elektron i pozyton, poruszających się z pozostałą po krecji energią.
(Attwood 1999, Knoll 2000, Stabin 2007, Attix 1986, Ahmed 2015)

1.3. Dozymetria

Dozymetria jest działem fizyki jądrowej stosowanej zajmującym się badaniem wielkości związanych z oddziaływaniem promieniowania jonizującego z materią (zwłaszcza ożywioną) oraz skutków tych oddziaływań. Obejmuje ona w szczególności zagadnienia pomiarów i obliczeń dawek promieniowania jonizującego. Oprócz promieniowania gamma, X oraz wysokoenergetycznego UV do promieniowania jonizującego zalicza się promieniowanie korpuskularne – elektrony, protony, neutrony, cząstki alfa i ciężkie jądra atomowe.

Podstawowym pojęciem w dozymetrii jest dawka pochłonięta D wyrażona zależnością

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm} \quad (1.3.1.)$$

gdzie $d\varepsilon$ to średnia energia przekazana przez promieniowanie jednostce objętości o masie dm . W układzie SI jednostką dawki pochłoniętej jest grej [1 Gy = 1 J/kg]. Szybkość jej zmian w czasie określa moc dawki pochłoniętej \dot{D} [Gy/h]:

$$\dot{D}(t) = \frac{dD}{dt} \quad (1.3.2.)$$

Na podstawie której można obliczyć dawkę pochłoniętą w określonym czasie t :

$$D(t) = \int_0^t \dot{D}(t) dt \quad (1.3.3.)$$

Ponieważ skutek radiologiczny promieniowania zależy od jego rodzaju, wprowadzono wielkość fizyczną wyrażającą względną skuteczność biologiczną danego rodzaju promieniowania, nazywaną współczynnikiem jakości promieniowania (Q). Dawka określająca intensywność napromieniowania z uwzględnieniem omawianego efektu to tzw. równoważnik dawki (*dose equivalent*) H :

$$H = QD \quad (1.3.4.)$$

Współczynnik jakości promieniowania Q jest wielkością bezwymiarową, więc wymiar fizyczny równoważnika dawki jest identyczny z wymiarem dawki pochłoniętej (czyli J/kg). Aby zaznaczyć, że chodzi tu jednak o inny rodzaj dawki, używa się jednostki siwert [1 Sv = $Q \cdot 1\text{Gy} = Q \cdot 1\text{ J/kg}$].

Nowo wprowadzoną wielkością jest dawka równoważna (*equivalent dose*) $H_{T,R}$ w tkance lub narządzie T , obliczana z zależności

$$H_{T,R} = w_R \cdot D_{T,R} \quad (1.3.5.)$$

gdzie $D_{T,R}$ to dawka pochłonięta w tkance lub narządzie, pochodząca od promieniowania R , natomiast w_R to współczynnik wagowy promieniowania, pełniący rolę współczynnika jakości Q w dotychczasowym nazewnictwie. Gdy działa kilka rodzajów promieniowania całkowita dawka równoważna H_T jest sumą poszczególnych dawek $H_{T,R}$. Wprowadzono również współczynniki wagowe w_T określające wrażliwość na promieniowanie różnych narządów i tkanek, dzięki czemu można obliczyć dawkę efektywną (skuteczną) E

$$E = \sum_T w_T \cdot H_T \quad (1.3.6.)$$

Szczegółowe informacje na temat wielkości używanych w dozymetrii oraz sposobów ich wyznaczania można znaleźć m.in. w opracowaniach Attix 1986, Knoll 2000, Jaracz 2001, Stabin 2007.

ROZDZIAŁ II

Podstawy metod badawczych

2.1. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

Zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) zostało odkryte przez E. K. Zawojkiego w 1944 roku. Od tego czasu spektroskopia EPR (lub ESR – *Electron Spin Resonance*) stała się jedną z głównych metod używanych w badaniu struktury i budowy elektronowej atomów i molekuł oraz dynamiki i mechanizmów oddziaływań molekularnych. Do zjawiska EPR dochodzi, gdy umieszczone w zewnętrznym polu magnetycznym elektronowe momenty magnetyczne absorbują energię pola elektromagnetycznego. Kwant tej energii jest równy różnicy poziomów energetycznych elektronów, co określa się jako warunek rezonansu. Często, widmo EPR rejestruje się jako pierwszą pochodną sygnału absorpcji, a przemiatanie wykonuje się w dziedzinie pola magnetycznego, nie częstości.

Podstawy teoretyczne EPR opisano szeroko w wielu publikacjach, m.in.: Altszuler & Kozyriew 1965, Goodmann & Raynor 1970, Wertz & Bolton 1972, Bójko 1982, Symons 1987, Stankowski & Hilczler 2005, Weil & Bolton 2007, Murphy 2009, Kęcki 2013. W tym rozdziale skupiono się jedynie na opisanu kwestii najistotniejszych z punktu widzenia badań będących przedmiotem niniejszej pracy.

W rozdziale 2.1.4. nakreślono podstawy wykorzystania spektroskopii EPR w datowaniu i dozymetrii, do których odwoływano się wielokrotnie w dalszych rozdziałach pracy.

2.1.1. Hamiltonian spinowy i jego parametry

Hamiltonian ogólny dla centrum paramagnetycznego znajdującego się w ciele stałym i w zewnętrznym polu magnetycznym, ma postać (Goodmann & Raynor 1970, Bójko 1982, Symons 1987):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_V + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_N \quad (2.1.1.)$$

gdzie poszczególne operatory oznaczają odpowiednio:

- \mathcal{H}_0 energię kinetyczną elektronów, przyciąganie kulombowskie elektronów z jądrami i wzajemne odpychanie elektronów w swobodnym jonem paramagnetycznym
- \mathcal{H}_V wpływ pola krystalicznego,
- \mathcal{H}_{LS} sprzężenie spin-orbita,
- \mathcal{H}_{SS} oddziaływanie wzajemne spinów elektronowych
- \mathcal{H}_H oddziaływanie elektronów z zewnętrznym polem magnetycznym,
- \mathcal{H}_{SI} oddziaływanie spinów elektronowych ze spinami jądrowymi
- \mathcal{H}_Q oddziaływanie kwadrupolowe
- \mathcal{H}_N oddziaływanie jąder z zewnętrznym polem magnetycznym

W EPR absorpcja zachodzi pomiędzy najniższymi poziomami energetycznymi, które zwykle są oddzielone od wyższych poziomów dużymi przerwami energetycznymi. W związku z tym hamiltonian ogólny można wówczas uprościć do postaci hamiltonianu spinowego (Bójko 1982, Weil & Bolton 2007, Wertz & Bolton 1972):

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} - \mu_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_N \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.1.2.)$$

gdzie poszczególne człony oznaczają odpowiednio:

- $\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ oddziaływanie elektronów z zewnętrznym polem magnetycznym
- $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ oddziaływanie subtelne (spinów elektronowych)
- $h \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}}$ oddziaływanie nadsubtelne (spinów elektronowych z jądrowymi)
- $\mu_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_N \cdot \hat{\mathbf{I}}$ oddziaływanie jąder z zewnętrznym polem magnetycznym
- $\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{I}}$ oddziaływanie kwadrupolowe

natomiast poszczególne symbole oznaczają:

\hat{S} i \hat{I}	operatory spinu elektronowego i jądrowego odpowiednio
g i g_N	tensory współczynników rozszczepienia spektroskopowego elektronowego i jądrowego* odpowiednio
B	wektor indukcji pola magnetycznego
D	tensor oddziaływania subtelnego
A	tensor oddziaływania subtelnego*
Q	tensor oddziaływania kwadrupolowego
μ_B i μ_N	magneton Bohra i magneton jądrowy odpowiednio

W przypadku centrów paramagnetycznych omawianych w tej pracy, tzn. centrów pułapkowych w kryształach, można ograniczyć się do pierwszych trzech członów hamiltonianu spinowego (Altszuler & Kozyriew 1965):

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} + h \hat{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I} \quad (2.1.3.)$$

2.1.2. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego

Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g jest jednym z najistotniejszych parametrów w spektroskopii EPR. Jego wyznaczenie pozwala na identyfikację centrów paramagnetycznych oraz dostarcza informacji o ich strukturze elektronowej.

W układzie dowolnych ortogonalnych osi x , y , z związanych z molekułą człon hamiltonianu spinowego opisujący oddziaływanie elektronów z zewnętrznym polem magnetycznym można przedstawić w postaci macierzowej (Goodmann & Raynor 1970, Wertz & Bolton 1972, Weil & Bolton 2007):

$$\mathcal{H} = \mu_B \begin{bmatrix} \hat{S}_x & \hat{S}_y & \hat{S}_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} \quad (2.1.4.)$$

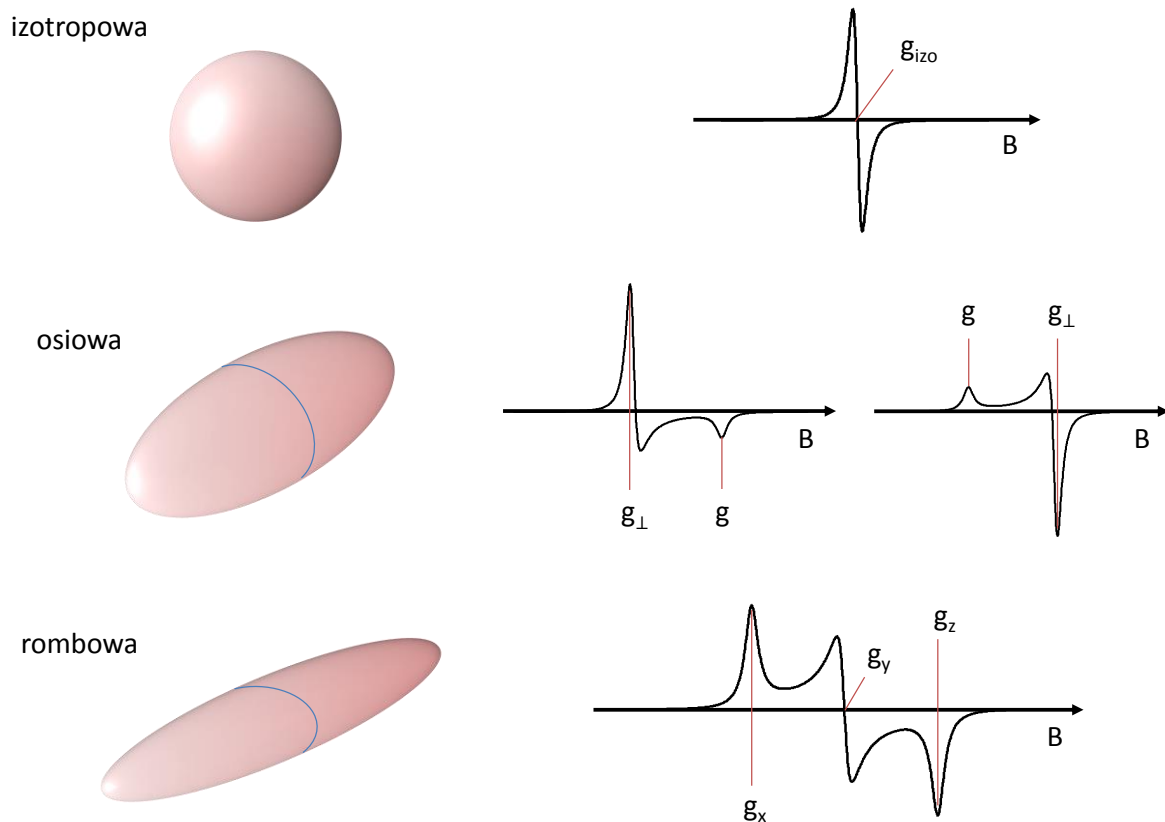
gdzie \hat{S}_i są składowymi operatora spinu elektronowego, B_i są składowymi wektora indukcji pola magnetycznego, a g_{ij} są składowymi tensora g w układzie osi laboratoryjnych. W szczególnym przypadku, gdy osie główne tensora pokrywają się z układem osi molekularnych centrum paramagnetycznego (X , Y , Z), tensor g będzie posiadał tylko elementy diagonalne g_{XX} , g_{YY} i g_{ZZ} . Zależnie od lokalnej symetrii centrum paramagnetycznego składowe te mogą przyjmować następujące wartości (Wertz & Bolton 1972, Weil & Bolton 2007):

* Należy zaznaczyć, że choć g i A są nazywane tensorami to w rzeczywistości nie są nimi z matematycznego punktu widzenia, prawdziwymi tensorami są natomiast g^2 i A^2 (Wertz & Bolton 1972).

- dla symetrii kubicznej (izotropowa geometria): $g_{XX} = g_{YY} = g_{ZZ} = g_{izo}$
- dla symetrii osiowej: $g_{XX} = g_{YY} = g_{\perp} \neq g_{ZZ} = g_{\parallel}$
- dla symetrii rombowej: $g_{XX} \neq g_{YY} \neq g_{ZZ}$

Wpływ geometrii lokalnego pola krystalicznego na strukturę widma EPR przedstawiono na **Rys. 2.1.1**. W dalszej części niniejszej pracy stosowano skrótowe określenia „centrum/defekt radiacyjny X o symetrii izotropowej/osiowej/rombowej” lub „izotropowe/osiowe/rombowe centrum/defekt X” mając na myśli właśnie lokalną symetrię centrum paramagnetycznego.

W przypadku materiałów polikrystalicznych – proszków, przypadkowa orientacja mikrokryształitów sprawia, że osie główne centrów paramagnetycznych mogą przyjmować wszystkie możliwe kąty względem kierunku pola magnetycznego. Całkowita intensywność proszkowego widma EPR jest więc sumą wkładów od każdego dowolnie zorientowanego centrum paramagnetycznego. Z widma próbek polikrystalicznych można uzyskać wartości głównych składowych tensorów, ale nie ich kierunki. Dokładny opis widm proszkowych przedstawiono m.in. w Wertz & Bolton 1972, Weil & Bolton 2007, Murphy 2009.



Rys. 2.1.1. Wpływ geometrii lokalnego pola krystalicznego na strukturę widma EPR.

2.1.2.1. Doświadczalne wyznaczanie tensora \mathbf{g}

Postać tensora \mathbf{g} w dowolnym ortogonalnym układzie współrzędnych x, y, z można wyznaczyć doświadczalnie przez pomiar współczynnika g w trzech wzajemnie prostopadłych płaszczyznach xy, yz, xz . Poniżej opisano sposób wyznaczenia składowych na podstawie Wertz & Bolton 1972, Weil & Bolton 2007.

Zależność 2.1.4. przedstawia macierzową postać członu hamiltonianu spinowego opisującego oddziaływanie elektronów z zewnętrznym polem magnetycznym w układzie dowolnych ortogonalnych osi x, y, z (osi laboratoryjnych). Wynik wyrażenia $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ w tym wzorze może być traktowany jako wektor powstający z transformacji pola \mathbf{B} w pole efektywne \mathbf{B}_{ef}

$$\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{g}_{ef}\mathbf{B} \quad (2.1.5.)$$

Kwantowanie momentu pędu zachodzi wtedy wzdłuż \mathbf{B}_{ef} , a odstęp pomiędzy poziomami energetycznymi wynosi

$$\Delta E = \mu_B \mathbf{g}_{ef} B \quad (2.1.6.)$$

co po podniesieniu do kwadratu można zapisać jako:

$$(\Delta E)^2 = \mu_B^2 \mathbf{g}_{ef}^2 B^2 = \mu_B^2 (\mathbf{B} \cdot \mathbf{g})(\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}) = \mu_B^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}^2 \cdot \mathbf{B} \quad (2.1.7.)$$

gdzie \mathbf{g}^2 jest wynikiem mnożenia macierzy \mathbf{g} z jej transpozycją. \mathbf{B} po lewej oraz po prawej stronie wyrażenia można zapisać odpowiednio:

$$\mathbf{B} [c_x \quad c_y \quad c_z] \quad \text{oraz} \quad \mathbf{B} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix}$$

wtedy wyrażenie 2.1.7. przyjmuje postać

$$\mathbf{g}_{ef}^2 B^2 = B^2 [c_x \quad c_y \quad c_z] \begin{bmatrix} \mathcal{G}_{xx} & \mathcal{G}_{xy} & \mathcal{G}_{xz} \\ \mathcal{G}_{yx} & \mathcal{G}_{yy} & \mathcal{G}_{yz} \\ \mathcal{G}_{zx} & \mathcal{G}_{zy} & \mathcal{G}_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{G}_{xx} & \mathcal{G}_{xy} & \mathcal{G}_{xz} \\ \mathcal{G}_{yx} & \mathcal{G}_{yy} & \mathcal{G}_{yz} \\ \mathcal{G}_{zx} & \mathcal{G}_{zy} & \mathcal{G}_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.1.8.)$$

co można zapisać:

$$\mathbf{g}_{ef}^2 = [c_x \quad c_y \quad c_z] \begin{bmatrix} (\mathbf{g}^2)_{xx} & (\mathbf{g}^2)_{xy} & (\mathbf{g}^2)_{xz} \\ (\mathbf{g}^2)_{yx} & (\mathbf{g}^2)_{yy} & (\mathbf{g}^2)_{yz} \\ (\mathbf{g}^2)_{zx} & (\mathbf{g}^2)_{zy} & (\mathbf{g}^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.1.9.)$$

Elementy (\mathbf{g}^2_{ij}) macierzy \mathbf{g}^2 mogą być wyznaczone doświadczalnie przez rotację kryształu (lub pola) po kolei w płaszczyznach xz, yz i xy . Jeśli θ jest kątem pomiędzy \mathbf{B} a osią z , a φ kątem obrotu układu współrzędnych wokół osi z , wówczas możemy zapisać:

- dla obrotu w płaszczyźnie xz ($\varphi = 0^\circ$), $c_x = \cos \theta$, $c_y = 0$, $c_z = \sin \theta$

$$g_{ef}^2 = (g^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{xz} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{zz} \cos^2 \theta \quad (2.1.10.)$$

- dla obrotu w płaszczyźnie yz ($\varphi = 90^\circ$), $c_x = 0$, $c_y = \sin \theta$, $c_z = \cos \theta$

$$g_{ef}^2 = (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta + (g^2)_{zz} \cos^2 \theta \quad (2.1.11.)$$

- dla obrotu w płaszczyźnie xz ($\theta = 90^\circ$), $c_x = \cos \varphi$, $c_y = \sin \varphi$, $c_z = 0$

$$g_{ef}^2 = (g^2)_{xx} \cos^2 \varphi + 2(g^2)_{xy} \sin \varphi \cos \varphi + (g^2)_{yy} \sin^2 \varphi \quad (2.1.12.)$$

Z powyższych zależności widać, że konieczne są tylko trzy pomiary w każdej płaszczyźnie, aby dla każdej z nich uzyskać po trzy parametry, aby zwiększyć dokładność wykonuje się ich jednak więcej. Przykładowo, w płaszczyźnie xz pomiary dla $\theta = 0^\circ$ i 90° dadzą odpowiednio wartości $(g^2)_{xx}$ i $(g^2)_{zz}$, natomiast wartość $(g^2)_{xz}$ może być wyznaczona z największą precyzją dla kątów $\theta = 45^\circ$ oraz $\theta = 135^\circ$. Ponieważ tensor g^2 jest symetryczny, więc $(g^2)_{xz} = (g^2)_{zx}$.

Po wyznaczeniu sześciu niezależnych elementów macierzy g^2 , należy ją przekształcić do postaci macierzy diagonalnej. Można to osiągnąć przez znalezienie takiej macierzy C , że

$$C \cdot g^2 \cdot C^T = {}^d g^2 \quad (2.1.13.)$$

czyli

$$\begin{bmatrix} c_{Xx} & c_{Xy} & c_{Xz} \\ c_{Yx} & c_{Yy} & c_{Yz} \\ c_{Zx} & c_{Zy} & c_{Zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{Xx} & c_{Yx} & c_{Zx} \\ c_{Xy} & c_{Yy} & c_{Zy} \\ c_{Xz} & c_{Yz} & c_{Zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (g^2)_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & (g^2)_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & (g^2)_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (2.1.14.)$$

gdzie macierz C^T jest transpozycją macierzy C . Ponieważ C jest macierzą unitarną, więc $C^T = C^{-1}$. Elementy macierzy C są w rzeczywistości cosinusami kierunkowymi łączącymi osie X, Y, Z centrum paramagnetycznego z osiami laboratoryjnymi x, y, z :

$$C = \begin{bmatrix} \cos_{Xx} & \cos_{Xy} & \cos_{Xz} \\ \cos_{Yx} & \cos_{Yy} & \cos_{Yz} \\ \cos_{Zx} & \cos_{Zy} & \cos_{Zz} \end{bmatrix} \quad (2.1.15.)$$

Po otrzymaniu zdiagonalizowanej macierzy ${}^d g^2$ należy kolejno spierwiastkować każdy element diagonalny, otrzymując w ten sposób składowe tensora g w układzie osi głównych centrum paramagnetycznego: g_{XX} , g_{YY} i g_{ZZ} .

2.1.3. Oddziaływanie nadsubtelne

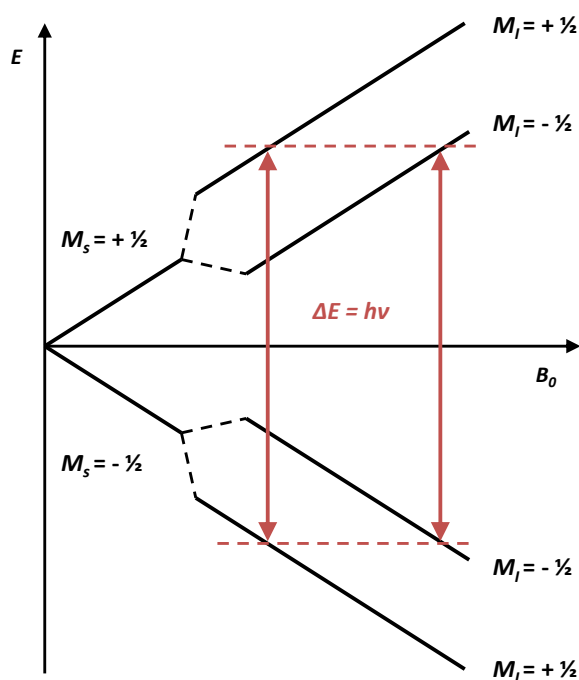
Oddziaływaniem nadsubtelnym określa się oddziaływanie spinu elektronowego S ze spinem jądrowym I , w atomach dla których $I \neq 0$. Jest ono opisane jednym z członów hamiltonianu spinowego:

$$\mathcal{H}_{SI} = h\hat{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I} \quad (2.1.16.)$$

Istnieją dwa różne mechanizmy oddziaływania nadsubtelnego: oddziaływanie kontaktowe Fermiego (dające izotropowe sprzężenie nadsubtelne) oraz oddziaływanie dipol-dipol (dające anizotropowe sprzężenie nadsubtelne). Rodzaj oddziaływania jest zależny od rodzaju orbitalu, na którym znajduje się niesparowany elektron (Wertz & Bolton 1972, Weil & Bolton 2007).

Sprzężenie momentu magnetycznego niesparowanego elektronu z momentem magnetycznym jądra powoduje rozszczepienie każdego z zeemanowskich poziomów energetycznych elektronu na $2I + 1$ podpoziomy, co prowadzi do otrzymania multipletu linii struktury nadsubtelnej. Na **Rys. 2.1.2.** przedstawiono schemat poziomów energetycznych dla układu o $S = \frac{1}{2}$ i $I = \frac{1}{2}$, w którym obserwujemy rozszczepienie pojedynczej linii rezonansowej na dwie linie o równych intensywnościach.

Struktura nadsubtelna widma może prowadzić do powstania bardzo złożonych widm EPR. Jest ona główną cechą służącą do identyfikacji centrów paramagnetycznych i ich budowy elektronowej. (Altszuler & Kozyriew 1965, Goodman & Raynor 1970, Wertz & Bolton 1972, Bójko 1982, Symons 1987, Stankowski & Hilczer 2005, Weil & Bolton 2007, Murphy 2009, Kęcki 2013)



Rys. 2.1.2.

Schemat poziomów energetycznych dla układu o $S = \frac{1}{2}$ i $I = \frac{1}{2}$. W wyniku oddziaływania nadsubtelnego obserwujemy rozszczepienie pojedynczej linii rezonansowej na dwie linie o równych intensywnościach.

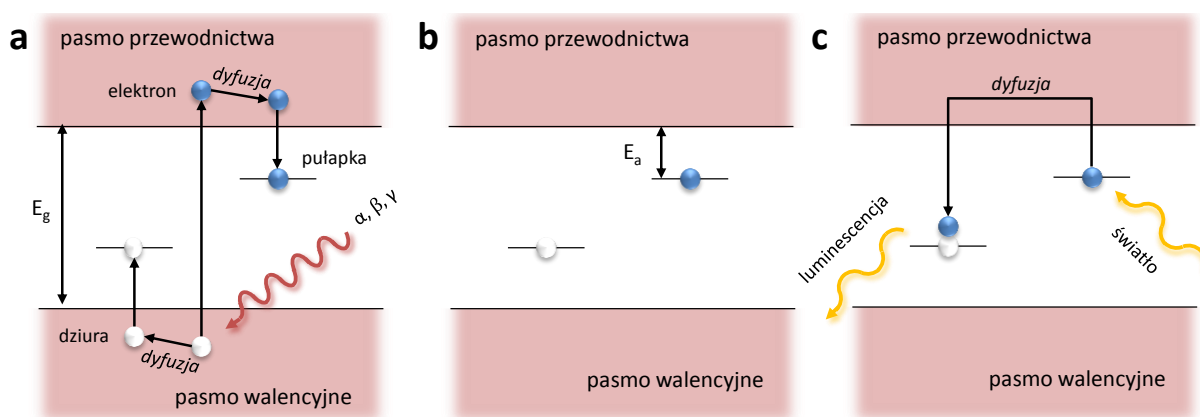
2.1.4. Zastosowanie EPR w datowaniu i dozymetrii

Spektroskopia EPR znalazła bardzo istotne zastosowanie w dozymetrii oraz określaniu wieku znaleziska archeologicznych i geologicznych. Poniżej opisano w skrócie podstawy datowania i dozymetrii EPR do których odwoływano się w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy. Szeroki opis poruszanych zagadnień można znaleźć m.in. w Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991 i 2006, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997, Aitken 1999.

2.1.4.1. Mechanizm

Kryształy izolatorów posiadają defekty sieci krystalicznej, np. dyslokacje, luki i atomy międzywęzłowe. Związane są z nimi tzw. pułapki elektronowe – pewne dodatkowe poziomy energetyczne w paśmie wzbronionym. W kryształach i otaczającym go środowisku obecne są śladowe domieszki pierwiastków promieniotwórczych emitujące promieniowanie jonizujące, które wraz z promieniowaniem kosmicznym padając na kryształ przekazuje część swojej energii elektronom z pasma walencyjnego i powoduje ich wzbudzenie do pasma przewodnictwa. Wzbudzone elektrony przez krótki czas dyfundują w kryształach, po czym część z nich rekombinuje z dziurami, natomiast część zostaje uwięziona w pułapkach elektronowych (**Rys. 2.1.3.a**). Ilość zapełnionych pułapek zależy od pochłoniętej przez kryształ dawki promieniowania, a więc od aktywności izotopów promieniotwórczych w kryształach i otoczeniu oraz od czasu oddziaływania promieniowania na kryształ. Czas przebywania elektronów w pułapkach w warunkach naturalnych wynosi od ułamków sekundy do milionów lat (**Rys. 2.1.3.b**). Zależy on od różnicy energii między dnem pasma przewodnictwa a poziomem pułapkowym – głębokości pułapki E_a i temperatury otoczenia.

Zjawisko pułapkowania elektronów w wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego na kryształ leży u podstaw trzech metod datowania: metody EPR, termoluminescencji (TL) i luminescencji stymulowanej optycznie (OSL). Paramagnetyczny charakter spułapkowanych elektronów, określanych jako defekty radiacyjne (lub w skrócie „defekty”), pozwala na zarejestrowanie ich sygnału za pomocą spektroskopii EPR. Metody luminescencyjne wykorzystują natomiast fakt, że uwolnienie spułapkowanych elektronów (tzw. „wybielenie” defektu – *bleaching*) następuje przed dostarczeniem im energii wystarczającej do wzbudzenia ich z poziomu pułapkowego do pasma przewodnictwa. Energia ta może być przekazana w postaci ciepła (TL) lub światła o odpowiedniej długości fali (OSL). Po krótkim czasie dyfuzji elektrony te rekombinują z dziurami emitując przy tym energię w postaci światła, co określa się jako luminescencję (**Rys. 2.1.3.c**). (Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991 i 2006, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997, Aitken 1999)

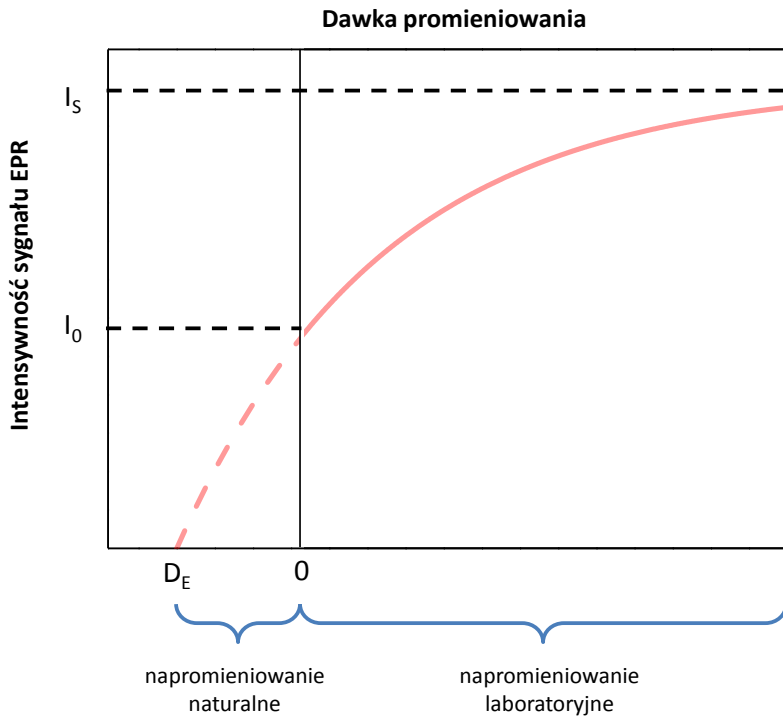


Rys. 2.1.3.

Schematyczne przedstawienie procesów wykorzystywanych do datowania metodami EPR, TL i OSL: a) mechanizm zapełniania pułapek elektronowych: promieniowanie jonizujące (α , β , γ i promieniowanie kosmiczne) wzbudza elektron w kryształach o przerwie wzbronionej E_g z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, czego efektem jest dyfuzja i pułapkowanie elektronu i dziury; b) ładunki pozostają spułpkowane przez okres pogrzebienia próbki. Czas życia elektronów w pułapkach zależy od głębokości pułpki E_a ; c) pochłaniając światło o określonej długości fali (metoda OSL) elektron zostaje uwolniony z pułpki i napotykając na dziurę rekombinuje z nią emitując energię w postaci luminescencji. W metodzie TL uwolnienie spułpkowanych elektronów uzyskuje się przez podgrzanie próbki. Alternatywą dla opisanego obrazu jest skupienie się na pułpkowaniu dziur, jednak wygodniej jest opisywać powyższe procesy odnosząc się do elektronów. (rysunek na podst. Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991, 2006, Aitken 1999)

2.1.4.2. Wyznaczanie dawki pochłoniętej

Ilość zapełnionych pułapek jest proporcjonalna do całkowitej energii pochłoniętego promieniowania jonizującego, czyli do dawki pochłoniętej przez próbkę. W metodach luminescencyjnych określa się ją przez pomiar luminescencji próbki. Koncentrację spułpkowanych elektronów można wyznaczyć bezpośrednio metodą EPR, przez pomiar intensywności sygnału EPR odpowiednich defektów radiacyjnych. W celu wyznaczenia dawki pochłoniętej stosuje się metodę ekstrapolacji krzywej wzrostu (metodę addytywną). Polega ona na dodatkowym napromieniowaniu próbki charakteryzującej się pewną naturalną wielkością sygnału EPR różnymi znanymi dawkami promieniowania ze źródeł laboratoryjnych. Po wykonaniu pomiarów EPR tworzy się wykres zależności intensywności (lub innej wielkości proporcjonalnej do ilości spułpkowanych elektronów) od dawki laboratoryjnej, nazywany krzywą wzrostu. Do punktów na wykresie dopasowuje się krzywą, którą następnie ekstrapoluje się do punktu przecięcia z osią odciętych. Punkt ten wskazuje wartość dawki równoważnej D_E – wywołującej sygnał równy sygnałowi w próbce naturalnej. Procedurę tę przedstawiono na **Rys. 2.1.4.** (Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991 i 2006, Barabas et al. 1992b, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997, Aitken 1999)

**Rys. 2.1.4.**

Wyznaczanie dawki równoważnej przy użyciu metody addytywnej. Krzywą wzrostu uzyskaną z intensywności EPR napromienionej laboratoryjnie próbki ekstrapoluje się do punktu przecięcia z osią odciętych. Punkt ten wskazuje wartość dawki równoważnej D_E – wywołującej sygnał równy sygnałowi w próbce naturalnej (I_0).

Krzywa wzrostu może być opisana krzywą nasycania o równaniu (Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997):

$$I = I_S \left(1 - e^{-\frac{D_L + D_E}{D_S}} \right) \quad (2.1.17.)$$

albo (Molodkov 1988 i 1989, Grün 1991, Barabas et al. 1992b):

$$I = I_S (1 - e^{-aD_L}) \quad (2.1.18.)$$

gdzie:

I – intensywność sygnału EPR po napromieniowaniu próbki w laboratorium,

I_S – intensywność sygnału EPR odpowiadająca nasyceniu,

D_L – dawka jaką napromieniowano próbkę w laboratorium,

D_E – dawka równoważna,

D_S – dawka, przy której obserwowane jest nasycenie,

a – czynnik opisujący wrażliwość próbki na napromieniowanie, rozumiany jako prawdopodobieństwo zapełnienia jednej z pułapek na jednostkę dawki lub ułamkiem pustych pułapek mogących schwytać elektrony na jednostkę dawki (wyrażany w Gy^{-1}).

Dla małych dawek promieniowania laboratoryjnego obserwuje się liniowy charakter krzywej wzrostu, opisany równaniem

$$I = I_0 \left(1 + \frac{D_L}{D_E} \right) \quad (2.1.19.)$$

gdzie I_0 to intensywność sygnału przed napromieniowaniem próbki w laboratorium.

Ponieważ całkowita liczba pułapek jest ograniczona, w miarę ich zapełniania podczas napromieniowania kryształu liczba wciąż dostępnych pułapek maleje, a więc zmniejsza się prawdopodobieństwo spułapkowania elektronu, co obserwujemy w postaci nasycenia krzywej wzrostu dla dużych dawek (Hennig & Grün 1983, Grün 1989 i 2006, Barabas et al. 1992b, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997). Innym wytłumaczeniem nasycenia sygnału jest powstanie nieczułego na promieniowanie obszaru wokół defektu radiacyjnego lub domieszki, przez co zmniejsza się dostępna objętość w której mogą powstawać kolejne defekty (Ikeya 1993, Jonas 1997). Szczegółowy teoretyczny opis powstawania, jak również rekombinacji defektów radiacyjnych można znaleźć w Ikeya 1993.

2.1.4.3. Stabilność defektów radiacyjnych

Z punktu widzenia datowania i dozymetrii EPR czas życia elektronów na pułapkowych poziomach energetycznych, czyli czas po którym ich liczba spada do 1/e początkowej wartości, jest kwestią fundamentalną. Tylko wówczas gdy czas ten jest dużo większy od wieku próbki datowanie może być wiarygodne. Czas życia τ spułapkowanych elektronów opisany jest równaniem

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (2.1.20.)$$

gdzie E_a [eV] to głębokość pułapki (energia aktywacji potrzebna do uwolnienia z niej elektronu), k – stała Boltzmana, T – temperatura mierzona w K, ν_0 – współczynnik częstości przyjmowany jako $3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (Hennig & Grün 1983, Grün 1989, Molodkov 1989, Ikeya 1993). Czas ten zależy bardzo silnie od historii termicznej badanego materiału i temperatury w jakiej był przechowywany po wydobyciu. Dla defektów węglanowych jest on rzędu milionów lat (Hennig & Grün 1983, Molodkov 1989, Jonas 1997). Rozróżnia się dwa typy rekombinacji defektów radiacyjnych: skorelowana i nieskorelowana (Ikeya 1993). Pierwsza z nich, opisywana kinetyką pierwszego rzędu, ma miejsce gdy elektron i dziura są rozdzielone, ale nadal tworzą odrębną parę i rekombinują ze sobą. Postępuje ona zgodnie z równaniem:

$$N = N_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (2.1.21.)$$

gdzie N_0 jest początkową liczbą defektów, a N liczbą defektów po czasie t . Proces nieskorelowany, opisany kinetyką drugiego rzędu, następuje gdy elektrony i dziury (lub luki i atomy międzywęzłowe) mogą poruszać się w sieci i rekombinują głównie z innymi partnerami, co opisuje równanie:

$$N = \frac{N_0}{1 + \lambda N_0 t} \quad (2.1.22.)$$

gdzie λ jest stałą rozpadu. Procesy rekombinacji dla długo żyjących centrów są badane poprzez wygrzewanie próbek w wysokich temperaturach, a dokładny opis ich charakteru jest przedmiotem bardzo wielu prac (m.in. Molodkov 1989, Rossi & Poupeau 1989, Debuyst et al. 1995, Idrissi et al. 1999). Niejednokrotnie zadowalające dopasowanie do danych eksperymentalnych można uzyskać tylko przy zastosowaniu złożenia co najmniej dwóch funkcji, charakteryzujących się różnymi stałymi rozpadu – rekombinacja centrów zachodzi więc początkowo w szybszym, a później w dużo wolniejszym tempie.

2.1.4.4. Wyznaczanie wieku

Wiek t próbki można obliczyć przy założeniu, że moc dawki pochłoniętej była stała w całej historii badanej próbki (tzn. nie zmieniały się aktywności pierwiastków promieniotwórczych w próbce i otoczeniu, geometria układu itp.), posługując się zależnością (Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991 i 2006, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997, Aitken 1999):

$$t = \frac{D_A}{D_{roczna}} \quad (2.1.23.)$$

gdzie:

D_A – dawka promieniowania pochłonięta przez próbkę w jej historii, nazywana dawką geologiczną, archeologiczną, historyczną lub całkowitą. Wyraża się ją w jednostkach dawki promieniowania, zwykle w Gy. Ze względu na różnice w wydajności generowania defektów radiacyjnych przez naturalne promieniowanie i promieniowanie używane w laboratorium, dawka archeologiczna AD może się nieco różnić od dawki równoważnej ED. Ponieważ jednak wartość AD nie jest znana w praktyce do obliczeń używa się wartości ED.

D_{roczna} – tzw. dawka roczna, czyli moc dawki pochłoniętej wyrażona jako średnia dawka pochłonięta przez próbkę w ciągu roku. Jest ona sumą mocy dawki, której źródłem są pierwiastki promieniotwórcze z otoczenia próbki oraz pierwiastki promieniotwórcze w niej zawarte. Wyraża się ją w jednostkach dawki promieniowania na jednostkę czasu, zwykle w Gy/rok. Dawka roczna wyznaczana jest przez pomiar zawartości pierwiastków promieniotwórczych w próbce i w otaczającym ją osadzie lub przez umieszczenie dozymetru w miejscu pobrania próbki.

Aby wyniki datowania EPR były miarodajne muszą być spełnione m.in. następujące założenia:

- liczba pułapek w ciągu całej historii próbki musi być stała,
- pułapki muszą być puste w chwili krystalizacji, sedymentacji (w przypadku osadu) lub wygrzewania (w przypadku np. przepalonych krzemieni), inaczej wyznaczony wiek będzie zawyżony,
- średni czas życia elektronów w pułapkach τ musi być wystarczająco długi – znacznie większy od wieku próbki, w przeciwnym wypadku wyznaczony wiek będzie zaniżony,
- sygnały nie powinny wykazywać anomalnego zaniku,
- na sygnały nie powinno mieć wpływu pobieranie, preparatyka i warunki przechowywania próbki.

Zasięg datowania metodą EPR wynosi od tysiąca do kilku milionów lat. Pozwala ona na datowanie m.in. materiałów węglanowych (np. nacieki jaskiniowe, muszle), skamieniałych kości i zębów, cyrkonu, gipsu, skaleni i kwarcu. (Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991 i 2006, Ikeya 1993 i 2004, Jonas 1997, Aitken 1999)

2.2. Nanoindentacja

Do badania własności mechanicznych materiałów wykorzystuje się wiele różnorodnych technik, które w ogólności można podzielić na należące do skali makro, mikro i nano. Własności mechaniczne opisują zachowanie materiału pod działaniem naprężenia. Jest ono zdefiniowane jako siła przypadająca na jednostkę powierzchni (Hosford 2005):

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial A} \quad \text{gd}y \quad A \rightarrow 0 \quad (2.2.1.)$$

Jeśli naprężenie jest takie samo w całym materiale, wówczas:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.2.2.)$$

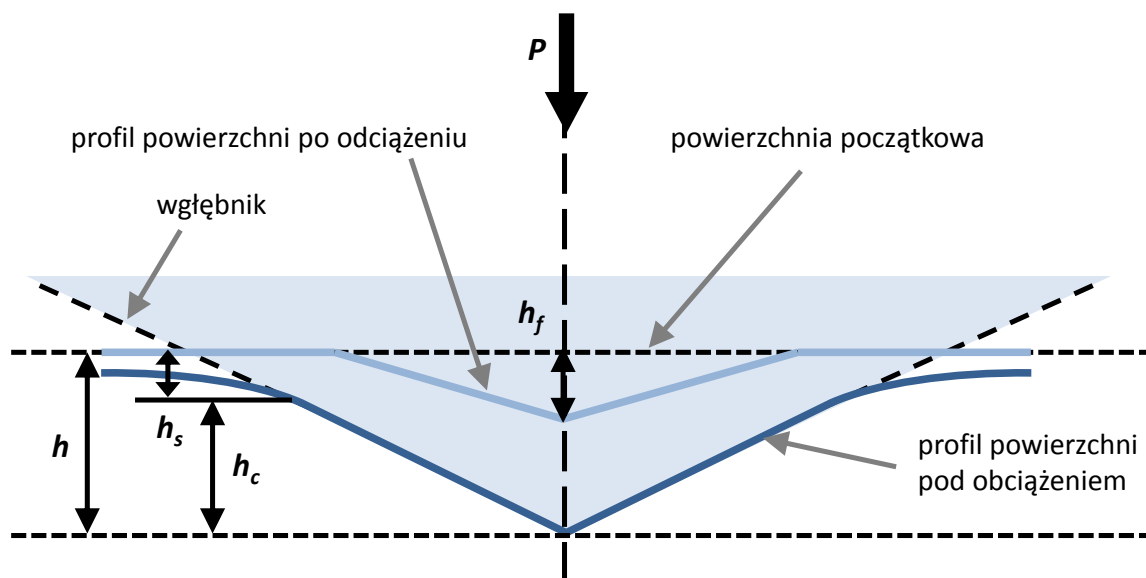
Znormowaną wielkością opisującą zależność między naprężeniem wzdłużnym σ a odkształceniem wzdłużnym ε , w obszarze proporcjonalności wyznaczonym deformacją sprężystą, jest moduł Younga E , nazywany również modułem sprężystości wzdłużnej, lub współczynnikiem sztywności (Szwedowski 1996). Dla materiałów izotropowych

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (2.2.3.)$$

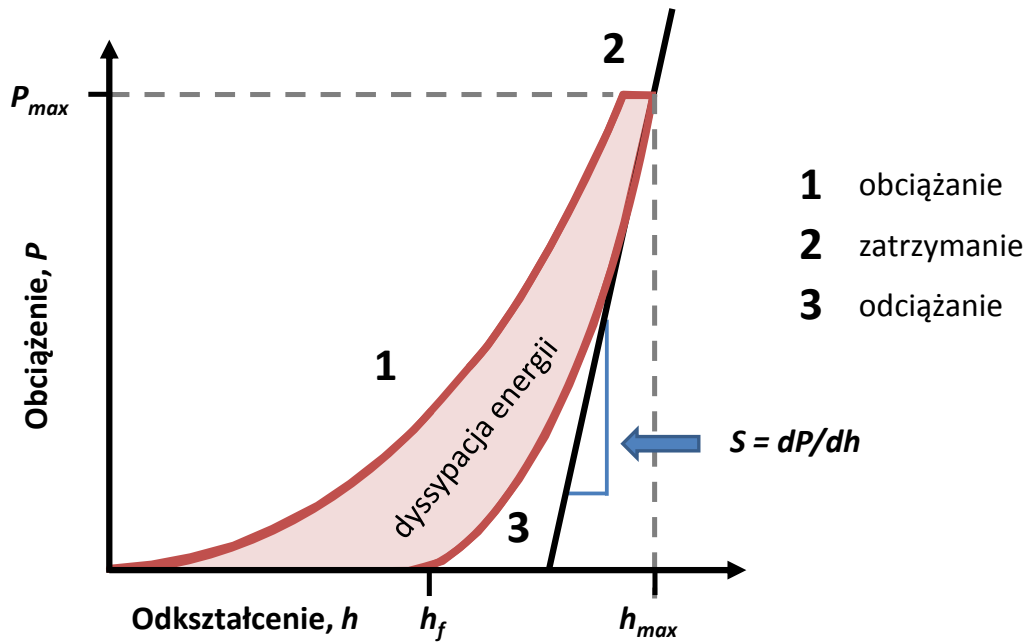
Jedną z głównych metod pozwalających na określenie własności mechanicznych materiału w nanoskali jest nanoindentacja. Można z niej uzyskać informacje na temat sprężysto-plastycznego zachowania się materiału oraz m.in. twardości, modułu Younga, odporności na zarysowanie i kruche pękanie, wytrzymałości zmęczeniowej, naprężeń resztkowych, pełzania w funkcji czasu, właściwości relaksacyjnych materiału oraz adhezji powłoki do podłoża. Metodzie tej, cieszącej się w ostatnim czasie dużą popularnością, poświęcono wiele opracowań, m.in.: Oliver & Pharr 1992, Rymuza 2000, Fischer-Cripps 2011, Armstrong 2013, Chronowska-Przywara et al. 2014, Coy et al. 2016, na podstawie których przygotowano poniższy opis.

W typowym pomiarze metodą nanoindentacji wgłębnik o znanej geometrii jest wciskany w badany materiał przy jednoczesnej rejestracji obciążenia P i głębokości penetracji h . Proces zagłębiania wgłębnika przedstawiono na **Rys. 2.2.1**. Typowy eksperyment można podzielić na dwa etapy: obciążania i odciążania, pomiędzy którymi niekiedy dodaje się etap pośredni. Etapy te są opisane następująco:

1. obciążanie (*loading*), podczas którego wgłębnik jest wciskany w próbkę z obciążeniem rosnącym do maksymalnej wartości P_{max} ,
2. utrzymywanie stałego obciążenia na maksymalnej głębokości h_{max} , aby materiał mógł rozłożyć przyłożone naprężenie (opcjonalne),
3. odciążanie (*unloading*), podczas którego rejestruje się „wypychanie” wgłębnika z próbki.



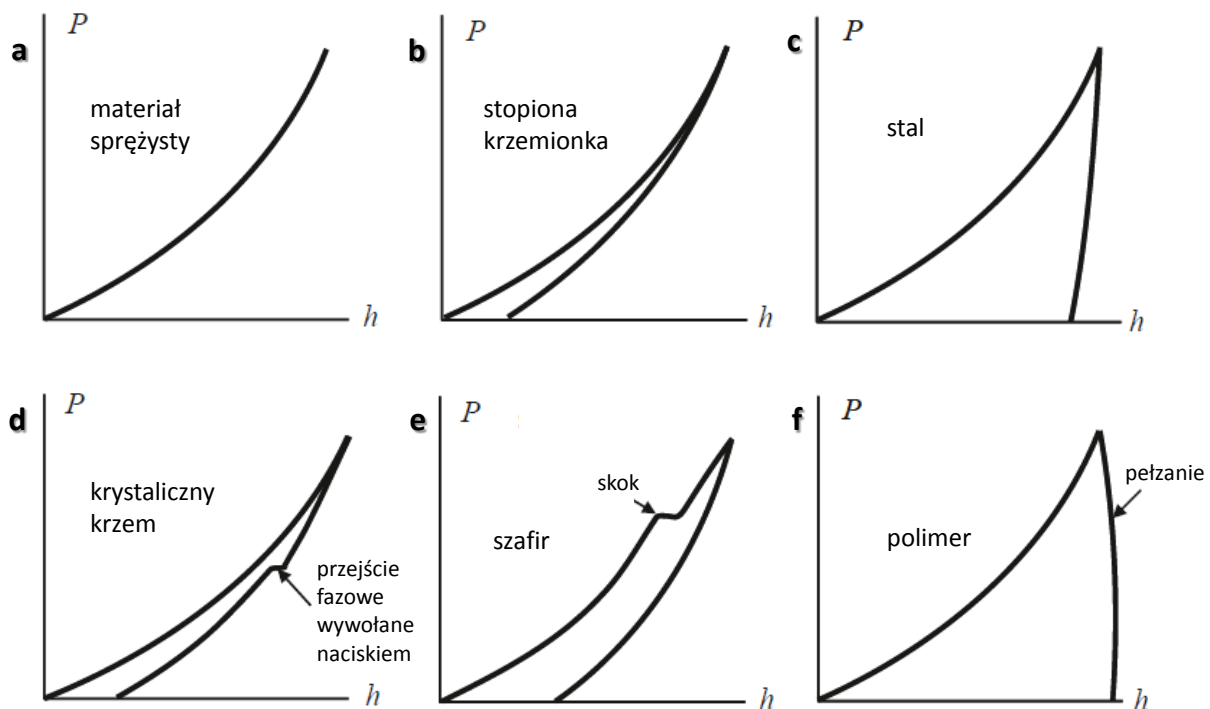
Rys. 2.2.1. Schematyczne przedstawienie profilu indentacji z oznaczonymi parametrami:
 P – obciążenie, h – zagłębienie, h_f – odkształcenie pozostające, h_c – głębokość kontaktowa, h_s – odkształcenie powierzchni do granicy kontaktu (rysunek na podstawie Oliver & Pharr 1992, Rymuza 2000, Chronowska-Przywara et al. 2014)



Rys. 2.2.2. Krzywa obciążenie-odkształcenie – obciążenie P w funkcji odkształcenia h z zaznaczonymi parametrami: P_{max} – maksymalne obciążenie, h_f – zagłębienie pozostające, h_{max} – maksymalne zagłębienie, S – sztywność materiału.

Wyniki pomiarów przedstawiane są w postaci krzywej określanej jako *load-unload curve* lub *load-displacement curve*, co w literaturze polskojęzycznej tłumaczy się na kilka sposobów: krzywa obciążenie-odciążenie, obciążenie-wgłębienie, obciążenie-odkształcenie, naprężenie-odkształcenie lub też krzywa wgłębnikowania. Przy każdym wzmiększeniu obciążenia można zaprogramować również częściowe odciążenie (*partial unloading*), co pozwala na badanie zmian w twardości i module Younga zależnie od głębokości penetracji. Przykładową krzywą obciążenie-odkształcenie uzyskiwaną w pomiarze, razem z oznaczeniem poszczególnych etapów pomiaru przedstawiono na **Rys. 2.2.2**. Naprężenia stosowane w metodzie nanoindentacji oraz uzyskiwane odkształcenia są bardzo małe, mierzone odpowiednio w μN oraz nm .

Z fragmentu krzywej odpowiadającemu odciążaniu można uzyskać przede wszystkim informacje o naturze badanego materiału. Na **Rys. 2.2.3** przedstawiono różne zachowanie materiału podczas odciążania. Materiał o własnościach całkowicie sprężystych charakteryzuje się krzywą obciążenie-odkształcenie przedstawioną na **Rys. 2.2.3.a** - krzywa odciążania pokrywa się z krzywą obciążania, również dla długich czasów utrzymywania obciążenia. Oznacza to, że wgłębnik indentera nie pozostawia odcisku na powierzchni materiału i nie dochodzi do dysypacji energii podczas odkształcania. Przykładem materiału wykazującego takie właściwości jest guma. Materiał o własnościach w większości sprężystych, np. stopiona krzemionka daje krzywą podobną do przedstawionej na **Rys. 2.2.3.b**. Inny rodzaj odpowiedzi



Rys. 2.2.3.

Przykłady krzywych obciążenie-odkształcenie dla materiałów o różnych właściwościach: a) materiał całkowicie sprężysty, b) materiał o właściwościach w większości sprężystych (stopiona krzemionka), c) bardzo plastyczny materiał (stal), d) przejścia fazowe oraz e) pęknięcia na skutek przyłożonego nacisku, f) pełzanie obserwowane w polimerach (rysunek na podstawie Fischer-Cripps 2011).

mechanicznej przedstawiono na **Rys. 2.2.3.c** – krzywa odciążania ma w tym przypadku niemal pionowy przebieg, co oznacza, że wgłębnik pozostawia dość duży odcisk. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla materiałów wysoce plastycznych o dużej ciągliwości, takich jak metale. Krzywe odciążania mogą również obrazować efekty takie jak przejścia fazowe (**Rys. 2.2.3.d**) czy pęknięcia (**Rys. 2.2.3.e**) na skutek przyłożonego nacisku. W przypadku polimerów obserwuje się pełzanie – powolne odkształcanie (**Rys. 2.2.3.f**).

Poza jakościową analizą krzywej obciążenie-odkształcenie, dostarcza ona również ilościowych informacji o właściwościach mechanicznych badanej próbki. Z części krzywej opisującej etap odciążania można uzyskać moduł Younga – moduł sprężystości wzdłużnej (w tym kontekście zwykle nazywany po prostu modułem sprężystości) materiału. Najczęściej używa się do tego metody Olivera i Pharra (Oliver & Pharr 1992), w której zredukowany moduł Younga (E_r) materiału oblicza się znając sztywność (S), korzystając z równania:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2.2.4.)$$

gdzie A jest powierzchnią kontaktu między wgłębnikiem a próbką, wyznaczaną na podstawie geometrii i głębokości penetracji wgłębnika. Zredukowany moduł Younga E_r jest zdefiniowany następująco:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.2.5.)$$

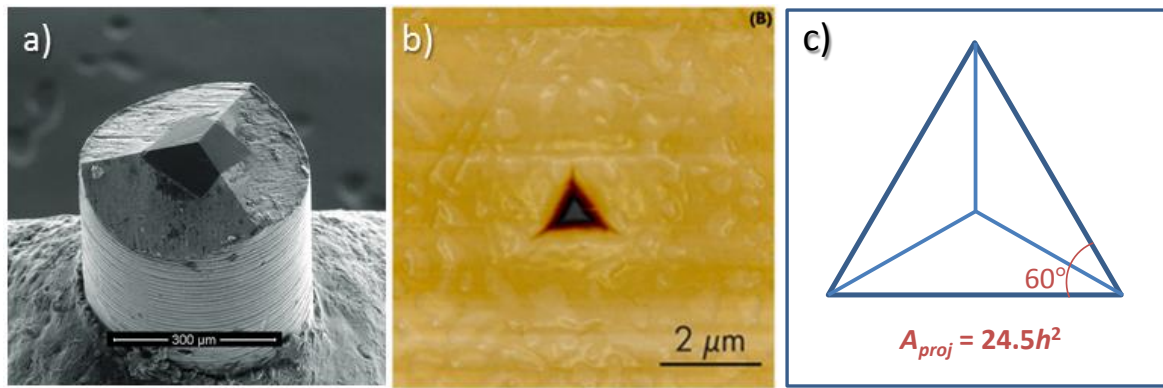
gdzie E oraz ν oznaczają moduł Younga i współczynnik Poissona próbki, a E_i oraz ν_i moduł Younga i współczynnik Poissona wgłębnika. Korzystając z tej zależności, znając współczynniki Poissona dla wgłębnika i próbki oraz moduł Younga wgłębnika. Współczynnik Poissona ν określa zależność między dwoma odkształceniami sprężystymi, zachodzącymi przy jednoosiowym stanie naprężeń, która wyraża się stosunkiem względnego skrócenia wymiarów poprzecznych ε' względnego wydłużenia w kierunku naprężenia głównego (odkształcenia wzdłużnego) ε (Szwedowski 1996):

$$\nu = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \quad (2.2.6.)$$

Twardość materiału jest rozumiana jako własność inżynierska badanej próbki. Istotne jest tutaj rozróżnienie między informacjami jakie dają moduł Younga oraz twardość. Moduł Younga jest wewnętrzną własnością materiału, odzwierciedlającą jego opór przeciwko odkształceniu pod działaniem naprężenia. Jest ona związana z chemiczną i atomową budową próbki i nie zależy od geometrii używanego w pomiarze wgłębnika, dopóki jest ona znana. Twardość, choć również rozumiana jako odporność na odkształcenie wywołane naprężeniem, jest natomiast jest wielkością inżynierską, wynikającą z modułu Younga materiału, lecz inaczej definiowaną. Można ją opisać jako wielkość porównawczą, wiążącą daną geometrię wgłębnika z maksymalnym przykładanym obciążeniem P_{max} . Geometria wgłębnika Berkovicza, pozwala na dokładne wyznaczenia pola powierzchni A indentacji w funkcji jej głębokości, co przedstawiono na **Rys. 2.2.4**. Zmianę pola powierzchni w zależności od głębokości penetracji wgłębnika zilustrowano na **Rys. 2.2.1**. Twardość H można więc obliczyć dla danego wgłębnika i maksymalnego obciążenia korzystając z zależności:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.2.7.)$$

Warto również krótko wspomnieć o metodach statycznego pomiaru twardości w skali makro i mikro. Należą do nich metody Brinella, Rockwella, Vickersa i Knoopa. Twardość wyznacza się w nich również przez wciskanie wgłębnika w próbkę, jednak przyłożone obciążenie jest znacznie większe niż w metodzie nanoindentacji, w każdej z nich używa się także wgłębnika o innej geometrii. Na szczególną uwagę zasługują zwłaszcza metoda Vickersa oraz Knoopa. Twardość jest w nich zwykle wyraża w jednostkach kg/mm^2 i zależy od użytego obciążenia. (Wala 2002, Hosford 2005, Fischer-Cripps 2011)



Rys. 2.2.4. a) Zdjęcie SEM dostępnego komercyjnie węgelnika Berkovicza, b) obraz SPM odcisku węgelnika Berkovicza na powierzchni materiału, c) zależności wiążące zagłębienie h z polem powierzchni indentacji. (a, b – www.hysitron.com)

2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Skaningowa mikroskopia elektronowa (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) jest bardzo użyteczną techniką obrazowania mikrostruktur powierzchniowych. W SEM nanometrowa wiązka elektronów skupiana na powierzchni próbki przesuwając się skanuje mały prostokątny obszar, w wyniku czego powstaje szereg sygnałów, pochodzących m.in. od elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych, które są rejestrowane przez detektor, pozwalając na uzyskanie obrazu powierzchni z rozdzielczością 1-50 nm.

Elektrony wstecznie rozproszone (odbite), czyli część elektronów z wiązki pierwotnej sprężycie rozproszona przez atomy próbki blisko jej powierzchni, dają informacje na temat chemicznego zróżnicowania próbki, ponieważ zdolność odbijania elektronów przez atomy pierwiastków jest w znacznym stopniu uzależniona od ich liczby atomowej. Reszta elektronów wiązki pierwotnej absorbowana przez próbkę rozprasza się niesprężycie na przypowierzchniowych warstwach atomów i traci sukcesywnie swoją energię, w wyniku czego powstaje najważniejszy w SEM sygnał pochodzący od niskoenergetycznych elektronów wtórnych. Elektrony wtórne emitowane blisko powierzchni mają szanse opuścić próbkę i trafić do detektora. Są one szczególnie czułe na topografię powierzchni próbki – znaczna część z nich opuści wypukłości analizowanej próbki, zaś niewielka ilość pozostanie w jej zagłębieniach, w wyniku czego wystąpi kontrast topograficzny obserwowany na obrazach SEM. Przy użyciu dodatkowego detektora możliwe jest wykorzystanie spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry/Analysis*, EDS/EDX) do mikroanalizy ilościowej próbki na podstawie pomiaru charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę pod działaniem wiązki elektronów. (Brundle et al. 1992, Słowik 2012)

2.4. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Dyfrakcja rentgenowska (*X-Ray diffraction*, XRD) dostarcza informacji o strukturze i składzie chemicznym badanych substancji. Podczas pomiaru skolimowana wiązka promieniowana rentgenowskiego w długości fali rzędu 0.5-2 Å pada na próbkę i ulega dyfrakcji na płaszczyznach sieciowych. Aby nastąpiła dyfrakcja wiązki musi zostać spełniony warunek Bragga:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4.1)$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, d jest odległością między płaszczyznami sieci krystalicznej, a θ jest kątem padania wiązki. Fala ugięta w wyniku dyfrakcji na jednej z płaszczyzn sieciowych interferuje z falą nieugiętą i innymi falami ugiętymi przez inne płaszczyzny, co może prowadzić do wzmocnienia lub wygaszenia fali, co pozwala na zarejestrowanie obrazu dyfrakcyjnego. Dyfraktogram powstały przez pomiar intensywności ugiętej wiązki promieniowania w funkcji kąta 2θ i orientacji próbki pozwala na zidentyfikowanie faz krystalicznych w badanym materiale. Analiza XRD dostarcza m.in. informacji o układzie krystalograficznym materiału, parametrach komórki elementarnej, pozycjach atomów w komórce oraz orientacji i wielkości krystalitów (Penkala 1972, Brundle et al. 1992, Kosturkiewicz 2004).

2.5. Spektrometria masowa z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)

Spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) jest jedną z technik spektrometrii masowej. Podstawą spektrometrii masowej jest odchylenie strumienia jonów badanej substancji w polu magnetycznym bądź elektrycznym co pozwala na ich rozdzielanie ze względu na stosunek masy do ładunku. W technice ICP-MS jonizację próbki uzyskuje się przy wykorzystaniu plazmy wzbudzonej indukcyjnie. Duża wydajność tego źródła jonów pozwala na osiągnięcie poziomu detekcji poniżej 1 ppb dla większości pierwiastków. Próbki są zwykle wprowadzane w postaci ciekłej, ale można mierzyć również próbki gazowe, a w przypadku ciał stałych można skorzystać z ablacji laserowej, choć zazwyczaj rozpuszcza się je w roztworze (Brundle et al. 1992).

ROZDZIAŁ III

Kalcyt – struktura, własności i zastosowania

3.1. Węglan wapnia (CaCO_3)

Węglan wapnia CaCO_3 jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych na ziemi materiałów. Występuje w naturze w sześciu różnych formach:

- trzech odmianach polimorficznych:
 - kalcyt,
 - aragonit,
 - metastabilny wateryt;
- dwóch fazach uwodnionych:
 - monohydrokalcyt ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
 - ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
- amorficzny węglan wapnia, zaliczany niekiedy do form uwodnionych.

Jedyną stabilną formą CaCO_3 jest kalcyt, stąd wszystkie pozostałe odmiany ulegają transformacji do tej właśnie formy. Różnice pomiędzy trzema polimorfami CaCO_3 mogą być wyjaśnione przez różne ułożenie jonów CO_3^{2-} w strukturze krystalicznej.

Kalcyt jest najbardziej stabilną z form węglanu wapnia przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze pokojowej. Jest budulcem skał wapiennych, marmuru, kredy, tufu oraz nacieków jaskiniowych (stalaktytów, stalagmitów, trawertynu) (Deer et al. 1992, Ikeya 1993). Jego budowa i własności zostały szczegółowo opisane w następnym podrozdziale.

Aragonit jest rzadszą i mniej stabilną odmianą polimorficzną, rekrytalizuje do formy kalcytu. Występuje w warunkach wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury, choć w niektórych przypadkach możliwe jest również formowanie się aragonitu przy ciśnieniu atmosferycznym, np. w gorących źródłach. Zbudowane są z niego niektóre muszle, perły, szkielety koralowców oraz morskie osady pochodzenia biologicznego, a także wiele skał pochodzenia wulkanicznego. Aragonit ma strukturę rombową, co czyni go gęstszym i twardszym od kalcytu. Komórka elementarna aragonitu ma kationy Ca^{2+} ułożone w pseudoheksagonalnych warstwach równoległych do płaszczyzny (001), oddzielone dwiema warstwami płaskich anionów molekularnych CO_3^{2-} . Należy on do grupy przestrzennej *Pmcn*, a parametry jego komórki elementarnej wynoszą $a = 4.9598 \text{ \AA}$, $b = 7.9641 \text{ \AA}$, $c = 5.7379 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Deer et al. 1992, Ikeya 1993, de Leeuw & Parker 1998, Sekkal & Zaoui 2013).

Waternyt, metastabilna forma węgla wapnia, łatwo i nieodwracalnie przechodzi w inne odmiany polimorficzne (aragonit, kalcyt) lub jest stabilizowany przed adsorpcją wody na jego powierzchni. Jest rzadko spotykany w przyrodzie, występuje jednak w specyficznych warunkach m.in. w osadach, skałach metamorficznych i muszlach mięczaków (Ikeya 1993, Brečević & Kralj 2007, Sekkal & Zaoui 2013). Szereg autorów (Brečević & Kralj 2007, Zhou et al. 2010) pokazało, że waternyt jest pierwszą stałą fazą formowaną przy wytrącaniu węgla wapnia, co wskazuje że może on grać rolę prekursora przy krystalizacji bardziej stabilnych form CaCO_3 (patrz rozdział 4.2.3). Waternyt ma strukturę heksagonalną i należy do grupy przestrzennej *P63*, a parametry jego sieci krystalicznej wynoszą $a = b = 4.13 \text{ \AA}$, $c = 8.48 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$ (de Leeuw & Parker 1998).

Monohydrokalcyt ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) jest metastabilny w każdych warunkach. W jego strukturze jon wapnia jest otoczony przez osiem atomów. Cząsteczki wody położone są pomiędzy osiami śrubowymi (równoległe do osi *c*) i połączone z jonami węglanowymi poprzez wiązania wodorowe. Powstaje w niektórych środowiskach słodkowodnych, a duży udział w jego powstawaniu mają obecne w środowisku jony magnezu (Brečević & Kralj 2007, Sekkal & Zaoui 2013).

Ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zbudowany jest z uwodnionych łańcuchów węgla wapnia, ułożonych wzdłuż osi *a* i połączonych za pomocą wiązań wodorowych. W tym przypadku jony wapnia również mają liczbę koordynacyjną równą osiem. Ikait jest stabilny w warunkach wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury w zasadowym środowisku wodnym. Można go znaleźć na dnie zbiorników w pobliżu fiordów oraz na dnie głębokich mórz. Przechowywany w temperaturze poniżej 0°C zachowuje formę przez kilka dni po czym ulega transformacji w kalcyt (Brečević & Kralj 2007, Sekkal & Zaoui 2013).

Amorficzny węglan wapnia (ACC – *amorphous calcium carbonate*) jest najmniej stabilną formą CaCO_3 i przybiera postać sferycznych cząstek. Pojawia się jako prekursor podczas spontanicznego wytrącania się CaCO_3 w warunkach wysokiego przesylenia roztworu i ulega bardzo szybkiej transformacji w bardziej stabilne formy nieuwodnione. Biogeniczny ACC występuje w formie przejściowej – bezwodnej oraz „stabilnej” – uwodnionej (przybliżony skład $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Określenie „stabilny” jest w tym kontekście używane szeroko, dla odróżnienia od formy przejściowej od razu ulegającej przemianie i faktycznie oznacza formę metastabilną. Większość syntetycznych ACC ma postać „stabilną”. Badania uwodnionego amorficznego węglanu wapnia wykazały obecność wody związanej oraz schwytej w wyniku bardzo szybkiej formacji cząstek. (Kralj et al. 2004, Brečević & Kralj 2007, Michel et al. 2008, Ihli et al. 2014)

3.2. Kalcyt

3.2.1. Struktura kalcytu

Struktura kalcytu została szczegółowo opisana przez wielu autorów: m.in. Marshall & Reinberg 1963, Marshall et al. 1968, Penkala 1972, Deer et al 1992, Ikeya 1993, Skinner et al. 1994, de Leeuw & Parker 1998, Radwański 1999, Anthony et al. 2003, García-Carmona et al. 2003, Kelly & Knowles 2012, Kunitake 2015.

Kalcyt ma trygonalną strukturę krystaliczną i należy do grupy przestrzennej $R\bar{3}c$ oraz punktowej grupy symetrii $\bar{3}2/m$. Parametry trygonalnej/heksagonalnej sieci krystalicznej kalcytu wynoszą $a = b = 4.99 \text{ \AA}$, $c = 17.06 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ i $\gamma = 120^\circ$. Dokładniejsze wartości parametrów podane przez różnych autorów zamieszczono w **Tabeli 3.2.1**. Kąt pomiędzy wiązaniami O-C-O wynosi 120° , a długość wiązania C-O wynosi 0.128 nm (Ikeya 1993, Skinner et al. 1994).

Strukturę kalcytu można też opisać wychodząc od struktury halitu (NaCl) i zastępując kationy Na^+ kationami Ca^{2+} , a aniony Cl^- grupami węglanowymi $(\text{CO}_3)^{2-}$. Powstała w wyniku tego komórka elementarna zwęża się wzdłuż przekątnej bryły $[111]$ tworząc ściennie-centrowaną komórkę romboedryczną o parametrach $a_{rh} = 6.4 \text{ \AA}$ i $\alpha = 101.9^\circ$ (patrz **Tabela 3.2.1., Rys. 3.2.1.**). To zniekształcenie w stosunku do struktury NaCl wynika z obecności dużych płaskich anionów węglanowych CO_3^{2-} , składających się z atomu C o hybrydyzacji sp^2 zajmującego centralną pozycję i otaczających go trzech atomów O rozmieszczonych w wierzchołkach trójkąta równobocznego. Płaszczyzna tych grup jest prostopadła do kierunku $[111]$ komórki (trójkratnej osi symetrii romboedru). Tak wyznaczona komórka zawiera 4

cząsteczki CaCO_3 (co odpowiada 4 cząsteczkom NaCl w komórce elementarnej halitu). Nie jest to jednak prawdziwa komórka romboedryczna sieci Bravais, ponieważ romboedr ma w środku przestrzennym jon CO_3 tylko w jednym położeniu i przez żadną translację nie można uzyskać drugiego jonu CO_3 w położeniu skrzyżowanym względem pierwszego. Prawdziwa ściennie centrowana komórka romboedryczna musi być więc dwukrotnie dłuższa w kierunku $[111]$ ($a_{2rh} = 12.8 \text{ \AA}$ i $\alpha = 101.9^\circ$) i zawierać 32 cząsteczki CaCO_3 (patrz **Tabela 3.2.1.**). Romboedr o kącie $\alpha = 101.9^\circ$ odzwierciedla łupliwość kalcytu obserwowaną równolegle do płaszczyzny (100) wg wskaźników Millera ($(\bar{1}011)$ wg notacji Millera-Bravais).

Tabela 3.2.1. Parametry komórki elementarnej kalcytu.

	parametr	komórka prymitywna (XRD)	romboedr łupliwości pseudokomórka	romboedr łupliwości prawdziwa komórka
osie romboedryczne (notacja Millera)	$a_{rh} [\text{\AA}]$	6.37 ^b	6.42 ^b	12.85 ^b
		6.375 ^{i,f}	6.424 ^f	12.828 ^f
	$\alpha_{rh} [^\circ]$	6.201 ^{i*}		
		46.08 ^b	101.92 ^b	101.92 ^b
46.07 ^f		101.89 ^f	101.89 ^f	
Z_{rh}	2	4	32	
	płaszczyzna łupliwości	(211)	(100)	(100)
osie heksagonalne (notacja Millera-Bravais)	$a_{hex} [\text{\AA}]$	4.9896 ^a		
		4.990 ^{b,d}		
		4.797 ^c	$\sim 10^b$	$\sim 20^b$
		4.99 ^e		
4.989 ^{f,g}				
$c_{hex} [\text{\AA}]$	4.988 ^h			
	17.0610 ^a			
	17.061 ^{b,h,d}	$\sim 8.5^b$	$\sim 17^b$	
	17.482 ^c			
	17.1 ^e			
Z_{hex}	6	12	96	
	płaszczyzna łupliwości	(10 $\bar{1}$ 4)	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 1)

^a Anthony et al. 2003

^b Deer et al 1992

^c de Leeuw & Parker 1998 (obliczenia)

^d García-Carmona et al. 2003

^e Ikeya 1993

^f Kelly & Knowles 2012

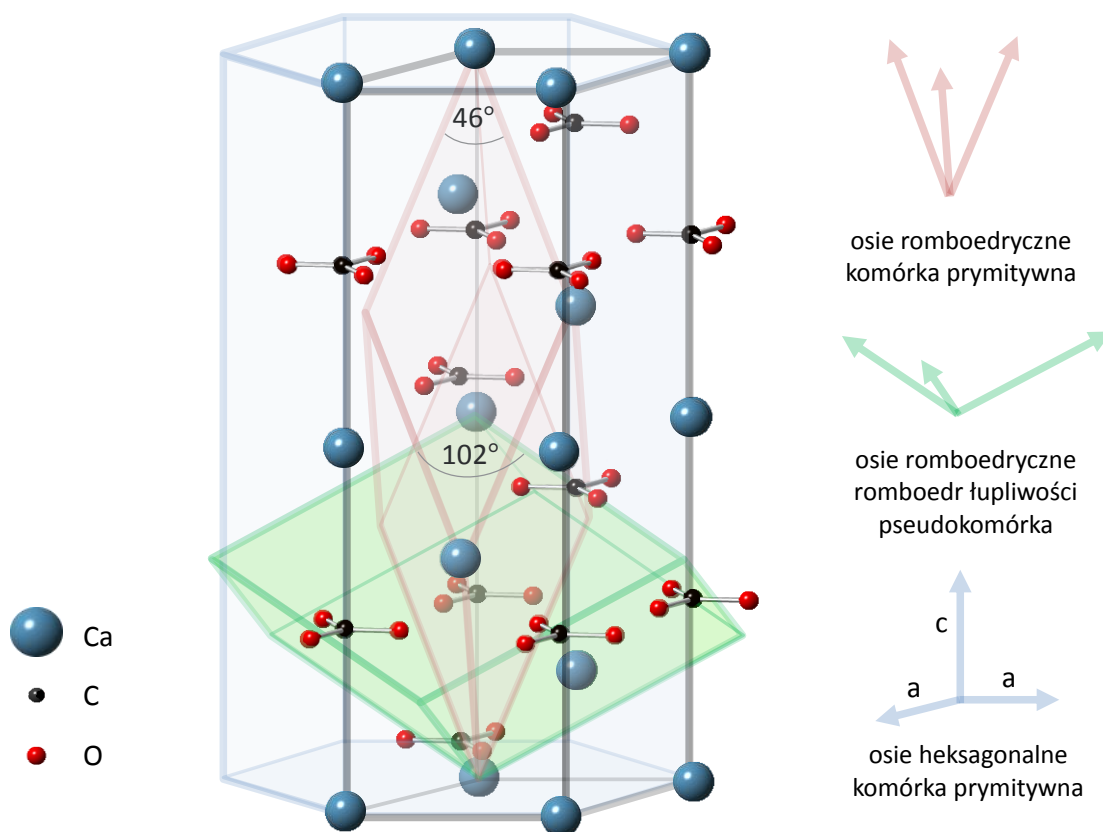
^g Kontrec et al. 2004

^h Sekkal & Zaoui 2013

ⁱ Skinner et al. 1994, *obliczenia

Można jednak wybrać mniejszą komórkę romboedryczną o parametrach $a = 6.37 \text{ \AA}$ i $\alpha = 46.08^\circ$ (patrz **Tabela 3.2.1.**) – komórkę prymitywną, zawierającą tylko dwie cząsteczki CaCO_3 (czyli 10 atomów). Jeśli oznaczymy ściany tej komórki jako (100) to ściany komórki łupliwości wyrażone będą jako (211) ($(1\bar{0}14)$ wg notacji Millera-Bravais). Ułożenie komórki prymitywnej i komórki łupliwości względem siebie przedstawiono na **Rys. 3.2.1.** Romboedryczna komórka prymitywna kalcytu składa się z ułożonych naprzemiennie płaszczyzn (111) kationów wapnia Ca^{2+} i płaskich molekularnych anionów węglanowych CO_3^{2-} (**Rys. 3.2.1.**). Jony Ca^{2+} są usytuowane w pozycjach 0 i $\frac{1}{2}$ wzdłuż wektora [111], natomiast grupy węglanowe w pozycjach $\frac{1}{4}$ i $\frac{3}{4}$.

Kryształy kalcytu mogą charakteryzować się różnymi morfologiami, z których najczęstszą jest forma romboedryczna, w przypadku której kryształy łączą się ze sobą płaszczyzną (104). Częstymi formami są również te o morfologii skalenoedrycznej, połączone ścianami (21 $\bar{1}$) oraz rombo-skalenoedrycznej, w której kryształy łączą się ścianami zarówno (104) i (21 $\bar{1}$). Inne, rzadsze morfologie to formy sferoidalne, łańcuchowe (podłużne aglomeraty) oraz przypominające orzeszek ziemny (de Leeuw & Parker 1998, García-Carmona et al. 2003).



Rys. 3.2.1.

Struktura kalcytu. Kolorem niebieskim oznaczono komórkę heksagonalną, czerwonym komórkę prymitywną, a zielonym pseudokomórkę odzwierciedlającą morfologię i łupliwość kalcytu. Dla przejrzystości pokazano tylko część atomów. Przy rysowaniu samej struktury kalcytu posłużono się programem CrystalMaker.

3.2.2. Własności fizyczne kalcytu

Opis własności fizycznych kalcytu można znaleźć w wielu źródłach: Penkala 1972, Deer et al. 1992, Radwański 1999, Anthony et al. 2003.

Gęstości kalcytu wynosi 2.71-2.72 g/cm³ (wartość uzyskana z obliczeń to 2.711 g/cm³ (Anthony et al. 2003)). Kalcyt jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, ale jego rozpuszczalność rośnie przy wzroście ciśnienia CO₂ i obniżeniu temperatury. Rozpuszcza się natomiast w większości kwasów. Rozkład kalcytu przy ciśnieniu 1 atm następuje w temperaturze 894.4 °C.

Pod względem własności optycznych minerał ten charakteryzuje jednoosiowość i ujemny znak optyczny. Kryształy jednoosiowe posiadają jedną oś optyczną – kierunek w którym fala zwyczajna (jedna z odchylonych wiązek świetlnych, leżąca w płaszczyźnie padania) i nadzwyczajna (druga odchylona wiązka świetlna) mają jednakową prędkość. Oś optyczna tych kryształów jest zawsze zgodna z osią krystalograficzną z (oś trójrotna kalcytu). W przypadku kryształów optycznie ujemnych współczynnik załamania fali nadzwyczajnej jest mniejszy od współczynnika załamania fali zwyczajnej. Charakterystyczną własnością optyczną kalcytu jest jego bardzo wysoka, widoczna już makroskopowo dwójłomność – zdolność do podwójnego załamania światła. Wiąże się ona z ułożeniem grup (CO₃)²⁻ w strukturze. Trzy atomy tlenu rozłożone na płaszczyźnie wokół atomu węgla są silniej polaryzowane przez pole elektrostatyczne równoległe do płaszczyzny, niż przez pole prostopadłe do niej, stąd współczynnik załamania jest większy, gdy wektor pola elektrycznego jest prostopadły do osi z kryształu. Podstawienie innych jonów w miejsce Ca²⁺ zwiększa współczynnik załamania kalcytu.

Występujący naturalnie kalcyt charakteryzuje dużą rozpiętością barwną. Czysty kalcyt (określany jako szpat islandzki) jest bezbarwny, ale w naturze najczęściej spotyka się kryształy białe (mleczne) lub zabarwione na żółto, zielono, czerwono, różowo, fioletowo, niebieskawo, brązowo, szarawo, a także czarno. Barwa od jasno różowej do czerwonej jest często związana z obecnością manganu w strukturze. Połysk kalcytu jest szklisty.

Kalcyt charakteryzuje zdolność fluorescencji w barwie czerwonej, niebieskiej, żółtej i innych, pod wpływem krótko- i długofalowego światła UV, jak również fosforescencja, katodoluminescencja, termoluminescencja i niekiedy triboluminescencja (Anthony et al. 2003, Radwański 1999).

Własności mechaniczne kalcytu opisano dokładniej w następnym podrozdziale.

3.2.2.1. Własności mechaniczne kalcytu

Kalcyt cechuje doskonała (trójkierunkowa) łupliwość, zgodna ze ścianami romboedru (płaszczyzna $(10\bar{1}1)$, patrz **Tabela 3.2.1.**) oraz tworzenie bliźniaków pod wpływem ucisku wywołanego działaniem przeciwnie skierowanych sił (Penkala 1972, Deer et al. 1992).

Kalcyt jest wzorcowym minerałem dla stopnia 3 w skali twardości Mohsa. W skali tej minerał o danym stopniu twardości może być zarysowany za pomocą minerału o stopniu wyższym i tworzy rysę na mineralu o stopniu niższym. Ponieważ wynik takiego testu zależy w złożony sposób od kilku czynników skala ta nie jest liniowa i nie daje ilościowej informacji na temat rzeczywistej twardości (Taylor 1949, Broz et al. 2006). Uzyskane przez różnych autorów wartości twardości i modułu Younga kalcytu wyrażone w standardowych jednostkach są dość zróżnicowane, zależą bowiem od wielu czynników: użytej metody i wynikającego z niej sposobu obliczania twardości, rodzaju wglębniaka, parametrów pomiaru (m.in. obciążenia), wyboru płaszczyzny kryształu, kąta między płaszczyzną kryształu a osią wglębniaka oraz zawartości wody i różnych domieszek w materiale (Hodge & McKay 1934, Knoop et al. 1939, Winchell 1945, Taylor 1949, Westbrook & Jorgensen 1968, Carter et al. 1991, Wong & Bradt 1992, Carter et al. 1993, Broz et al. 2006, Zugner et al. 2006, Gunda & Volinsky 2008, Ma et al. 2008, Merkel et al. 2009, Presser et al. 2010, Kunitake et al. 2013). Opis metod pomiaru własności mechanicznych oraz wynikających stąd różnic w wynikach przedstawiono w rozdziale 2.2. **Tabele 3.2.2.** i **3.2.3.** przedstawiają zestawienie odpowiednio wartości twardości i modułu sprężystości kalcytu podanych przez różnych autorów, z uwzględnieniem podstawowych informacji o pomiarach (metoda, badana płaszczyzna kryształu, dodatkowa preparatyka próbki). Porównanie podanych w literaturze wartości dodatkowo utrudnia użycie różnych jednostek (wynikające ze specyfiki użytej metody) oraz notacji krystalograficznej. Literaturowe wartości twardości kalcytu wyznaczone metodą nanoindentacji zawierają się w granicach 2.2-3.4 GPa, a modułu sprężystości 70-90 GPa.

Na szczególną uwagę zasługują te czynniki wpływające na twardość i moduł sprężystości kalcytu, które związane są z własnościami samego materiału. Kalcyt wykazuje anizotropię własności mechanicznych – jego twardość i (w mniejszym stopniu) współczynnik sprężystości mierzone prostopadle do różnych płaszczyzn kryształu różnią się od siebie (Winchell 1945, Taylor 1949, Westbrook & Jorgensen 1968, Wong & Bradt 1992, Carter et al. 1993, Kunitake et al. 2013). Jest to zauważalne nawet w teście Mohsa – twardość kalcytu w skali Mohsa waha się od 2.5 na płaszczyźnie (0001) do około 3.25 na powierzchni równoległej do osi z (Deer et al. 1992).

Tabela 3.2.2. Wartości twardości naturalnego kryształu kalcytu (Oznaczenia metody i przyjętej definicji twardości: n – nanoindentacja, m – mikroindentacja, V – twardość Vickersa, K – twardość Knoopa; φ – kąt pomiędzy płaszczyzną kryształu a osią wgłębnika).

Płaszczyzna indentacji	Źródło	Twardość		Uwagi	Metoda
		[GPa]	[kg/mm ²]		
(00.1)	Carter et al. 1993	0.6 – 1.9 (maks. dla [11.0]: 1.5 – 1.9)	–	wyniki zależnie od kąta φ i obciążenia	K
	Kunitake et al. 2013, Kunitake 2015	2.30 ± 0.14 ($\varphi = 0^\circ$) 2.46 ± 0.03 ($\varphi = 60^\circ$)	–		n
(10.4)		2.54 ± 0.07	–	uśrednione po φ	n
	Merkel et al. 2009	~ 2.5	–		n
(10 $\bar{1}$ 1)	Raju 1977	–	20.7 kg/mm ² 31.0 ^a 25.7 ^b	obciążenie 5 g ^a naprom. 84h dawką 10 ¹³ neutronów/cm ² /s ^b wygrzany po naprom.	V
	Winchell 1945	–	111 – 122 (śr. 116) ^c 84 – 118 (śr. 99) ^d 64 – 85 (śr. 75) ^e	obciążenie 100 g ^c w kierunku [$\bar{1}$ 012] ^d w kierunku [01 $\bar{1}$ 1] ^e w kierunku [$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]	K
	Wong & Bradt 1992	–	94 – 158 (maks dla [10 $\bar{1}$ 1])	wartość przeliczona na niezależną od obciążenia	Km
(21 $\bar{3}$ 1)	Westbrook & Jorgensen 1968	–	126/135 ^f 146/147 ^f	obciążenie 25 g ^f wysuszony (wygrzany przez 2h w atmosferze argonu, mierzona w toluenie)	V
(10 $\bar{1}$ 0)		–	131/145 ^f		
(1010)	Broz et al. 2006	2.21 ± 0.16 1.49 ± 0.11*	–		n *Vm
	Presser et al. 2010	1.9 ± 0.1	–		n
⊥ do osi optycznej	Taylor 1949	–	105		
∥ do osi optycznej	Taylor 1949	–	145	obciążenie 50 g	V
płaszczyzna łupliwości	Taylor 1949	–	136		

(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)	Hodge & McKay 1934	–	126-135 (śr. 129)	pomiar mikronacięć	m
brak informacji	Carter et al. 1991	1.34	–	obciążenie 0.147 N	mV
	Kim et al. 2010	2.49 ± 0.05	–	średnia z pomiarów 10 próbek	n
	Kim et al. 2016a	2.45 ± 0.25	–	–	n
	Knoop et al. 1939	–	135	średnia z pomiarów różnych próbek	V
	Gunda & Volinsky 2008	2.8 ± 0.3	–	–	n
	Ma et al. 2008	2.70 ± 0.23	–	–	n
	Zugner et al. 2006	2.8-3.4, śr. 3.0	–	–	ziarna 500 μ m różne obciążenie nie widać anizotropii

Tabela 3.2.3. Wartości modułu sprężystości kryształu kalcytu wyznaczone metodą nanoindentacji.

Płaszczyzna indentacji	Źródło	Moduł elastyczności [GPa]	Uwagi
(00.1)	Kunitake et al. 2013, Kunitake 2015	76.9 ± 3.1 ($\varphi = 0^\circ$) 67.5 ± 1.1 ($\varphi = 60^\circ$)	
(10.4)	Merkel et al. 2009	88.1 ± 1.7 ~70	uśrednione po φ
(1010)	Broz et al. 2006	78.1 ± 5.2	
	Presser et al. 2010	76.6 ± 1.9	
brak informacji	Gunda & Volinsky 2008	75 ± 4.9	
	Kim et al. 2010	71.95 ± 1.37	średnia z pomiarów 10 próbek
	Kim et al. 2016a	91.1 ± 5	
	Ma et al. 2008	73.5 ± 2.9	
	Zugner et al. 2006	83-88, średnia 85.9	ziarna 500 μ m różne obciążenie nie widać anizotropii

Własności mechaniczne kalcytu mogą ulegać zmianie pod wpływem obecności domieszek. Dotychczas prowadzone były badania twardości i modułu Younga kalcytu dopowanego m.in. magnezem (Kunitake et al. 2012, Kunitake 2015), aminokwasami (Kunitake 2015, Kim et al. 2016b), agarozą (Kunitake 2015), polistyrenem (Kim et al. 2010) i kopolimerem blokowym (Kim et al. 2016a). Wyniki te mają szczególne znaczenie dla rozwoju wiedzy na temat biomineralizacji. Z badań własności mechanicznych kalcytowych muszli wynika, że twardość i (w mniejszym stopniu) moduł Younga biogenicznego kalcytu są zawsze większe od kalcytu niebiogenicznego (Kunitake et al. 2012 i 2013, Kunitake 2015, Ma et al. 2008, Merkel et al. 2009, Presser et al. 2010). Bardzo istotne znaczenie dla pomiaru twardości ma również zawartość wody w kryształach. Westbrook & Jorgensen (1968) zaobserwowali, że po wygrzaniu kalcytu wartość twardości rośnie w stosunku do naturalnego kalcytu zawierającego więcej wody, przy pomiarach należy mieć więc również na uwadze preparatykę próbek.

Pomimo istnienia bogatej literatury na temat własności mechanicznych kalcytu udało się autorce odszukać tylko trzy prace dotyczące zmian w tych własnościach wywołanych promieniowaniem: Handin et al. 1957, Raju 1977 i Fedorov et al. 2008. Prezentowane w nich wyniki są jednak dość sprzeczne, widoczna jest więc konieczność dokładnego zbadania wpływu różnych rodzajów promieniowania na własności mechaniczne kalcytu oraz stworzenia spójnego modelu tłumaczącego wyniki wykonywanych dotąd doświadczeń.

Przy okazji omawiania literatury poświęconej własnościom mechanicznym kalcytu warto zwrócić uwagę na dużą liczbę prac dotyczących modyfikacji własności mechanicznych polimerów przez dodanie odpowiednio dobranego wypełniacza w postaci CaCO_3 , co ma ogromne znaczenie w przemyśle (patrz rozdział 4.3.). Część spośród tych prac wiąże się z fotodegradacją tak uzyskanych kompozytów i rolą CaCO_3 w tym procesie (Benavides et al. 2003, Leong et al. 2004), jak również wpływu promieniowania gamma na kompozyty (Bobadilla-Sánchez et al. 2009, Mohamed et al. 2011, Jin et al. 2014, Aljoumaa & Ajjji 2016). W kontekście tych prac szczególnie widoczna jest potrzeba dokładnego zbadania wpływu światła UV, jak również innych rodzajów promieniowania, na sam kalcyt.

3.2.3. Krystalizacja kalcytu

Krystalizacja kalcytu jest tematem podejmowanym bardzo często, ze względu na jego znaczenie dla badania biomineralizacji oraz w przemysłowych zastosowaniach węgla wapnia. W przytoczonych pracach wytrącanie CaCO_3 było przeprowadzane głównie na dwa sposoby: przez wytrącanie z roztworu w wyniku zmieszania wodnych roztworów soli wapnia

z węglanem (np. CaCl z NaCO₃) oraz przez absorpcję CO₂ w zawieszynie Ca(OH)₂ (karbonatyzacja). Pierwsza z tych metod jest stosowana głównie w badaniach mechanizmu procesu krystalizacji, natomiast drugą wykorzystuje się najczęściej w przemyśle do wytwarzania strącanego CaCO₃ (*precipitated calcium carbonate* – PCC) na dużą skalę, ponieważ pozwala ona na lepsze kontrolowanie własności wytrącanego osadu (Boyjoo et al. 2014).

Własności fizykochemiczne kryształów wytrączanych z roztworu, takie jak rozmiar cząstek, morfologia, skład chemiczny i polimorfizm, zależą od szeregu czynników. Należą do nich przede wszystkim: początkowe przesylenie roztworu, temperatura, pH, przewodnictwo, moc jonowa i sposób mieszania oraz obecność jonów i innych dodatków (Amjad & Zuhl 2007, Brečević & Kralj 2007, García-Carmona et al. 2003, Kędra-Królik 2009, Sugiura et al. 2013, Zhou et al. 2010, Boyjoo et al. 2014). Najczęstszymi dodatkami używanymi w procesie wytrącania węglanu wapnia są rozpuszczalne polimery, związki o małej masie cząsteczkowej oraz makromolekuły białek. Nieorganicznymi jonami wykorzystywanymi przy domieszkowaniu CaCO₃ mogą być dwuwartościowe kationy podstawiające jon Ca²⁺ (Mg²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) oraz aniony SO₄²⁻, NO₃⁻ i Cl⁻ występujące zamiast grupy CO₃²⁻. Wpływ jonów Mg²⁺ oraz anionów SO₄²⁻, NO₃⁻ i Cl⁻ na strukturę i morfologię wytrącanego CaCO₃ opisano szczegółowo w pracach Kontrec et al. (2004), Kralj et al. (2004), Brečević & Kralj (2007).

Przy przemysłowej produkcji węglanu wapnia istotne są również parametry takie jak przewodnictwo elektryczne, szybkość przepływu gazu, szybkość mieszania i stężenie Ca(OH)₂. Kontrola nad tymi parametrami pozwala na uzyskanie pożądaných morfologii (romboedrycznej, pryzmatycznej, skalenoedrycznej, sferycznej czy łańcuchowych aglomeratów) oraz powierzchni właściwej wytrącanego kalcytu (Brečević & Kralj 2007, García-Carmona et al. 2003, Kędra-Królik 2009, Boyjoo et al. 2014).

Liczne publikacje pokazują, że prekursorem w krystalizacji bardziej stabilnych, nieuwodnionych form CaCO₃ może być mniej stabilny wateryt (Brečević & Kralj 2007, Zhou et al. 2010) oraz amorficzny węglan wapnia (Gebauer et al. 2008, Michel et al. 2008, Sugiura et al. 2013, Ihli et al. 2014, Rodriguez-Navarro et al. 2016).

3.3. Zastosowania i kierunki badań kalcytu

Za względu na jego ogromne rozpowszechnienie w przyrodzie węglan wapnia był wykorzystywany przez człowieka od tysiącleci. Występujący naturalnie w postaci wapieni i marmurów był jednym z głównych materiałów budowlanych i rzeźbiarskich (Dzwoniarek-

Konieczna 2014, Mrozek-Wysocka 2014). CaCO_3 nadal pozostaje niezwykle ważnym budulcem – według European Calcium Carbonate Association (CCA-Europe) obecne zużycie węglań wapnia w samym przemyśle budowlanym sięga setek milionów ton (www.ima-europe.eu). Już w starożytności wykorzystywany był też przy produkcji zapraw murarskich (Giorgi et al. 2010a, Michalska 2014).

Obecnie zastosowania węglań wapnia, a w szczególności jego stabilnego polimorfu – kalcytu są niezwykle szerokie i praktycznie każdy produkt, którego używamy na co dzień zawiera CaCO_3 lub jest z nim pośrednio związany w procesie produkcji (www.ima-europe.eu). Węglan wapnia jest wykorzystywany w dwóch formach – naturalnej i syntetycznej, określanych odpowiednio jako *ground calcium carbonate* (GCC) oraz *precipitated calcium carbonate* (PCC). Według CCA-Europe węglan wapnia jest minerałem najczęściej wykorzystywanym przy produkcji papieru, najważniejszym dodatkiem do polimerów (ponad 60% rynku) oraz głównym wypełniaczem do farb i powłok. Dodanie CaCO_3 do polimeru zmniejsza koszty produkcji oraz poprawia m.in. jego własności mechaniczne i optyczne (Caseri 2006, Boyjoo et al. 2014). Zastosowanie węglań wapnia obejmuje również wiele innych gałęzi przemysłu oraz rolnictwo oraz ochronę środowiska. Ze względu na jego nietoksyczność i biokompatybilność CaCO_3 używany jest też w produktach kosmetycznych i dentystycznych oraz jako dodatek do żywności, nośnik i dodatek do leków i suplementów (Kędra-Królik 2009, Won et al. 2010, Boyjoo et al. 2014, www.ima-europe.eu). Cienkie warstwy kalcytu mogą być wykorzystane m.in. do zastępowania ubytków i do regeneracji kości (Sommerdijk et al. 2007, Boyjoo et al. 2014). Zarówno kalcyt jak i aragonit są obecne w wieku zmineralizowanych tkankach, stąd bardzo wiele prac skupia się na dokładnym poznaniu mechanizmów krystalizacji CaCO_3 w żywych organizmach – biomineralizacji oraz syntezie organiczno-nieorganicznych kompozytów, które mogą mieć wiele zastosowań (Hosoda & Kato 2001, Naka & Chujo 2001, Boyjoo et al. 2014). Mimo tak wielu zalet powszechności węglań wapnia ma ona również aspekt niepożądany – wytrącanie się CaCO_3 (tzw. kamienia kotłowego) jest poważnym problemem w przemysłowych systemach wodnych i wymiennikach ciepła (Amjad & Zuhl 2007, Zhou et al. 2010).

Węglan wapnia, głównie w formie kalcytu, jest materiałem niezwykle ważnym w kontekście geologii, archeologii i ochrony zabytków. Datowanie znalezisk archeologicznych i geologicznych w oparciu o defekty powstające w CaCO_3 pod wpływem promieniowania jest ugruntowaną i szeroko stosowaną metodą. Podstawy wykorzystania metody EPR w datowaniu omówiono w rozdziale 2.1.4. natomiast dane literaturowe na temat defektów radiacyjnych w kalcyście, pochodzące głównie z prac poświęconych datowaniu i dozymetrii

EPR w rozdziale 4. Kalcyt jako składnik historycznych zapraw, tynków i malowideł ściennych jest obiektem intensywnych badań z dwóch głównych powodów – jako znakomite źródło informacji o wieku obiektów architektonicznych (Michalska 2014) oraz w celu zapobiegania niszczeniu tych zabytków (Doehne & Price 2010, Giorgi et al. 2002, 2010a i 2010b). W ostatnich latach przeprowadzone zostały przez autorkę tej rozprawy badania EPR zapraw murarskich zawierających węglan wapnia, wskazujące na potencjalne możliwości ich datowania tą metodą (Kabacińska et al. 2012 i 2014b). Wprowadzanie wodorotlenku wapnia do pęknięć w materiale i następująca w wyniku tego krystalizacja Ca(OH)_2 w CaCO_3 przez pochłanianie CO_2 z powietrza (reakcja analogiczna do procesu wytwarzania zapraw) pozwala na konserwację uszkodzonych wapieni (Doehne & Price 2010), a w ostatnim czasie nanocząstki wodorotlenku wapnia tworzące kalcyt na skutek tej samej reakcji wykorzystuje się z powodzeniem do konserwacji malowideł ściennych (Giorgi et al. 2010a i 2010b), a nawet papieru i płótna (Giorgi et al. 2002). Dokładna analiza wpływu promieniowania jonizującego na przedmioty wykonane z węglanu wapnia, mająca na uwadze szczególnie ich odporność na degradację miałyby wielką wagę dla rozwijania metod konserwacji zabytków.

Tak liczne zastosowania węglanu wapnia, a w szczególności kalcytu i jego wszechobecność w naszym otoczeniu stwarza dużą potrzebę badań wpływu różnych czynników na strukturę i własności tego materiału. Przedmiot niniejszej pracy, którym są defekty powstające w kalcyście pod wpływem promieniowania gamma, X i UV oraz ich wpływ na własności mechaniczne kalcytu dobrze wpisuje się w ten nurt badań. Wnioski z nich płynące mogą mieć duże znaczenie w wielu zagadnieniach, m.in. dla wytrzymałości tworzyw sztucznych zawierających kalcyt jako wypełniacz, przy medycznych zastosowaniach kalcytu, w datowaniu i konserwacji znalezisk archeologicznych i geologicznych oraz usuwaniu kamienia kotłowego.

ROZDZIAŁ IV

Defekty radiacyjne w kalcycie

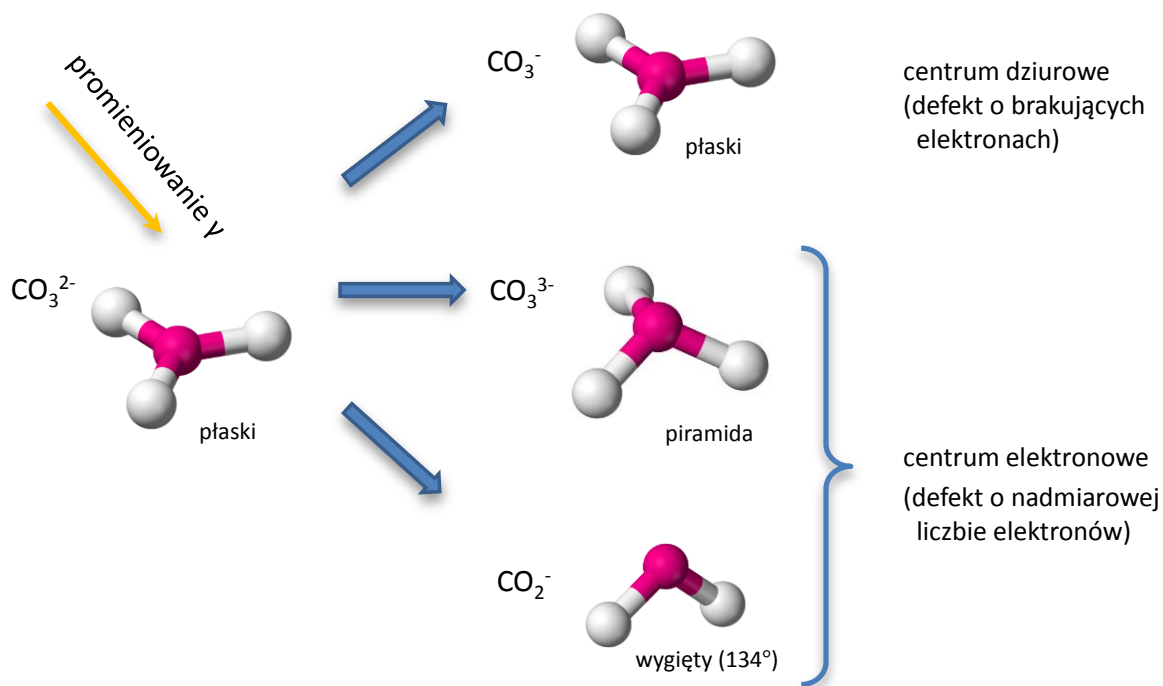
4.1. Defekty generowane w kalcycie pod wpływem promieniowania γ i X

4.1.1. Defekty węglanowe

Literatura dotycząca defektów węglanowych generowanych przez promieniowanie gamma w kalcycie jest bardzo bogata. Defekty CO_2^- , CO_3^- i CO_3^{3-} zostały szczegółowo przebadane za pomocą EPR w latach sześćdziesiątych (Marshall et al. 1964, Serway & Marshall 1967a,b, Eachus & Symons 1968, Marshall et al. 1968, Marshall & McMillan 1968, McMillan & Marshall 1968, Hughes & Soos 1970). Publikacje te bardzo przyczyniły się do rozwoju datowania i dozymetrii EPR opartych na defektach radiacyjnych w kalcycie i nadal stanowią znakomitą bazę do badań. Większość późniejszych prac opisujących badania EPR kalcytu wiąże się właśnie z datowaniem, czego przykładem są m.in. prace: Grün & De Cannière 1984, Regulla et al. 1985, Smith et al. 1985, Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993 i 2004, Callens et al. 1998, Kundu et al. 2005. Wykazano też, że promieniowanie X generuje w kalcycie podobne defekty (Cunningham 1967, Bacquet et al. 1975, Kai & Miki 1992, Miki et al. 1993). Wiele informacji dostarczyły również badania innych napromieniowanych materiałów, w których generowane są defekty węglanowe, zwłaszcza kości i szkliska zębów, zbudowanych z hydroksyapatytu (m.in. Liidja et al. 1996, Sholom et al. 1998, Nilsson et al. 2001, El-Faramawy 2005, Jiao et al. 2007, Rudko et al. 2007, Vorona et al. 2007 i Sholom et al. 2010).

Płaski anion węglanowy CO_3^{2-} łatwo ulega jonizacji w wyniku napromieniowania, co prowadzi do powstania trzech rodzajów defektów: CO_3^{3-} , CO_3^- i CO_2^- (**Rys. 4.1.1.**). Anion CO_3^{2-} charakteryzuje się symetrią D_{3h} i posiada 24 elektrony. Gdy w wyniku jonizacji elektron zostaje uwięziony przez anion CO_3^{2-} powstaje wówczas centrum elektronowe CO_3^{3-} o 25 elektronach, natomiast gdy anion węglanowy traci jeden z elektronów uformowane zostaje centrum dziurowe CO_3^- o 23 elektronach. Po przechwyceniu nadmiarowego elektronu płaska struktura jonu CO_3^{2-} zmienia się w strukturę piramidalną CO_3^{3-} , o symetrii C_{3v} . Centrum dziurowe CO_3^- zachowuje natomiast płaską formę, charakteryzującą się symetrią D_{3h} . Trzeci rodzaj defektu to centrum elektronowe CO_2^- o 17 elektronach, powstałe w wyniku usunięcia jednego z atomów tlenu lub przechwycenie elektronu przez (międzywęzłową) cząsteczkę CO_2^- . Jon ten ma symetrię C_{2h} , a kąt wiązania O-C-O wynosi około 134° . Wszystkie trzy jony molekularne mogą być stabilizowane w wyniku oddziaływania elektrostatycznego z atomami domieszek, zniekształcenia sieci krystalicznej wokół tych atomów oraz dyslokacji. (Marshall et al. 1964, Ikeya 1993)

Poniżej opisano własności wszystkich trzech defektów powstałych z anionu CO_3^{2-} w wyniku napromieniowania, obserwowane przy pomocy spektroskopii EPR. W **Tabeli 4.1.1.** umieszczono wartości tensora g oraz stałe rozszczepienia nadsubtelnego (dla ^{13}C) defektów CO_3^{3-} , CO_3^- i CO_2^- podawane przez różnych autorów.



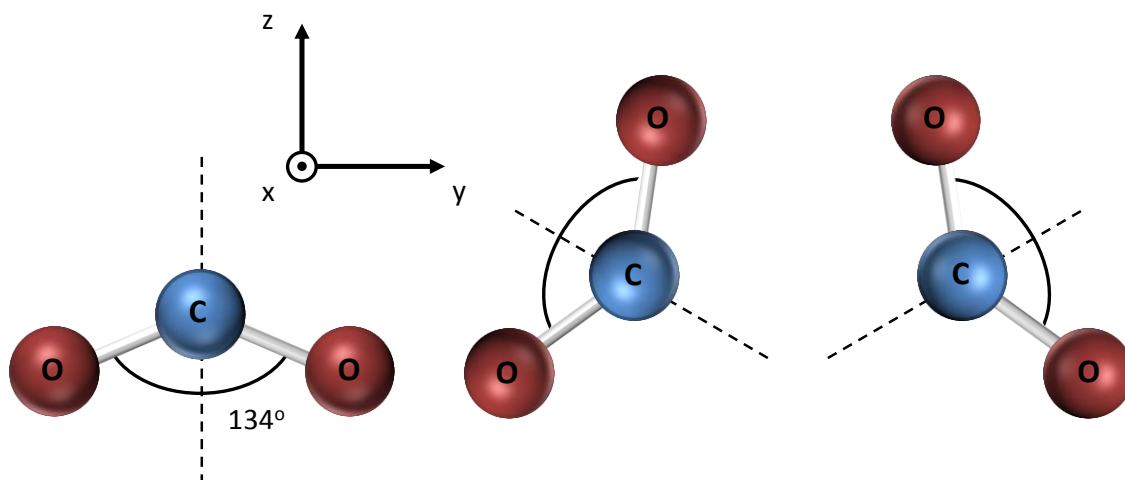
Rys. 4.1.1.

Defekty powstające z jonu molekularnego CO_3^{2-} pod wpływem promieniowania gamma.

4.1.1.1. Centrum CO_2^-

Wartości współczynnika g centrum CO_2^- są zbliżone do g swobodnego elektronu ($g_e = 2.0023$). Tensor g charakteryzujący defekt CO_2^- jest dobrze poznany i szeroko opisany w literaturze (Marshall et al. 1964, Marshall & McMillan 1968, McMillan & Marshall 1968, Hughes & Soos 1970, Rossi et al. 1985, Ikeya 1993 i 2004, Schramm & Rossi 1996, Callens et al. 1998, Bartoll et al. 2000, Wencka et al. 2005b, Wencka et al. 2008). Typowe składowe współczynnika g dla rombowego centrum CO_2^- wynoszą: $g_x = 2.0030$ (x prostopadłe do płaszczyzny molekularnej), $g_y = 1.9970$ (y równoległe do osi O-O) oraz $g_z = 2.0015$ (z pokrywa się z osią symetrii C_{2v}). Istnieją trzy równoważne orientacje tego jonu molekularnego (**Rys. 4.1.2.**), których dwukrotna oś symetrii jest obrócona względem poprzedniej orientacji o 120° . Uśrednienie składowych tensora g daje wartość $g = 2.0005$, co odpowiada szybko rotującemu jonowi CO_2^- – jest to izotropowe centrum CO_2^- (Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993 i 2004, Callens et al. 1998). Gdy ruch anionu CO_2^- jest ograniczony do rotacji wokół określonej osi obserwowane jest osiowe centrum CO_2^- , charakteryzujące się składowymi $g_{\parallel} = 2.0030$ oraz $g_{\perp} = 1.9990$ (Callens et al. 1998, Ikeya 1993). Widma EPR rombowego, izotropowego i osiowego centrum CO_2^- przedstawiono na **Rys. 4.1.3.** W **Tabeli 4.1.1.** umieszczono wartości tensora g oraz stałe rozszczepienia wg różnych autorów.

Koncentracja centrów centra CO_2^- wzrasta w wyniku napromieniowania. Stabilność tych centrów w temp. pokojowej sięga tysięcy lat, co umożliwia wykorzystanie ich w datowaniu i dozymetrii. Podczas podgrzewania centra te pozostają stabilne do temperatury ok. 300°C (McMillan & Marshall 1968). Łączą się również z jonami domieszek, np. w formie kompleksu CO_2^--F^- (Marshall et al. 1964, Marshall & McMillan 1968, Ikeya 1993).



Rys. 4.1.2. Trzy równoważne orientacje jonu CO_2^- oraz kierunki osi tensora g .

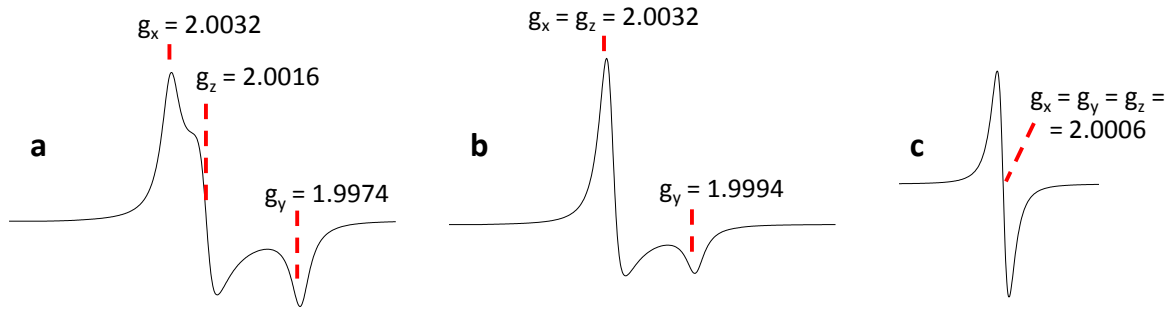
Tabela 4.1.1. Współczynniki g oraz stałe rozszczepienia nadsubtelnego A dla defektów węglanowych generowanych w kalcytcie pod wpływem prom. γ i X (X zaznaczono kursywą); n – naturalny, s – syntetyczny.

Rodzaj defektu i materiał	g_x	g_y	g_z	A_x A_y A_z			Literatura	
				[mT]				
CO ₂ ⁻ rombowy	n	2.00320	1.99727	2.00161	13.462	(¹³ C)	Marshall et al. 1964, McMillan & Marshall 1968, Ikeya 1993	
						13.169		17.728
	n	2.00320	1.99727	2.00161				
	n	2.0032	1.9973	2.0016			Hughes & Soos 1970, Ikeya 1993 i 2004	
	n	2.0018	1.9972	2.0026			Rossi et al. 1985, Ikeya 1993	
	n	2.0017	1.9973	2.0032			Schramm & Rossi 1996	
	n	2.0018	1.9973	2.0032				
	n	2.0020	1.9971	2.0026				
	s	2.0032	1.9972	2.0016	13.52	(¹³ C)	Callens 1997*	
						13.20		17.70
	s	2.0032	1.9974	2.0015			Bartoll et al. 2000	
	n	2.0032	1.9988	2.0014			Wencka et al. 2005b	
	n	2.00315	1.99710	2.00170			Wencka et al. 2008	
s	2.0030	1.9974	2.0014			Kai & Miki 1992		
s	2.0032	1.9973	2.0016			Miki et al. 1993		
CO ₂ ⁻ -F-	n	2.0035	1.9980	2.0022	9.31	(¹⁹ F)	Marshall & McMillan 1968*, Ikeya 1993	
								4.39
CO ₂ ⁻ osiowy	n	2.0032	⊥1.9994		13.46	(¹³ C)	Yokoyama et al. 1988	
								15.59
	n	2.0032	⊥1.9994					
	n	⊥1.9991	2.0028				Rossi et al. 1985, Ikeya 1993	
	n	⊥1.9994	2.0031					
	n	2.0025	1.9996				Wencka et al. 2005b	
n	2.00315	1.99960				Wencka et al. 2008		
CO ₂ ⁻ izotropowy	n		2.0006				Barabas et al. 1992a	
	n,s		2.0007				Ikeya 1993 i 2004	
	s		2.0006			(¹³ C) 14.82	Callens 1997*	
	n		2.0007				Wencka et al. 2008	
	s		2.0009				Miki et al. 1993	
CO ₃ ⁻ rombowy	n	2.0132	2.0194	2.0055			Serway & Marshall 1967b, Callens 1997	
	n	2.0142	2.0126	2.0164			Rossi et al. 1985	
	n	2.0143	2.0128	2.0163				
	s	2.0132	2.0194	2.0055			Ikeya 1993	
	n	2.0115	2.0274	2.0057			Baïetto et al. 2000	
	s	2.0091	2.0165	2.0054			Bartoll et al. 2000	

		2.0122	2.0173	2.0070				Ikeya 2004
	n	2.0120	2.0180	2.0056				Wencka et al. 2005b
	s	2.0136	2.0184	2.0058				
	s	2.0136	2.0185	2.0055				Sadło et al. 2015
**	s	2.0086	2.0170	2.0060				
	s	2.018	2.010	2.0058				Kai & Miki 1992
CO₃⁻ osiowy	n	2.0162	2.0051		(¹³ C)	0.94	1.31	Serway & Marshall 1967a,b, Ikeya 1993, Callens 1997*
	s	2.0162	2.0051					Eachus & Symons 1968
CO₃⁻ izotropowy	s	2.0125			(¹³ C)	1.06		Callens 1997*
	s	2.0127						Callens 1997*
	n	2.0116						Wencka et al. 2008
CO₃³⁻ osiowy	n	2.0031	2.0013		(¹³ C)	11.133	17.122	Serway & Marshall 1967a, Ikeya 1993
	s	2.0032	2.0016					Eachus & Symons 1968
					(¹³ C)	11.13	17.13	
	n	2.0031	2.0013		(⁴³ Ca)	0.18		Marshall et al. 1968*
					(¹⁷ O)	1.43	3.11	
	n	2.0034	2.0018					Rossi et al. 1985
	n	2.0035	2.0021					Rossi et al. 1985
	s	2.0031	2.0013					Ikeya 1993, Baietto et al. 2000, Sadło et al. 2015
s	2.0031	2.0013		(¹³ C)	11.13	17.12	Callens 1997*, Sadło et al. 2015	
n	2.0032	2.0014					Wencka et al. 2005b	
s	2.0028	2.0013					Sadło et al. 2015	
s	2.0034	2.0017					Kai & Miki 1992, Miki et al. 1993	
CO₃³⁻ izotropowy		2.0025			(¹³ C)	13.13		Callens 1997*
CO₃³⁻-Y³⁺	n	2.024	2.0038	2.0012	(¹³ C)	12.61	18.83	Marshall et al. 1968*, Ikeya 1993, Callens 1997*
					(⁸⁹ Y)	0.35	0.29	0.31
CO₃³⁻-Li⁺	s	2.0031	2.0031	2.0012	(⁷ Li)	0.26	0.40	Callens 1997*, Bacquet et al. 1975

**powierzchniowy

*w tych pracach wartości rozszczepienia nadsubtelnego podano w MHz, zostały one przeliczone na mT korzystając z zależności $A[\text{MHz}] = 13.996246 \cdot |g| \cdot A[\text{mT}]$ (Misra & Freed 2011)



Rys. 4.1.3.

Wysymulowane widma EPR centrum CO_2^- o symetrii rombowej (a), osiowej (b) i izotropowej (c).

Izotropowemu defektowi CO_2^- poświęcono wiele opracowań (m.in. Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993). Charakteryzuje się on Lorentzowskim kształtem linii, szerokością od ok. 0.15 mT do ok. 1 mT. Sygnał ten nie może być nasycony przy użyciu konwencjonalnej mocy mikrofalowej (200 mW) w temperaturze pokojowej (Barabas et al. 1992a). Wraz z obniżaniem temperatury początkowo szerokość linii zmniejsza się (do 0.1 mT przy 220 K (Barabas et al. 1992a)), co powoduje znaczny wzrost amplitudy sygnału, a poniżej 200 K sygnał znika, co tłumaczy się zahamowaniem rotacji centrum CO_2^- (zamrożeniem poziomów rotacyjnych) i w efekcie zmianą w centrum rombowe (McMillan & Marshall 1968, Hughes & Soos 1970, Rossi & Poupeau 1989, Barabas et al. 199b2, Ikeya 1993, Wencka et al. 2008). Niektóre prace wskazują, że izotropowy defekt CO_2^- może być związany z cząsteczkami wody (Ikeya 1993, Callens 1997, Callens et al. 1998). Rombowy defekt CO_2^- charakteryzuje się szerokością linii w zakresie 0.15-0.3 mT, ale rośnie ona przy dużej mocy mikrofalowej (Barabas et al. 1992a).

4.1.1.2. Centrum CO_3^{3-}

Tensor g centrum CO_3^{3-} ma symetrię osiową, a typowe wartości eksperymentalne jego składowych wynoszą $g_x = g_y = 2.0031$ i $g_z = 2.0013$ (patrz **Tabela 4.1.1.**). Przy pomiarach w paśmie X struktura widma jest często trudna do zaobserwowania; sygnał wygląda na izotropowy i nakłada się na sygnały g_x i g_z defektu CO_2^- (Callens et al. 1998).

Choć defekt CO_3^{3-} jest stabilny tylko w niskich temperaturach, może jednak być stabilizowany elektrostatycznie przez oddziaływanie kulombowskie z jonami domieszek, np. z trójwartościowym jodem Y^{3+} , z którym formuje kompleks $\text{Y}^{3+}-\text{CO}_3^{3-}$ (Marshall et al. 1968, Ikeya 1993 i 2004).

4.1.1.3. Centrum CO_3^-

W przypadku centrum CO_3^- składowe g_x i g_y tensora g (x i y leżą w płaszczyźnie jonu molekularnego) są dużo większe od wartości g_e , natomiast składowa g_z jest do niej zbliżona. Typowe wartości składowych tensora g osiowego centrum CO_3^- wynoszą: $g_x = 2.0162$, $g_y = 2.0162$, $g_z = 2.0051$ (patrz **Tabela 4.1.1.**). W wyniku zaburzenia symetrii osiowej, np. poprzez oddziaływanie jonu z sąsiadującą luką w sieci lub atomem domieszki, dochodzi do zmiany symetrii defektu na rombowa (Serway & Marshall 1967b, Marshall et al. 1968). Obserwowane wówczas wartości składowych tensora g wynoszą $g_x \approx 2.013$, $g_y \approx 2.018$ i $g_z \approx 2.006$ (patrz **Tabela 4.1.1.**). Szczególnie w przypadku składowej g_y można zauważyć duże różnice w wartościach g podawanych w literaturze. Uśrednienie składowych g na skutek ruchu rotacyjnego daje izotropowy sygnał centrum CO_3^- o $g \approx 2.013$ (Callens 1997, Wencka et al. 2008, patrz **Tabela 4.1.1.**) Podobnie jak CO_3^{3-} , defekt CO_3^- jest stabilny tylko w niskich temperaturach, ale może być stabilizowany elektrostatycznie przez oddziaływanie kulombowskie z jonami domieszek.

4.1.2. Defekty siarczanowe

Płaski jon molekularny CO_3^{2-} często ulega podstawieniu przez dwuwartościowe aniony związane z zanieczyszczeniami, np. płaski jon molekularny SO_3^{2-} (częściej niż tetraedryczny SO_4^{2-} , chociaż jest to jego stabilniejsza forma). Obecność zanieczyszczeń siarką powoduje powstawanie w węglanach pod wpływem promieniowania jonizującego defektów siarczanowych: centrum SO_2^- oraz SO_3^- . Ponieważ ich intensywność rośnie wraz z dawką promieniowania są one również używane do datowania EPR (Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993 i 2004, Baietto et al. 2000, Wencka et al. 2005b i 2008). Często występują one w postaci defektów izotropowych, charakteryzujących się $g = 2.0057$ w przypadku SO_2^- i 2.0031 w przypadku SO_3^- (patrz **Tabela 4.1.2.**). Izotropowy charakter tych linii oraz ich mała szerokość (0.015 mT dla SO_3^- i 0.06 dla SO_2^-) są wynikiem szybkiej rotacji tych centrów. Obniżanie temperatury hamuje ich rotację, powodując zanikanie oraz poszerzanie obu izotropowych sygnałów i następnie przekształcenie centrum SO_3^- w osiowe, o $g_{\perp} = 2.0036$ i $g_{\parallel} = 2.0021$, a SO_2^- w centrum o symetrii rombowej o $g_x = 2.010$, $g_y = 2.005$ i $g_z = 2.002$ (Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993 i 2004). Osiowy defekt SO_3^- , dla którego rotacja cząsteczki została zablokowana, jest również często obserwowany w kalcycie w też temperaturze pokojowej (Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993 i 2004, Baietto et al. 1999 i 2000, Wencka et al. 2005b i 2008). Zaobserwowano, że centra izotropowe są faworyzowane wraz ze wzrostem zawartości

Mg w próbce (Barabas et al. 1992a). Niektórym autorom udało się zarejestrować strukturę nadsubtelną defektów siarczanowych, związaną z atomami ^{33}S ($I = 3/2$) stanowiącymi ok. 0.75 at% naturalnej siarki (Barabas et al. 1992a). Wartości stałych g oraz stałych rozszczepienia nadsubtelnego podawane dla defektów siarczanowych przez różnych autorów zebrano w **Tabeli 4.1.2**.

Tabela 4.1.2. Współczynniki g oraz stałe rozszczepienia nadsubtelnego A (^{33}S) dla defektów siarczanowych generowanych w kalcytcie przez prom. γ i X (X zaznaczono kursywą); n – naturalny, s – syntetyczny.

Rodzaj defektu	Material	g_x	g_y	g_z	A [mT]	Literatura
SO_2^- rombowy	s	2.001	2.005	2.002	1.48	Barabas et al. 1992a
	s		2.0057		1.48	Barabas et al. 1992a
	n, s		2.0057			Ikeya 1993 i 2004
SO_2^- izotropowy	n		2.0057			Polikreti et al. 2004
	n		2.0062			Wencka et al. 2005b
	n		2.0057			Wencka et al. 2008
SO_3^- osiowy	s	2.0036		2.0021	11.58	Barabas et al. 1992a
	n, s	2.0036		2.0021		Ikeya 1993 i 2004
	n, s	2.0038		2.0024		Baïetto et al. 1999, Kai & Miki 1992, Miki et al. 1993
SO_3^- izotropowy	s		2.0031		11.58	Barabas et al. 1992a
	n, s		2.0031			Ikeya 1993 i 2004
	n		2.0036			Polikreti et al. 2004
	n		2.0031			Baïetto et al. 1999 i 2000, Wencka et al. 2008

4.1.3. Defekty azotanowe

W niektórych naturalnych oraz syntetycznych próbkach kalcytu zarejestrowano sygnały EPR pochodzące od jonów NO_3^{2-} , generowanych przez promieniowanie jonizujące z jonów NO_3^- podstawiających CO_3^{2-} w strukturze kalcytu (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988, Sato et al. 2004, Ikeya 2004, Kundu et al. 2005). Centrum NO_3^{2-} charakteryzuje się współczynnikami rozszczepienia spektroskopowego $g_{\perp} = 2.0065$, $g_{\parallel} = 2.0019$ oraz strukturą nadsubtelną związaną z atomem azotu ^{14}N ($I = 1$), o stałych rozszczepienia $A_{\perp} = 3.4$ mT i $A_{\parallel} = 6.8$ mT (patrz **Tabela 4.1.3**). Kierunek g_{\parallel} oraz A_{\parallel} jest równoległy do kierunku [111] w kryształach kalcytu, czyli prostopadły do płaszczyzny jonów węglanowych (De Cannière et al. 1988). Defekt ten jest generowany zarówno przez promieniowanie gamma jak i przez światło UV (Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005). Centrum to charakteryzuje się dużą stabilnością (Eachus & Symons 1968, Kundu et al. 2005).

Tabela 4.1.3. Współczynniki g oraz stałe rozszczepienia nadsubtelnego A dla defektów azotanowych generowanych w kalcytcie pod wpływem promieniowania gamma (n – naturalny, s – syntetyczny)

Rodzaj defektu	Material	g_x	g_y	g_z	A_{\perp} [mT]	A_{\parallel} [mT]	Literatura
NO_2^{2-} rombowy	s	2.0029	2.0039	2.0087	0.45	3.64	De Cannière et al. 1988*
	s	2.0066	2.0027	-1.09	2.17		Eachus & Symons 1968
	s	2.0060	2.0017	3.44	6.8		De Cannière et al. 1988*
	n,s	2.0065	2.0019	3.4	6.8		Sato et al. 2004
NO_3^{2-} osiowy	n	2.0063		3.44			Kundu et al. 2005
	s	2.0059	2.0023	3.44	6.85		Sadło et al. 2015
	s	2.0060	2.0017	3.44	6.80		Sadło et al. 2015
	s	2.0059	2.0023				Sadło et al. 2015
	s	2.0225	2.0039				Eachus & Symons 1968

*centra generowane przez promieniowanie alfa

De Cannière i współ. (1988) zaobserwowali również sygnały pochodzące od centrum NO_2^{2-} w próbkach kalcytu wystawionych na działanie promieniowania alfa. Centrum NO_2^{2-} wykazuje parametry $g_x = 2.0029$, $g_y = 2.0039$ i $g_z = 2.0087$ oraz $A_{\parallel} = 3.64$ i $A_{\perp} = 0.45$ mT. Eachus i Symons (1968) wykazali również obecność centrum NO_3 o $g_{\parallel} = 2.0039$ i $g_{\perp} = 2.0225$ w niskiej temp. w napromieniowanym gamma kalcytcie dopowanym jonami NO_3^- .

4.1.4. Defekt wywołany mieleniem

W naturalnych i syntetycznych próbkach kalcytu zmielonych przed napromieniowaniem gamma widoczny jest charakterystyczny wąski sygnał o $g = 2.0001$ określany jako rodnik powierzchniowy wywołany mieleniem (*grinding/crushing signal*) (Hennig & Grün 1983, Grün & De Cannière 1984, Regulla et al. 1985, Smith et al. 1985, Yokoyama et al. 1988, Grün 1989, Grün 1991, Bahain et al. 1994, Bartoll et al. 2000, Wencka et al. 2005b). Interpretowany jest on jako centrum F czyli elektron spułapkowany w luce po jonie CO_3^{2-} powstającej w wyniku obróbki mechanicznej (Sato et al. 2004). Charakteryzują się większą intensywnością przy wydłużeniu mielenia (Grün & De Cannière 1984, Smith et al. 1985) i nie występuje na widmach monokryształów (Rossi et al. 1985). Sygnał ten może być usunięty przez wytrawianie powierzchni próbki kwasem (Hennig & Grün 1983, Grün & De Cannière 1984, Rossi et al. 1985, Smith et al. 1985, Grün 1989, Grün 1991, Barabas et al. 1992a).

Defekt wywołany mieleniem został też zidentyfikowany jako osiowy, o $g_{\perp} = 2.0003$ i $g_{\parallel} = 1.9996$ (Barabas et al. 1992a, Baïetto et al. 1999). Sygnał o osiowej symetrii został zaobserwowany również w napromieniowanych gamma próbkach kalcytu po umieszczeniu ich w silnym polu elektrostatycznym. Rozkład CaCO_3 w silnym polu powoduje powstanie luki po jonie CO_3^{2-} , w którą zostaje spułkowany elektron (Sato et al. 2002).

W próbkach marmuru można zaobserwować rombowa strukturę centrum związanego z obróbką mechaniczną, o $g_x = 2.0005$, $g_y = 2.0001$ i $g_z = 1.9998$, określanego jako sygnał wywołany wierceniem (*drilling peak*) (Baïetto et al. 1999 i 2000).

Tabela 4.1.4. Współczynniki g dla defektu wywołanego mieleniem, obserwowanego w kalcycie po napromieniowaniu gamma (n – naturalny, s – syntetyczny)

Material	g_x	g_y	g_z	Literatura
n	2.0001			Hennig & Grun 1983, Grün & De Cannière 1984, Regulla et al. 1985, Smith et al. 1985, Grün 1989 i 1991, Bahain et al. 1994, Wencka et al. 2005b
n, s				Bartoll et al. 2000
n	2.0005			Rossi et al. 1985
n	2.00032			Yokoyama et al. 1988
n	$g_{\perp} = 2.0003$	$g_{\parallel} = 1.9996$		Barabas et al. 1992
n	$g_{\perp} = 2.0003$	$g_{\parallel} = 1.9997$		Baïetto et al. 1999
s*	$g_{\perp} = 2.0003$	$g_{\parallel} = 1.9997$		Sato et al. 2002
n	2.0005	2.0001	1.9998	Baïetto et al. 1999 i 2000

* napromieniowane próbki kalcytu umieszczone w silnym polu elektrostatycznym

4.2. Defekty generowane w kalcycie pod wpływem promieniowania UV

Ogólnie przyjęte w literaturze jest twierdzenie, że światło słoneczne, a więc światło widzialne i promieniowanie UV, może „wybielać” defekty wygenerowane przez promieniowanie gamma w próbkach przeznaczonych do datowania metodami EPR, TL i OSL, czyli powodować ich rekombinację (m.in. Hennig & Grün 1983, Ikeya 1993 i 2004, Aitken 1999). Liczne prace dotyczące wpływu światła UV na szkliwo zębów, m.in. Liidja et al. 1996, Sholom et al. 1998, Nilsson et al. 2001, El-Faramawy 2005, Jiao et al. 2007, Rudko et al. 2007, Vorona et al. 2007 i Sholom et al. 2010, pokazały jednak, że promieniowanie UV może generować defekty węglanowe, podobne do tych powstających w wyniku napromieniowania gamma. Badania te prowadzono głównie z powodu trudności jakie stwarzają generowane przez światło UV defekty w dozymetrii z wykorzystaniem przednich

zębów oraz zębów naprawianych przy użyciu lampy polimeryzacyjnej używanej w stomatologii, dającej światło również z zakresu UVA/B. Badany był także naświetlony UV hydroksyapatyt z kości kopalnych przeznaczonych do datowania (Wencka et al. 2005a). Badania syntetycznego hydroksyapatytu zawierającego jony węglanowe i azotanowe (Baran et al. 2011) pokazały natomiast, że w obecność jonów azotanowych ogranicza generowanie defektów CO_2^- pod wpływem promieniowania UV, przez co na widmach EPR widoczne są tylko sygnały związane z NO_3^{2-} , natomiast w przypadku promieniowania gamma oba typy centrów powstają równolegle. Prace te dostarczają wiele informacji, które mogą być użyteczne w badaniach kalcytu wystawionego na działanie promieniowania UV.

Prac dotyczących wpływu promieniowania UV na kalcyt jest bardzo niewiele. Badania przeprowadzone przez Bartolla i współ. (2000) na naturalnych i syntetycznych próbkach CaCO_3 wystawionych na światło słoneczne i światło lampy Hg(Xe) pokazały, że defekty CO_2^- , CO_3^- , SO_2^- i SO_3^- mogą być również generowane przez światło UV. Niektóre centra paramagnetyczne obecne w napromieniowanych gamma węglanach, jak SO_2^- , elektrony spulapkowane w pobliżu jonów Zn^+ lub Cr^+ czy defekty powierzchniowe, są wybielane przez promieniowanie UV, nie zauważono natomiast zmian w intensywności sygnału pochodzącego od izotropowego centrum CO_2^- w naturalnych próbkach. Tworzenie defektów przez światło UV pokazano również na przykładzie naturalnego kalcytu zawierającego jony azotanowe (Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005) oraz syntetycznego kalcytu dopowanego NO_3^- . Naświetlanie UV wygrzanych uprzednio próbek spowodowało powstanie defektów NO_3^{2-} , których sygnały EPR odpowiadały sygnałom naturalnych próbek, co wskazuje że światło słoneczne odgrywa dużą rolę w generacji tych defektów w środowisku naturalnym. Zaobserwowano też słabe sygnały pochodzące od defektu SO_3^- , a w przypadku zmielonych przez naświetlenie próbek również defekt powierzchniowy związany z obróbką mechaniczną (Sato et al. 2004). Część badań będących przedmiotem niniejszej pracy przedstawiono w publikacji Kabacińska et al. 2014a.

4.3. Inne centra paramagnetyczne w kalcydzie

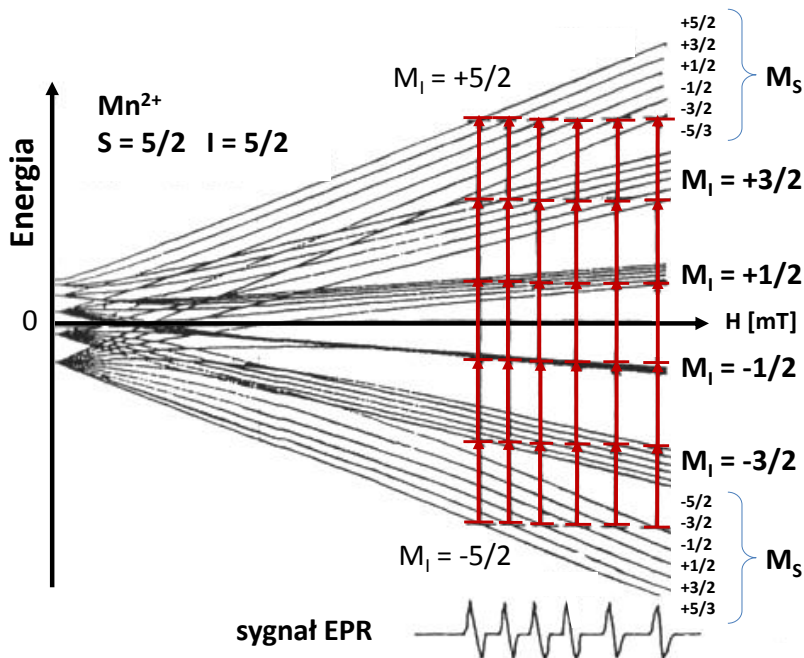
Próbki kalcytu, zwłaszcza naturalnego pochodzenia, z reguły są zanieczyszczone manganem, który w postaci jonów Mn^{2+} łatwo zajmuje miejsce jonów Ca^{2+} w strukturze kryształu. Widmo EPR Mn^{2+} w kalcydzie zostało opisane w wielu pracach, m.in. Ikeya 1993, Baïetto et al. 1999, Kontrec et al. 2004, Krajl et al. 2004, Polikreti et al. 2004. Jon Mn^{2+} posiada spin $S = 5/2$ więc w polu magnetycznym ma $2S + 1 = 6$ poziomów energetycznych, które z kolei ulegają dalszemu rozszczepieniu na $2I + 1 = 6$ linii struktury nadsubtelnej,

związanej ze spinem jądrowym $I = 5/2$. Widmo EPR jonów Mn^{2+} ma więc postać sekstetu linii, oddalonych od siebie o 8-9 mT (**Rys. 4.3.1.**). Współczynnik g w centrum sygnału wynosi 2.01. Pomiedzy każdymi dwiema głównymi liniami znajdują się dwie dużo słabsze linie odpowiadające przejściom wzbronionym ($\Delta M_I = \pm 1$, $\Delta M_S = \pm 1$). Intensywność linii zależy od zawartości Mn^{2+} w kalcytcie i jest wykorzystywana w archeometrii do rozróżnienia kamieniołomu z którego wydobywano surowiec (Baïetto et al. 1999, Polikreti et al. 2004).

Często spotykane na widmach EPR kalcytu są również sygnały związane z trójwartościowymi jonami żelaza Fe^{3+} podstawiającymi jony Ca^{2+} . Sygnały EPR powiązane z Fe^{3+} w kalcytcie charakteryzują się współczynnikami $g = 14.25, 5.9, 4.3, 3.7, 2.9, 4.3, 2.003$ (Marshall & Reinberg 1963, Ikeya 1993, Polikreti et al. 2004). Dokładne opracowanie poświęcone jonowi Fe^{3+} w monokryształe kalcytu można znaleźć w Marshall & Reinberg 1963.

Niejednokrotnie w próbkach kalcytu pochodzenia naturalnego występuje również szeroki (0.5-0.6 mT) sygnał o $g \approx 2.0040$ przypisywany rodnikom organicznym w próbkach kalcytu, najprawdopodobniej związany z kwasem huminowym (Grün & De Cannière 1984, Ikeya 1993 i 2004, Callens et al. 1998, Kundu et al. 2005, Wencka et al. 2005b).

Po napromieniowaniu próbek kalcytu widoczne są czasem także inne centra związane z zanieczyszczeniami, m.in. defekty PO_4^{2-} , PO_3^{2-} , PO_2^{2-} , PO_2 oraz AsO_3^{2-} i AsO_2^{2-} (Ikeya 1993).



Rys. 4.3.1.

Poziomy energetyczne jonu Mn^{2+} w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego H . Rozszczepienie zeemanowskie na $2S + 1 = 6$ poziomów dla M_I i na $2I + 1 = 6$ poziomów dla M_S przez pole magnetyczne. Dla dużych wartości A pojawia się struktura subtelną, co częściowo tłumaczy różną szerokość każdej linii struktury nadsubtelnej. Źródło: Ikeya 1993.

ROZDZIAŁ V

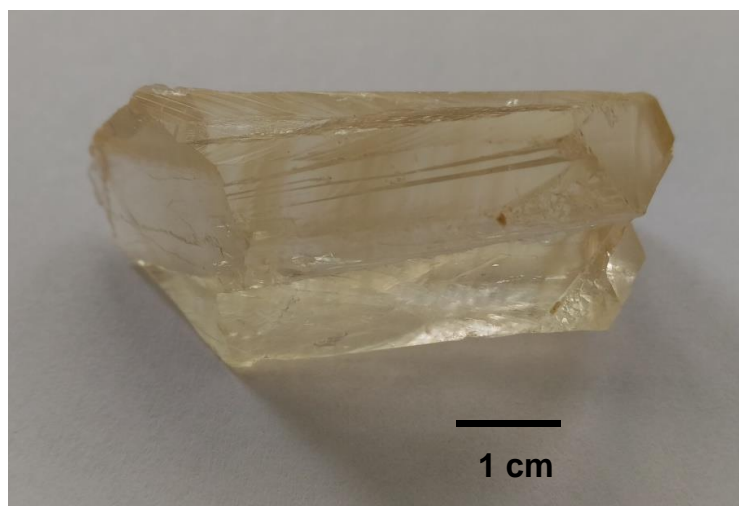
Metodyka doświadczalna

5.1 Podstawowe informacje o próbkach

Badania defektów radiacyjnych w kalcycie przeprowadzono na 12 próbkach sproszkowanego kalcytu oraz odłamkach naturalnego monokryształu kalcytu.

Cztery spośród próbek proszkowych to kalcyt pochodzenia naturalnego – *ground calcium carbonate* (GCC), natomiast pozostałe osiem to kalcyt syntetyczny – *precipitated calcium carbonate* (PCC). Większość próbek została zakupiona na potrzeby badań, za wyjątkiem kilku próbek, które zostały udostępnione przez producentów – firmę Solvay Chemicals (próbki określane w pracy jako 1C i 2) i firmę Omya (określane jako 3A, 3B, 3C, 3D). W **Tabeli 5.1.1.** zebrano informacje o próbkach udostępnione przez producentów.

Monokryształ kalcytu (**Rys. 5.1.1.**) został pobrany w Wojcieszowie w roku 1998 przez dr Stanisława Koszełę z Instytutu Geologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Rys. 5.1.1. Monokryształ kalcytu wykorzystany w tej pracy.

Tabela 5.1.1. Informacje o proszkowych próbkach kalcytu udostępnione przez producentów.

Nazwa	Rodzaj	Czystość	Średni rozmiar ziaren	Dodatkowe informacje	Producent	Nazwa firmowa
1A	PCC	97.5%	15-40 nm		SkySpring Nano-materials, Inc.	
1B	PCC		75-105 nm	powierzchnia właściw. 20 m ² /g, gęstość 2.71 m ² /g	PlasmaChem GmbH	
1C	PCC	>97.5 %	50-100 nm	powierzchnia właściw. 17 m ² /g, gęstość 2.71 m ² /g	Solvay Chemicals International	Socal® 31
2	PCC	≥ 98%	250-320 nm	skalenoedryczny; cygarowate ziarna; powierzchnia właściw. 8 m ² /g, gęstość 2.71 m ² /g		Socal P2
3A	GCC	98%	2.1 μm	kalcyt z kamieniołomu Vápenná (Czechy); zmielony i przesiany, gęstość 2.7 m ² /g	Omya	Omyacarb 1
3B			6 μm			Omyacarb 5
3C			16 μm			Omyacarb 15
3D			25 μm			Omyacarb 40
4	PCC	98%				
5	PCC	≥ 99.0%			Sigma-Aldrich	
6A	PCC	99.999%		metale ciężkie ≤ 10.0 ppm	Sigma-Aldrich	
6B	PCC	99.995%		metale ciężkie ≤ 50.0 ppm	Sigma-Aldrich	

5.2 Aparatura

5.2.1 Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

Pomiary EPR zostały przeprowadzone na spektrometrze EPR firmy Bruker, typu EMX-10, pracującym w paśmie X (9.7 GHz), znajdującym się w Zakładzie Fizyki Medycznej, na Wydziale Fizyki UAM. Nominalna czułość spektrometru to 1.5×10^{12} spinów/cm³. Próbki mierzono w temperaturze pokojowej oraz w zakresie temperatur 120 – 350 K, z użyciem układu do pomiarów temperaturowych chłodzonego ciekłym azotem. Standardowe parametry użyte przy rejestracji widm EPR zebrano w **Tabeli 5.2.1**.

Niepewność wyznaczenia współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g określono jako ± 0.0005 w zakresie przemieszczenia pola 15 mT i ± 0.0003 w zakresie 5 mT, natomiast struktury nadsubtelnej ± 0.06 mT (w zakresie 15 mT). Wzorcem użytym przy wyznaczaniu współczynnika g było DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylhydrazyl) o $g_{DPPH} = 2.0036 \pm 0.0003$, a do określania koncentracji spinów posłużył wzorec *weak pitch* - rodniki węglowe zmieszane z proszkowym KCl w stężeniu 0.0003%, szczelnie zamknięte pod próżnią, produkowane są przez firmę Bruker, charakteryzujące się koncentracją spinów $0.97 \cdot 10^{13}$ ($\pm 5\%$). Każdą z próbek kalcytu, o masie 100 ± 0.5 mg, umieszczano w fiolce pomiarowej tego samego typu. Słabe sygnały akumulowano kilkakrotnie, aby poprawić stosunek sygnału do szumu.

Tabela 5.2.1. Standardowe parametry użyte przy rejestracji widm EPR

Parametry spektrometru EPR	Zakres przemieszczenia pola magnetycznego [mT]			
	650	70	15	5
pole centralne [mT] (dla $\nu = 9.7$ GHz)	346			
rozdzielczość	1024 pkt			
moc mikrofalowa	próbki proszkowe			
	pomiarów kątowych			
wzmocnienie	próbki proszkowe			
	pomiarów kątowych			
amplituda drugiej modulacji pola [mT]	0.5	0.3	0.1	0.05
częstotliwość drugiej modulacji pola [kHz]	100.00			
czas konwersji [ms]	40.960		81.920	
stała czasowa [ms]	40.960		81.920	
czas przemieszczenia [ms]	41.943		83.886	

Pomiary kątowe monokryształu kalcytu wykonano przy użyciu jednoosiowego goniometru o dokładności 1° . Wygrzewanie próbek typu 3 przeprowadzono w piecu rurowym Nabertherm RL08/14 (maks. temp. 1400°C) w temperaturze 500°C . Do symulacji widm EPR wykorzystano program WINEPR SimFonia wersja 1.25 (Bruker Analytische Messtechnik GmbH) przyjmując model proszkowy.

5.2.2 Spektrometria masowa z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)

Analizy ICP-MS zlecono do wykonania w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii. Pomiary przeprowadzono na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS NexION 300d.

Do analizy wykorzystano metodę TotalQuant – w pełni automatyczną, półilościową analizę, pozwalającą na pomiary stężeń 81 pierwiastków w próbce. TotalQuant mierzy całe widmo masowe. Oprogramowanie automatycznie wykonuje korekcję interferencji izotopowych i molekularnych i podaje stężenie każdego pierwiastka występującego w próbce.

Próbki o masie 0.1 g roztworzono na gorąco w HNO_3 (1:3). Po całkowitym rozpuszczeniu próbkę przeniesiono w sposób ilościowy do naczynia i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 50 ml. Tak przygotowane próbki poddano analizie ICP-MS, metodą TotalQuant (półilościowa).

5.2.3 Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Pomiary XRD przeprowadzono w Centrum NanoBioMedycznym w Poznaniu we współpracy z dr Marcinem Jarkiem. Dyfrakometr PANalytical Empyrean (X'pert³ MRD XL) użyty do badań wyposażony był w anodę miedziową emitującą promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$ (1.54 \AA) i pracował przy napięciu 45 kV i natężeniu 40 mA. Kąt 2θ mierzono w zakresie $20\text{-}80^\circ$ co 0.006° , używając pikselowego detektora 3D. Parametry strukturalne uzyskano poprzez analizę Rietvelda przy użyciu software'u PANalytical X'Pert HighScore Plus.

5.2.4 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Badania SEM wykonano w Centrum NanoBioMedycznym w Poznaniu wspólnie z dr Barbarą Peplińską używając mikroskopu SEM Jeol JSM-7001F TTLS. Napięcie przyspieszające podczas pomiarów wynosiło 15 kV. Przed badaniem próbki proszkowe umieszczone na węglowej taśmie klejącej zostały napyłone chromem.

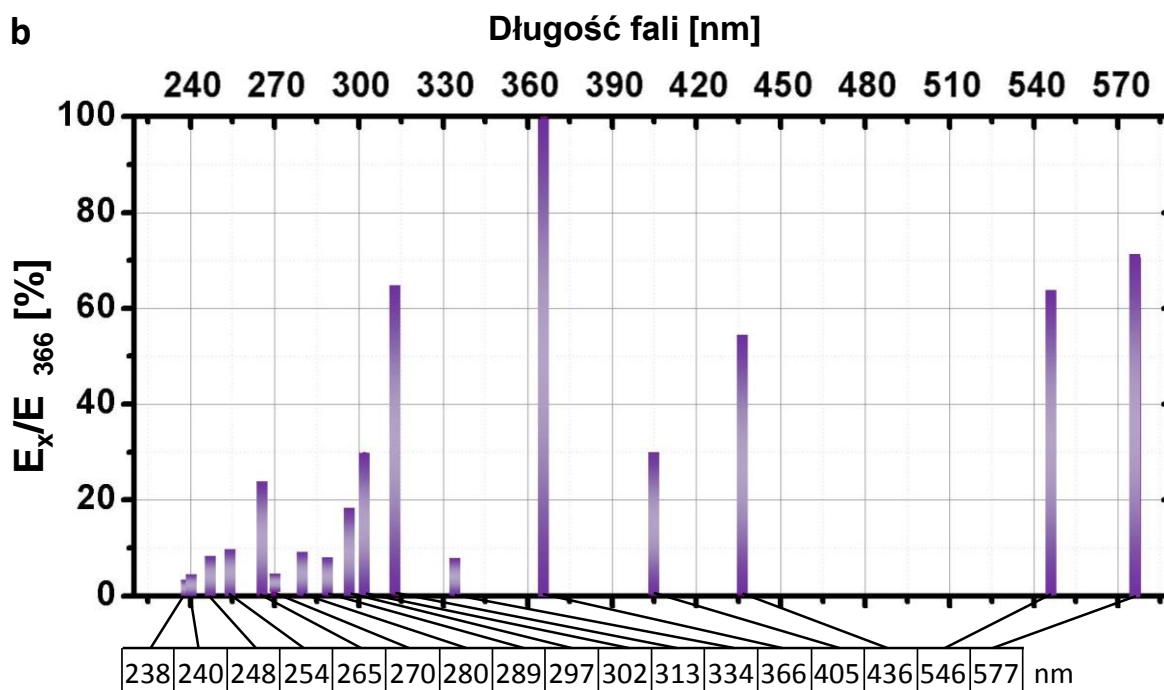
5.2.5 Nanoindentacja

Pomiary własności mechanicznych kalcytu wykonano w Centrum NanoBioMedycznym w Poznaniu wspólnie z dr Emersonem Coy'em wykorzystując nanoindenter Hysitron TI 950TriboIndenter. Pomiary prowadzono przy użyciu diamentowego wgłębnika o geometrii Berkovicha, przy maksymalnym obciążeniu 10 000 μN . Twardość i moduł Younga wyznaczono na podstawie krzywych naprężenie-odkształcenie wykorzystując metodę Olivera i Pharra. Każdą z próbek mierzono 36 razy przy użyciu funkcji częściowego odciążania, zwiększając głębokość 33 razy w każdej serii pomiarowej, aby otrzymać profil twardości i modułu Younga dla różnych głębokości. Minimalna głębokość pomiaru wynosiła 40 nm, aby zapewnić właściwą powtarzalność skalibrowanego wgłębnika.



Rys. 5.2.1.

- a) Lampa UV Emita VP-60 użyta do naświetlania próbek (fot. A.Zalewska)
- b) Rozkład widmowy dla promiennika UV stosowanego w lampie Emita VP-60 (na podstawie danych z instrukcji dołączonej do urządzenia).



5.2.6 Źródło promieniowania UV

Do naświetlania próbek światłem ultrafioletowym użyto średniociśnieniowej lampy rtęciowej EMITA VP – 60 firmy Farmed, o mocy 180 W (**Rys. 5.2.1.**). Rozkład widmowy dla promiennika UV tej lampy przedstawiono na **Rys. 5.2.2.** Lampa, używana bez filtra, emitowała widmo w zakresie długości fal 238-577 nm, z czego najintensywniejsze promieniowanie w obszarze UV odpowiadało 366 nm i 313 nm ($I_{313}/I_{366} = 0,63$). Naświetlanie próbek odbywało się w atmosferze powietrza, a temperatura w miejscu umieszczenia próbek nie przekraczała 65°C podczas pracy lampy. Próbką w postaci cienkiej warstewki proszku (lub odłamka kryształu w przypadku próbek zwartych) umieszczana była pod lampą, w odległości 10.5 cm od promiennika. Po zakończeniu ekspozycji próbkę przeznaczoną do pomiarów EPR umieszczano w fiolce i poddawano pomiarom po czasie nie dłuższym niż 5 minut.

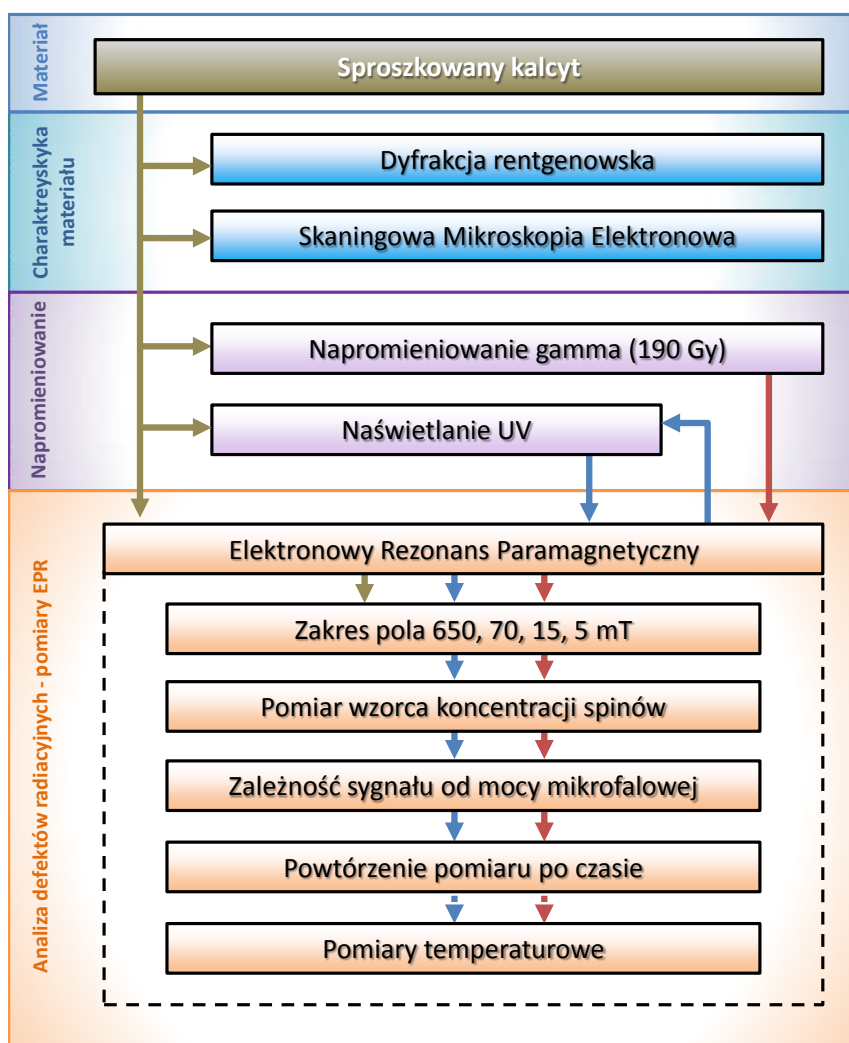
5.2.7 Źródło promieniowania gamma

Próbki zostały napromieniowane gamma w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu przez dr Magdalenę Wencką przy użyciu źródła ^{60}Co . W momencie napromieniowania próbek aktywność źródła określono na 0.56 Gy/min (stan na dzień 25.07.2015 r.). Pomiary napromieniowanych próbek były wykonywane w przeciągu doby od zakończenia napromieniowania.

5.3 Przebieg eksperymentu

5.3.1 Próbki proszkowe

Przebieg pomiarów sproszkowanych próbek kalcytu przedstawiono schematycznie na **Rys. 5.3.1.** Można je podzielić na trzy etapy: charakterystyka materiału, napromieniowanie i pomiary EPR. W pierwszym etapie pracy każdą z próbek proszkowych poddano badaniom XRD i SEM w celu określenia struktury krystalograficznej, parametrów sieci oraz morfologii próbki. Następnie część materiału, bez żadnej dodatkowej preparatyki, poddano badaniom EPR. Inne porcje próbki przed pomiarami EPR poddano napromieniowaniu gamma oraz naświetlaniu UV. W przypadku niektórych próbek naświetlanie UV powtarzano kilkakrotnie dla różnych czasów naświetlania. Przed umieszczeniem materiału w fiolce każda z próbek była ważona przy użyciu wagi laboratoryjnej. Masa każdej próbki wynosiła 100 ± 0.5 mg.



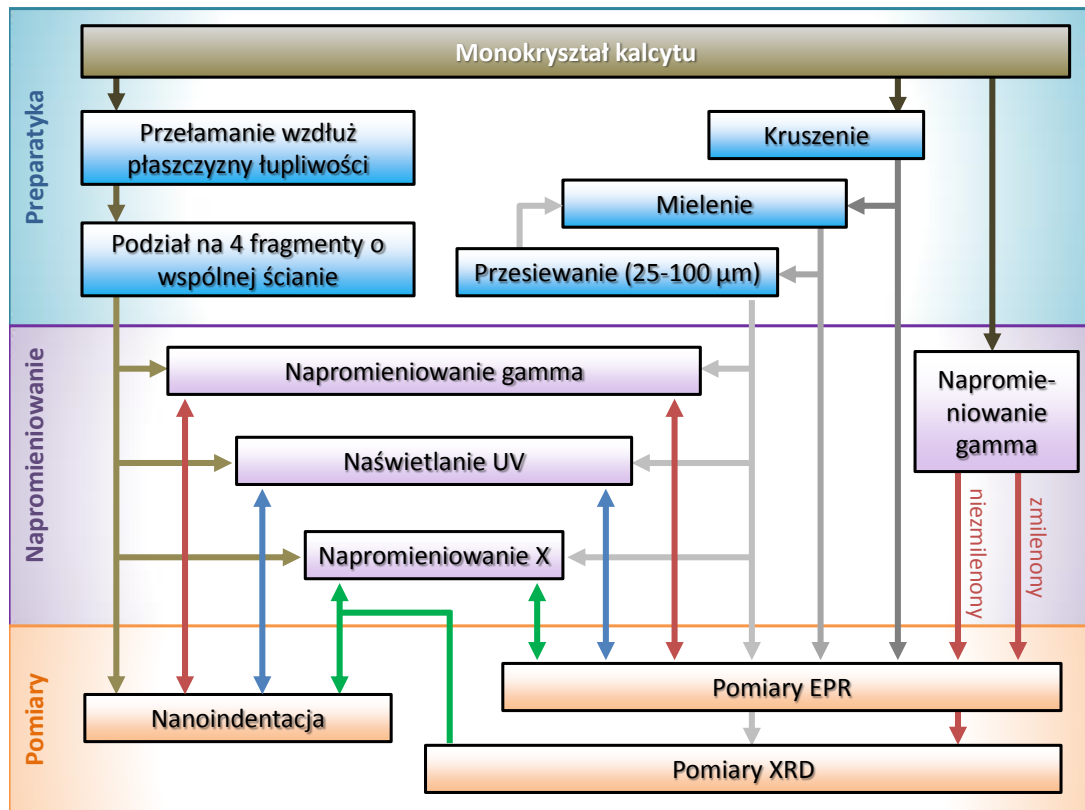
Rys. 5.3.1. Schemat przebiegu pomiarów sproszkowanych próbek kalcytu.

Na pomiary EPR każdej z próbek składało się zarejestrowanie widm w zakresach 650, 70, 15 i 5 mT. Widmo EPR proszków nie ulegało zmianie przy obrocie fiolki, co świadczy o jednorodnym rozkładzie przestrzenno-kierunkowym kryształitów. Pomiary próbek napromieniowanych gamma i UV powtarzano kilkakrotnie po pewnym czasie (zwykle po kilku dniach, tygodniach i miesiącach od napromieniowania). Rejestrowano również widma dla różnej wartości mocy mikrofalowej, a dla niektórych próbek wykonano pomiary temperaturowe. Każdorazowo przy pomiarach próbki mierzono również wzorzec *weak pitch*.

Ze względu na złożoność widm EPR badanych próbek do widm eksperymentalnych dopasowano sygnały wysymulowane w programie WINEPR SimFonia. Do dalszych analiz używano więc parametrów linii uzyskanych z symulacji. Sygnałów wysymulowanych używano też przy wyznaczaniu koncentracji spinów, uzyskując w ten sposób liczbę spinów dla danego typu defektu, a nie sumaryczną liczbę defektów różnego typu w danej próbce.

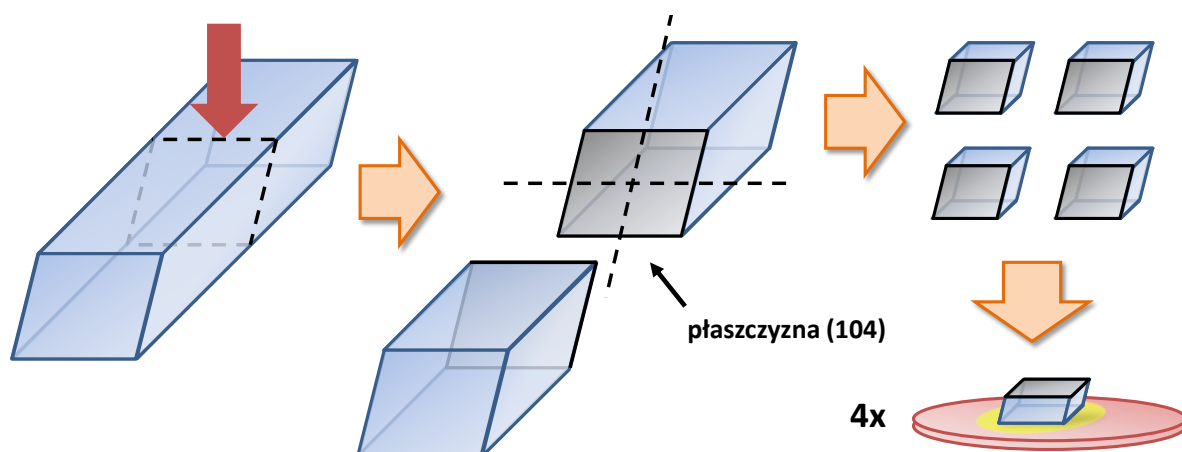
5.3.2 Monokryształ kalcytu

Przebieg pomiarów monokryształu kalcytu przedstawiono schematycznie na **Rys. 5.3.2**. Preparatyka przebiegała osobno dla próbek przeznaczonych do pomiarów własności mechanicznych oraz dla pomiarów EPR.



Rys. 5.3.2. Schemat przebiegu pomiarów monokryształu kalcytu

W celu przygotowania próbek do nanoindentacji monokryształ kalcytu został przełamany wzdłuż płaszczyzny łupliwości, a powstały w ten sposób odłamek został podzielony na 4 fragmenty dzielące tę samą płaszczyznę krystalograficzną (**Rys. 5.3.3**). Płaszczyzna krystalograficzna została określona jako (104) podczas pierwszego napromieniowania X. Odłamki kryształu przyklejono dostępnym komercyjnie klejem do metalowych podstawek orientując je normalną do płaszczyzny (104) w kierunku źródła promieniowania i pozostawiono do wyschnięcia w ciemnym pomieszczeniu przez 10 godzin. Nanoindentację przeprowadzano na płaszczyźnie (104) kryształu. Preparatyka próbek do badań EPR obejmowała kruszenie odłamków monokryształu kalcytu, mielenie ich w moździerzu agatowym oraz przesiewanie przez sita o oczkach 25 i 100 μm . Próbką materiału uzyskanego na każdym z tych etapów preparatyki była poddawana pomiarom EPR, w celu zbadania wpływu rozdrabniania na widmo kalcytu.



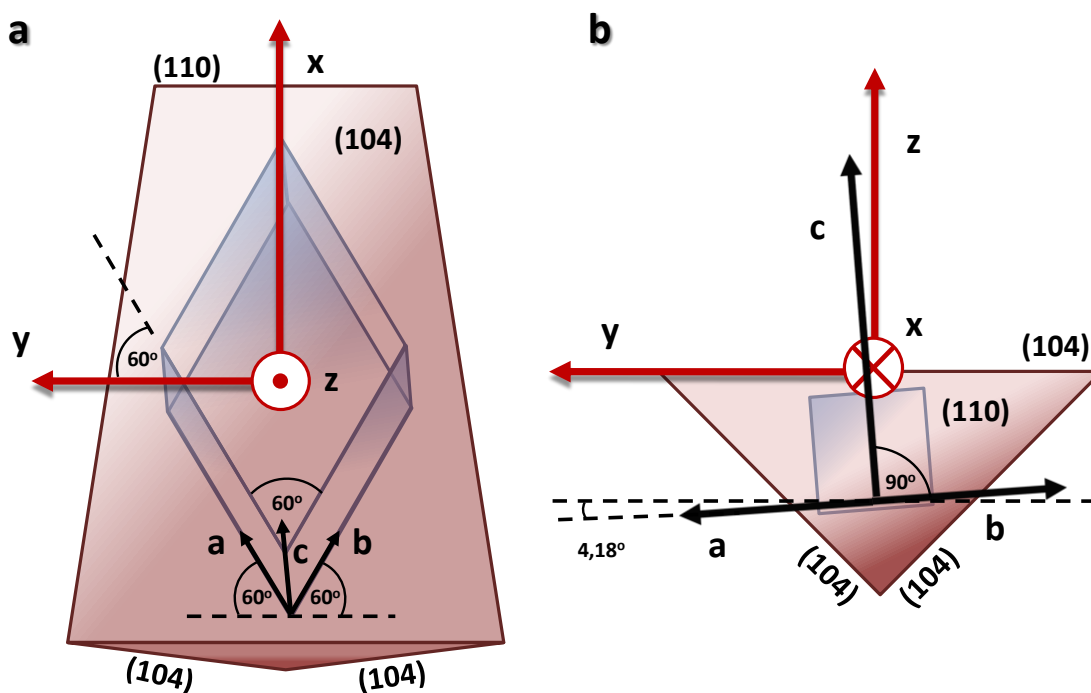
Rys. 5.3.3. Przygotowanie próbek do pomiarów metodą nanoindentacji.

W kolejnym etapie pracy próbki sproszkowane oraz odłamki monokryształu zostały napromieniowane gamma dawkami 0.8, 3.2, 6.4 i 8.9 Gy, promieniowaniem X przez 4, 8 i 16 godzin oraz naświetlone UV przez 2, 4, 6, 8 i 16 godzin w przypadku odłamków monokryształu oraz 5, 10, 30 minut i 1, 2, 4, 8 i 16 godzin w przypadku proszku. Jako źródła promieniowania X użyto dyfraktometru, wykorzystującego promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$ (1,54 Å), pracującego przy 45 kV i 40 mA. Warunki napromieniowania X próbek do nanoindentacji dobrano tak, aby otrzymać maksymalne napromieniowanie badanej płaszczyzny (104) kryształu – wiązka promieniowania X pokrywała całą badaną powierzchnię kryształu nawet przy kątach θ większych niż 45° (co uzyskano przez nie zastosowanie żadnej maski), a kryształ obracano wokół własnej osi, aby ujednolicić napromieniowanie powierzchni (prędkość rotacji wynosiła 15 obrotów na minutę). Przy naświetlaniu UV odłamków źródło światła było ustawione prostopadle do płaszczyzny (104) kryształu. W czasie pomiędzy napromieniowaniem i pomiarami wszystkie próbki były przechowywane w ciemności.

Poza wyżej wymienionymi próbkami napromieniowano gamma również dwa małe odłamki monokryształu przeznaczone do badań EPR. Jeden z nich został wykorzystany do pomiarów kątowych, a drugi przed pomiarem EPR pokruszono i zmielono, aby stwierdzić ewentualne różnice w widmie w stosunku do próbki zmielonej przed napromieniowaniem.

Podczas pomiarów kątowych monokryształ był zorientowany w układzie osi laboratoryjnych wybranych w oparciu o morfologię kryształu. Ułożenie układu osi laboratoryjnych w stosunku do osi krystalograficznych kryształu przedstawiono na **Rys. 5.3.4**. Osie krystalograficzne określono na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych, wykonanych po pomiarach EPR (aby uniknąć sygnałów wygenerowanych przez promieniowanie X). Kryształ został przyklejony na końcu fiołki za pomocą dostępnego komercyjnie kleju niedającego

sygnału EPR. Obrót następował w płaszczyźnie prostopadłej do osi fiolki, a oś obrotu (pokrywająca się z osią fiolki) była prostopadła do wektora indukcji zewnętrznego pola magnetycznego. Pomiary wykonywano co 5° w zakresie $0 - 180^\circ$. Ponieważ goniometr użyty przy pomiarach umożliwiał obrót tylko wokół jednej osi, po każdej serii pomiarów w obrocie wokół danej osi kryształ był odczepiany od fiolki i przyklejany w innej orientacji. Orientowanie kryształu wykonywano pod mikroskopem optycznym. Na podstawie danych z pomiarów kątowych wyznaczono wartości składowych i kosinusów kierunkowych dla tensora g , wykorzystując metodę opisaną w rozdziale 2.1.2.1.



Rys. 5.3.4. Ułożenie układu osi laboratoryjnych xyz w stosunku do osi krystalograficznych abc kryształu. Schematycznie przedstawiono odłamek monokryształu kalcytu użyty do badań kątowych (czerwony) oraz komórkę elementarną kalcytu (niebieski).

ROZDZIAŁ VI

Wyniki badań

Badania defektów radiacyjnych w kalcycie zostały wykonane na 12 próbkach sproszkowanego kalcytu oraz na odłamkach naturalnego monokryształu kalcytu (badanych w całości i po sproszkowaniu). Pierwszy etap badań polegał na zbadaniu morfologii ziaren różnych próbek za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), ustaleniu struktury krystalicznej i parametrów komórki elementarnej próbek za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz zawartości domieszek za pomocą ICP-MS. Informacje zebrane w toku tych analiz przedstawiono w podrozdziale 6.1.

Drugim etapem pracy była analiza defektów powstających w sproszkowanym kalcycie po napromieniowaniu. Podrozdział 6.2.1 przedstawia wyniki pomiarów EPR sproszkowanych próbek kalcytu przed i po napromieniowaniu przy pomocy źródła gamma oraz lampy UV. Próbki typów 1-6 napromieniowano gamma tylko jedną dawką, równą 190 Gy.

Kolejną grupę wyników zawartą w podrozdziale 6.2.2. stanowią badania EPR monokryształu kalcytu. Polegały one na wykonaniu serii pomiarów kątowych w trzech wzajemnie prostopadłych osiach. Do pomiarów wykorzystano odłamek monokryształu napromieniowany gamma.

Wykorzystując metodę nanoindentacji wykonano pomiary własności mechanicznych monokryształu kalcytu przed i po napromieniowaniu gamma, UV oraz promieniowaniem X. Wyniki tych pomiarów zebrano w podrozdziale 6.3.

6.1. Charakterystyka badanych próbek kalcytu

6.1.1. Badania SEM

Na podstawie obrazów uzyskanych za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego oraz informacji dostarczonych przez producentów (**Tabela 5.1.1.**) podzielono badane próbki kalcytu na sześć typów. Cztery spośród tych próbek to próbki naturalne – *ground calcium carbonate* (GCC), natomiast pozostałe osiem to materiały syntetyczne – *precipitated calcium carbonate* (PCC).

Do **typu 1** należą trzy próbki syntetycznego kalcytu: 1A, 1B i 1C. Zdjęcia wykonane za pomocą SEM ukazują w przypadku wszystkich trzech próbek podobne sferyczne struktury o średnicy ok. 120 nm (**Rys. 6.1.1.a**). Na ich powierzchni zaobserwować na ziarna o średnich rozmiarach 15 nm (**Rys. 6.1.1.b**).

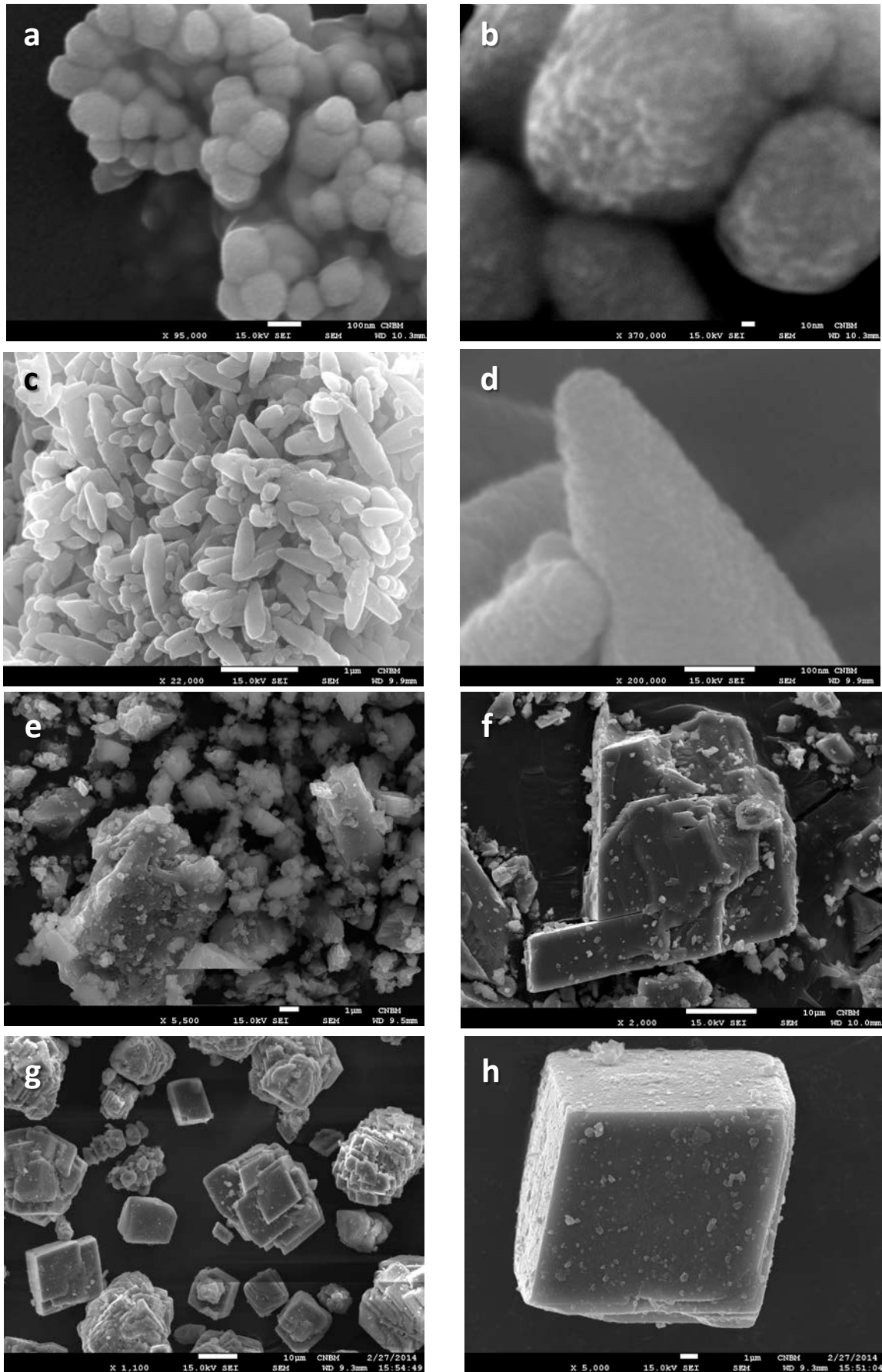
Typ 2 to syntetyczny kalcyt krystalizujący w postaci skalenoedrów. Widoczne za pomocą SEMu kryształy mają kształt cygar o długości od 200 nm do 1.3 μm (**Rys. 6.1.1.c**). Przy dużym powiększeniu widoczna jest na powierzchni kryształów ziarnista struktura złożona z cząstek o średnicy ok. 15 nm (**Rys. 6.1.1.d**).

Typ 3 obejmuje cztery próbki GCC: 3A, 3B, 3C i 3D, będące frakcjami wydzielonymi poprzez przesiewanie z kalcytu pobieranego z kamieniołomu w miejscowości Vápenná w Czechach. Zdjęcia SEM (**Rys. 6.1.1.e, f**) ukazują romboedryczne kryształy, zdeformowane i pokruszone, czego można się spodziewać w przypadku próbek naturalnych poddanych obróbce mechanicznej. Według informacji dostarczonych przez firmę Omya cztery wyodrębnione frakcje mają następujące średnie rozmiary ziaren: 2.1 μm (3A), 6 μm (3B), 16 μm (3C) i 25 μm (3D). Zgadza się one z rozmiarami wyznaczonymi podczas obserwacji pod mikroskopem skaningowym.

Typ 4 to próbka syntetycznego kalcytu. Kryształy widoczne pod mikroskopem SEM mają kształt romboedrów o średnich rozmiarach 10 μm i są nieco zdeformowane (**Rys. 6.1.1.g, h**).

Typ 5 to próbka syntetycznego kalcytu charakteryzującego się dobrze wykształconymi romboedrycznymi kryształami o średnich rozmiarach 8 μm (**Rys. 6.1.2.a, b**).

Do **typu 6** należą dwie próbki syntetycznego kalcytu – próbka 6A i 6B, charakteryzujące się obecnością różnych struktur morfologicznych, widocznych pod mikroskopem skaningowym. Próbka 6A zawiera zarówno kryształy romboedryczne o średnich rozmiarach 4 μm (**Rys. 6.1.2.c**), jak i sferyczne agregaty o średnicy około 4 μm (**Rys. 6.1.2.d**), złożone z cząstek o rozmiarach ok. 300 nm, a także pojedyncze kryształy o kształcie zbliżonym do igieł,



Rys. 6.1.1. Zdjęcia SEM próbek kalcytu: typ 1 próbka 1A (a, b), typ 2 (c, d), typ 3 (próbka 3A - e, 3D - f), typ 4 (g, h). Skala odpowiada: a, d – 100 nm; b - 10 nm; c, e, h - 1 μ m; f, g – 10 μ m.

długości ok. 15 μm (**Rys. 6.1.2.f**), złożone z cząstek o rozmiarach ok. 300 nm, a także pojedyncze kryształy o kształcie zbliżonym do igieł, długości ok. 15 μm (**Rys. 6.1.2.f**). Zdjęcia SEM przedstawiające wnętrza agregatów (**Rys. 6.1.2.d**) jasno pokazują ich w pełni ziarnista strukturę. W próbce tej można również zaobserwować struktury przejściowe pomiędzy formą agregatu a kryształem romboedrycznym (**Rys. 6.1.2.e**). Próbka 6B składa się w większości z mocno zdeformowanych kryształów romboedrycznych o średnich rozmiarach 4 μm (**Rys. 6.1.2.h**). Obecne są w niej również pojedyncze duże kryształy romboedryczne o rozmiarach 20-30 μm (**Rys. 6.1.2.g**).

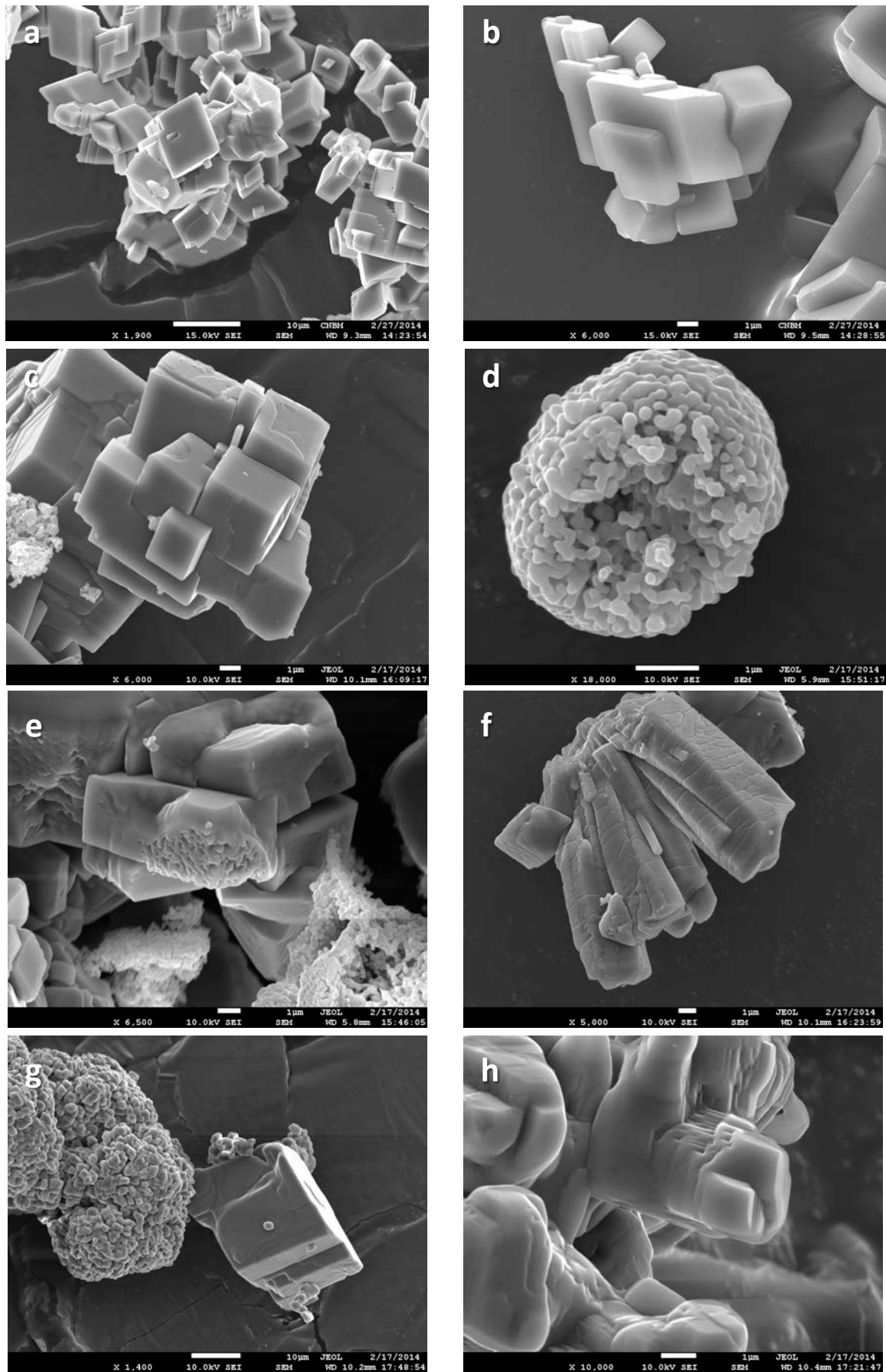
6.1.2. Badania XRD

Sproszkowane próbki kalcytu zostały poddane pomiarom XRD w celu określenia struktury krystalicznej materiałów oraz parametrów komórki elementarnej. Dyfraktogramy wszystkich próbek prezentują się bardzo podobnie (**Rys. 6.1.2.**). Analiza widm pozwoliła na zidentyfikowanie każdej z nich jako kalcyt o sieci heksagonalnej i komórce romboedrycznej, należącej do grupy przestrzennej R-3c. Parametry komórki elementarnej dla wszystkich próbek uzyskane przy wykorzystaniu metody Rietvela okazały się bardzo zbliżone. Jedynym odstępstwem jest próbka typu 2, dla której uzyskano nieznacznie różniące się parametry a i b . Wyniki analiz zebrano w **Tabeli 6.1.1**.

Brak na widmach pików charakterystycznych dla aragonitu i waterytu (Konrad et al. 2016, Dickinson & McGrath 2001), co pozwala wykluczyć obecność tych polimorfów w próbkach. Płaska linia bazowa dyfraktogramów wskazuje również na brak fazy amorficznej (Kim et al. 2014, Konrad et al. 2016).

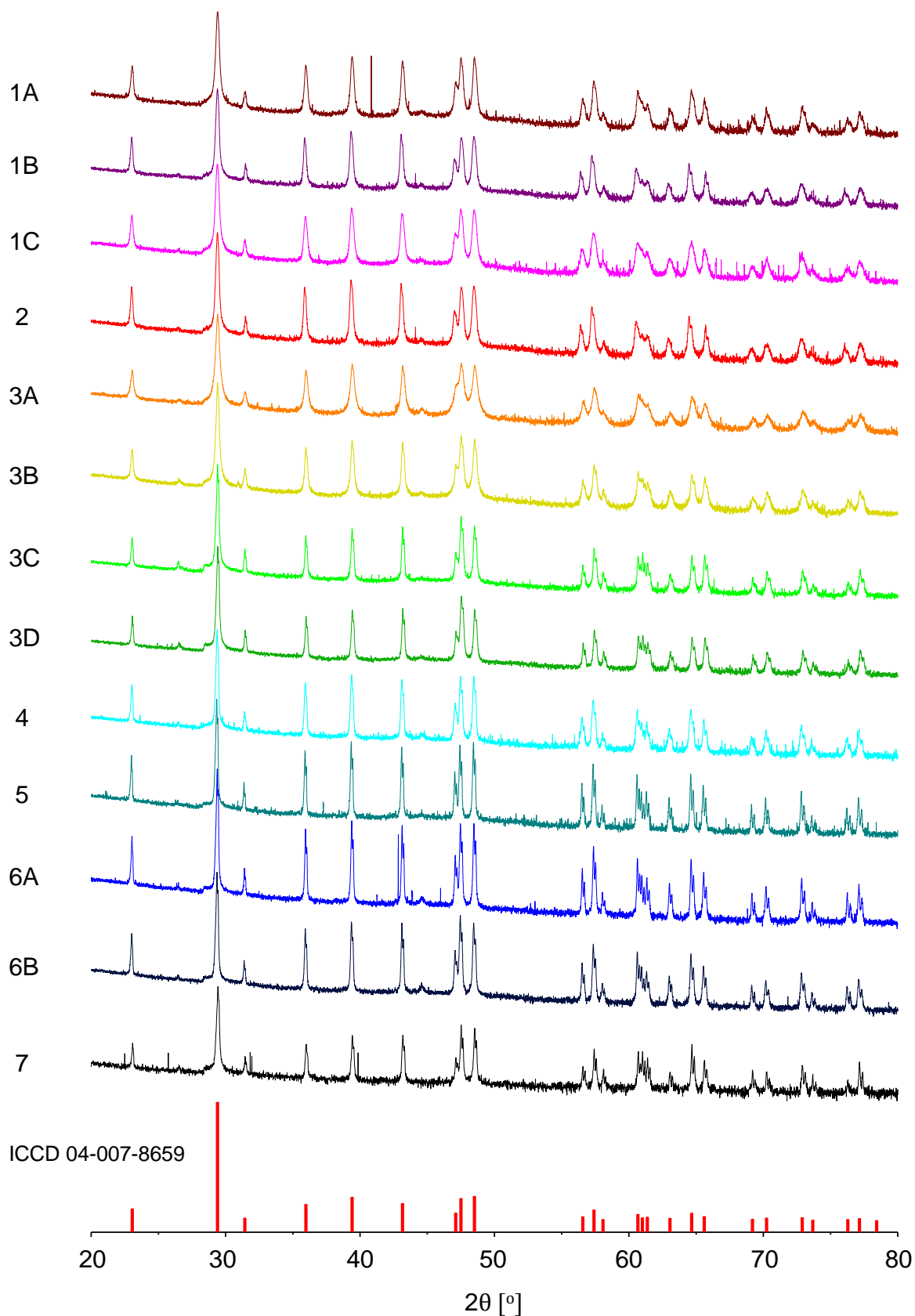
Tabela 6.1.1. Parametry komórki heksagonalnej próbek kalcytu uzyskane z pomiarów XRD.

Próbka	a [Å]	c [Å]
1A	4.99	17.06
1B	5.00	17.06
1C	4.99	17.06
2	$a = 5.00, b = 4.96$	17.04
3	4.99	17.05
4	4.99	17.07
5	4.99	17.07
6A	4.99	17.07
6B	4.99	17.07
7	4.98	17.09



Rys. 6.1.2.

Zdjęcia SEM próbek kalcytu: typ 5 (a, b), typ 6 próbka A (c, d, e, f), typ 6 próbka B (g, h). Skala odpowiada: a, g – 10 μm ; b-f, h – 1 μm .



Rys. 6.1.3. Pomiary XRD badanych próbek kalcytu oraz widmo wzorcowe kalcytu.

Tabela 6.1.2. Wyniki pomiarów ICP-MS próbek kalcytu. Większą zawartość domieszek zaznaczono za pomocą ciemniejszych odcieni danego koloru. Zawartość CaCO₃ obliczono na podstawie zawartości domieszek.

Próbka	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	K [%]	Mn [%]	Fe [%]	Ni [%]	Zn [%]	CaCO ₃ [%]
1A	0.009	0.07	0.03	0.03	0.0002	-	0.007	0.0007	0.02	0.0001	0.0004	99.83
1B	0.002	0.09	0.01	0.01	0.0001	0.087	0.01	0.0004	0.02	0.0001	0.0002	99.77
1C	0.02	0.09	0.009	0.01	0.0001	0.21	0.01	0.0003	0.02	0.0001	0.0004	99.63
2	0.003	0.09	0.004	0.006	0.0002	0.43	0.01	0.003	0.02	0.0001	0.0001	99.43
3	0.004	0.02	0.001	0.02	0.0009	0.39	0.007	0.0002	0.01	0.0001	0.0006	99.55
4	0.001	0.09	0.002	0.004	0.001	0.69	0.01	0.002	0.02	0.0002	0.01	99.17
5	0.0004	0.001	0.0002	0.002	0.00005	0.82	0.009	-	0.01	0.0002	0.008	99.15
6A	0.0002	0.00003	0.00003	0.002	0.00005	0.86	0.007	-	0.01	0.0002	0.001	99.12
6B	0.0002	0.00001	0.00005	0.002	0.00005	0.91	0.007	-	0.01	0.0002	0.002	99.07
7	0.0004	0.004	0.0001	0.003	0.003	0.95	0.007	-	0.01	0.0002	0.001	99.02

6.1.3. Badania ICP-MS

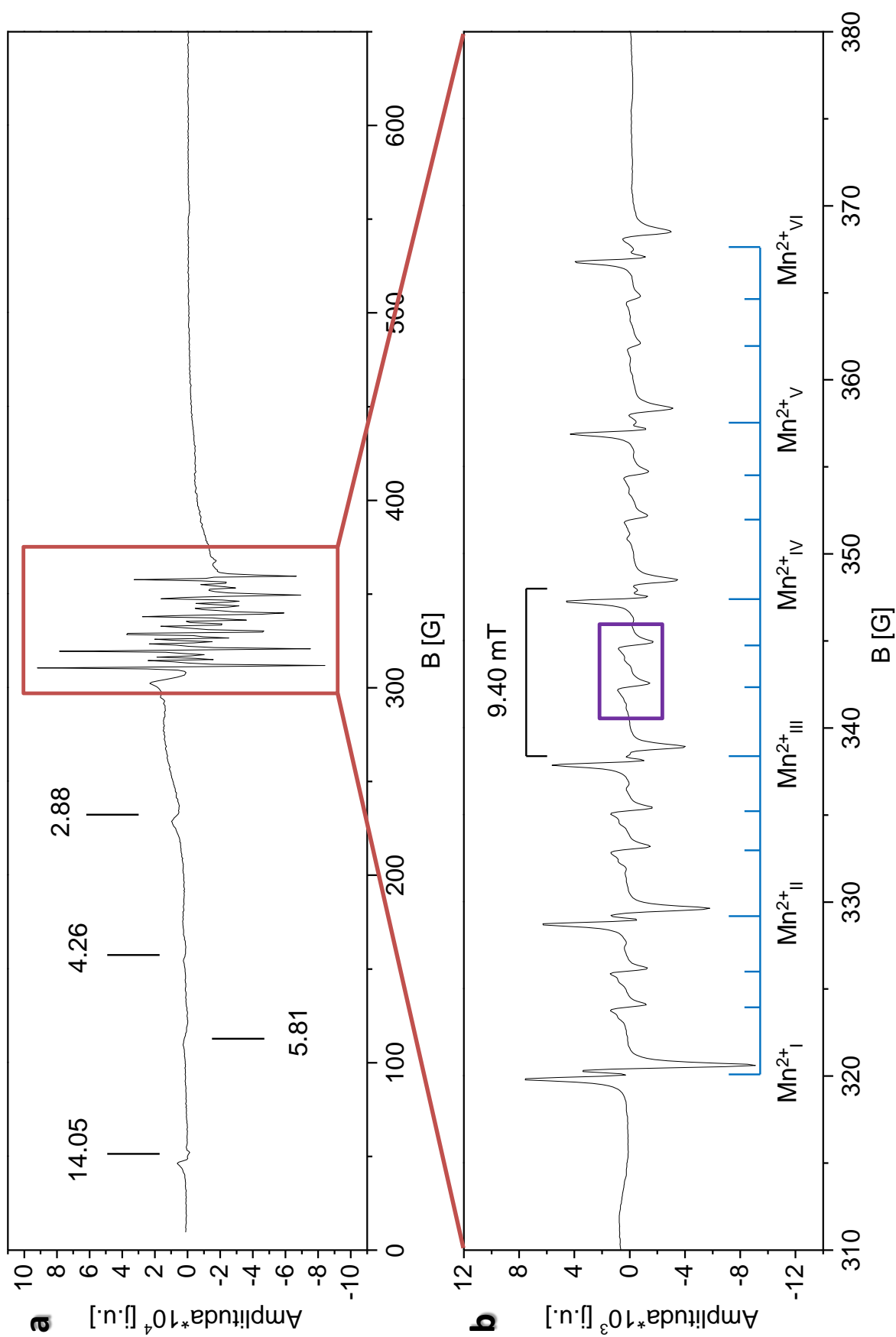
Zawartość domieszek w próbkach kalcytu (wyrażoną w % wagowych) wyznaczono za pomocą ICP-MS wykorzystując tzw. metodę „półilościową”. Wyniki analiz zebrano w **Tabeli 6.1.2.** W przypadku każdej z próbek sumaryczna zawartość domieszek nie przekracza 1%. Oznaczone pierwiastki to Na, Mg, Al, Si, P, S (nie wykryto w próbce 1A), K, Mn (nie wykryto w próbkach 5, 6A, 6B i 7), Fe, Ni i Zn. Ze względu na ograniczenia samej metody w badaniach ICP-MS nie wykrywa się H, He, Ne, C, N, O, F, Cl, Ar, Kr, Xe, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac oraz aktywności (oprócz U i Th). Możliwe jest więc, że również te pierwiastki są obecne w badanych materiałach przez co ich rzeczywista czystość może być niższa od wyznaczonej.

6.2. Pomiary EPR

6.2.1. Pomiary sproszkowanych próbek

Przystępując do badań EPR każdej z próbek w pierwszej kolejności rejestrowane były ich widma w pełnym zakresie pola (650 mT). Pomiar ten umożliwiał wykrycie ewentualnych domieszek lub zanieczyszczeń paramagnetycznych. Przykład widma EPR w tym zakresie przedstawiono na **Rys. 6.2.1.** W większości próbek zarejestrowano sygnał o współczynniku rozszczepienia spektroskopowego $g \approx 4.3$ (nie widać go tylko w próbkach 1A, 5 i 6A), związany z jonem żelaza Fe^{3+} (patrz rozdział 4.3.). Ponadto można zaobserwować dodatkowe sygnały przy $g \approx 17.9$ i 15.1 (próbka 1A), 13.8 (próbki typu 1 i 3) oraz 5.8 i 2.9 (próbki 1A, 1C i 3). Nie ulegały one zmianie przy dodatkowym mieleniu próbek. Wszystkie badane próbki wykazują charakterystyczny sygnał EPR związany z domieszką manganu, zwykle występującą w węglanie wapnia (patrz rozdział 4.3.). Jony manganu Mn^{2+} posiadające spin $\frac{5}{2}$ dają sygnał w postaci sekstetu o $g = 2.0050$ i $A = 9.40$ mT (**Rys. 6.2.1.**). Pomiedzy każdymi dwiema głównymi liniami występują dwie mniejsze linie, pochodzące od przejść wzbronionych. Nie zaobserwowano zmian amplitudy sygnałów pochodzących od jonu manganu Mn^{2+} w wyniku napromieniowania próbki. Intensywność sygnałów, zależna od zawartości manganu, jest różna dla różnych próbek.

Po tych wstępnych pomiarach skupiono się na analizie środkowego przedziału widma, znajdującego się pomiędzy trzecią a czwartą linią sekstetu manganowego (**Rys. 6.2.1.b**). Poniżej opisano strukturę widma EPR w tym zakresie osobno dla każdego typu próbek kalcytu, przed oraz po napromieniowaniu. Dla łatwiejszego zaobserwowania sygnałów wygenerowanych przez promieniowanie w wielu przypadkach od widma próbki napromieniowanej odjęto widmo oryginalnej próbki, aby wyeliminować silny sygnał Mn^{2+} , oznaczając to na rysunkach jako „UV/ γ - przed napromieniowaniem” (minus).



Widmo EPR dla próbki 1A w pełnym zakresie pola magnetycznego (650 mT) oraz w zakresie 70 mT. Kolorem niebieskim zaznaczono sektor pochodzący od jonów Mn^{2+} (6 głównych linii oraz linie pochodzące od przejść wzbronionych, a kolorem fioletowym zakres widma o szerokości 5 mT wykorzystywany w dalszych badaniach; $\nu = 9.700$ GHz).

Rys. 6.2.1.

6.2.1.1. Typ 1

Pierwszy typ materiałów obejmuje trzy próbki kalcytu (A, B, C). Nienapromieniowane próbki z tej grupy nie dawały żadnych sygnałów w zakresie rodnikowym. Widma EPR próbek napromieniowanych gamma i UV po odjęciu od nich widm oryginalnych próbek przedstawiono na **Rys. 6.2.2.**

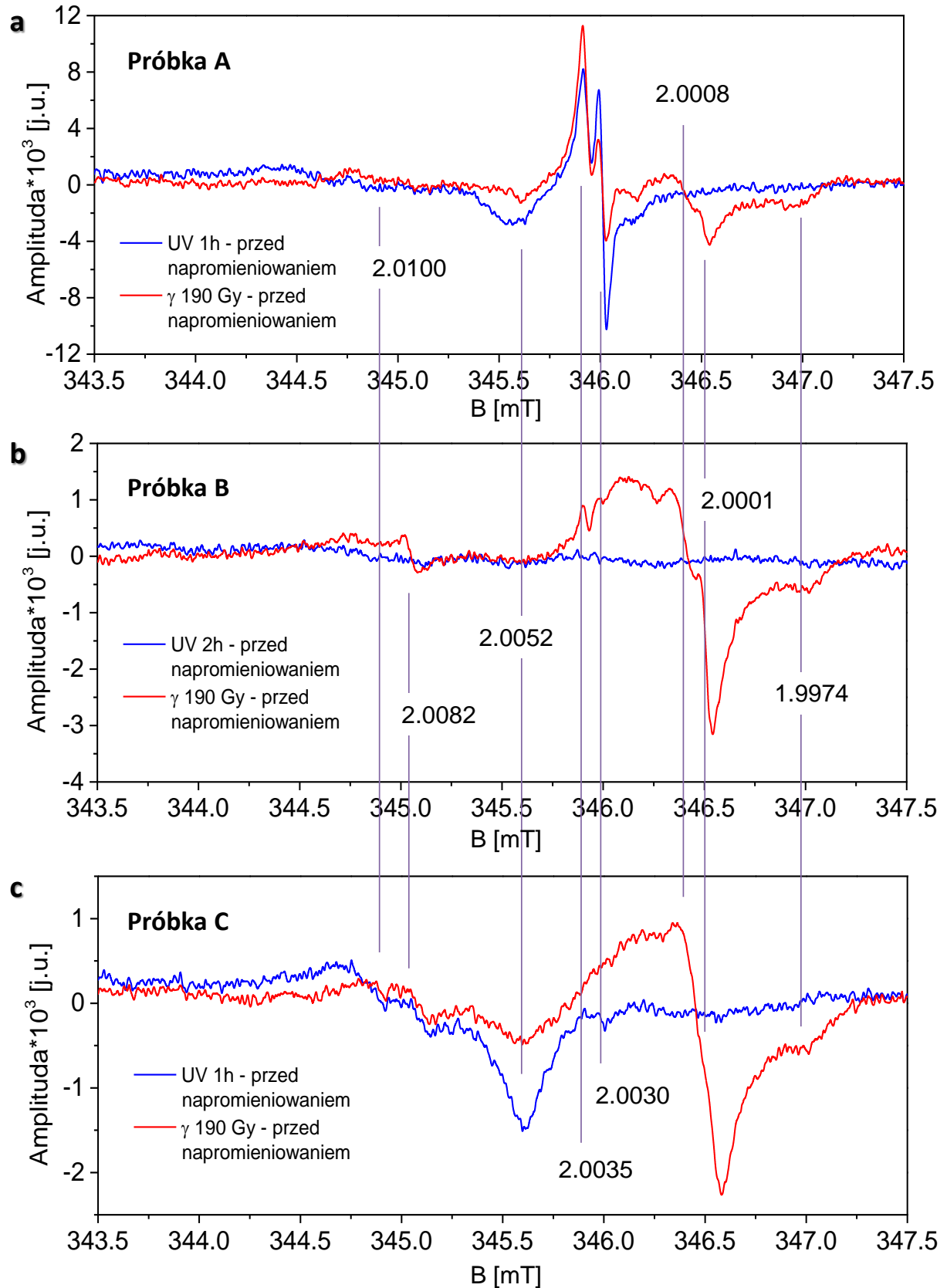
Widma EPR wszystkich trzech próbek tego typu napromieniowanych gamma wykazują podobne cechy. Charakterystyczna jest obecność sygnałów o współczynniku rozszczepienia spektroskopowego $g = 2.0001, 2.0008, 1.9974, 2.0030, 2.0035, 2.0053, 2.0082$ i 2.0100 . Pomiarów próbek naświetlonych UV przez 1 godzinę dały natomiast zróżnicowane widma EPR. Próbka 1A wykazała występowanie podobnych sygnałów jak po napromieniowaniu gamma, jednak bez linii o $g = 2.0008$ i 2.0001 , próbka 1C jedynie sygnały o $g = 2.0052, 2.0082$ i 2.0100 , natomiast w przypadku próbki 1B nie zaobserwowano żadnych sygnałów.

W celu zbadania stabilności generowanych defektów widma EPR napromieniowanych gamma próbek były również rejestrowane w pewnych odstępach czasu od napromieniowania: tydzień, miesiąc, 2.5 miesiąca oraz 1.5 roku. Wyniki pomiarów przedstawiono na **Rys. 6.2.3.**

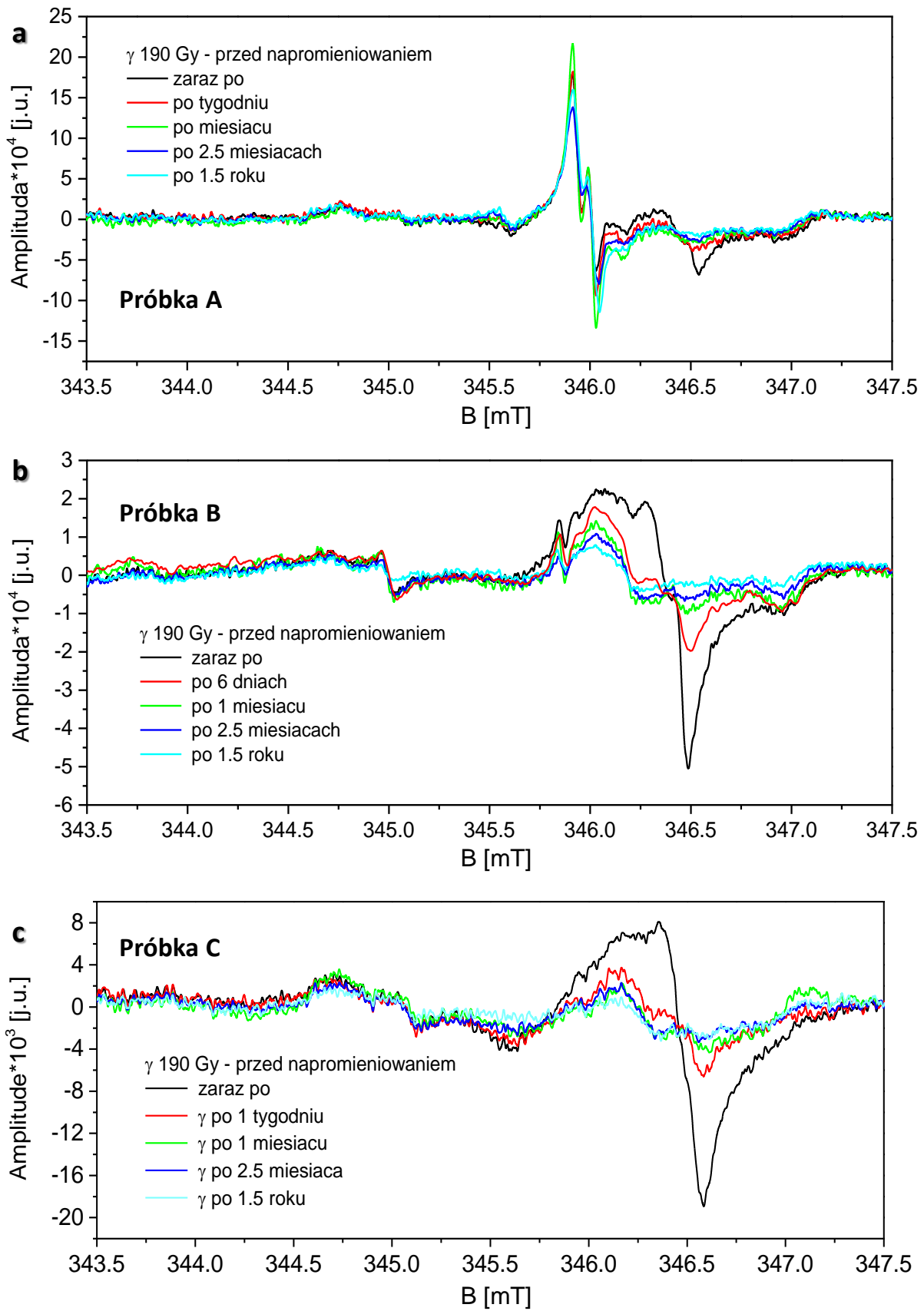
Próbkę 1A podano dodatkowemu naświetlaniu UV aż do 8 godzin. Nie zaobserwowano pojawienia się żadnych dodatkowych sygnałów, a intensywność linii widocznych już po 1h naświetlania wzrosła (**Rys. 6.2.4.a.**).

Wykonano pomiary temperaturowe próbki naświetlonej światłem UV przez 1 godzinę. Zakres temperatur wynosił od 130 do 350 K. Zestawienie widm EPR przedstawiono na **Rys. 6.2.4.b.** Nie zaobserwowano uwidocznienia się żadnych nowych sygnałów na skutek zmian temperatury. Amplituda sygnałów maleje wraz z obniżaniem temperatury, a linie ulegają poszerzeniu.

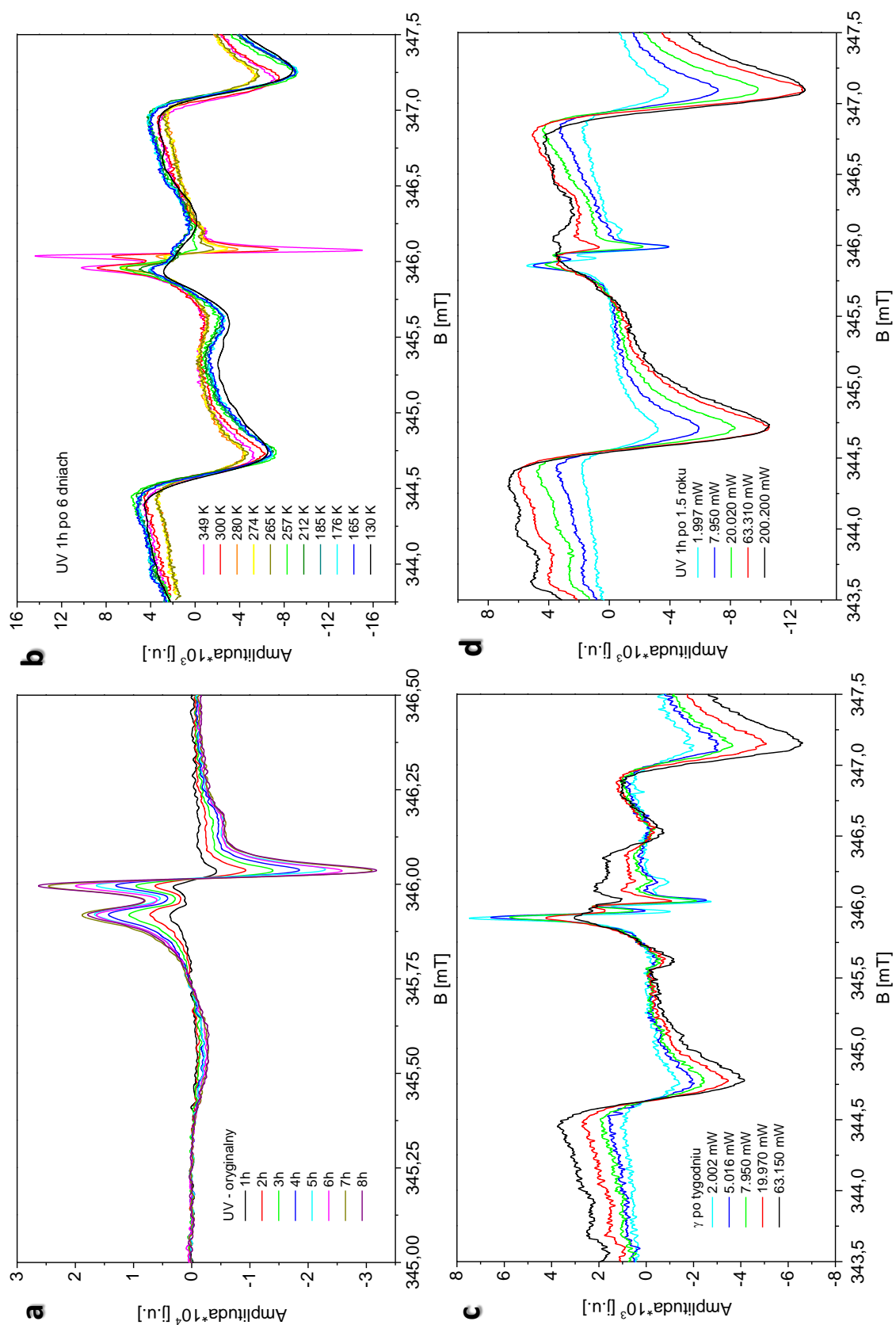
W celu jeszcze lepszego zróżnicowania sygnałów wykonano pomiary EPR napromieniowanych próbek dla różnych wartości mocy mikrofalowej. Wyniki pomiarów na przykładzie próbki 1A napromieniowanej gamma (po tygodniu od napromieniowania) i naświetlonej UV (po 1.5 roku) przedstawiono na **Rys. 6.2.4.c, d.**



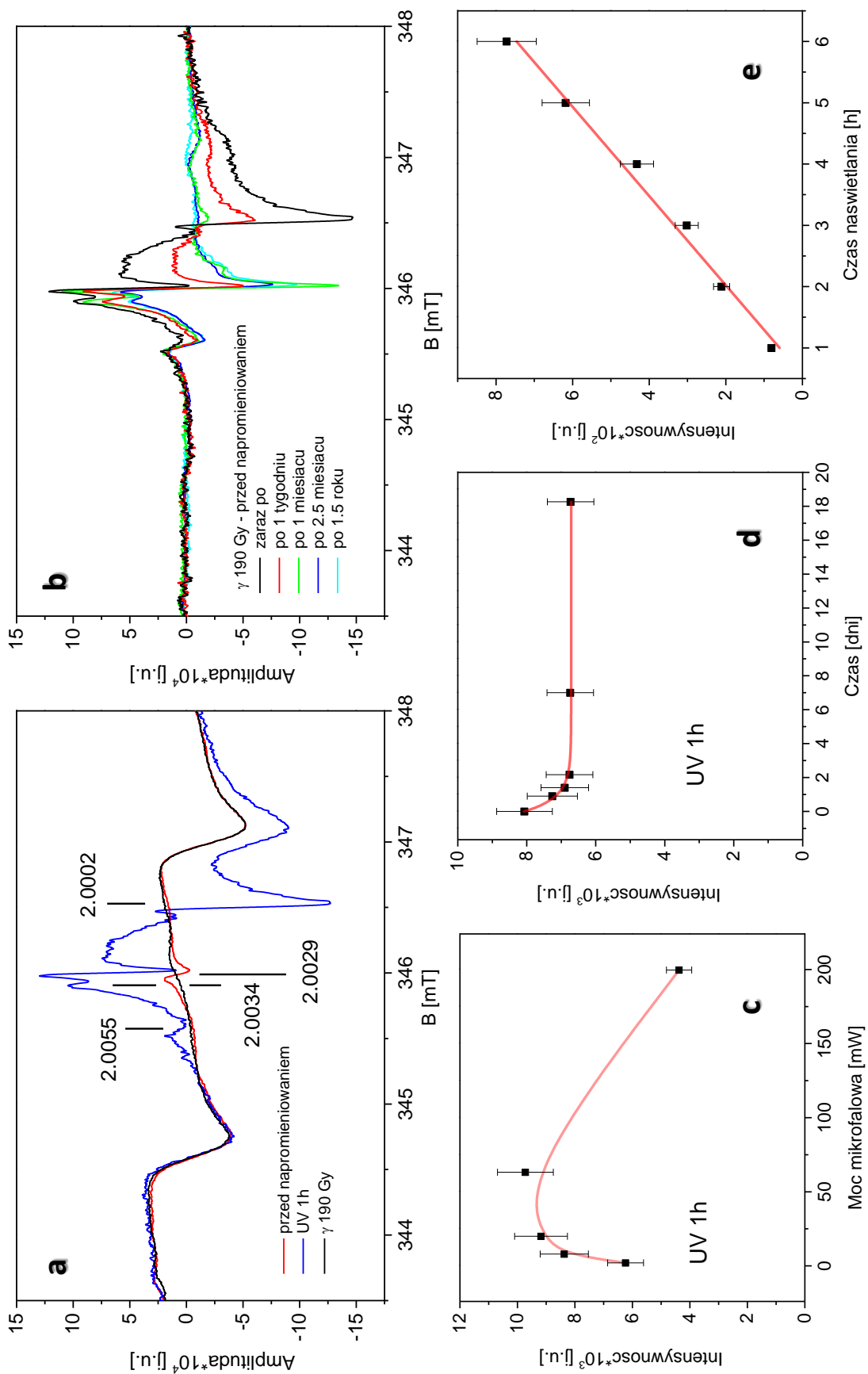
Rys. 6.2.2. Widma EPR dla próbek 1A, 1 B i 1C napromieniowanych gamma 190 Gy i UV 1h, po odejęciu widm próbek nienapromieniowanych; $\nu = 9.700$ GHz.



Rys. 6.2.3. Widma EPR dla napromieniowanych gamma 190 Gy próbek 1A (a), 1B (b) i 1C (c), zarejestrowane w różnych odstępach czasu od napromieniowania. Od każdego z widm odjęto widmo nienapromieniowanej próbki; $\nu = 9.700$ GHz, widma akumulowano 16 razy.



Rys. 6.2.4 Widma EPR próbki 1A dla różnych czasów nasświetlania UV (a), zarejestrowane w zakresie temperatur 130 – 349 K dla próbki nasświetlonej UV 1h (b) oraz przy różnej mocy mikrofalowej po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (c) i po 1,5 roku od nasświetlania UV 1h (d); $\nu = 9,700$ GHz.



Widma EPR próbki typu 2 przed i po napromieniowaniu gamma 190 Gy i UV 1h; 16 akumulacji (a), napromieniowanej gamma 190 Gy, mierzonej po różnym czasie od napromieniowania, 16 akumul. (b), wykresy zależności intensywności sygnału o $g = 2.0029$ w próbie naswietlonej UV 1h od mocy mikrofalowej (c), od czasu jaki minął od naswietlenia UV 1h (d) i od czasu naswietlania UV (e); $\nu = 9.700$ GHz.

Rys. 6.2.5

6.2.1.2. Typ 2

Na widmach EPR nienapromieniowanej próbki 2 nie zaobserwowano żadnych sygnałów w zakresie rodniowym. Widma EPR próbek napromieniowanych gamma i UV po odjęciu od nich widm oryginalnych próbek przedstawiono na **Rys. 6.2.5.a**. Naświetlenie UV wygenerowało w próbce jedynie sygnał o $g = 2.0030$. Widmo próbki 2 napromieniowanej gamma ma charakter zbliżony do widm próbek 1A i 1B. Oprócz sygnału o $g = 2.0029$ widoczne są również sygnały o współczynniku g wynoszącym 2.0055, 2.0034 i 2.0002.

Rys. 6.2.5.b przedstawia widma próbki 2 zarejestrowane tydzień, miesiąc, 2.5 miesiąca i 1.5 roku po napromieniowaniu gamma w celu zbadania stabilności generowanych defektów.

Przeprowadzono pomiary EPR próbki napromieniowanej gamma oraz UV dla różnych wartości mocy mikrofalowej. **Rys. 6.2.5.c** przedstawia wykres zależności intensywności sygnału o $g = 2,0029$ od mocy mikrofalowej. Intensywności uzyskano przez podwójne całkowanie sygnału dopasowanego na podstawie symulacji w programie WINEPR SimFonia.

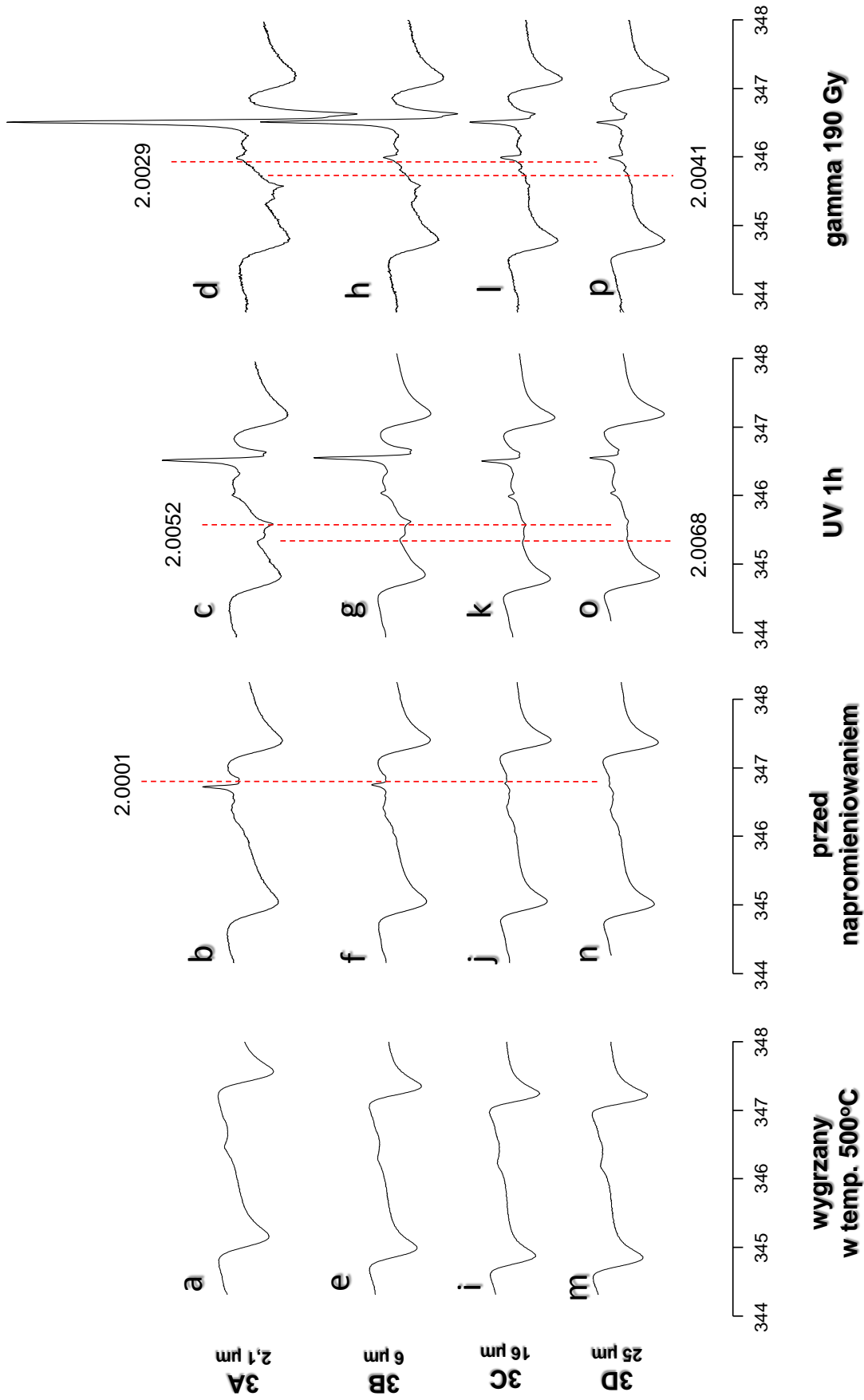
Próbkę naświetloną UV mierzono również kilkakrotnie: 27, 42 i 65 dni, 7 miesięcy i 1.5 roku po naświetleniu UV. Wykres zależności intensywności sygnału o $g = 2.0029$ od czasu jaki minął od naświetlenia przedstawiono na **Rys. 6.2.5.d**. Intensywności uzyskano również przez podwójne całkowanie wysymulowanego sygnału.

Wykres zależności intensywności sygnału o $g = 2.0029$ (wyznaczonej analogicznie) od czasu naświetlania UV przedstawiono na **Rys. 6.2.5.e**. Intensywność rośnie liniowo w badanym zakresie czasu (1-6 godzin).

6.2.1.3. Typ 3

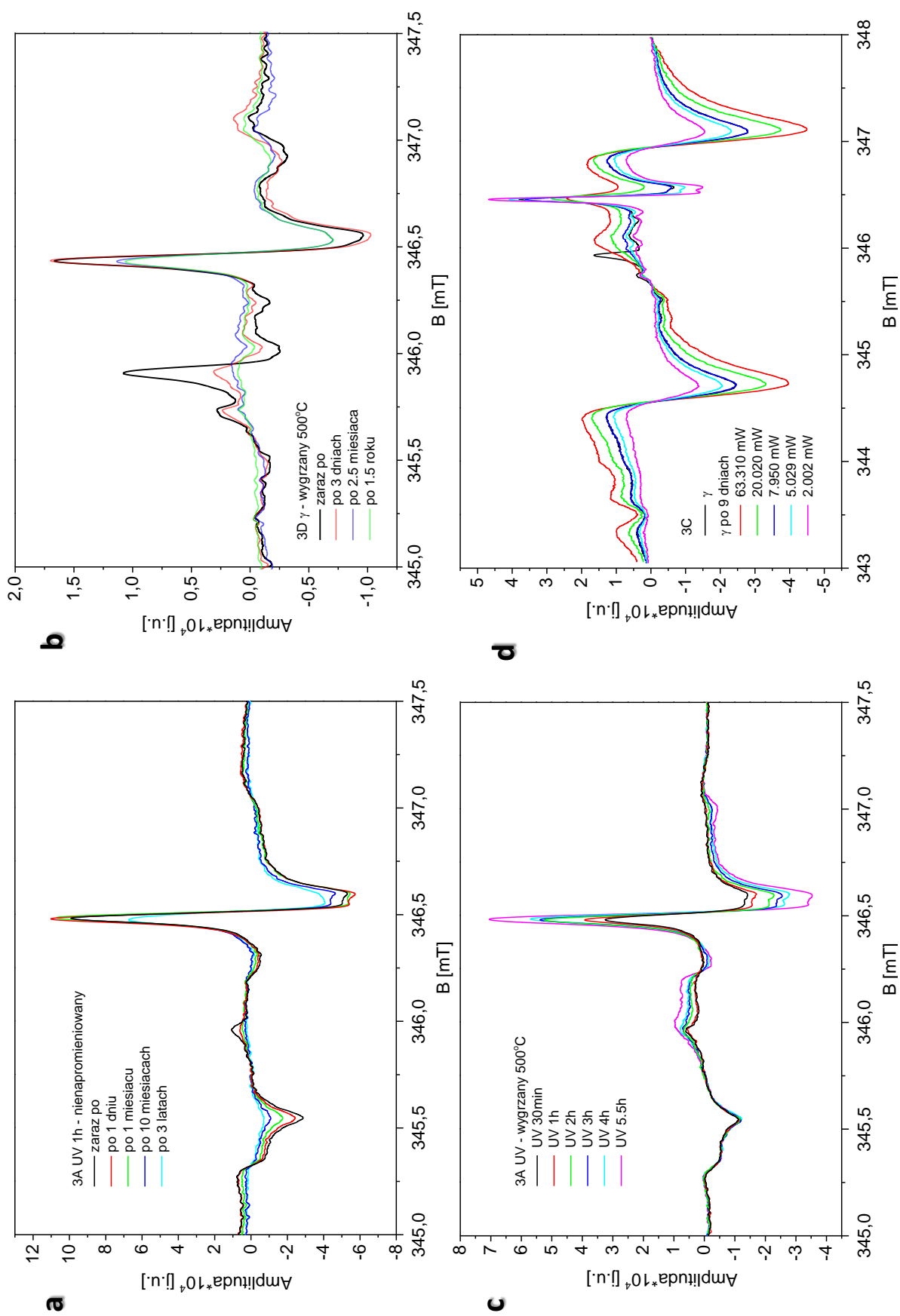
Trzeci typ obejmuje cztery próbki węgla wapnia (3A, 3B, 3C, 3D), będące wyodrębnionymi w wyniku przesiewania frakcjami naturalnego kalcytu. Widma EPR wszystkich czterech frakcji przed napromieniowaniem, po napromieniowaniu UV i gamma oraz po wygrzaniu w piecu w temperaturze 500°C przez 2 godziny przedstawiono na **Rys. 6.2.6**.

Na widmach oryginalnych próbek (**Rys. 6.2.6.b, f, j, n**) w zakresie rodniowym można zaobserwować sygnał o $g = 2.0000$. Jest on najsilniejszy w przypadku próbki 3A, o najmniejszych ziarnach, stopniowo coraz słabszy w miarę wzrostu średniej wielkości ziaren próbek i praktycznie niezauważalny dla próbki 3D. Sygnał ten znika po wygrzaniu materiału w temperaturze 500°C przez 2 godziny (**Rys. 6.2.6.a, e, i, m**).



Widma EPR dla próbek typu 3 przed (b, f, j, n) i po napromieniowaniu UV przez 1 godz. (c, g, k, o) i gamma dawką 190 Gy (d, h, l, p) oraz po wygrzaniu w temp. 500°C (a, e, i, m); $\nu = 9.700$ GHz.

Rys. 6.2.6.



Rys. 6.2.7. Widma EPR próbek typu 3: po różnym czasie od naświetlenia UV 1h (3A po odjęciu widma próbki nienaprom.) (a) i naprom. gamma 190 Gy (3D po odjęciu widma próbki wygrzanej do 500°C) (b), dla różnych czasów naświetlenia UV (3A po odjęciu widma próbki wygrzanej do 500°C) (c) oraz przy różnej mocy mikrofalowej po 9 dniach od naprom. gamma i zaraz po naprom. dla mocy 7.950 mW (3C) (d); $\nu = 9.700$ GHz.

Zarówno naświetlenie UV (**Rys. 6.2.6.c, g, k, o**) jak i napromieniowanie gamma (**Rys. 6.2.6.d, h, l, p**) powoduje powstanie w próbkach dodatkowych defektów dających sygnały EPR, a charakter widm w obu przypadkach jest podobny. Zgodnie z oczekiwaniami widma EPR wszystkich czterech próbek mają taką samą strukturę (ponieważ są to frakcje tego samego materiału), należy natomiast zwrócić uwagę na fakt, że różnią się one intensywnością sygnałów. Oprócz sygnału o $g = 2.0000$, który po napromieniowaniu zyskuje na intensywności, widoczne są również linie o współczynniku rozszczepienia spektroskopowego g równym 2.0068, 2.0057, 2.0041, 2.0029. Przy wydłużeniu czasu naświetlania UV do 5.5 godziny zaobserwowano wzrost intensywności sygnałów w próbce 3A (**Rys. 6.2.7.c**).

W celu zbadania stabilności generowanych defektów widma EPR napromieniowanych próbek były również rejestrowane w pewnych odstępach czasu: 3 dniach, 8 dniach, miesiącu, 2.5 miesiąca oraz 1.5 roku od napromieniowania gamma i dobie, miesiącu, 10 miesiącach, 1.5 roku oraz 3 latach od naświetlenia UV. Przykłady uzyskanych widm przedstawiono na **Rys. 6.2.7.a** (próbka 3A naświetlona UV) i **Rys. 6.2.7.b** (próbka 3D napromieniowana gamma).

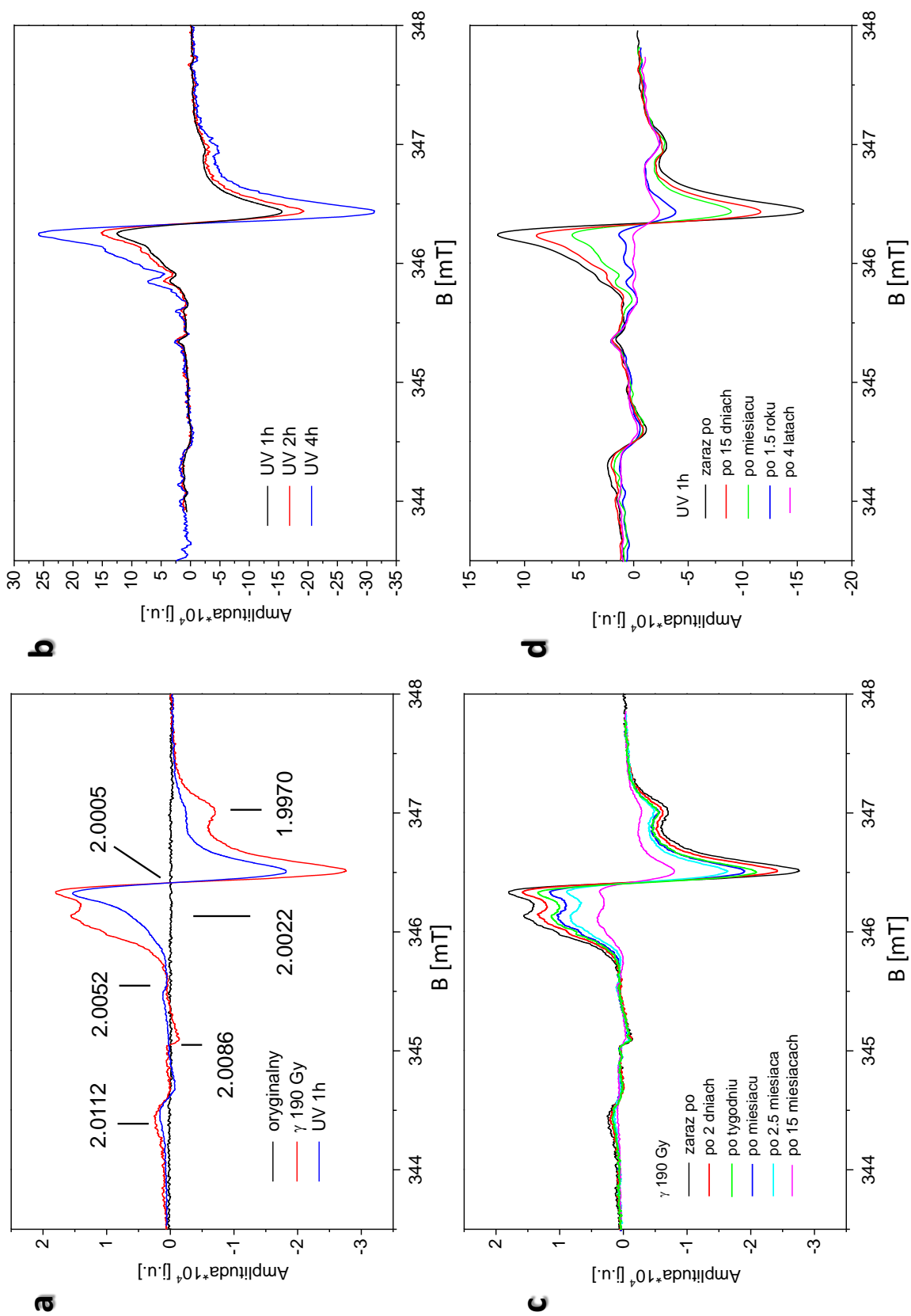
Wykonano również pomiary EPR napromieniowanych próbek dla różnych wartości mocy mikrofalowej, w celu lepszego zróżnicowania sygnałów. Wyniki pomiarów dla próbki 3C napromieniowanej gamma przedstawiono na **Rys. 6.2.7.d**.

6.2.1.4. Typ 4

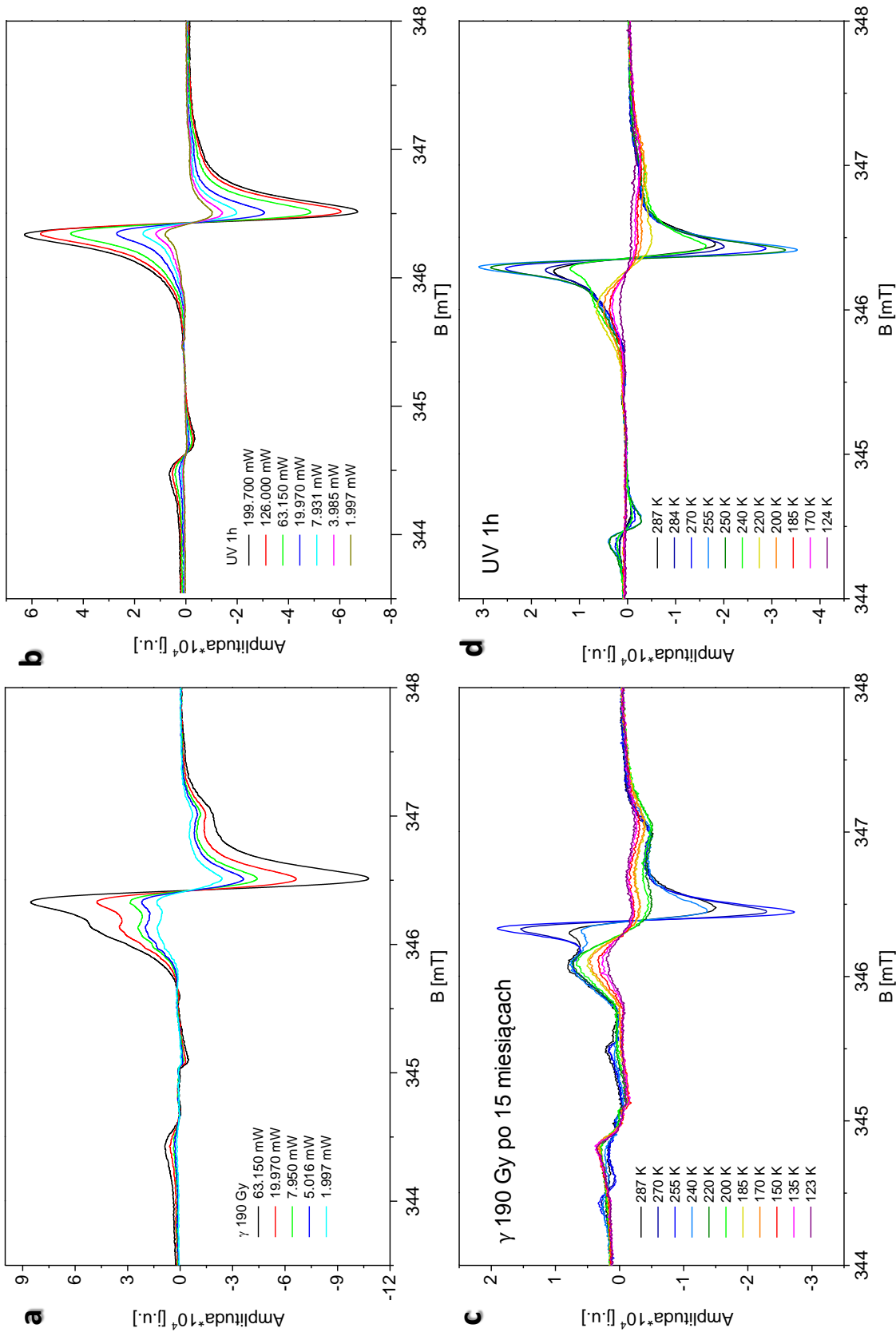
Widma EPR nienapromieniowanej próbki 4 charakteryzują się jedynie słabymi sygnałami pochodzącymi od jonów manganu. Widma próbki po napromieniowaniu UV i gamma przedstawiono na **Rys. 6.2.8**. Napromieniowanie gamma oraz naświetlenie UV powodują wygenerowanie sygnałów o $g = 2.0113$, 2.0083, 2.0031, 2.0022, 2.0005 i 1.9970. Wszystkie te sygnały powstają w przypadku obu typów promieniowania, jednak różny jest wzajemny stosunek intensywności pików, co widoczne jest zwłaszcza w środkowej części widma. Po wydłużeniu czasu naświetlania UV do 2 i 4 godzin zaobserwowano wzrost intensywności sygnałów (**Rys. 6.2.8.b**).

W celu zbadania stabilności generowanych defektów widma EPR napromieniowanych próbek były również rejestrowane w pewnych odstępach czasu od napromieniowania: 2 dniach, tygodniu, 21 dniach, 1 miesiącu, 2.5 miesiąca oraz 15 miesiącach dla napromieniowania gamma oraz wielokrotnie na przestrzeni 4 lat od naświetlenia UV 1h. Wybrane wyniki pomiarów przedstawiono odpowiednio na **Rys. 6.2.8.c i d**.

Wykonano pomiary EPR napromieniowanych gamma i UV próbek dla różnych wartości mocy mikrofalowej w celu lepszego zróżnicowania sygnałów (**Rys. 6.2.9.a, b**).



Rys. 6.2.8. Widma EPR próbki typu 4 przed i po napromieniowaniu gamma 190 Gy i UV 1h (a), nasświetlonej UV 1, 2 i 4 h (16 akumulacji) (b), mierzonej po różnym czasie od napromieniowania gamma (c) i UV 1h (16 akumulacji) (d); $\nu = 9.700$ GHz.

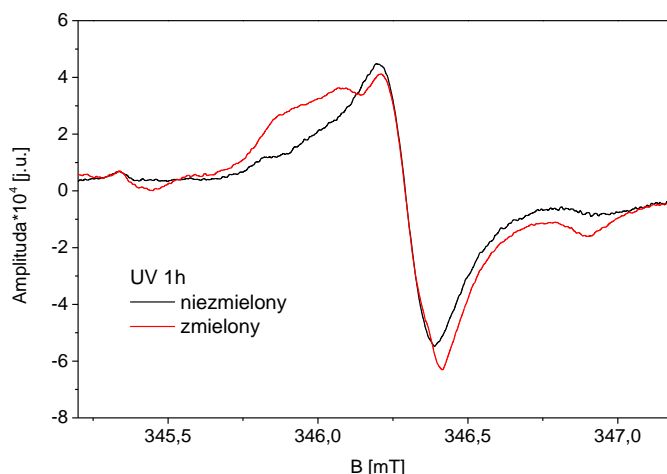


Widma EPR próbki typu 4 zarejestrowane przy różnej mocy mikrofalowej po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (a) i bezpośrednio po naswietleniu UV 1h (b) oraz zarejestrowane w przedziale temperatur 123 – 287 K, po 15 miesiącach od napromieniowania gamma 190 Gy (c) i bezpośrednio po naswietleniu UV 1h (d); $\nu = 9.700$ GHz.

Rys. 6.2.9.

Rys. 6.2.10.

Widma EPR próbki typu 4 przed i po zmieleniu w mózdzierzu agatowym; zakres 2 mT; $\nu = 9.700$ GHz.



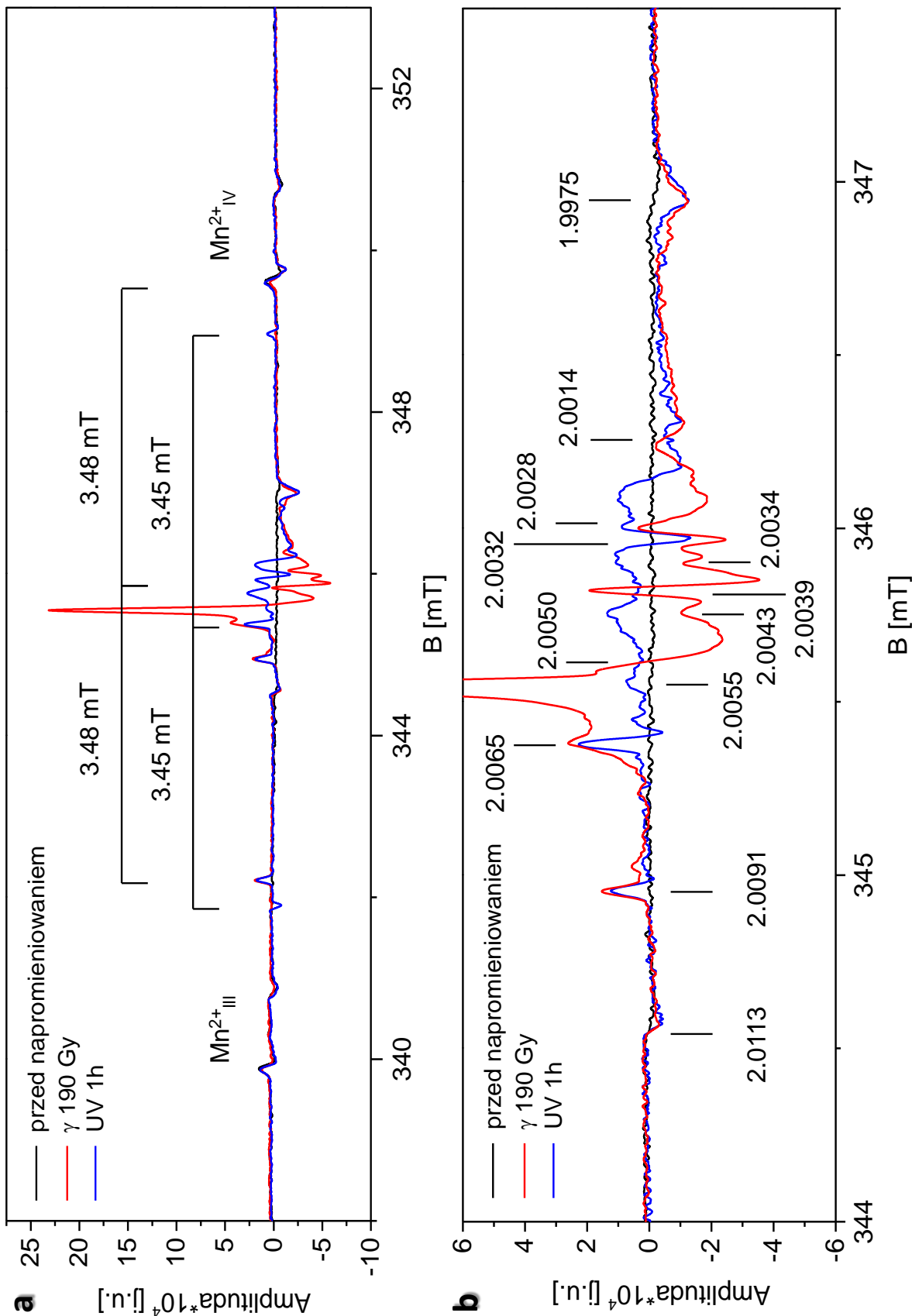
Próbki kalcytu typu 4 po napromieniowaniu gamma oraz UV zostały zbadane w zakresie temperatur od 124 do 287 K (**Rys. 6.2.8.c, d**). Zaobserwowano, że widoczny w obu przypadkach silny izotropowy sygnał o $g = 2.0005$ wraz z obniżaniem temperatury początkowo zwięża się, natomiast poniżej ok. 250 K staje się coraz słabszy i w temperaturze ok. 220 K znika zupełnie. Podobnie dzieje się w przypadku sygnału o $g = 2.0112$, który początkowo zwięża się ze spadkiem temperatury i zanika poniżej 200 K. Wyraźniej widoczne w niższej temperaturze są natomiast anizotropowe sygnały o $g_x = 2.0027$, $g_y = 2.0016$, $g_z = 1.9970$ i $g_x = 2.0210$, $g_y = 2.0088$, $g_z = 2.0039$.

Aby zbadać wpływ rozdrobnienia materiału na tworzenie defektów w wyniku napromieniowania zmielono porcję próbki typu 4 w mózdzierzu agatowym i poddano naświetlaniu UV przez 1 h. Widma EPR zmielonej i oryginalnej próbki naświetlonej UV zestawiono na **Rys. 6.2.10**. Można zauważyć, że w przypadku zmielonej próbki sygnały o $g = 2.0022$ i 1.9970 są silniejsze niż w próbce niezmielonej.

6.2.1.5. Typ 5

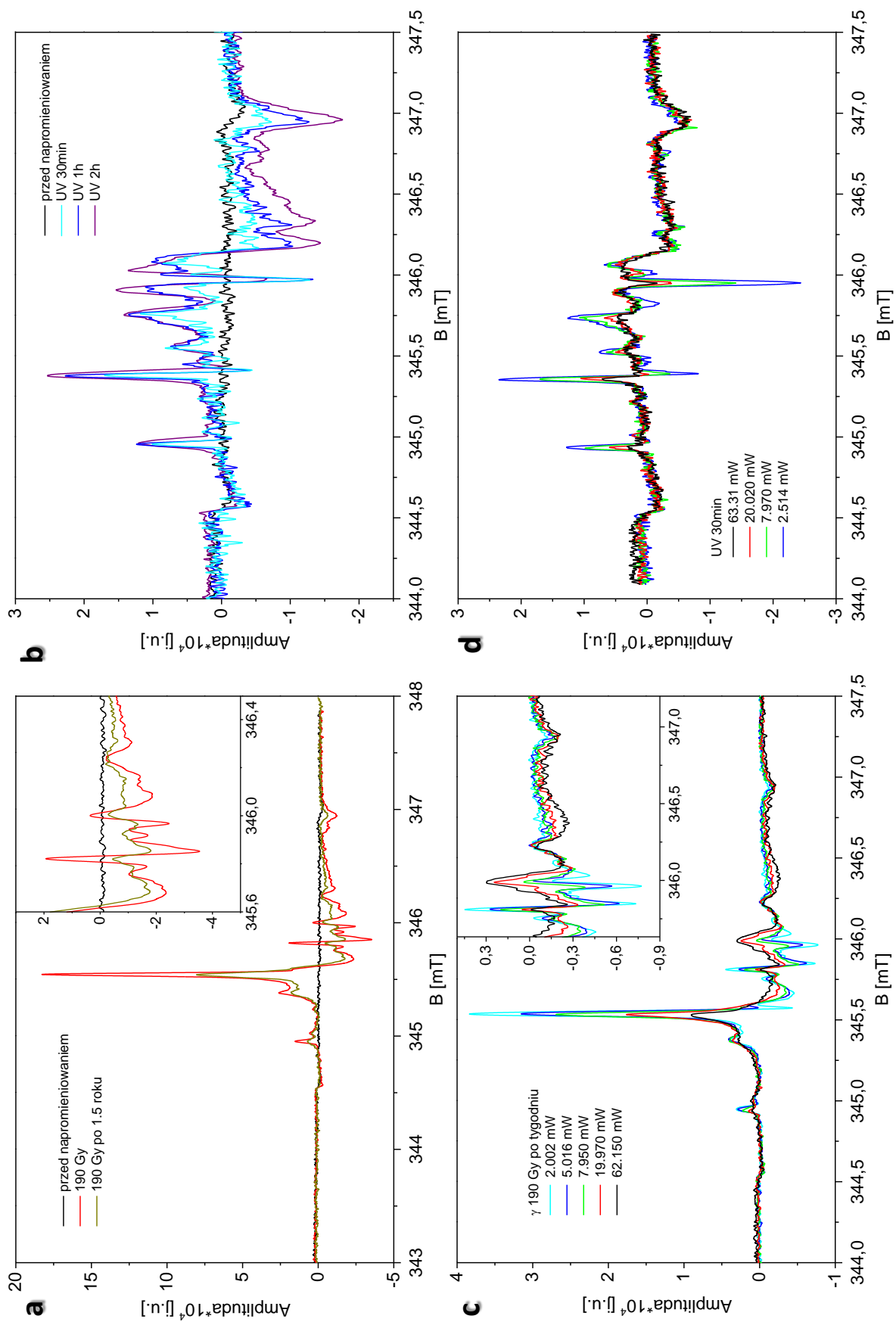
Na widmach EPR próbki 5 przed napromieniowaniem widoczne są tylko dość słabe sygnały pochodzące od jonów manganu. Po napromieniowaniu gamma 190 Gy i UV 1h można natomiast zaobserwować złożone widmo (**Rys. 6.2.11.**). W zakresie 15 mT widoczne są sygnały o strukturze nadsubtelnej, ze stałą rozszczepienia 3.45 mT i 3.48 mT. Na widmie w zakresie 5 mT można zaobserwować szereg sygnałów o współczynnikach $g = 2.0113$, 2.0091, 2.0065, 2.0055, 2.0050, 2.0043, 2.0039, 2.0034, 2.0032, 2.0028, 2.0014 i 1.9975.

W celu zbadania stabilności generowanych defektów widma EPR napromieniowanych gamma próbek były również rejestrowane w pewnych odstępach czasu od napromieniowania: 2, 7, 8 i 21 dniach, 1 miesiącu, 2.5 miesiąca oraz 1.5 roku. Widmo próbki napromieniowanej gamma zarejestrowane po 1.5 roku przedstawiono na **Rys. 6.2.12.a**.



Widma EPR próbki typu 5 przed napromieniowaniem i napromieniowanej gamma 190 Gy i UV 1h w zakresie 15 mT, 16 akumulacji (a), przed napromieniowaniem i napromieniowanej gamma 190 Gy i UV 1h w zakresie 5 mT, 16 akumulacji (b), $\nu = 9.700$ GHz.

Rys. 6.2.II.



Widma EPR próbki typu 5 przed, po napromieniowaniu gamma 190 Gy i po 1.5 roku od napromieniowania; 16 akum. (a), przed i po naświetleniu 30min, 1h i 2h; 16 akum. (b), dla różnej mocy mikrofalowej po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy; 4 akum. (c) i bezpośrednio po naświetleniu UV 30min; 4 akum. (d); $\nu = 9,700$ GHz.

Rys. 6.2.12.

Widma próbki typu 5 po naświetleniu UV przez 30 min, 1 i 2 godziny przedstawiono na **Rys. 6.2.12.b**. Wydłużenie czasu naświetlania nie spowodowało pojawienia się dodatkowych sygnałów, a jedynie wzrost intensywności pojawiających się po 30 min naświetlania linii.

Wykonano pomiary EPR napromieniowanych gamma i UV próbek dla różnych wartości mocy mikrofalowej, w celu lepszego zróżnicowania sygnałów i określenia zależności ich intensywności od mocy. Widma EPR przedstawiono na **Rys. 6.2.12.c, d**.

6.2.1.6. Typ 6

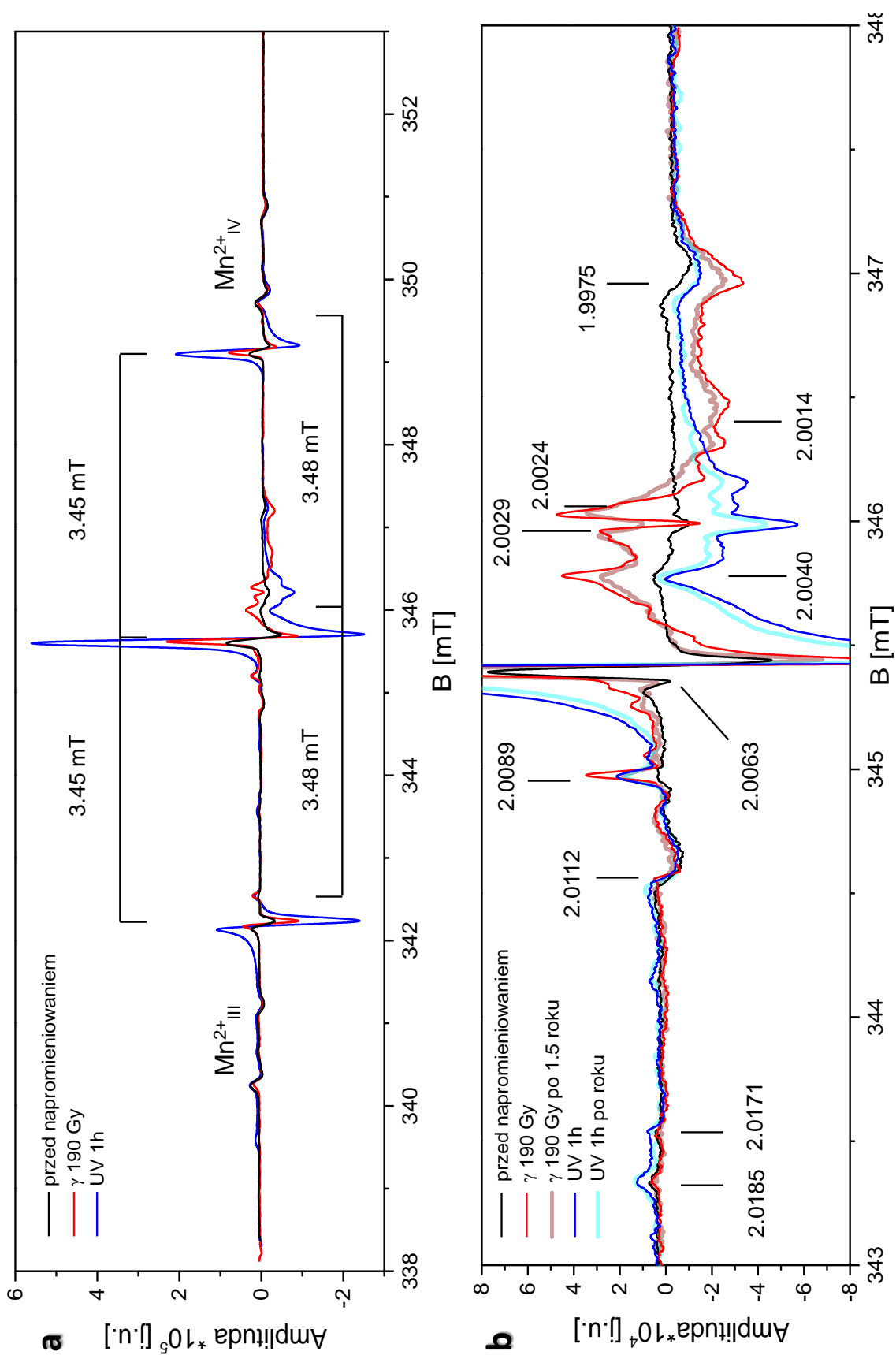
6.2.1.6.1. Próbka 6A

Widma EPR próbki 6A przed i po napromieniowaniu gamma i UV zarejestrowane w zakresach 15 mT i 5 mT przedstawiono na **Rys. 6.2.13**. W zakresie 15 mT widoczne są sygnały o strukturze nadsubtelnej, ze stałą rozszczepienia 3.45 mT i 3.48 mT. Na widmie w zakresie 5 mT można zaobserwować szereg sygnałów o współczynnikach $g = 2.0185, 2.0171, 2.0112, 2.0089, 2.0063, 2.0040, 2.0029, 2.0024, 2.0014$ i 1.9975.

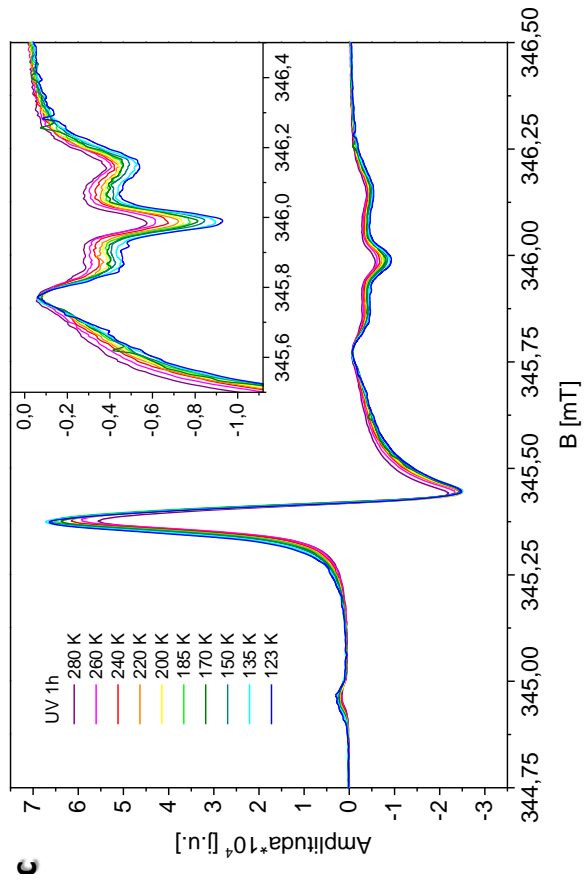
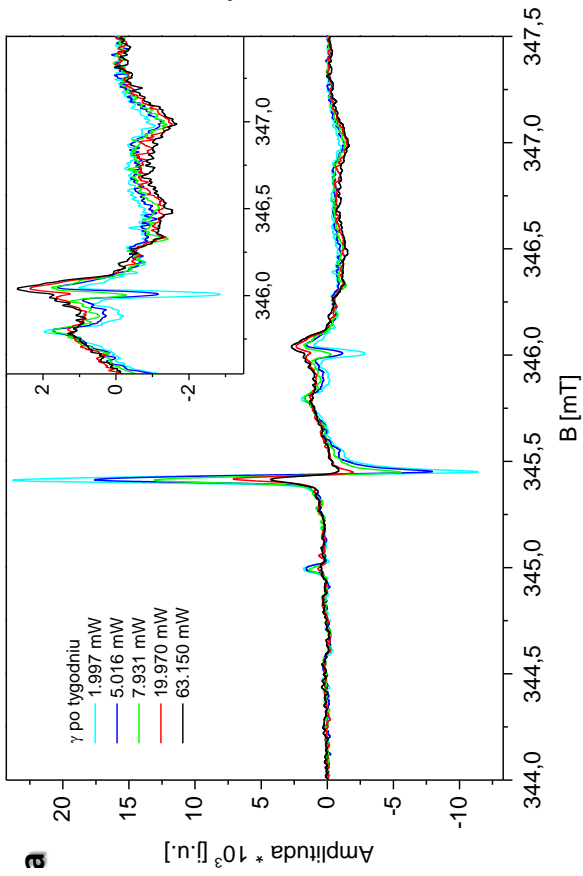
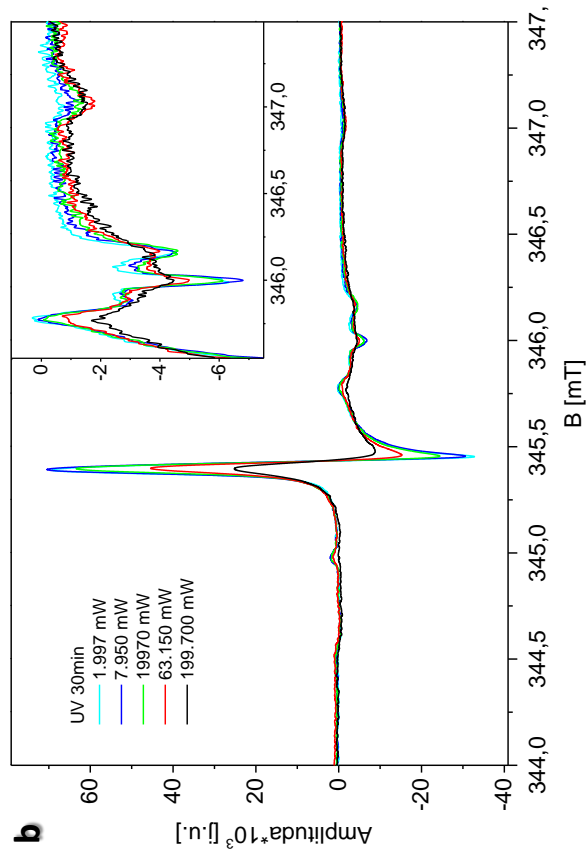
W celu zbadania stabilności generowanych defektów widma EPR napromieniowanych próbek były również rejestrowane w pewnych odstępach czasu od napromieniowania: tygodniu, miesiącu, 2.5 miesiąca i 3 miesiącach, roku oraz 1.5 roku od napromieniowania gamma i 3 miesiącach, roku i 1.5 roku od naświetlenia UV. Na **Rys. 6.2.13.b** przedstawiono widmo próbki napromieniowanej gamma zarejestrowane po 1.5 roku oraz próbki naświetlonej UV po roku.

Wykonano pomiary EPR napromieniowanych gamma i UV próbek dla różnych wartości mocy mikrofalowej, w celu lepszego zróżnicowania sygnałów i określenia zależności ich intensywności od mocy. Wyniki pomiarów przedstawiono na **Rys. 6.2.14.a, b**.

Próbka 6A naświetlona UV przez 1h została zbadana w zakresie temperatur od 123 do 286 K. Widma EPR przedstawiono na **Rys. 6.2.14.c**. Nie zaobserwowano znaczących zmian na widmie wraz z obniżaniem temperatury.

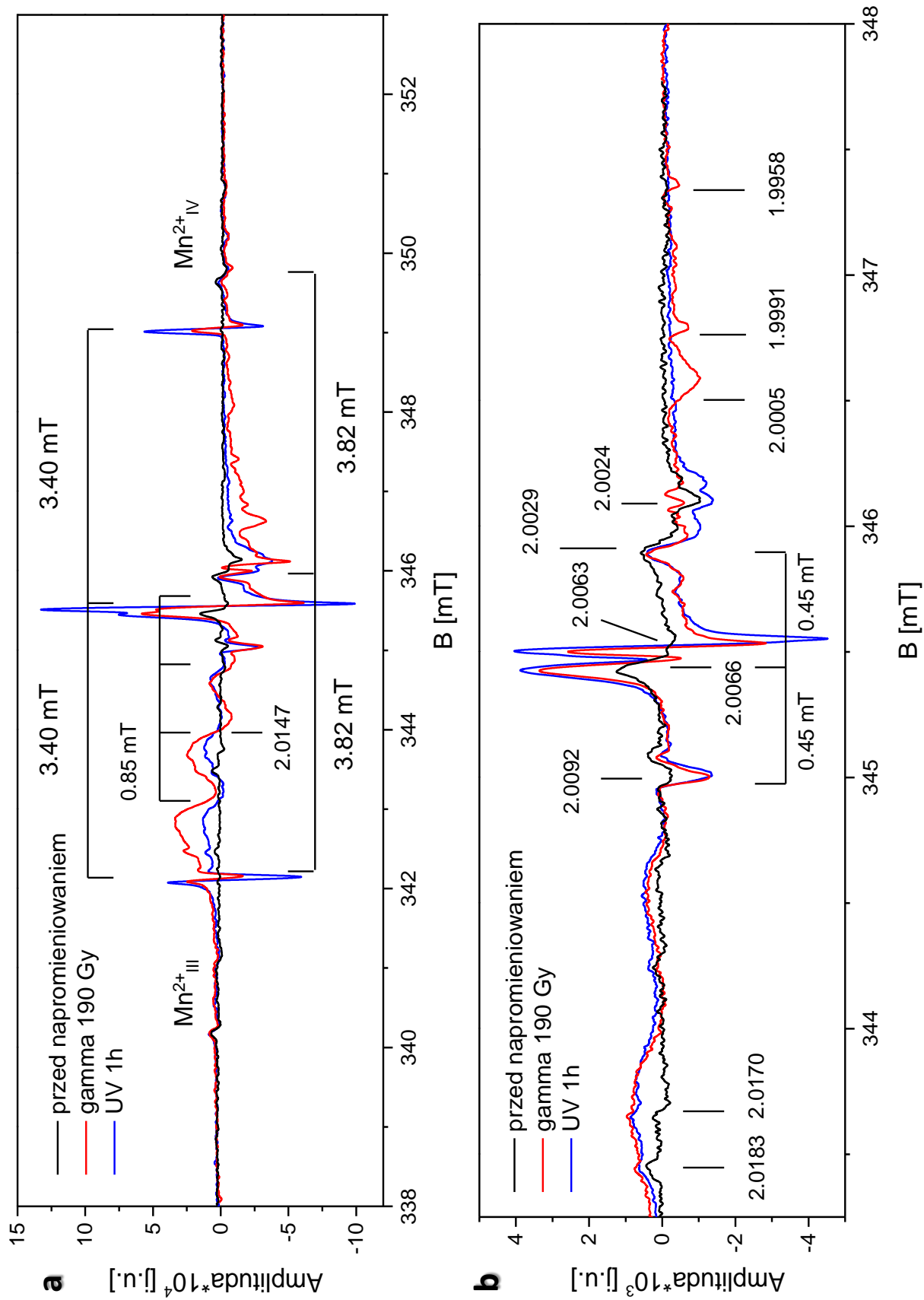


Rys. 6.2.13. Widma EPR próbki typu 6A przed napromieniowaniem j i napromieniowanej gamma 190 Gy i UV 1h w zakresie 15 mT; 16 akum. (a), przed napromieniowaniem i napromieniowanej gamma 190 Gy (bezpośrednio po i po 1.5 roku) i UV 1h (bezpośrednio po i po roku) w zakresie 5 mT; 16 akum. (b); $\nu = 9.700$ GHz.

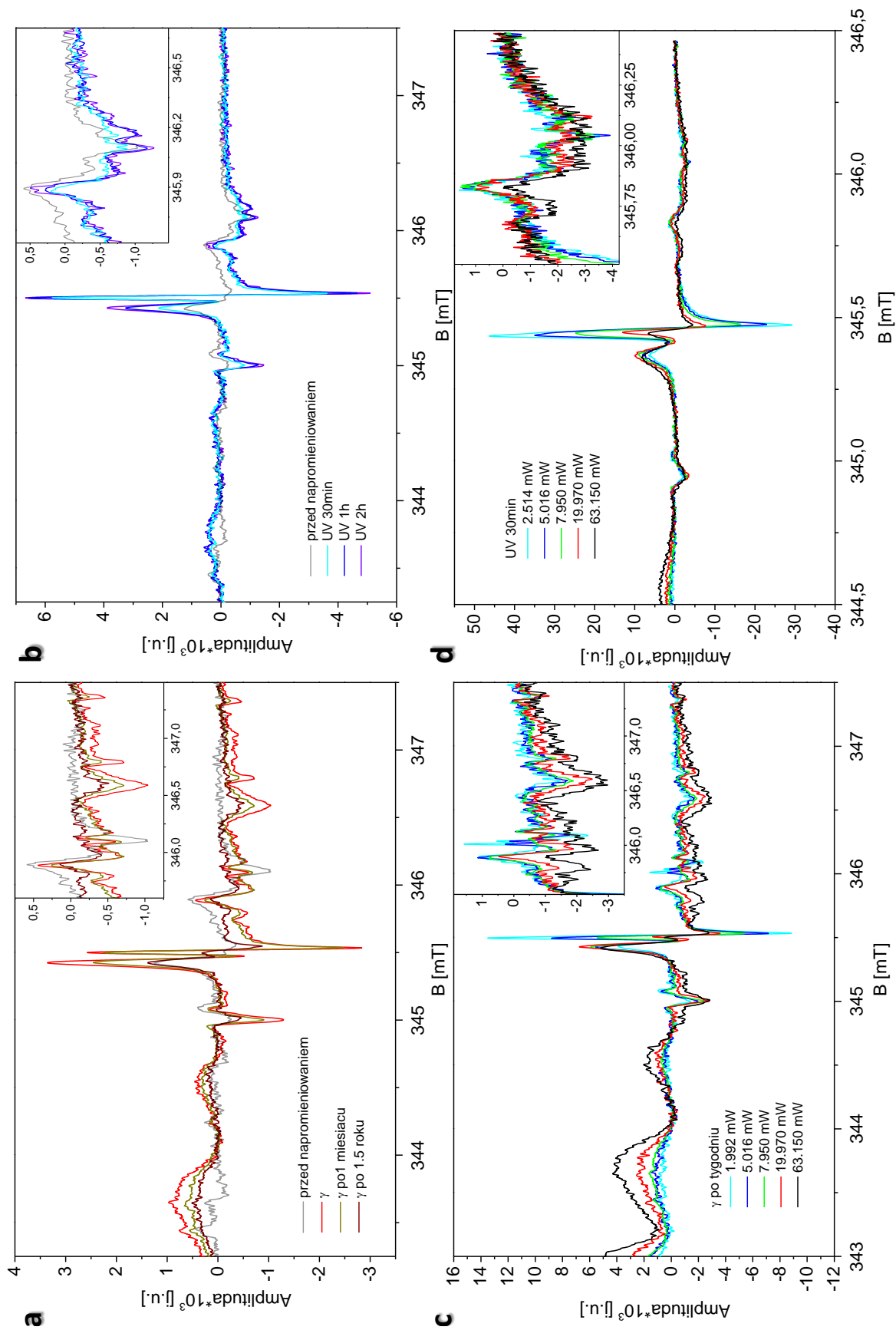


Rys. 6.2.14.

Widma EPR próbki typu 6A przy różnej mocy mikrofalowej po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (a) i bezpośrednio po naswietleniu UV 30min (b) oraz naswietlonej UV przez 1h zarejestrowane w zakresie temperatur 123-286 K; $\nu = 9.700$ GHz.



Rys. 6.2.15. Widma EPR próbki typu 6B przed napromieniowaniem i napromieniowanej gamma 190 Gy i UV 1h w zakresie 15 mT; 16 akum. (a) i 5 mT; 16 akum. (b); $\nu = 9.700$ GHz.



Ry: 6.2.16.

Widma EPR próbki typu 6B przed napromieniowaniem i napromieniowaniem gamma 190 Gy, bezpośrednio po napromieniowaniu, po miesiącu i po 1.5 roku; 16 akum. (a), przed napromieniowaniem i naświetlonej UV 30min, 1h i 2h; 16 akum. (b) oraz dla różnych mocy mikrofalowej po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy; 16 akum. (c) i bezpośrednio po naświetleniu UV 30 min, zakres 2 mT; 4 akum. (d); $\nu = 9.700$ GHz.

6.2.1.6.2. Próbką 6B

Widma EPR próbki 6B przed i po napromieniowaniu gamma i UV zarejestrowane w zakresach 15 mT i 5 mT przedstawiono na **Rys. 6.2.15**. W zakresie 15 mT widoczne są sygnały o strukturze nadsubtelnej, ze stałymi rozszczepienia 3.40 mT i 3.82 mT. Można zauważyć również kwartet linii o średnim współczynniku $g = 2.0147$ i stałej rozszczepienia $A = 0.85$ mT. Na widmie w zakresie 5 mT można zaobserwować szereg sygnałów o współczynnikach g wynoszących 2.0183, 2.0170, 2.0092, 2.0066, 2.0063, 2.0029, 2.0024, 2.0005, 1.9991 i 1.9958.

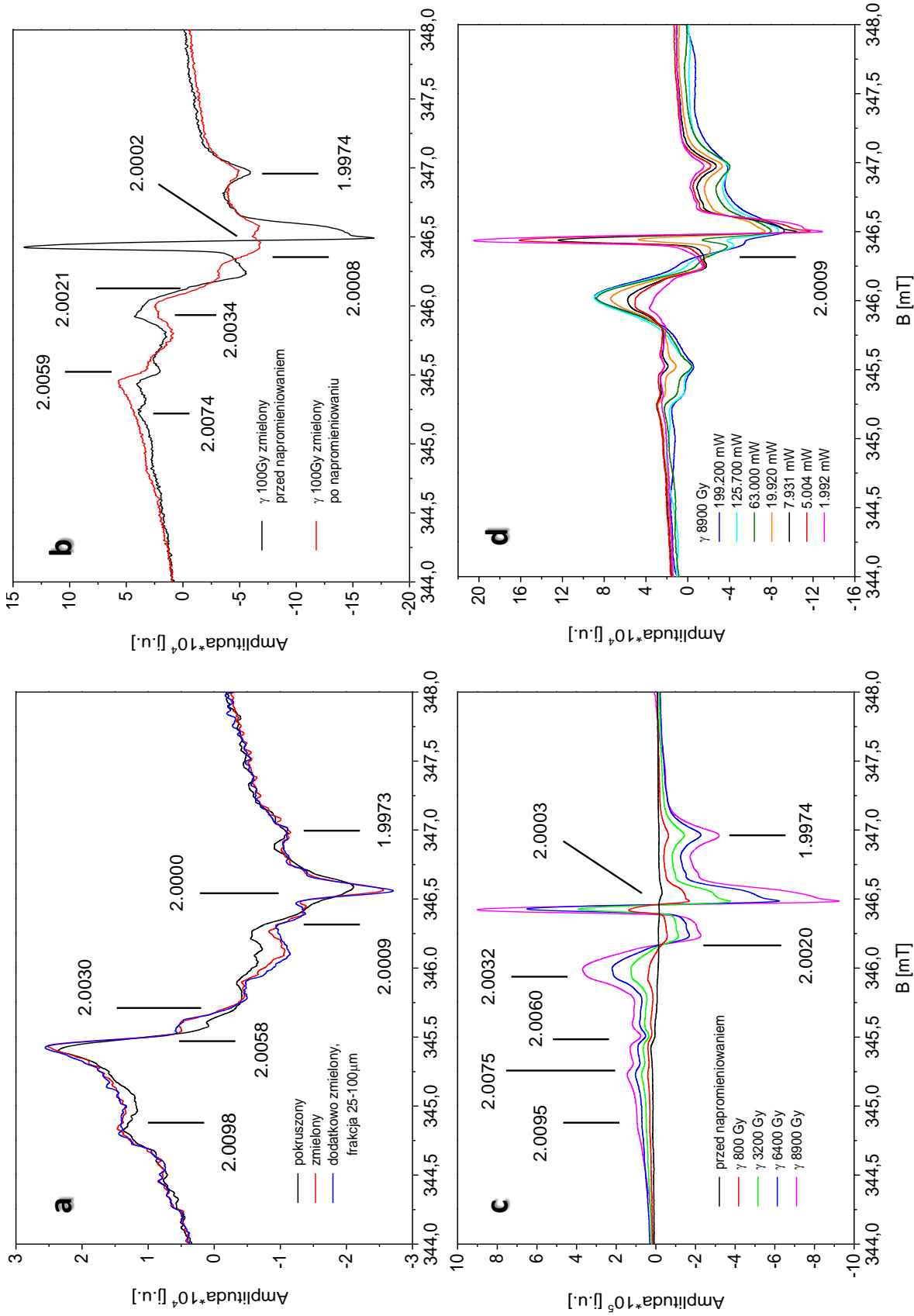
W celu zbadania stabilności generowanych defektów widma EPR napromieniowanych gamma próbek były również rejestrowane w pewnych odstępach czasu od napromieniowania. Na **Rys. 6.2.16.a** przedstawiono widma próbki zarejestrowane po miesiącu i po 1.5 roku od napromieniowania. Na **Rys. 6.2.16.b** zestawiono widma próbki 6B naświetlonej UV przez 30 min, 1 i 2 godziny. Zaobserwowano wzrost intensywności sygnałów przy wydłużeniu czasu naświetlenia. Wykonano również pomiary EPR napromieniowanych gamma i UV próbek dla różnych wartości mocy mikrofalowej, w celu lepszego zróżnicowania sygnałów i określenia zależności ich intensywności od mocy. Wyniki pomiarów przedstawiono na **Rys. 6.2.16.c, d**.

6.2.1.7. Typ 7

Typ 7 to sproszkowany odłamek naturalnego monokryształu kalcytu. Pomiary EPR rozpoczęto od zbadania wpływu stopnia zmielenia próbki na widmo EPR. **Rys. 6.2.17.a** przedstawia widma 3 próbek: kryształu pokruszonego na drobne fragmenty, próbki zmielonej w móżdzierzu agatowym oraz próbki o ziarnach 25-100 μm , uzyskanej poprzez przesianie zmielonego kryształu. Największe różnice widać w przypadku sygnału o $g = 2.0000$, który jest silniejszy w przypadku próbek o mniejszych ziarnach.

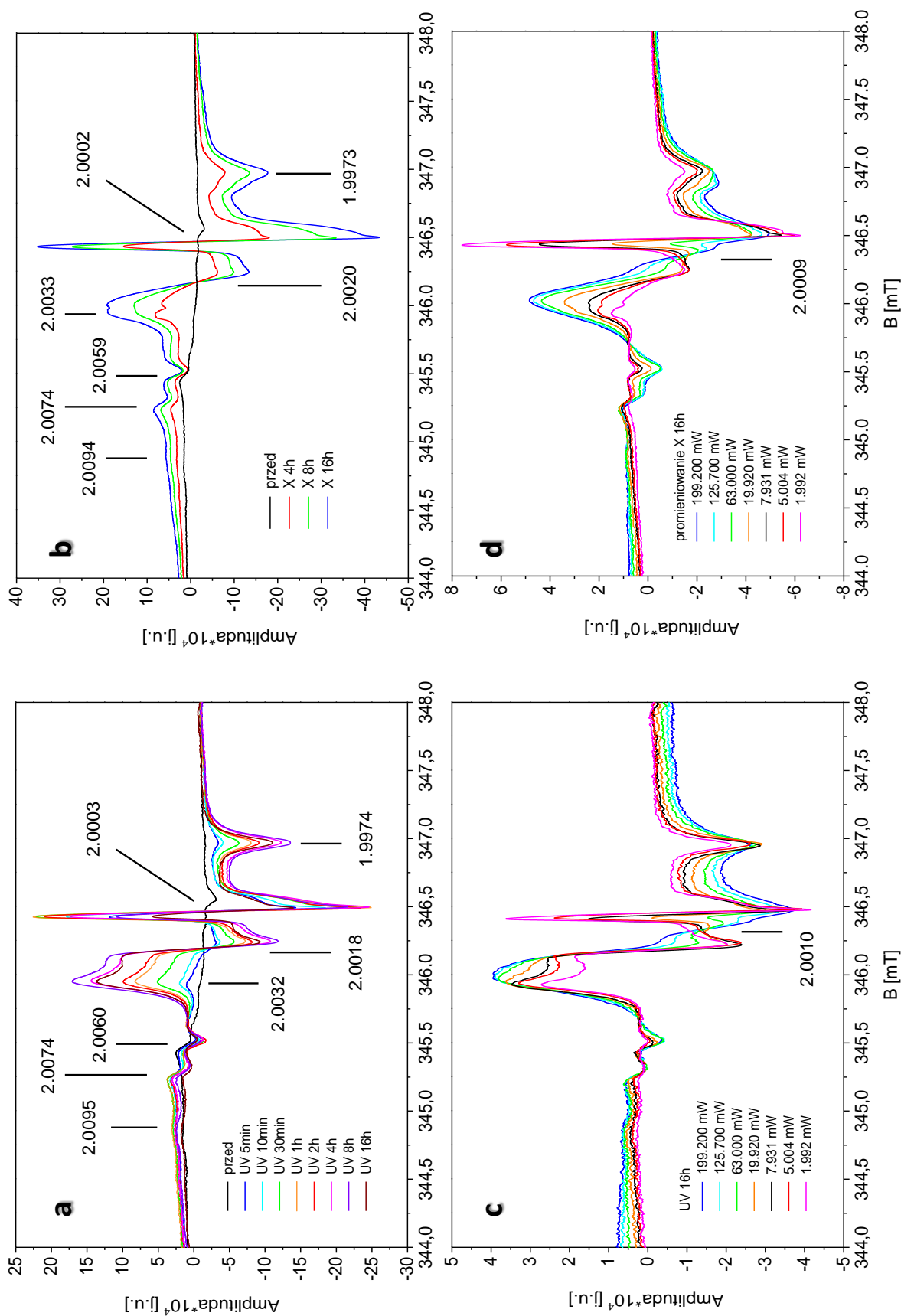
Porównano również widma próbki sproszkowanej przed napromieniowaniem gamma z próbką sproszkowaną po napromieniowaniu (**Rys. 6.2.17.b**). Zaobserwowano szereg różnic pomiędzy widmami, w szczególności powstanie bardzo silnego sygnału o $g = 2.0002$ w przypadku próbki zmielonej przed napromieniowaniem.

Do dalszych badań EPR sproszkowanego monokryształu kalcytu wykorzystano frakcję 25-100 μm . Materiał podzielono na trzy części, a każdą z nich napromieniowano innym rodzajem promieniowania: gamma, X oraz UV.



Widma EPR monokryształu kalcytu: pokruszonego, zmielonego oraz dodatkowo zmielonej frakcji 25-100 μ m; 16 akum. (a); napromieniowanego gamma dawką 800 Gy przed i po zmieleniu; 16 akum. (b), frakcji 25-100 μ m napromieniowanej gamma różnymi dawkami; 16 akum. (c) i frakcji 25-100 μ m napromieniowanej dawką 8900 Gy dla różnej mocy mikrofalowej; 2 akum. (d); $\nu = 9.700$ GHz.

Rys. 6.2.16.

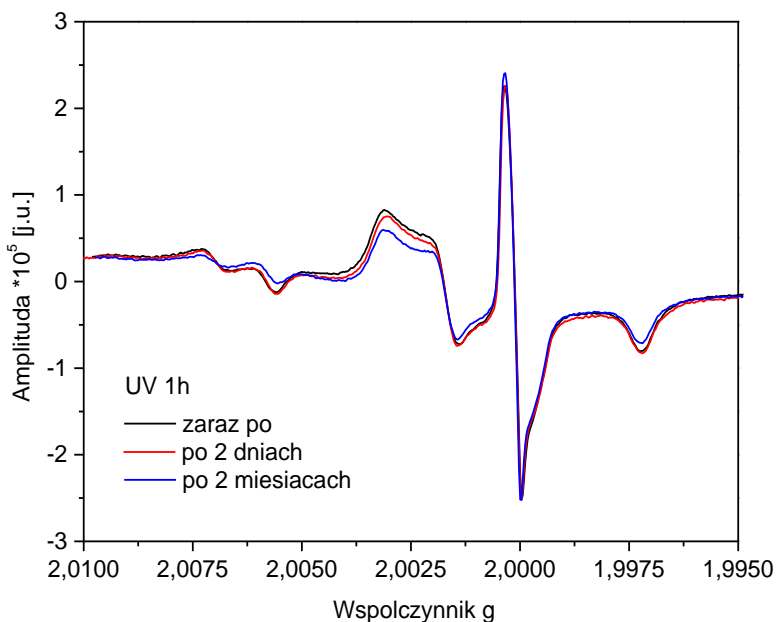


Rys. 6.2.17. Widma EPR sproszkowanego monokryształu (25-100 μm) dla różnego czasu naswietlania światłem UV; 16 akum. (a) i promieniowaniem X; 16 akum. (b) oraz zarejestrowane przy różnej mocy mikrofalowej dla próbki naswietlonej UV przez 16h; 2 akum. (c) i promieniowaniem X przez 16 h; 2 akum. (d); $\nu = 9,700$ GHz.

Widma EPR sproszkowanego monokryształu po napromieniowaniu gamma dawkami 800, 3200, 6400 and 8900 Gy przedstawiono na **Rys. 6.2.17.c**. Sygnały widoczne po napromieniowaniu charakteryzują się współczynnikami g wynoszącymi 2.0095, 2.0075, 2.0060, 2.0032, 2.0020, 2.0003, 1.9974 i rosną wraz z dawką promieniowania. Szczególny silny jest sygnał o $g = 2.0003$. Zarejestrowano również widma EPR próbki napromieniowanej dawką 8900 Gy przy różnej mocy mikrofalowej (**6.2.17.d**). Dla wysokich mocy widoczny jest sygnał o $g = 2.0009$, zanikający przy mocy 7.931 mW, przy której zwykle wykonywane były pomiary.

Widma EPR sproszkowanego monokryształu po naświetleniu UV przedstawiono na **6.2.18.a**. Zastosowano kilka czasów naświetlania: 5 min, 10 min, 30 min oraz 1, 2, 4, 8 i 16 godzin. Wyraźne sygnały są widoczne już po 5 min naświetlania UV. Widma mają charakter zbliżony do widm uzyskanych po napromieniowaniu gamma, z sygnałami o współczynniku g równym 2.0095, 2.0074, 2.0060, 2.0032, 2.0018, 2.0003, 1.9974, należy jednak zwrócić uwagę na różnice w centralnej części widma. Można zaobserwować, że początkowo amplituda wszystkich sygnałów rośnie wraz z czasem naświetlania, jednak po przekroczeniu 1 godziny amplituda silnego sygnału o $g = 2.0003$ zaczyna maleć, podczas gdy inne sygnały nadal rosną w miarę naświetlania. **6.2.18.c** przedstawia zestawienie widm EPR próbki naświetlonej UV przez 16 h zarejestrowane przy różnej mocy mikrofalowej. W tym przypadku również widoczny jest sygnał o $g = 2.0010$, zanikający przy mocy 7.931 mW.

Wykonano również pomiary próbki naświetlonej UV przez 1 h po 2 dniach oraz po 2 miesiącach od naświetlania (**Rys. 6.2.18**). Zaobserwowano spadek intensywności niektórych sygnałów. Intensywność silnej linii o $g = 2.0003$ nie uległa widocznym zmianom.



Rys. 6.2.18.

Widma EPR próbki typu 7 naświetlonej UV 1 h zarejestrowane bezpośrednio po, 2 dni po oraz 2 miesiące po naświetleniu; 16 akum.; $\nu = 9.700$ GHz.

Widma EPR proszku po napromieniowaniu promieniowaniem X przedstawiono na **6.2.18.b**. Próbkę napromieniowano przez 4, 8 i 16 godzin. Charakter widma jest zbliżony do próbek naświetlonych gamma i UV, tu również widać jednak pewne różnice w centralnej części widma. Współczynniki g widocznych sygnałów wynoszą 2.0094, 2.0074, 2.0059, 2.0033, 2.0020, 2.0002, 1.9973, wszystkie sygnały rosną wraz z czasem napromieniowania. Dla próbki napromieniowanej X przez 16 h zarejestrowano sygnały EPR przy różnej mocy mikrofalowej (**6.2.18.d**). Dla mocy mikrofalowej powyżej 7.931 mW również widoczny jest sygnał o $g = 2.0009$.

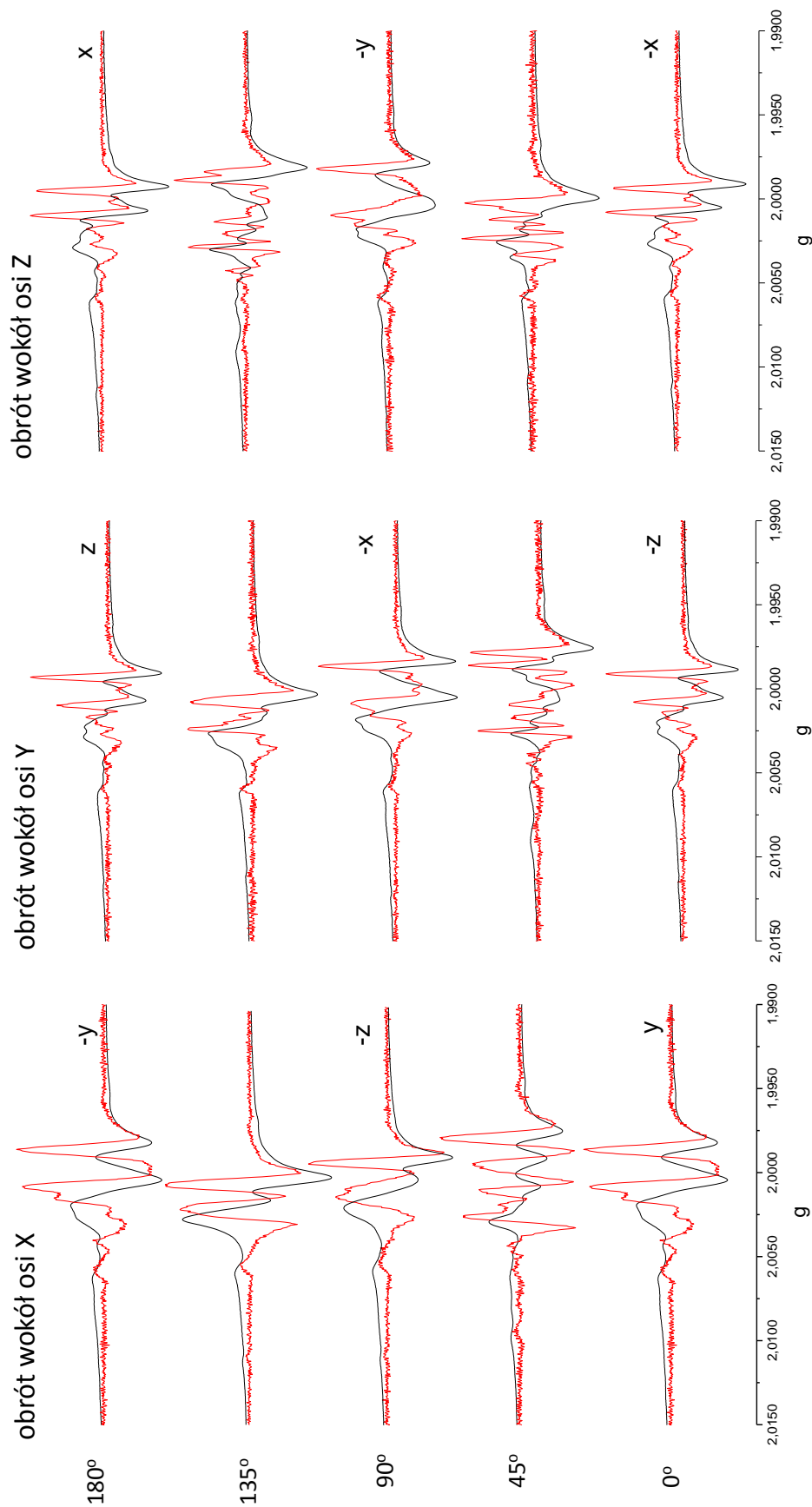
6.2.2. Pomiary kątowe monokryształu kalcytu

Pomiary kątowe monokryształu kalcytu wykonano na odłamku napromieniowanym gamma dawką 400 Gy. Widma EPR były rejestrowane co 5° w obrocie wokół każdej z osi laboratoryjnych x , y , z . Określenie osi krystalograficznych odłamka monokryształu wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego już po pomiarze EPR, aby uniknąć wygenerowania dodatkowych defektów w kryształach przez promieniowanie X. Ułożenie osi laboratoryjnych w stosunku do osi krystalograficznych odłamka przedstawiono na **Rys. 5.3.4**. Podjęto także próby pomiarów kątowych odłamka monokryształu kalcytu naświetlonego UV, jednak uzyskane sygnały były praktycznie niewidoczne nawet po 16 h naświetlania.

Ze względu na dużą złożoność widm EPR do dalszych analiz wykorzystano widma w postaci drugiej pochodnej sygnału absorpcji. Zestawienie pierwszej i drugiej pochodnej sygnału absorpcji dla wybranych orientacji wokół osi x , y i z przedstawiono na **Rys. 6.2.19**. Drugiej pochodnej sygnału użyto do wykonania map przedstawionych na **Rys. 6.2.20.a**, **Rys. 6.2.21.a** i **Rys. 6.2.22.a**, które znacznie ułatwiły wyznaczenie przebiegów kątowych poszczególnych sygnałów w obrocie wokół osi x , y , z . Zaobserwowano szereg linii charakteryzujących się anizotropią współczynnika g oraz cztery linie, które nie wykazują anizotropii (**Rys. 6.2.20.b**, **Rys. 6.2.21.b** i **Rys. 6.2.22.b**). Współczynniki g dla linii niewykazujących anizotropii oraz ich uśrednione wartości przedstawiono w **Tabeli 6.2.1**.

Tabela 6.2.1. Współczynniki rozszczepienia spektroskopowego dla linii nie wykazujących anizotropii

Linia	Współczynnik g			
	obrót wokół x	obrót wokół y	obrót wokół z	średnia
I	2.0010	2.0008	2.0012	2.0010
II	2.0020	2.0018	2.0020	2.0019
III	2.0057	2.0058	2.0057	2.0057
IV	2.0109	2.0108	2.0106	2.0108

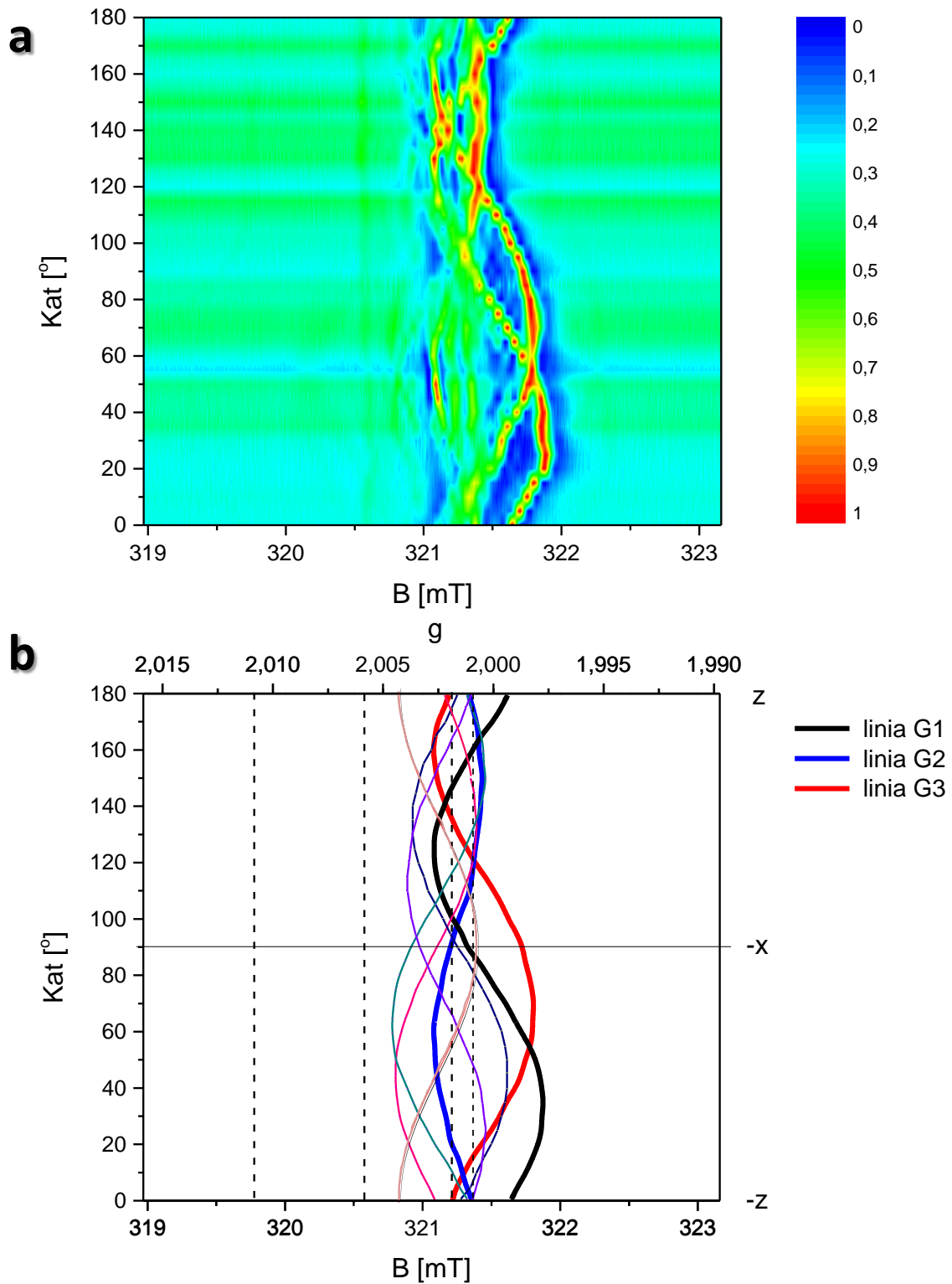


Rys. 6.2.19. Zestawienie widm EPR monokryształu kalcytu dla wybranych kątów w obrocie wokół osi x , y i z . Czarną linią oznaczono pierwszą, a czerwoną drugą pochodną sygnału absorpcji. Dla orientacji 0° , 90° i 180° zaznaczono do której osi równoległy jest wektor pola magnetycznego. Moc mikrofal. 19.970 mW; ampl. mod. 0.1 mT (obrót wokół x), 0.05 mT (obrót wokół y i z), $\nu = 9.700$ GHz.



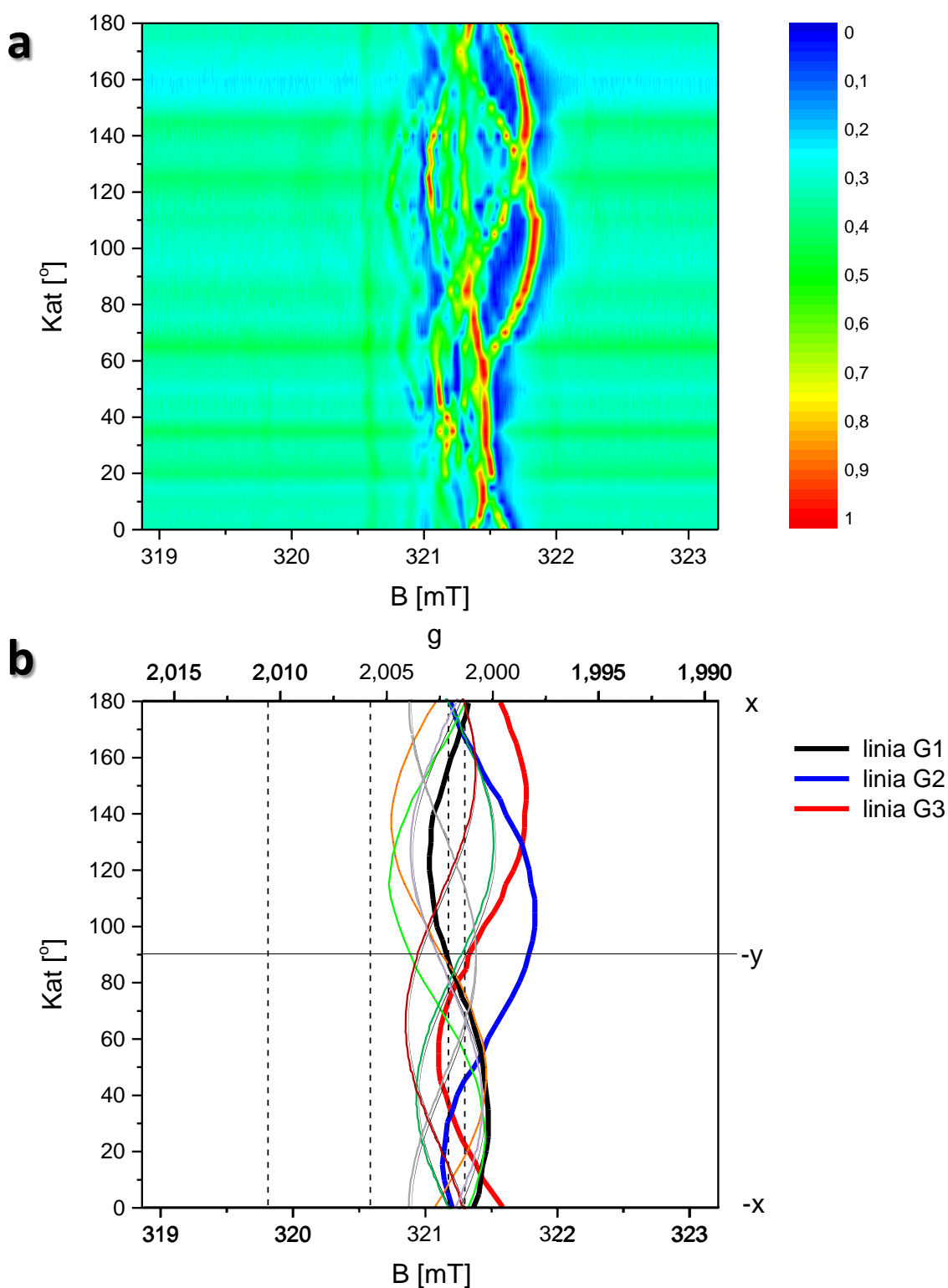
Rys. 6.2.20.

Mapa topograficzna powstała z zestawienia widm EPR napromieniowanego gamma monokryształu kalcytu w obrocie wokół osi laboratoryjnej x (a); przebiegi kątowe zaobserwowanych linii: G1, G2, G3, dodatkowe linie, dla których nie znaleziono odpowiedników w obrocie wokół pozostałych osi, linie przerywane - sygnały nie wykazujące anizotropii (b).



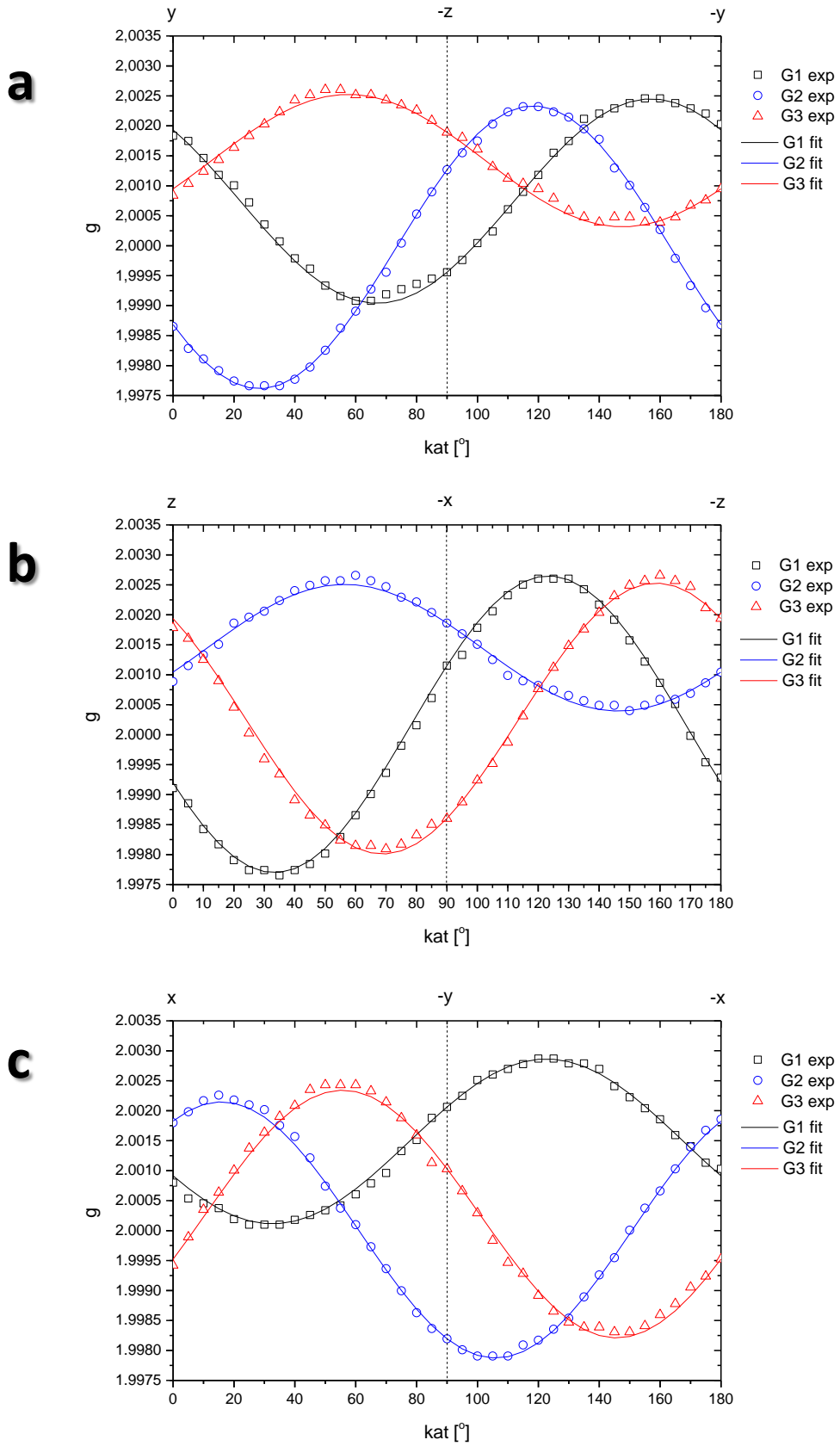
Rys. 6.2.21.

Mapa topograficzna powstała z zestawienia widm EPR napromieniowanego gamma monokryształu kalcytu w obrocie wokół osi laboratoryjnej y (a); przebiegi kątowe zaobserwowanych linii: G1, G2, G3, dodatkowe linie, dla których nie znaleziono odpowiedników w obrocie wokół pozostałych osi, linie przerywane - sygnały nie wykazujące anizotropii (b).



Rys. 6.2.22.

Mapa topograficzna powstała z zestawienia widm EPR napromieniowanego gamma monokryształu kalcytu w obrocie wokół osi laboratoryjnej z (a); przebiegi kątowe zaobserwowanych linii: G1, G2, G3, dodatkowe linie, dla których nie znaleziono odpowiedników w obrocie wokół pozostałych osi, linie przerywane - sygnały nie wykazujące anizotropii (b).



Rys. 6.2.23. Wykres zmian kątowych współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g dla trzech głównych linii (G1, G2, G3) w obrocie wokół osi x (a), y (b) i z (c). Symbolami oznaczono punkty eksperymentalne, a liniami ciągłymi dopasowane sinusoidy.

Prawie wszystkie te linie zajmują wąski obszar widma między 320.5 a 322 mT, w związku z tym częściowo się nakładają, co niekiedy uniemożliwia prześledzenie anizotropii danej linii w obrocie wokół wszystkich trzech osi. Okazało się to możliwe tylko dla trzech najsilniejszych linii, oznaczonych jako G1, G2 i G3. **Rys. 7.3.30.** przedstawia wykres zmian kątowych współczynnika g dla tych linii w obrocie wokół osi x , y i z układu laboratoryjnego wraz z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi. Do wyznaczania tensora \mathbf{g} wykorzystano metodę opisaną w rozdziale 2.1.2.1. Dla każdej z trzech linii otrzymano elementy macierzy \mathbf{g}^2 , a następnie zdiagonalizowano każdą z nich wykorzystując program MatLab. Poniżej podano macierze \mathbf{g}^2 przed i po diagonalizacji.

$$\mathbf{g}_1^2 = \begin{bmatrix} 4.0041 & -0.0050 & -0.0091 \\ -0.0050 & 4.0080 & -0.0049 \\ -0.0091 & -0.0049 & 3.9975 \end{bmatrix} \quad {}^d\mathbf{g}_1^2 = \begin{bmatrix} 3.9887 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0093 & 0 \\ 0 & 0 & 4.0117 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}_2^2 = \begin{bmatrix} 4.0074 & 0.0045 & 0.0039 \\ 0.0045 & 3.9938 & -0.0079 \\ 0.0039 & -0.0079 & 4.0046 \end{bmatrix} \quad {}^d\mathbf{g}_2^2 = \begin{bmatrix} 3.9879 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0076 & 0 \\ 0 & 0 & 4.0103 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}_3^2 = \begin{bmatrix} 3.9963 & 0.0077 & -0.0061 \\ 0.0077 & 4.0040 & 0.0040 \\ -0.0061 & 0.0040 & 4.0077 \end{bmatrix} \quad {}^d\mathbf{g}_3^2 = \begin{bmatrix} 3.9887 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0087 & 0 \\ 0 & 0 & 4.0105 \end{bmatrix}$$

Po spierwiastkowaniu wartości głównych tensora \mathbf{g}^2 otrzymano składowe g_{xx} , g_{yy} i g_{zz} oraz macierz cosinusów kierunkowych:

$$\mathbf{g}_1 = \begin{bmatrix} \mathbf{1.9972} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{2.0023} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{2.0029} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0.55666 & 0.42918 & -0.71129 \\ 0.33638 & 0.66643 & 0.66537 \\ 0.75959 & -0.60965 & 0.22661 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}_2 = \begin{bmatrix} \mathbf{1.9970} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{2.0019} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{2.0026} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -0.28620 & -0.62655 & 0.72493 \\ 0.83861 & -0.52977 & -0.12680 \\ 0.46349 & 0.57165 & 0.67705 \end{bmatrix}$$

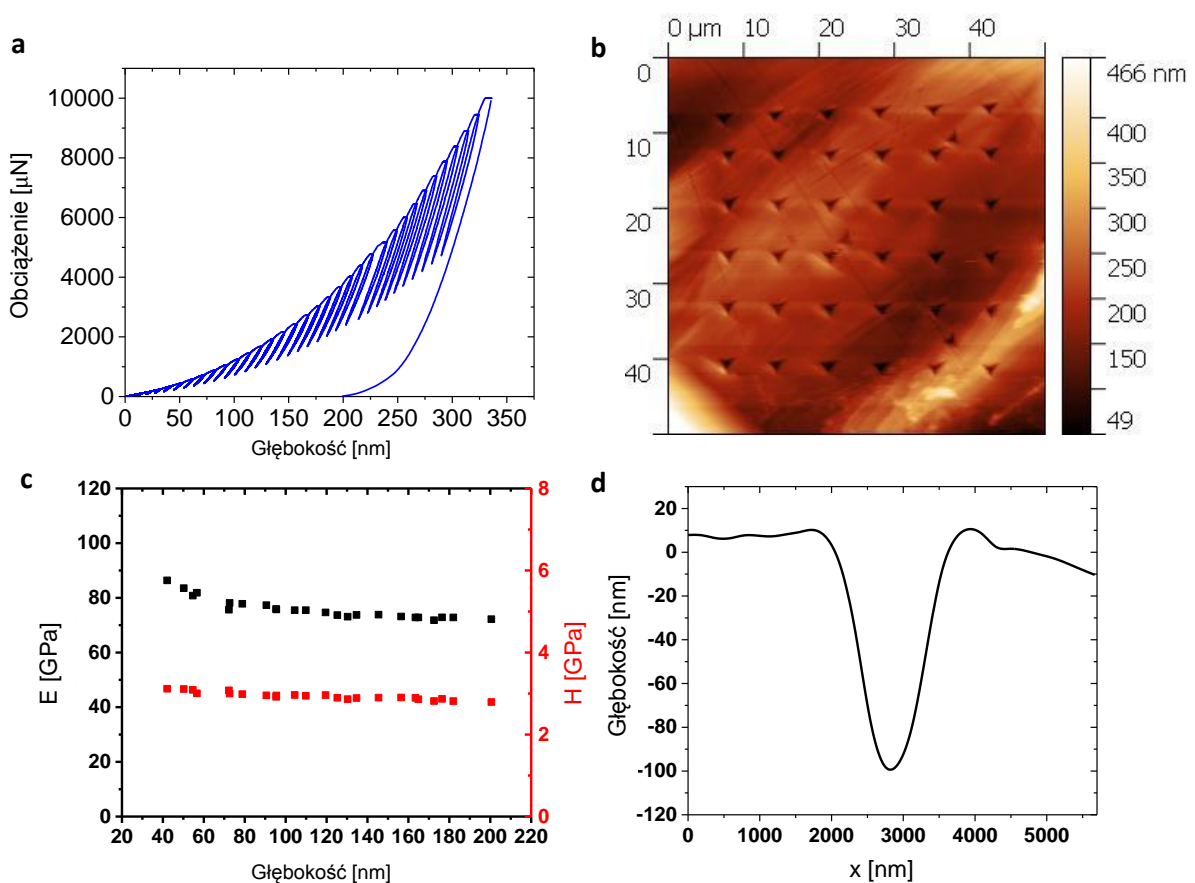
$$\mathbf{g}_3 = \begin{bmatrix} \mathbf{1.9972} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{2.0022} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{2.0026} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 0.79211 & 0.55715 & -0.24928 \\ -0.49368 & 0.82498 & 0.27513 \\ 0.35894 & -0.09487 & 0.92853 \end{bmatrix}$$

Jak widać wartości składowych g_{xx} , g_{yy} i g_{zz} dla linii G1, G2 i G3 są takie same w granicy niepewności, co oznacza że są one związane z tym samym centrum paramagnetycznym, natomiast różne wartości cosinusów kierunkowych dla G1, G2 i G3 oznaczają różną orientację tych centrów względem osi krystalograficznych.

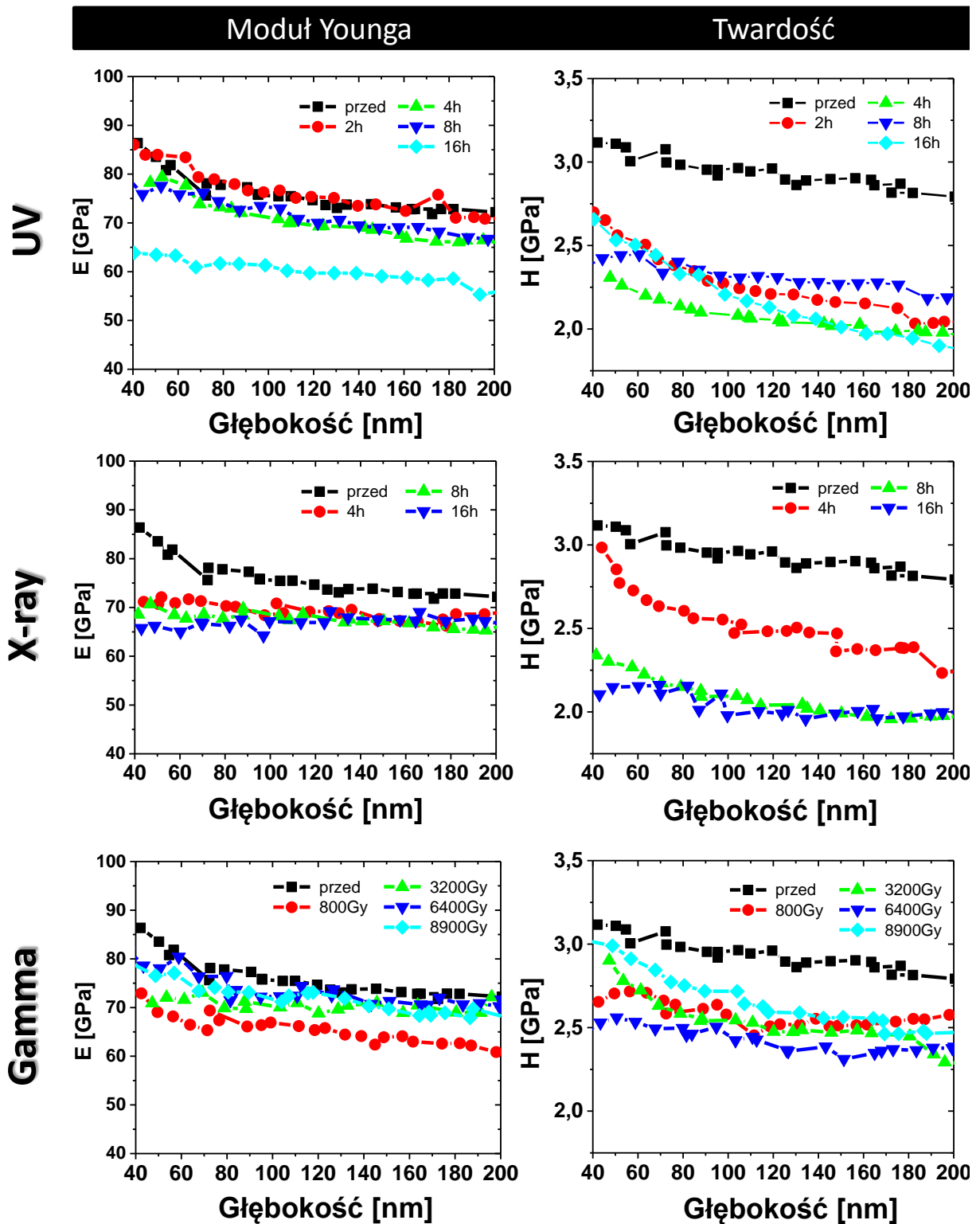
6.3. Pomiary własności mechanicznych

Odłamki monokryształu kalcytu zostały przygotowane wg procedury opisanej w rozdziale 5.3.2. i poddane pomiarom własności mechanicznych za pomocą nanoindentacji. W pierwszej kolejności zmierzono odłamek nie poddany napromieniowaniu w laboratorium, a następnie odłamki napromieniowane UV, gamma i X.

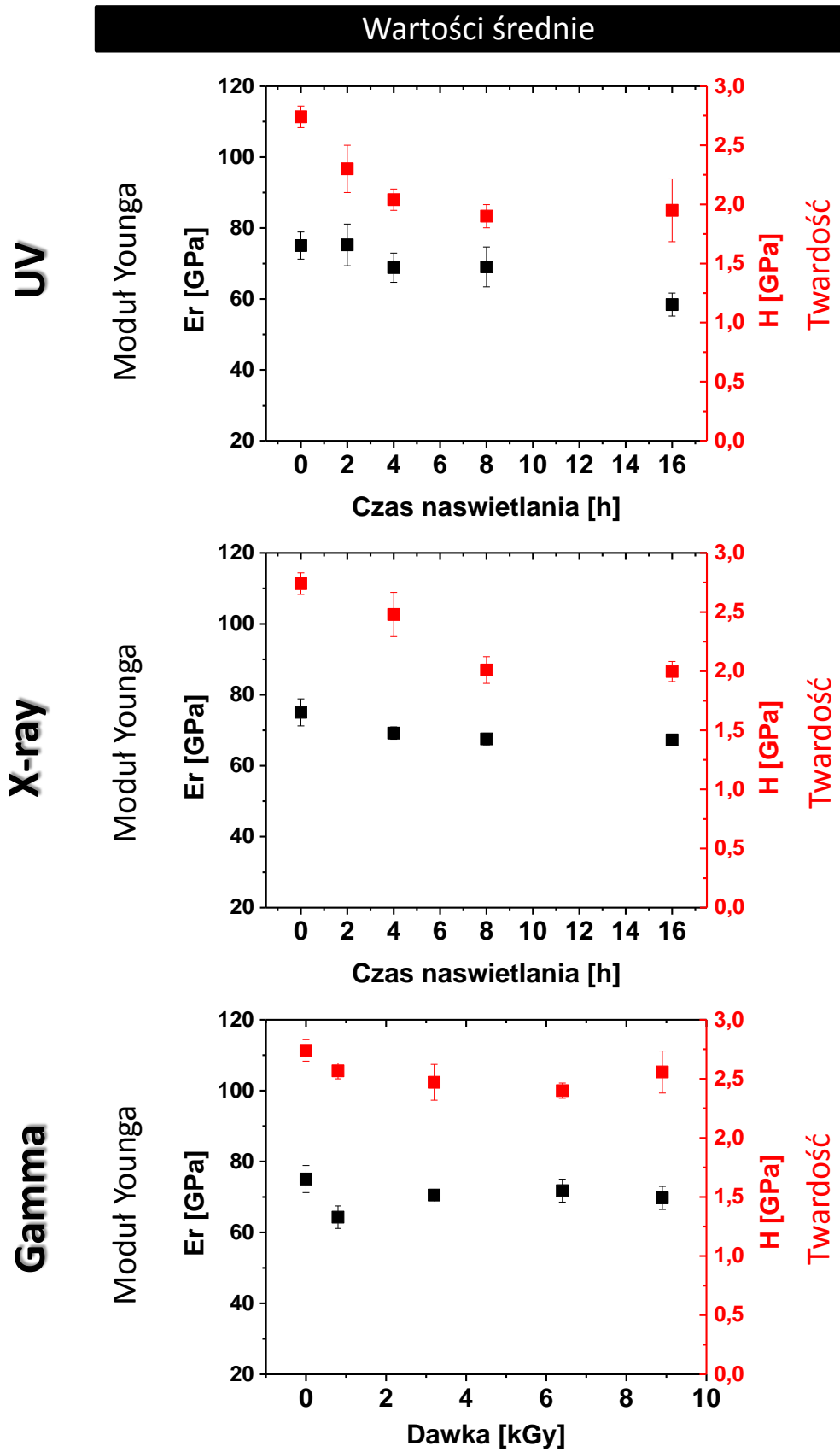
Pomiary mechaniczne przeprowadzono przy użyciu funkcji częściowego odciążania przedstawionej na **Rys. 6.3.1.a.**, która pozwala na pomiar nanotwardości i modułu sprężystości na różnych głębokościach i ograniczonej powierzchni. Krzywa została zarejestrowana przy maksymalnym nacisku 10 000 μN . Zdjęcie topograficzne obszaru poddanego indentacji przedstawiono na **Rys. 6.3.1.b.**, widać na nim dobrze zdefiniowany trójkątny kształt otworów po wgłębniku oraz brak dryftu w pomiarach, mogącego prowadzić do powstania artefaktów pomiarowych.



Rys. 6.3.1. Pomiary mechaniczne wykonane na monokryształach kalcytu nie poddanemu naświetlaniu: a) funkcja częściowego odciążania złożona z 33 segmentów, maksymalny nacisk 10.000 μN ; b) topograficzny obraz obszaru poddanego indentacji z widocznymi 36 otworami po pomiarach; c) nanotwardość H i moduł sprężystości E uzyskane z każdego częściowego odciążania dla każdej indentacji z osobna; d) profil jednej z indentacji, uzyskany z obrazu topograficznego.



Rys. 6.3.2. Wartości modułu Younga i twardości dla monokryształu napromieniowanego UV, X i gamma, otrzymane z wybranych krzywych częściowego odciążania na różnych głębokościach.



Rys. 6.3.3.

Wartości średnie modułu Younga E_r (kolor czarny) i twardości H (kolor czerwony) dla monokryształu napromieniowanego UV, X i gamma.

Wartości twardości i modułu Younga (sprężystości) uzyskane z pomiarów nienapromieniowanego monokryształu przedstawiono na **Rys. 6.3.1.c**. Widoczna jest zgodność pomiarów wykonanych na różnych głębokościach. Na podstawie 36 pojedynczych pomiarów obliczono, że nanotwardość kryształu przed laboratoryjnym napromieniowaniem wynosiła 2.74 ± 0.17 GPa, a zredukowany moduł Younga 70.23 ± 1.35 GPa.

Pomiary mechaniczne próbek napromieniowanych UV, X i gamma wykonano dla różnych czasów naświetlania i dawek: dla UV – 2, 4, 8, 16 h; dla X – 4, 8, 16 h; dla gamma – 800, 3200, 6400 i 8900 Gy. Wartości twardości i modułu Younga uzyskane z krzywych częściowego odciążania przedstawiono na **Rys. 6.3.2.**, a ich uśrednione wartości dla każdej z dawek na **Rys. 6.3.3**. Na wykresach można zaobserwować widoczny spadek twardości oraz modułu sprężystości wraz ze zwiększeniem dawki, w przypadku wszystkich trzech rodzajów promieniowania, największy w przypadku promieniowania UV oraz X.

ROZDZIAŁ VII

Dyskusja wyników

Dyskusję wyników podzielono na osiem części. Na początku omówiono wyniki badań mających na celu charakterystykę próbek – SEM, XRD i ICP-MS (rozd.7.1.). Następnie oszacowano głębokość wnikania promieniowania UV i X (rozd. 7.2.), przydatną w dalszej dyskusji. Podstawą do szczegółowych analiz defektów radiacyjnych w kalcycie przedstawionych w rozdz. 7.4.-7.7. była identyfikacja centrów paramagnetycznych na podstawie widm EPR mierzonych w postaci proszku oraz monokryształu (rozd. 7.3.). Wyodrębnienie poszczególnych sygnałów było możliwe dzięki symulacjom wykonanym w programie WINEPR Simfonia. Dokładne wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g oraz szerokości linii dobierano osobno do każdego widma. Ze względu na złożony charakter większości widm eksperymentalnych posłużono się sygnałami uzyskanymi z symulacji do otrzymania zależności intensywności sygnałów od wybranych wielkości (czasu, dawki, mocy mikrofalowej, stopnia rozdrobnienia). Wartości intensywności zostały wyznaczone poprzez podwójne całkowanie sygnałów uzyskanych z symulacji i dopasowanych do każdego z widm pod względem amplitudy. Na podstawie tych analiz w rozdz. 7.7. zaproponowano mechanizm generowania defektów w kalcycie przez promieniowanie wysoko- i niskoenergetyczne. Wpływ promieniowania gamma, X i UV na własności mechaniczne kalcytu omówiono w rozdz. 7.8.

7.1. Różnice w morfologii i składzie próbek

Zdjęcia badanych próbek kalcytu wykonane za pomocą SEM (**Rys. 6.1.1. i 6.1.2.**) ujawniły ich zróżnicowaną morfologię. Na tej podstawie wydzielono 6 typów próbek, zdefiniowanych w rozdziale 6.1.1. Dodatkową próbkę, będącą frakcją 25-100 μm sproszkowanego odłamka monokryształu kalcytu, oznaczono jako typ 7. Analizy XRD (rozdz. 6.1.2.) potwierdziły, że wszystkie próbki mają postać kalcytu, bez udziału innych polimorfów. Obecność domieszek, wyznaczona w badaniach ICP-MS (rozdz. 6.1.3.) oraz bardzo różna morfologia, przekładająca się m.in. na różnice w powierzchni właściwej między poszczególnymi próbkami, wyznaczonej w rozdziale 7.1.6., może mieć wielkie znaczenie w generacji defektów radiacyjnych. Aby ułatwić Czytelnikowi odnajdywanie informacji o próbkach przy lekturze dalszej części pracy, zestawiono je w **Tabeli A1.1.** w Aneksie I.

7.1.1. Typ 1 i 2

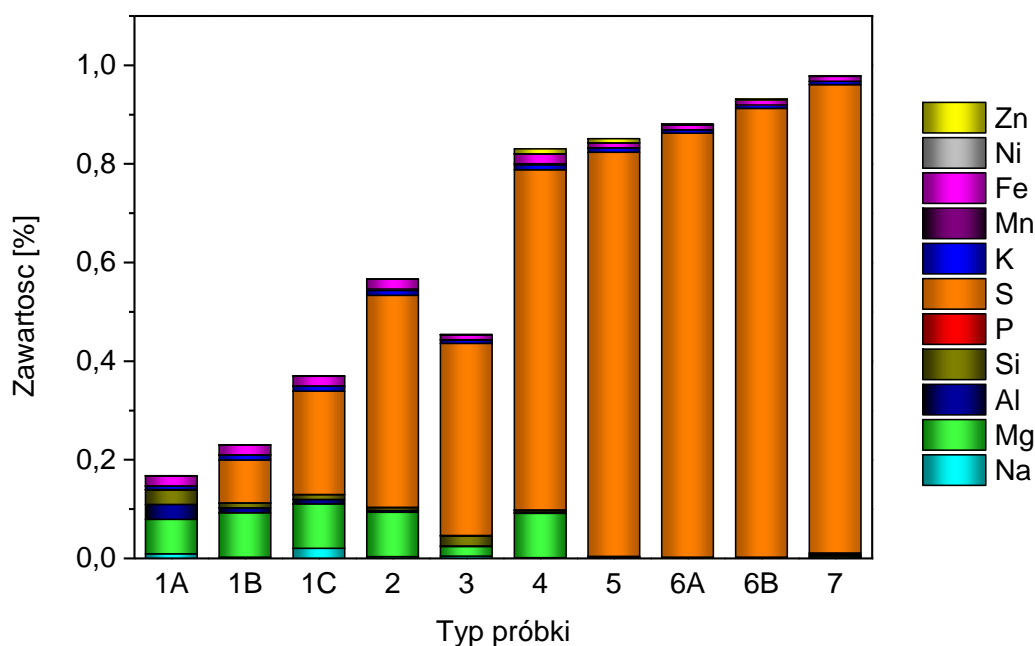
Opis morfologii próbek typu 1 i 2 na podstawie zdjęć uzyskanych za pomocą mikroskopu skaningowego (**Rys. 6.1.1.a-d**) przedstawiono w rozdziale 6.1.1. Na szczególną uwagę zasługuje kwestia ziarnistej powierzchni próbek typu 1 i 2. Zarówno w przypadku sferycznych struktur o średnicy ok. 120 nm (typ 1), jak i cygarowatych ziaren o długości 200 nm – 1.3 μm i szerokości ok. 300 nm (typ 2) widoczna jest na ich powierzchni ziarnista struktura złożona z cząstek o średnicy ok. 15 nm (**Rys. 6.1.1.b i d**). Na podstawie badań SEM i XRD nie udało się stwierdzić czy cygarowate i sferyczne ziarna są aglomeratami mniejszych nanocząstek, czy też nanocząstki te występują jedynie na powierzchni kryształów. Z nowych badań nad mezokryształami węgla wapnia (Kim et al. 2014) wynika, że choć morfologia cząstek może wskazywać na obecność substruktury nanocząstkowej, to w rzeczywistości nanocząstki te mogą być obecne tylko na powierzchni. Pomimo, że zdjęcia SEM próbek 1A, B, C są niemal identyczne to informacje na temat średnicy ziaren dostarczone przez ich producentów (**Tabela 5.1.1.**) różnią się, wskazując jednak raczej na brak (1B, 1C, 2) niż na obecność (1A) nanocząsteczkowej substruktury. W rozdziale 7.1.6., przyjmując rozmiary ziaren 120 nm dla typu 1 i 200 nm – 1.3 μm dla typu 2, oszacowano powierzchnię właściwą proszków i porównano ją z danymi od producentów uzyskując dobrą zgodność, co sugeruje, że próbki te raczej nie są aglomeratami dużo mniejszych cząstek, ponieważ wyznaczona doświadczalnie powierzchnia właściwa byłaby wtedy niewątpliwie dużo większa.

Wyniki badań ICP-MS przedstawione w **Tabeli 6.1.2.** i na **Rys. 7.1.1.** ujawniły większą w stosunku do pozostałych próbek zawartość domieszek w postaci Na, Mg, Al, Si, P, K, Mn, Fe, Ni oraz Zn w kalcyte typu 1 i 2, nie przekraczającą jednak 0.1% dla poszczególnych

pierwiastków. Zawartość siarki w próbce 2 jest stosunkowo duża (0.43%), nie wykryto jej natomiast w próbce 1A, a zawartość w próbkach 1B i 1C (odpowiednio 0.087% i 0.21%) jest najmniejsza spośród przebadanych materiałów. Ponieważ metoda ICP-MS nie pozwala na wykrycie niektórych pierwiastków (patrz rozdz. 6.1.3.) jest więc możliwe, że w próbkach obecne są także dodatkowe zanieczyszczenia. Wyznaczona czystość próbek (99.83% dla próbki 1A, 99.77% dla 1B, 99.63% dla 1C i 99.43% dla próbki 2) może być więc niższa, być może zbliżona do przybliżonej wartości podanej przez producentów (97.5% dla próbki 1A, >97.5% dla 1C i $\geq 98\%$ dla próbki 2, patrz **Tabela 5.1.1.**).

7.1.2. Typ 3

Próbki typu 3 to różne frakcje rozdrobnionego naturalnego kalcytu, ich morfologia jest więc bardzo nieregularna, co widać na zdjęciach SEM (**Rys. 6.1.2.e i f**). W procesie produkcji po poddaniu mechanicznemu mieleniu materiał został przesiany. Ziarna obserwowane pod mikroskopem SEM mają rozmiary zbliżone do wartości podanych przez producenta, czyli 2.1 μm (próbka 3A), 6 μm (3B), 16 μm (3C) i 25 μm (3D) (patrz **Tabela 5.1.1.**), więc posługiwano się nimi w dalszej części pracy. Znacznie różniące się od siebie średnie rozmiary ziaren w poszczególnych frakcjach stwarzają możliwość do przeanalizowania wpływu rozmiaru ziaren na powstawanie defektów radiacyjnych, co zrobiono w rozdziale 7.4. Obróbka mechaniczna sugeruje możliwość zaobserwowania sygnału EPR związanego z mieleniem, który opisano w rozdziale 4.1.4.



Rys. 7.1.1.

Procentowa zawartość domieszek w próbkach kalcytu określona na podstawie badań ICP-MS.

Ponieważ próbki te to materiał pochodzenia naturalnego (wydobyty z kamieniołomu Vápenná w Czechach) można się w nich spodziewać dużego udziału zanieczyszczeń, choć należy też mieć na uwadze, że materiał mógł być oczyszczany w procesie obróbki. Wyniki analizy ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**) pokazują, że jedynie zawartość siarki wynosząca 0.39% ma znaczący udział, choć nadal jest jedną z mniejszych obserwowanych wśród zbadanych typów próbek, natomiast zawartość pozostałych wykrytych pierwiastków: Na, Mg, Al, Si, P, K, Mn, Fe, Ni oraz Zn nie przekracza 0.02%. Uwzględniając możliwość występowania pierwiastków niewykrywalnych w metodzie ICP-MS można przyjąć, że czystość próbek typu 3 zawiera się pomiędzy wartością 99.55% obliczoną na podstawie wyników tej metody, a wartością 98% podaną jako minimalna przez producenta, raczej bliżej górnej granicy.

7.1.3. Typ 4 i 5

Zarówno typ 4 jak i 5 charakteryzuje się romboedryczną morfologią widoczną w badaniach SEM (**Rys. 6.1.1.g, h, Rys. 6.1.2.a, b**), najbardziej charakterystyczną dla kalcytu. Średni rozmiar kryształów w próbce 4 określono na 10 μm , natomiast w próbce 5 na 8 μm . Mimo tych podobieństw można jednak zaobserwować pewne różnice w obu próbkach. W przypadku typu 5 kryształy są szczególnie dobrze wykształcone i posiadają gładkie powierzchnie ścian, mają także tendencje do tworzenia agregatów, podczas gdy kryształy w próbce 4 są nieraz zdeformowane i raczej nie tworzą skupisk, a ich ściany są chropowate i pokryte dużo drobniejszymi kryształkami.

Obliczona na podstawie analizy ICP-MS czystość próbek (**Tabela 6.1.2.**) jest niemal identyczna – 99.17% dla typu 4 i 99.15% dla typu 5. Główny udział w zanieczyszczeniach ma w obu przypadkach siarka, której zawartość wynosi odpowiednio 0.69% i 0.82%, czyli istotnie więcej niż w próbkach 1, 2 i 3. Ponadto zawartość cynku (0.01% i 0.008%) jest zdecydowanie wyższa niż w pozostałych przypadkach. Pozostałe wykryte pierwiastki (Na, Mg, Al, Si, P, K, Mn, Fe i Ni) występują w próbce 4 w stężeniach podobnych jak w próbkach typu 1, 2 i 3 (nieco wyższym dla P), natomiast w próbce 5 w znacznie niższych. Badania ICP-MS nie wykryły w próbce 5 manganu, jest on jednak widoczny na widmach EPR w postaci bardzo słabych sygnałów (**Rys. 6.2.11.**), co sugeruje, że jego zawartość jest poniżej progu wykrywalności dla ICP-MS. Możliwa jest również obecność niewykrywalnych w tej metodzie zanieczyszczeń zwłaszcza w próbce 4, której nominalna czystość 98% (**Tabela 5.1.1.**) jest niższa od wyznaczonej.

7.1.4. Typ 6

Próbki typu 6 charakteryzują się najbardziej niejednorodną morfologią, co pokazują zdjęcia SEM (**Rys. 6.1.2.c-f** dla próbki 6A i **Rys. 6.1.2.g, h** dla próbki 6B). W próbce 6A można zaobserwować trzy typy morfologii oraz struktury przejściowe. Dominującą formą są kryształy romboedryczne o średnich rozmiarach 4 μm (**Rys. 6.1.2.c**), mające tendencje do tworzenia agregatów. Część romboedrycznych kryształów jest dobrze wykształcona i posiada gładkie ściany, natomiast wiele z nich jest zniekształconych, nieregularnych i charakteryzuje się porowatą, jakby „wytrawioną” powierzchnią (**Rys. 6.1.2.e**). W próbce występują również mierzące średnio 4 μm sferyczne aglomeraty cząstek o rozmiarach ok. 300 nm (**Rys. 6.1.2.d**). Ponadto można zaobserwować pojedyncze wydłużone kryształy o kształcie zbliżonym do igieł o długości ok. 15 μm (**Rys. 6.1.2.f**). Wytworzenie tak różnych morfologii w obrębie jednej próbki mogło zajść na skutek istnienia niejednorodnych warunków panujących w roztworze podczas krystalizacji, lub ich zmiany, czego przykłady można znaleźć w literaturze (Kim et al. 2014).

Dokładna analiza zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu skaningowego każe interpretować nieregularne romboedry o porowatej powierzchni jako struktury przejściowe pomiędzy formą sferycznego aglomeratu a kryształem romboedrycznym. Na **Rys. 6.1.2.e**, dobrze widać stopniowo wygładzającą się porowatą strukturę i nieco zaokrąglony obrys sferycznego aglomeratu „wrastającego” w romboedryczny kryształ o nieco nieregularnej formie. Najprawdopodobniej jest to jeden z etapów rekrystalizacji od formy mniej do bardziej uporządkowanej. Sferyczne aglomeraty pełniłyby więc rolę fazy metastabilnej w procesie krystalizacji romboedrycznego kalcytu.

Próbka 6B charakteryzuje się występowaniem mocno zdeformowanych kryształów romboedrycznych o nieco zaokrąglonych krawędziach i średnich rozmiarach 4 μm (**Rys. 6.1.2.h**), mających tendencje do agregacji i aglomeracji (**Rys. 6.1.2.g**). Co ciekawe, obok tych dużych skupisk można również zaobserwować duże pojedyncze kryształy romboedryczne o rozmiarach 20-30 μm (**Rys. 6.1.2.g**). Te dwie formy wydają się być wykształcone niezależnie i praktycznie nie można zaobserwować kryształów o pośrednich rozmiarach. Wyjaśnieniem dla obecności dwóch struktur morfologicznych w obrębie jednej próbki może być krystalizacja różnych partii materiału w różnych warunkach, na różnych etapach procesu produkcyjnego. Rekrystalizacja mniejszych struktur w większe kryształy jest mniej prawdopodobna, ponieważ nie zaobserwowano żadnych struktur przejściowych, jak to miało miejsce w przypadku próbki 6A.

Główny udział w zanieczyszczeniach wykrytych w kalcytcie typu 6 za pomocą ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**) ma zdecydowanie siarka. Jej zawartość w próbkach 6A i 6B sięga prawie 1% (odpowiednio 0.86% i 0.91%) i jest niemal najwyższa spośród badanych materiałów, ustępując jedynie próbce 7. Zawartość K, Fe, Ni i Zn w próbkach jest podobna jak w innych przypadkach, natomiast dla pozostałych pierwiastków: Na, Mg, Al, Si, P oraz K najniższa z obserwowanych. Podobnie jak w przypadku próbki 5 badania ICP-MS nie wykryły manganu, jest on jednak widoczny na widmach EPR w postaci bardzo słabych sygnałów (patrz **Rys. 6.2.15.**). Czystość próbek 6A i 6B wyznaczona z pomiarów ICP-MS wynosi odpowiednio 99.12% i 99.07%, natomiast rzeczywista wartość może być nieco mniejsza, uwzględniając niewykrywalne pierwiastki. Podane przez producentów wartości 99.999% i 99.995% (**Tabela 5.1.1.**) nie uwzględniają prawdopodobnie głównego zanieczyszczenia – siarki.

7.1.5. Typ 7, monokryształ

Próbka typu 7 powstała w wyniku zmielenia w moździerz agatowym odłamka naturalnego monokryształu kalcytu (**Rys 5.1.1.**). Romboedryczna struktura, widoczna również makroskopowo, została potwierdzona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Rozmiar ziaren próbki 7 uzyskany w wyniku jej przesiania wynosił między 25 a 100 μm . Mielenie materiału spowodowało zapewne liczne pęknięcia i deformacje ziaren kalcytu, czego rezultatem powinna być morfologia zbliżona do tej obserwowanej w próbkach typu 3 (**Rys. 6.1.1.e, f**) – również rozdrabnianych i przesiewanych próbkach naturalnego kalcytu.

Analiza ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**) wykazała największą spośród wszystkich próbek zawartość siarki, wynoszącą 0.95%. Jest to zrozumiałe biorąc pod uwagę naturalne pochodzenie próbki. Zawartość fosforu na poziomie 0.003%, choć niewielka, jest również najwyższa z obserwowanych. Co ciekawe, stężenia pozostałych pierwiastków: Na, Mg, Al, Si, K, Fe, Ni i Zn jest jednak niewielkie (najwyżej 0.01%) i zbliżone to uzyskanych dla próbki typu 5. Nie wykryto w próbce 7 manganu, co jest zaskakujące zważywszy na jego rozpowszechnienie w naturalnych, jak również syntetycznych węglanach, jednak tak samo jak w przypadku pozostałych próbek zaobserwowano jego charakterystyczny sygnał (o niskiej intensywności) na widmach EPR. Czystość kalcytu typu 7 otrzymana z badań ICP-MS wynosi 99.02%. Należy pamiętać, że technika ta nie wykrywa części pierwiastków, a biorąc pod uwagę, że próbka 7 jest pochodzenia naturalnego, może ona zawierać znaczne ilości niewykrywalnych zanieczyszczeń.

7.1.6. Wyznaczanie powierzchni właściwej

Informacje uzyskane z badań SEM wykorzystano do wyznaczenia powierzchni właściwej badanych próbek, rozumianej jako wielkość powierzchni zewnętrznej przypadająca na jednostkę masy substancji. Dla zbioru sferycznych cząstek o średnicy d i powierzchni właściwej S można się posłużyć zależnością (Rouquerol et al. 1999):

$$S = \frac{6}{d\rho} \quad (7.1.1)$$

gdzie ρ to gęstość materiału. Wzór ten ma zastosowanie również dla cząstek sześciennych, przyjmując jako d długość krawędzi sześcianu. Przykładem zastosowania tego wzoru w badaniach CaCO_3 jest praca Yang i Shih (2010), gdzie obliczono średnice sferycznych cząstek kalcytu (przypominających typ 1) na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych powierzchni właściwych, uzyskując zgodność z wartościami obserwowanymi w SEM.

W przypadku cząstek o innym kształcie rozmiar ziaren jest trudniejszy do zdefiniowania, przyjmuje się jednak, że dla prostych form geometrycznych można użyć dla wyznaczenia powierzchni właściwej pojedynczego wymiaru d_x . W szczególności w przypadku znacznej różnicy między poszczególnymi wymiarami cząstki przyjmuje się za d_x jej najmniejszy wymiar (Rouquerol et al. 1999). Dla ziaren o cygarowatym kształcie, jak w przypadku próbki typu 2 będzie to więc grubość.

Z zależności (7.1.1.) obliczono powierzchnię właściwą badanych proszków. Do obliczeń użyto rozmiarów ziaren wyznaczonych za pomocą SEM. Dla próbek 1B, 1C, 2 oraz 3 wykorzystano wartości gęstości podane przez producentów (patrz **Tabela 5.1.1.**), natomiast dla pozostałych przyjęto wartość $2.7 \text{ [g/cm}^3\text{]}$. Wyniki obliczeń zestawiono w **Tabeli 7.1.1.**

W przypadku trzech próbek 1B, 1C oraz 2 dostępne były informacje na temat doświadczalnie wyznaczonej powierzchni właściwej materiałów (**Tabela 5.1.1.**), niestety bez danych na temat użytej metody. Porównano obliczone wartości z tymi podanymi przez producentów uzyskując bardzo dobrą zgodność wyników (**Tabela 7.1.1.**). Próbki te charakteryzują się największą powierzchnią właściwą, co może sprzyjać generowaniu defektów zlokalizowanych na ich powierzchni.

Wyznaczenie powierzchni właściwej z zależności (7.1.1.) dla próbek innych niż typu 1 jest oczywiście obarczone dużo większym błędem. W przypadku próbki 2 zgodność wartości teoretycznej i eksperymentalnej potwierdza, że dla cząstek o wydłużonym kształcie to przede wszystkim grubość ziaren określa wielkość powierzchni właściwej (Rouquerol et al. 1999). W przypadku pozostałych próbek liczne deformacje ziaren widoczne w badaniach SEM (**Rys.**

6.1.1. i 6.1.2.) z pewnością mają znaczny wpływ na powierzchnię właściwą. Zwłaszcza dla rozdrabnianych mechanicznie próbek 3 i 7 nieregularne krawędzie i spękania ziaren oraz dużo drobniejsze okruchy materiału mogą istotnie ją zwiększać. Ponieważ próbki typu 3 stanowią frakcje tego samego materiału i wykazują taką samą morfologię, ich powierzchnie właściwą (odwrotnie proporcjonalną do rozmiaru ziaren) można je więc łatwiej porównać.

Najtrudniejszym przypadkiem są jednak próbki 6A i 6B, za względu na ich nieregularną i zróżnicowaną morfologię (**Rys. 6.1.2.e-h**) opisaną w rozdziale 7.1.4. Obecność sferycznych aglomeratów oraz porowatych struktur przejściowych w próbce 6A sprawia, że rzeczywista powierzchnia właściwa jest z pewnością dużo większa niż wartość ok. $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ obliczona przyjmując $4 \text{ }\mu\text{m}$ jako rozmiar ziaren. Używając do obliczeń rozmiaru 300 nm (ziarna w sferycznych aglomeratów) uzyskano $7 \text{ m}^2/\text{g}$, można więc przyjąć, że powierzchnia właściwa kalcytu 6A zawiera się w tym przedziale. Dla próbki 6B wartość $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ może być z kolei zawyżona, ze względu na obecność w próbce pojedynczych dużych kryształów o rozmiarach $20\text{-}30 \text{ }\mu\text{m}$. Zakładając, że próbka miałaby postać wyłącznie kryształów o średnich rozmiarach $25 \text{ }\mu\text{m}$ otrzymano powierzchnię właściwą poniżej $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Ponieważ jednak próbka 6B składa się w zdecydowanej większości ze zdeformowanych ziaren o rozmiarze ok. $4 \text{ }\mu\text{m}$ wartość powierzchni właściwej będzie raczej bliższa górnej granicy tego przedziału.

Tabela 7.1.1. Powierzchnia właściwa S obliczona dla badanych próbek kalcytu (d – rozmiar ziaren, ρ – gęstość, S_p – doświadczalnie wyznaczona powierzchnia właściwa podana przez producentów).

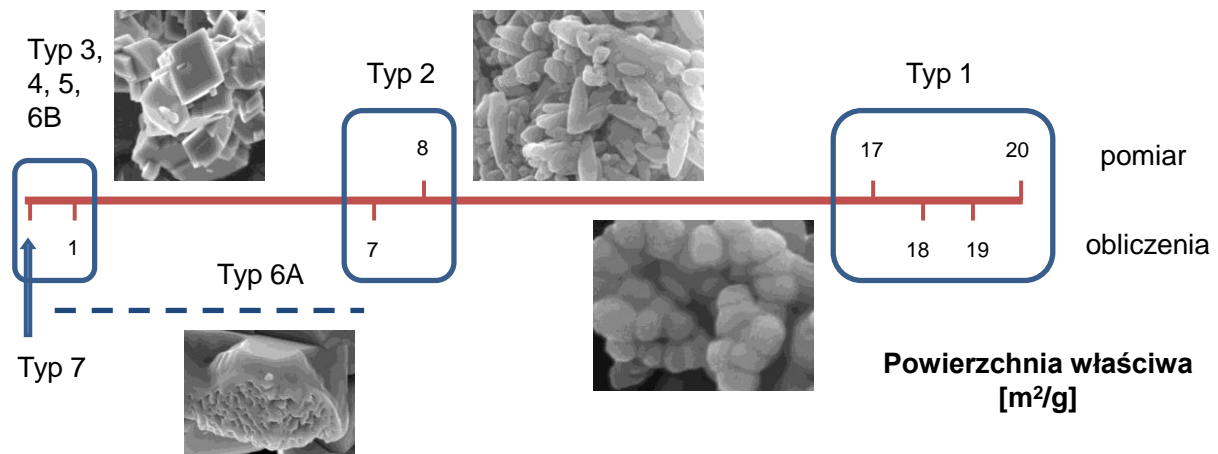
Próbka	d [μm]	ρ [g/cm^3]	S_p [m^2/g]	S [m^2/g]
1A		2.7	–	19
1B	0.12		20	
1C		2.71	17	18
2	0.3*	2.71	8	7
3A	2.1	2.7	–	1
3B	6	2.7	–	0.4
3C	16	2.7	–	0.1
3D	25	2.7	–	< 0.1
4	10	2.7	–	0.2
5	8	2.7	–	0.3
6A	4 (0.3) **	2.7	–	0.6 (7)
6B	4 (25) ***	2.7	–	0.6 (< 0.1)
7	25 – 100	2.7	–	<< 0.1

*szerokość cygarowatych ziaren

** $4 \text{ }\mu\text{m}$ – kryształy romboedryczne, $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ – ziarna w sferycznych aglomeratach

*** $4 \text{ }\mu\text{m}$ – zdeformowane kryształy romboedryczne, $25 \text{ }\mu\text{m}$ – pojedyncze duże romboedry

Pomimo opisanych wyżej czynników wpływających na niepewność wyznaczenia powierzchni właściwej S można jednak wysnuć pewne ogólne wnioski. Niewątpliwie próbki typu 1 charakteryzują się największą powierzchnią właściwą spośród badanych. Następna w kolejności jest próbka typu 2, o powierzchni właściwej przeszło dwukrotnie mniejszej. Dla próbek 3A i 6A wartość S może być podobnego rzędu jak dla próbki 2 (choć z pewnością mniejsza). Reszta materiałów cechuje się powierzchnią właściwą mniejszą o rząd wielkości (dwa rzędy od typu 1). Zdecydowanie najmniejszą powierzchnią właściwą ma próbka typu 7, o największych ziarnach. Zależności te przedstawiono schematycznie na **Rys. 7.1.2.**



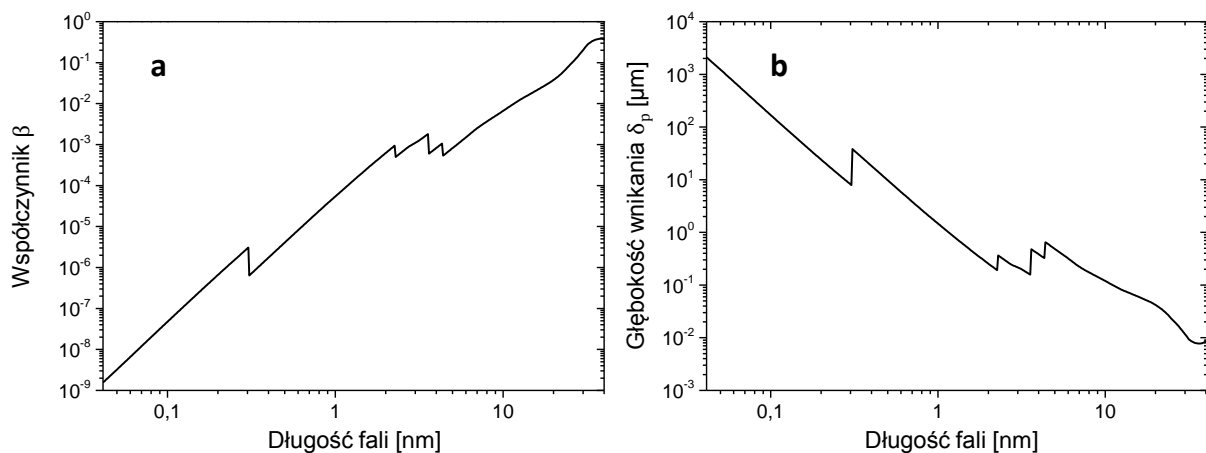
Rys. 7.1.2. Powierzchnia właściwa dla poszczególnych próbek kalcytu oszacowana na podstawie obliczeń oraz danych dostarczonych przez producentów.

7.2. Głębokość wnikania promieniowania UV i X

Przystępując do porównania wpływu promieniowania niskoenergetycznego jakim jest UV (3.3-120 eV), promieniowania X o wyższej energii (100 eV - 100 keV) oraz najbardziej energetycznego z tych trzech promieniowania gamma (powyżej 100 keV) (patrz rozdział 1.1.), należy oczywiście wziąć pod uwagę przenikalność każdego z nich. Promieniowanie gamma charakteryzuje się największą przenikalnością, przechodząc przez 30 cm materiału (Grün 1989, Hennig & Grün 1983, Ikeya 1993). W jego przypadku można mieć więc pewność, że próbki kalcytu badane w tej pracy były napromieniowane jednorodnie. Kwestia przenikliwości promieniowania X i UV wymaga jednak osobnego rozważenia.

W rozdziale 1.2. zdefiniowano wielkość nazywaną głębokością wnikania δ_p , określającą drogę w ośrodku, na której wartość natężenia promieniowania maleje e -krotnie. Zależy ona od długości fali promieniowania, w związku z tym jest różna nie tylko dla promieniowania X i UV, ale również dla różnych długości fali wchodzących w skład widma emisyjnego użytej lampy UV (Szwedowski 1996). Dla promieniowania X oraz wysokoenergetycznego UV

głębokość wnikania można wyznaczyć z zależności 1.2.11 ($\delta_p = \frac{\lambda}{4\pi\beta}$), znając współczynnik β dla danego materiału. Należy pamiętać, że współczynnik ten również zależy od energii wiązki, a więc tym samym długości fali padającego promieniowania. Dane dotyczące współczynnika β dla kalcytu w zakresie energii odpowiadającemu promieniowaniu X uzyskano ze strony internetowej The Center for X-Ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory (<http://henke.lbl.gov>), przyjmując gęstość kalcytu jako 2.71 g/cm^3 . Uzyskany w ten sposób wykres zależności współczynnika ekstynkcji od długości fali w zakresie 30 eV – 30 keV (41 – 0.041 nm) przedstawiono na **Rys. 7.2.1.a**. Z równania 1.2.11 wyznaczono zależność głębokości wnikania od długości fali (**Rys. 7.2.1.b**) Dla promieniowania X o długości fali 0.154 nm użytego w tej pracy uzyskano głębokość wnikania równą 50 μm . Głębokość holdera w którym umieszczono próbki podczas naświetlania promieniowaniem rentgenowskim wynosiła 0.5 mm, z zależności 1.2.1. obliczono więc intensywność promieniowania na tej głębokości, uzyskując wartość 0.2% początkowej wartości. Zmieniana kąta padania wiązki podczas naświetlania dodatkowo zwiększa niejednorodność absorpcji promieniowania w próbce. Należy pamiętać, że wyznaczona wartość głębokości wnikania odnosi się raczej do kryształu, ponieważ w przypadku próbki polikrystalicznej mogą występować dodatkowe efekty związane z rozpraszaniem. Z tych obserwacji wynika, że duża część materiału mogła zostać napromieniowana w bardzo niewielkim stopniu lub nawet wcale. Konsekwencje tego faktu dla wyznaczenia dawki równoważnej omówiono dokładniej w rozdziale 7.3.3. Ponieważ pomiary własności mechanicznych były wykonywane do głębokości 200 nm wewnątrz monokryształu kalcytu, znacznie mniejszej od wyznaczonej głębokości wnikania promieniowania X, można więc przyjąć, że materiał poddany badaniom był w tym przypadku jednorodnie napromieniowany.



Rys. 7.2.1.

Zależność współczynnika β (a) i głębokości wnikania δ_p (b) od długości fali dla kalcytu, w zakresie 41 – 0.041 nm.

Głębokość wnikania promieniowania UV i światła widzialnego okazała się jednak trudniejsza do oszacowania. Autorce nie udało się niestety dotrzeć do żadnych danych na temat współczynnika ekstynkcji kalcytu w zakresie długości fali 238-577 nm, odpowiadającym widmu lampy UV użytej do naświetlania próbek. Alternatywnym sposobem wyznaczenia δ_p jest wykorzystanie pomiarów transmitancji T próbki o znanej grubości, korzystając z równania 1.2.9. Przykładowe pomiary transmitancji można znaleźć na stronach internetowych producentów kalcytu optycznego. Korzystając z danych dostępnych na stronie firmy Crystran (www.crystran.co.uk/optical-materials/calcite-caco3) dotyczących pomiarów dla kryształu o grubości 4 mm otrzymano wartość głębokość wnikania od ok. 4 cm dla długości fali 238 nm (dolna granica widma lampy) do ok. 9 cm dla długości fali 577 nm (górną granicą widma lampy). Należy pamiętać, że wyniki te dotyczą jedynie monokryształu, a nie proszku i że uzyskane są w oparciu o pomiary kryształów kalcytu o bardzo wysokiej jakości, charakteryzujących się jak najwyższą transmitancją i jak najmniejszym rozpraszaniem. Głębokość wnikania dla naturalnego monokryształu kalcytu użytego w niniejszej pracy jest więc z pewnością znacznie mniejsza.

Ze względu na brak możliwości obliczenia głębokości wnikania promieniowania UV w przypadku sproszkowanego kalcytu korzystając z powyższych sposobów, wielkość tą oszacowano bazując na informacjach pochodzących z badań szkliwa zębów oraz naturalnych osadów węglanowych. Wartości głębokości wnikania UV dla szkliwa zębów, będącego materiałem pod wieloma względami zbliżonym do kalcytu, zawierają się w przedziale 60-130 μm w zależności od długości fali padającego promieniowania oraz od użytej metody (Ivannikov et al. 1997, Sholom et al. 1998, Fattibene & Callens 2010, Sholom et al. 2010), natomiast dla światła słonecznego głębokość tę oszacowano jako 280 μm (Ivannikov et al. 1997). Garcia-Pichel i Bebout (1996) mierząc skalarną irradiację na różnych głębokościach naturalnego osadu węglanowego oświetlanego promieniowaniem UVB o długości fali 310 nm oraz światłem widzialnym w zakresie 400-700 nm wyznaczyli głębokość, na której irradancja spada do 1% oryginalnej wartości, uzyskując wynik 0.64 mm dla UVB (310 nm) oraz 2.41 mm dla światła widzialnego. Z danych zamieszczonych w publikacji można oszacować głębokość wnikania (wg definicji odpowiadającą spadkowi intensywności do ok. 37%), otrzymując ok. 0.35 mm dla wiązki 310 nm. Na uwagę zasługuje fakt, że irradancja zmierzona na powierzchni osadu wynosiła aż 157% wartości dla wiązki padającej, co autorzy tłumaczą tzw. efektem pułapkowania światła (*light-trapping effect*), który wynika z odbiciowego rozpraszania światła przez pojedyncze ziarna węglanowego osadu, charakteryzujące się złożoną mikrostrukturą. Promieniowanie rozproszone na drodze wiązki

nie jest do razu tracone przez system, ale wchodzi w skład rozproszonych strumieni promieniowania docierających do leżących w pobliżu punktów, co sprawia, że uśredniona skalarna irradiancja osiąga maksimum przy powierzchni. Efekt ten, obserwowany również w innych badanych przez autorów osadach, może mieć więc również miejsce w przypadku sproszkowanych próbek kalcytu badanych w tej pracy.

Ponieważ ani szkliwo zębów, czyli hydroksyapatyt, ani naturalne osady węglanowe, będące mieszanką różnych węglanów z dodatkiem substancji organicznych, nie są tożsame z wysokiej czystości sproszkowanym kalcytem użytym w tych badaniach, oszacowanie głębokości wnikania promieniowania UV na tej podstawie jest obciążone dużym błędem. Na potrzeby tej pracy można jednak założyć, że mieści się ona w zakresie 0.1-0.4 mm. Przyjmując grubość warstewki proszku podczas naświetlania pod lampą UV za 0.5 mm widać, że promieniowanie powinno przeniknąć przez cały materiał, jednak jego absorpcja była niejednorodna, co ma znaczenie przy wyznaczaniu dawki równoważnej (patrz rozdział 7.3.3.). Większość pochłoniętej dawki promieniowania UV była skupiona przy powierzchni i w środkowej części warstwy proszku (w osi wiązki padającej). W przypadku pomiarów mechanicznych, tak samo jak dla promieniowania X, można przyjąć, że badana część monokryształu (do głębokości 200 nm) została jednorodnie napromieniowana.

7.3. Identyfikacja centrów paramagnetycznych w kalcycie

Widma EPR zamieszczone w rozdziale 6.2.1. pokazują jak złożone i zróżnicowane są sygnały generowane w badanych próbkach kalcytu przez promieniowanie gamma, UV i X. W celu interpretacji tak skomplikowanych widm niezbędne było wykonanie symulacji poszczególnych sygnałów, co przeprowadzono przy użyciu programu WINEPR Simfonia firmy Bruker. Bazą do symulacji były dane literaturowe na temat parametrów charakterystycznych dla poszczególnych sygnałów, które opisano w rozdziale 4. Parametry te obejmowały: współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g , stałą struktury nadsubtelnej A , szerokość linii, moc mikrofalową przy której sygnał ulega nasyceniu oraz jego zachowanie w miarę obniżania temperatury. Podawane przez różnych autorów wartości g i A dla centrów węglanowych zestawiono w **Tabeli 4.1.1.**, siarczanowych – w **Tabeli 4.1.2.**, azotanowych – w **Tabeli 4.1.3.**, a dla defektu powierzchniowego wywołanego mieleniem – w **Tabeli 4.1.4.** Przy podawaniu wartości składowych współczynnika g uzyskanych z symulacji przyjęto konwencję $g_x > g_y > g_z$. Sygnał pochodzący od każdego z centrów symulowano korzystając z parametrów eksperymentalnych i literaturowych, tak aby po złożeniu sygnałów uzyskać jak najlepszą zgodność uzyskanego widma z widmem pochodzącym z pomiarów. Procedurę tę

powtarzano również dla widm zarejestrowanych przy różnej mocy mikrofalowej w celu wyznaczenia zależności intensywności sygnałów od mocy. Intensywność obliczano podwójnie całkując każdy z wysymulowanych sygnałów. W celu łatwiejszej prezentacji wyników na wykresach intensywności sygnałów od mocy mikrofalowej punkty doświadczalne połączono wybierając opcję *B-spline* dostępną w programie Origin. Niepewność intensywności przyjęto jako 10%.

W badanych próbkach kalcytu zidentyfikowano sygnały EPR pochodzące m.in. od centrów: CO_2^- o symetrii rombowej i izotropowej, CO_3^- o symetrii rombowej i izotropowej, SO_3^- o symetrii osiowej i izotropowej, SO_2^- o symetrii izotropowej, NO_3^{2-} i NO_2^{2-} oraz od powierzchniowego sygnału związanego z mieleniem. Poniżej przedstawiono dokładniejszy opis centrów wyróżnionych w każdej z próbek, wraz z ich parametrami i widmami uzyskanymi z symulacji. Wartości g i A większości sygnałów oraz charakter zależności intensywności od mocy mikrofalowej zgadzają się w granicy niepewności z podawanymi w literaturze, a na wszelkie odstępstwa zwrócono uwagę w tekście. O ile nie zaznaczono inaczej, wszystkie wykresy odnoszące się do próbek napromieniowanych UV sporządzono w oparciu o pomiary próbek naświetlanych przez 1 godzinę. W przypadku wszystkich próbek poza typem 7 zastosowano tylko jedną dawkę promieniowania gamma wynoszącą 190 Gy.

Zidentyfikowane w tym rozdziale sygnały EPR były podstawą do dalszej dyskusji nad porównaniem wpływu promieniowania gamma, UV oraz X na powstawanie defektów w kalcyte. Analizę zależności niektórych sygnałów od stopnia rozdrobnienia próbki i płynące stąd wnioski odnośnie lokalizacji defektów na powierzchni ziaren lub w litej próbce przedstawiono w rozdziale 7.3.2. Przez porównanie intensywności sygnałów i wzorca uzyskano koncentrację defektów. W rozdziale 7.3.3. przeanalizowano zmiany w koncentracji defektów danego typu od czasu naświetlania UV, a w rozdziale 7.3.4. stabilność defektów radiacyjnych w czasie. Niepewność koncentracji spinów przyjęto jako 10%.

7.3.1. Typ 1

Widma EPR dla próbek typu 1 przedstawiono na **Rys. 6.2.2.-6.2.4.** w rozdziale 6.2.1.1. Po napromieniowaniu gamma wszystkie trzy próbki dały bardzo złożone widmo. Wyróżniono w nich sygnały od defektu CO_2^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0030$, $g_y = 2.0017$, $g_z = 1.9975$) i izotropowej ($g = 2.0008$), defektu CO_3^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0175$, $g_y = 2.0098$, $g_z = 2.0054$), SO_3^- o symetrii osiowej ($g_x = g_y = 2.0035$, $g_z = 2.0021$) i izotropowej ($g = 2.0030$), izotropowy SO_2^- ($g = 2.0056$), powierzchniowy sygnał ($g = 2.0001$) oraz izotropową linię o $g = 2.0084$ (**Rys. 7.3.1., 7.3.3 i 7.3.4.**). Ostatni sygnał zidentyfikowano jako związany z węglem

organicznym, w napromieniowanym szklivie zębów (Oduwole & Sales 1994) oraz rodnik węglowy w spalonych kościach (Wenka et al. 2005a), jednak nie znaleziono interpretacji tej linii w przypadku CaCO_3 . W **Tabeli 7.3.1.** zestawiono parametry użyte do symulacji.

Po naświetleniu promieniowaniem UV przez 1 godzinę próbka 1A wykazała sygnały pochodzące od defektu CO_3^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0178$, $g_y = 2.0102$, $g_z = 2.0056$), defektu SO_3^- o symetrii osiowej ($g_x = g_y = 2.0034$, $g_z = 2.0019$) i izotropowej ($g = 2.0029$) oraz izotropową linię o $g = 2.0083$ (**Rys. 7.3.2., Tabela 7.3.1.**). Naświetlanie UV wygenerowało w próbce 1C sygnały od defektu CO_3^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0185$, $g_y = 2.0095$, $g_z = 2.0054$), izotropową linię o $g = 2.0088$ oraz słaby sygnał pochodzący od defektu SO_3^- o symetrii osiowej ($g_x = g_y = 2.0037$, $g_z = 2.0012$) (**7.3.5., Tabela 7.3.1.**).

Na uwagę zasługuje występowanie na widmach silnych sygnałów pochodzących od jonów SO_2^- i SO_3^- mimo bardzo niskiej zawartości siarki w próbkach 1A, 1B i 1C, co pokazały pomiary ICP-MS (**Tabela 7.3.1.**). Ta grupa próbek charakteryzuje się jednak wyższą niż w pozostałych przypadkach (za wyjątkiem próbki GCC typu 4) zawartością Na, Mg, Al, Si i K, jest więc możliwe, że domieszki te (oraz niektóre pierwiastki niewykrywalne w metodzie ICP-MS, jak F czy Cl) pozwoliły na łatwiejsze wygenerowanie i ustabilizowanie defektów siarczanowych, jak również defektu CO_3^- . Bardzo mały rozmiar ziaren próbek, a w związku z tym duża powierzchnia właściwa (patrz rozdział 7.1.6.) może być również istotnym czynnikiem, co oznaczałoby, że defekty te są generowane głównie na powierzchni ziaren.

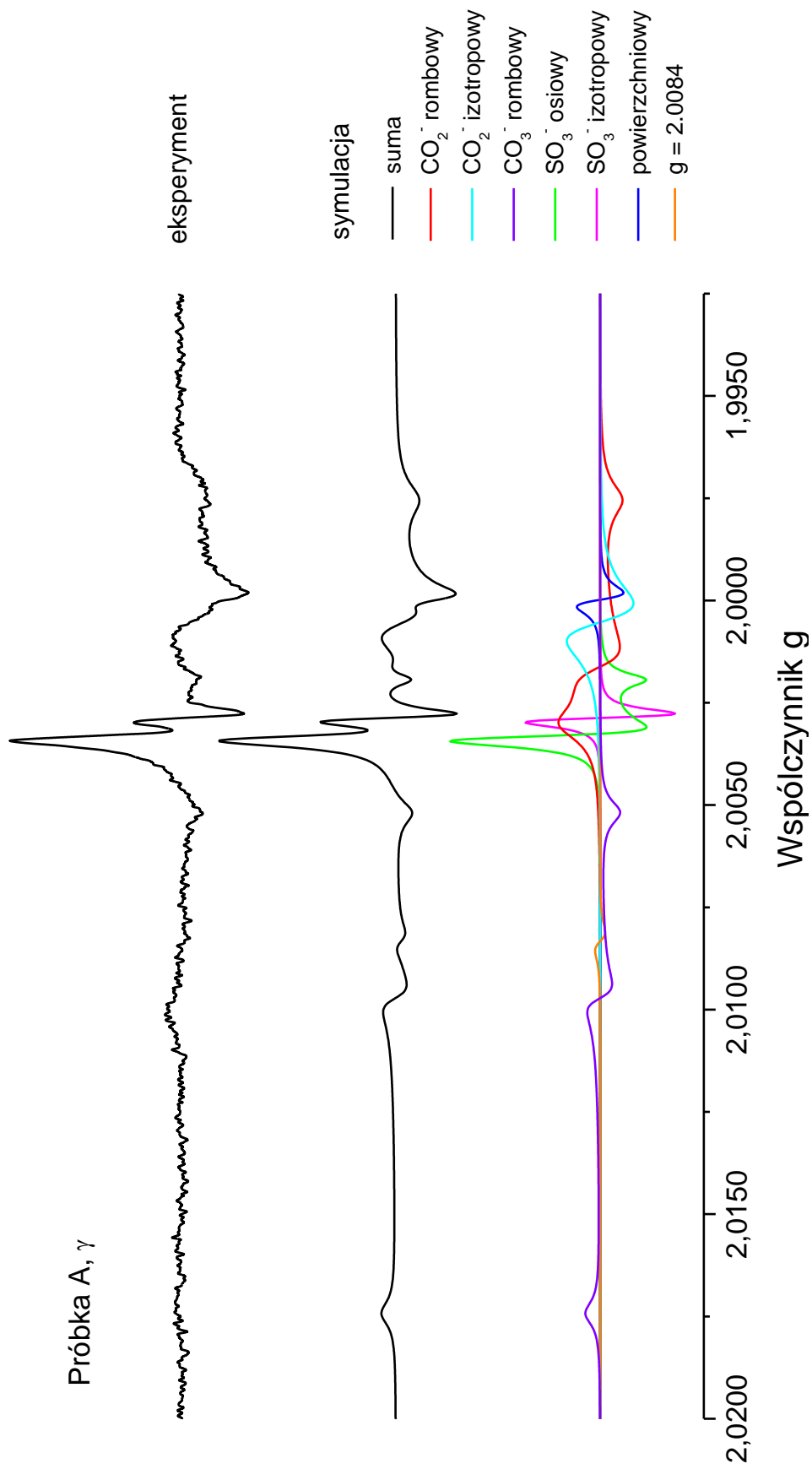
Wysymulowane sygnały wykorzystano do wyznaczenia zależności intensywności poszczególnych sygnałów przy różnej mocy mikrofalowej (widma EPR przedstawiono na **Rys. 6.2.4.c, d**), co pokazano na przykładzie próbki 1A (**Rys 7.3.6.a, b**). Nasylenie obserwowane jest już przy niewielkiej mocy w przypadku sygnałów pochodzących od defektu SO_3^- (Barabas et al. 1992a, Kai & Miki 1992, Ikeya 1993, Kundu et al. 2005), jednak zachodzi ono wcześniej dla sygnałów generowanych przez promieniowanie gamma niż przez promieniowanie UV. Podobne zróżnicowanie charakteru relaksacji opisano dla defektów CO_2^- powstających w szklivie zębów napromieniowanym gamma i UV (Rudko et al. 2007), co autorzy wytłumaczyli różnym stosunkiem centrów osiowych i rombowych dających wkład do sygnału CO_2^- w przypadku obu rodzajów promieniowania oraz możliwą obecnością dodatkowych komponentów sygnału o krótszym czasie relaksacji w przypadku promieniowania UV. Linia odpowiadająca izotropowemu CO_2^- w próbce 1A nie ulega nasyceniu nawet przy dużych wartościach mocy mikr., zgodnie z danymi lit. (Mołodkov 1988, Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993), podobnie sygnał związany z rombowym CO_3^- . Sygnał rombowego centrum CO_2^- zaczyna powoli osiągać nasycenie przy mocy 20 mW,

większej niż podawana w lit. (Ikeya 1993, Callens et al. 1998, Rossi et al. 1985, Rossi & Poupeau 1989).

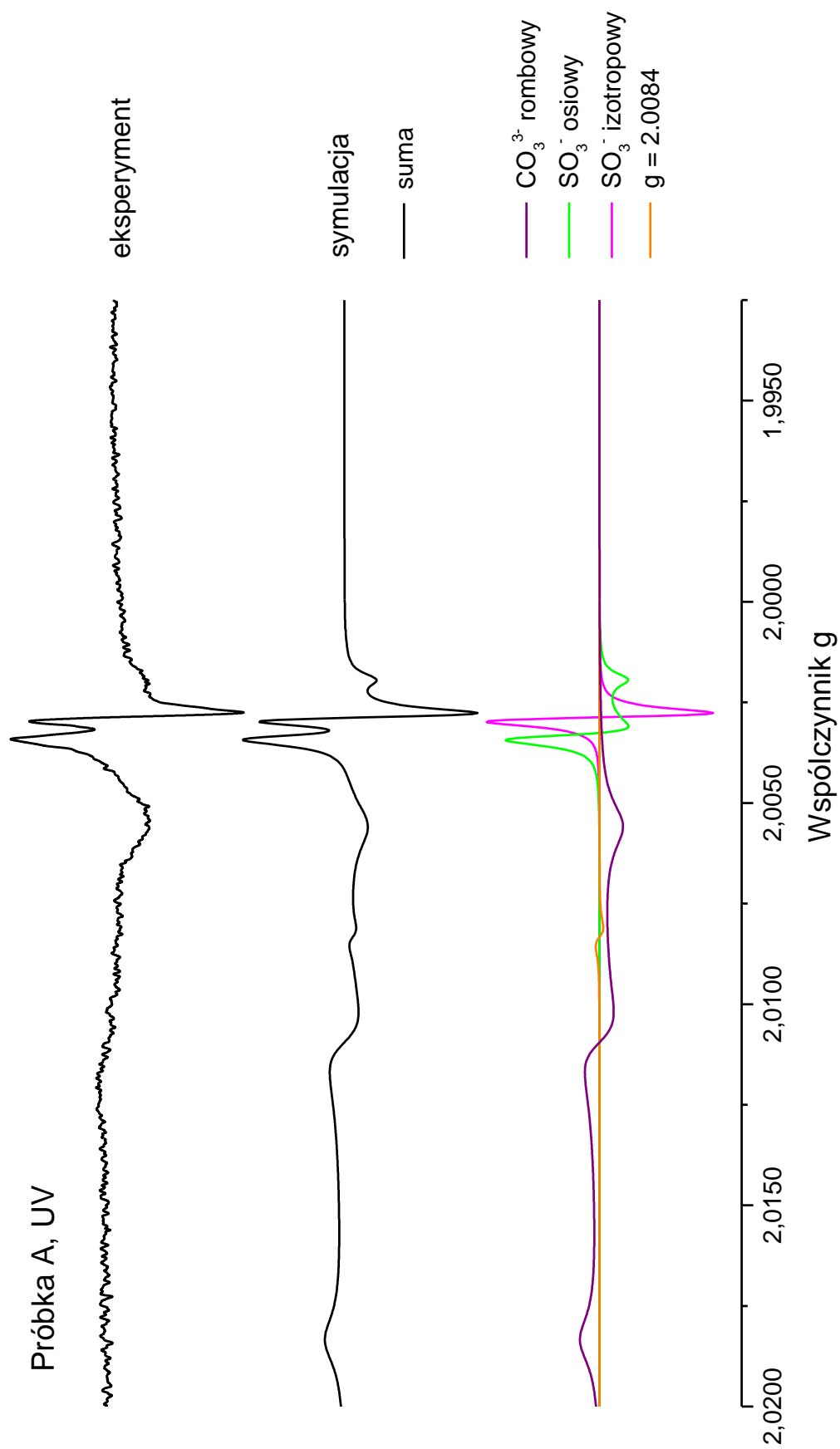
W przypadku defektu powierzchniowego, dla małych mocy intensywność sygnału pozostaje bez zmian, a dla mocy powyżej 20 mW rośnie, co jest sprzeczne z nasycaniem poniżej 5 mW dla defektu powierzchniowego ściśle związanego z mieleniem próbki opisanym w literaturze (Rossi et al. 1985, Barabas et al. 1992a, Baietto et al. 1999). Inny przebieg relaksacji oraz większa szerokość linii sugerują, że ten defekt w kalcycie typu 1 ma nieco inny charakter. Ze względu na ich bardzo dużą powierzchnię właściwą tych próbek (rozdz. 7.1.6.) powstawanie defektów na powierzchni ziaren jest wysoce prawdopodobne.

Tabela 7.3.1. Wartości współczynnika g wykorzystane do symulacji dla próbki typu 1.

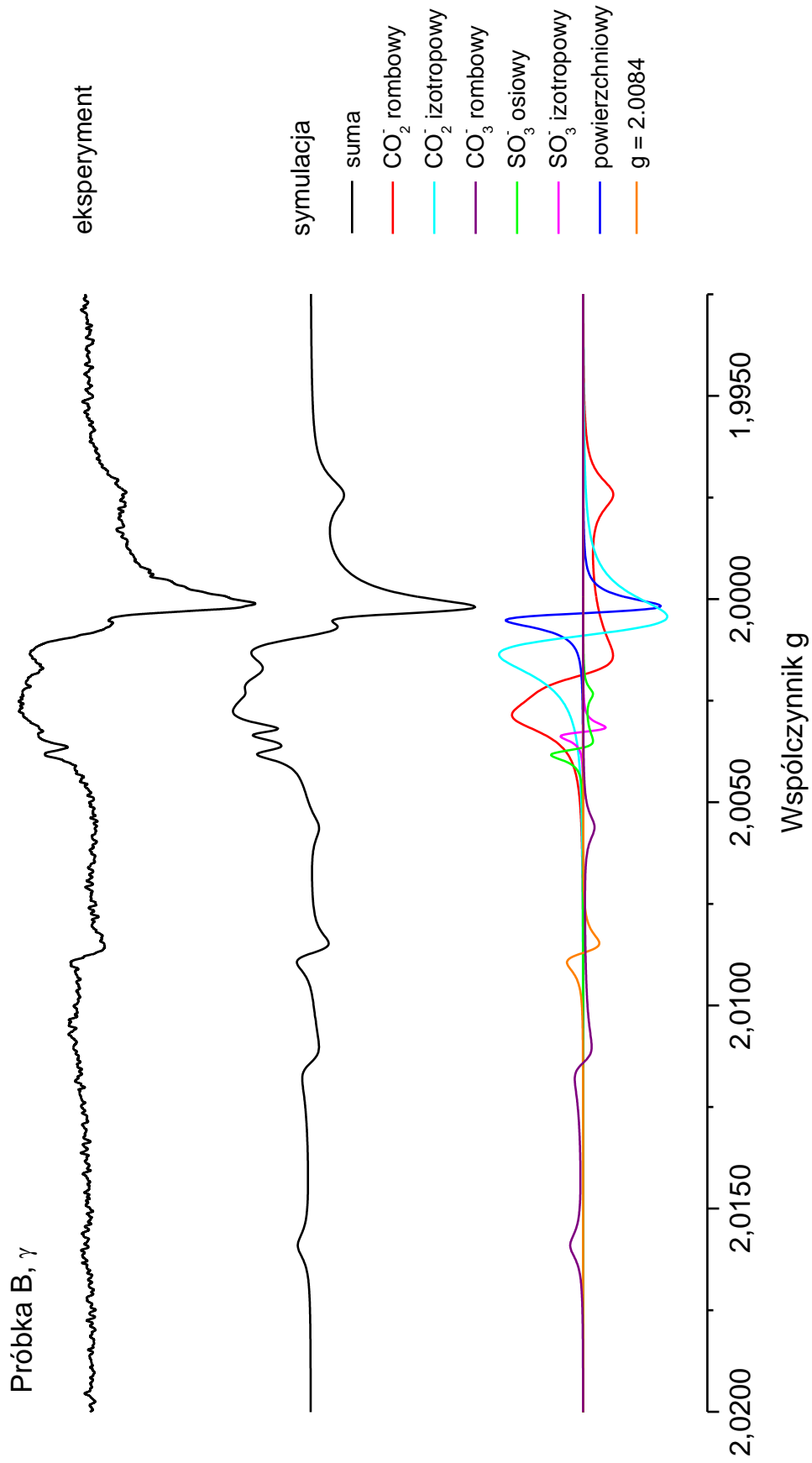
Defekt	Próbka	Promieniowanie	Wartości g			Szerokość linii [mT]
			g_x	g_y	g_z	
CO ₂ ⁻ rombowy	A	γ	2.0030	2.0016	1.9975	0.100
	B	γ	2.0030	2.0018	1.9974	0.100
	C	γ	2.0030	2.0019	1.9976	0.100
CO ₂ ⁻ izotropowy	A	γ		2.0005		0.160
	B	γ		2.0009		0.160
	C	γ		2.0009		0.160
CO ₃ ⁻ rombowy	A	γ	2.0174	2.0098	2.0052	0.070
		UV	2.0178	2.0102	2.0056	0.070
	B	γ	2.0155	2.0110	2.0052	0.080
		γ	2.0185	2.0087	2.0057	0.100
C	UV	2.0185	2.0095	2.0054	0.200 0.150	
SO ₃ ⁻ osiowy	A	γ	2.0034		2.0019	0.040
		UV	2.0034		2.0019	0.040
	B	γ	2.0038		2.0023	0.040
		γ	2.0037		2.0022	0.040
C	UV	2.0037		2.0022	0.040	
SO ₃ ⁻ izotropowy	A	γ		2.0029		0.037
		UV		2.0029		0.037
	B	γ		2.0032		0.037
SO ₂ ⁻ izotropowy	A	γ		2.0054		0.070
	B	γ		2.0058		0.070
powierzchniowy	A	γ		2.0000		0.060
	B	γ		2.0003		0.060
	C	γ		2.0002		0.060
C [·] ?	A	γ		2.0083		0.080
		UV		2.0083		0.080
	B	γ		2.0087		0.080
		UV		2.0088		0.080



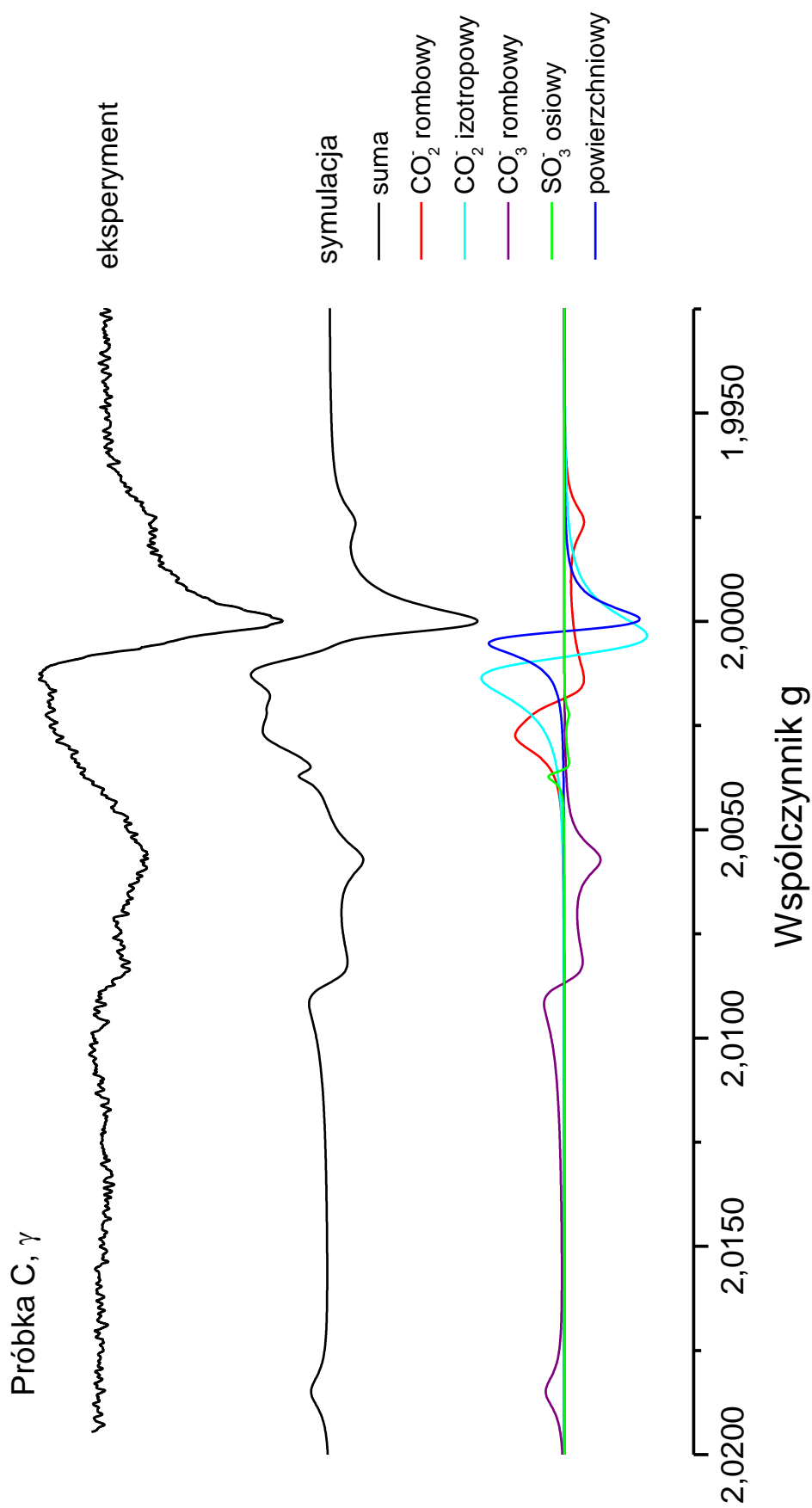
Rys. 7.3.1. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki IA napromieniowanej γ .



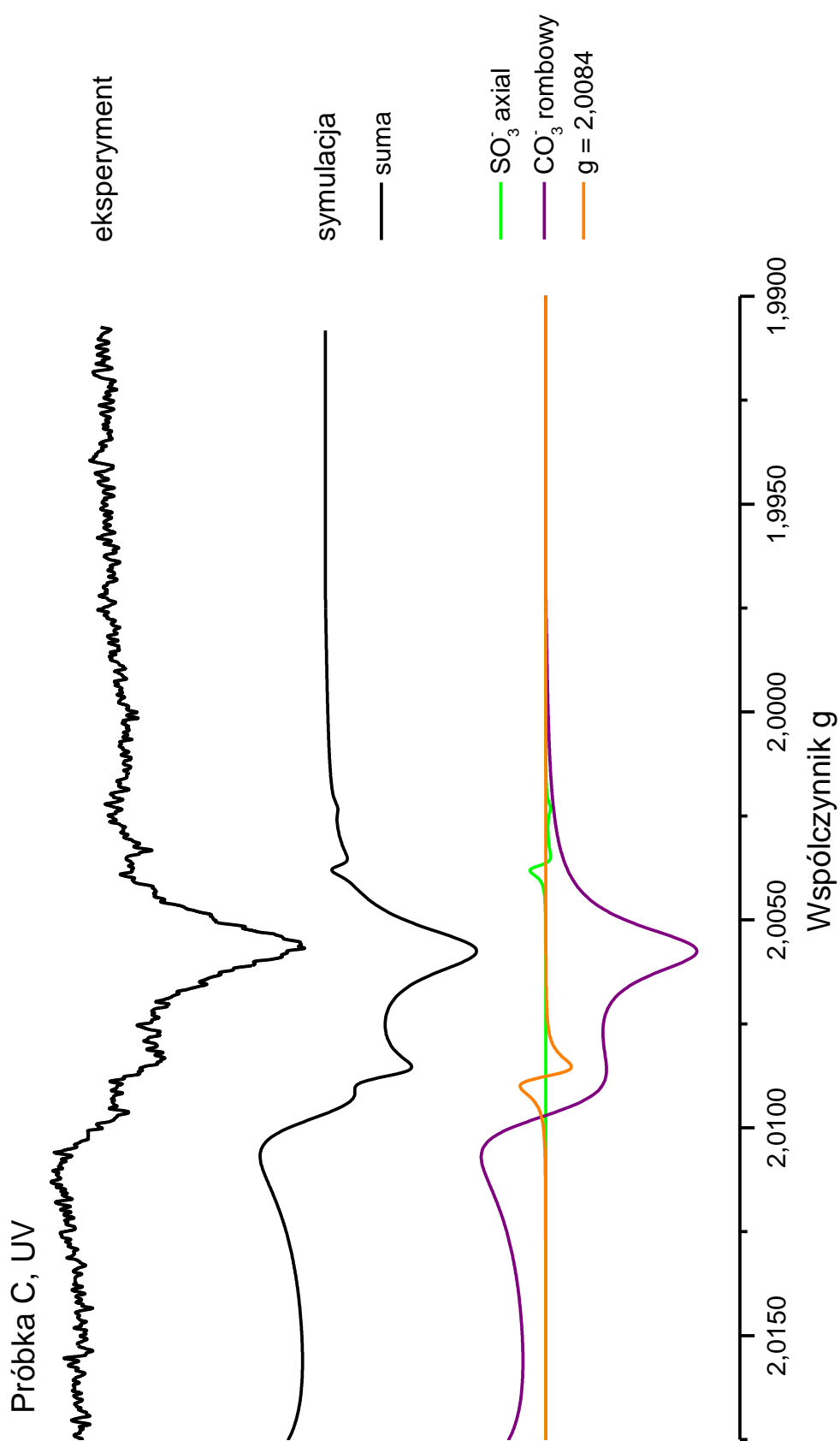
Rys. 7.3.2. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 1A naświetlonej UV.



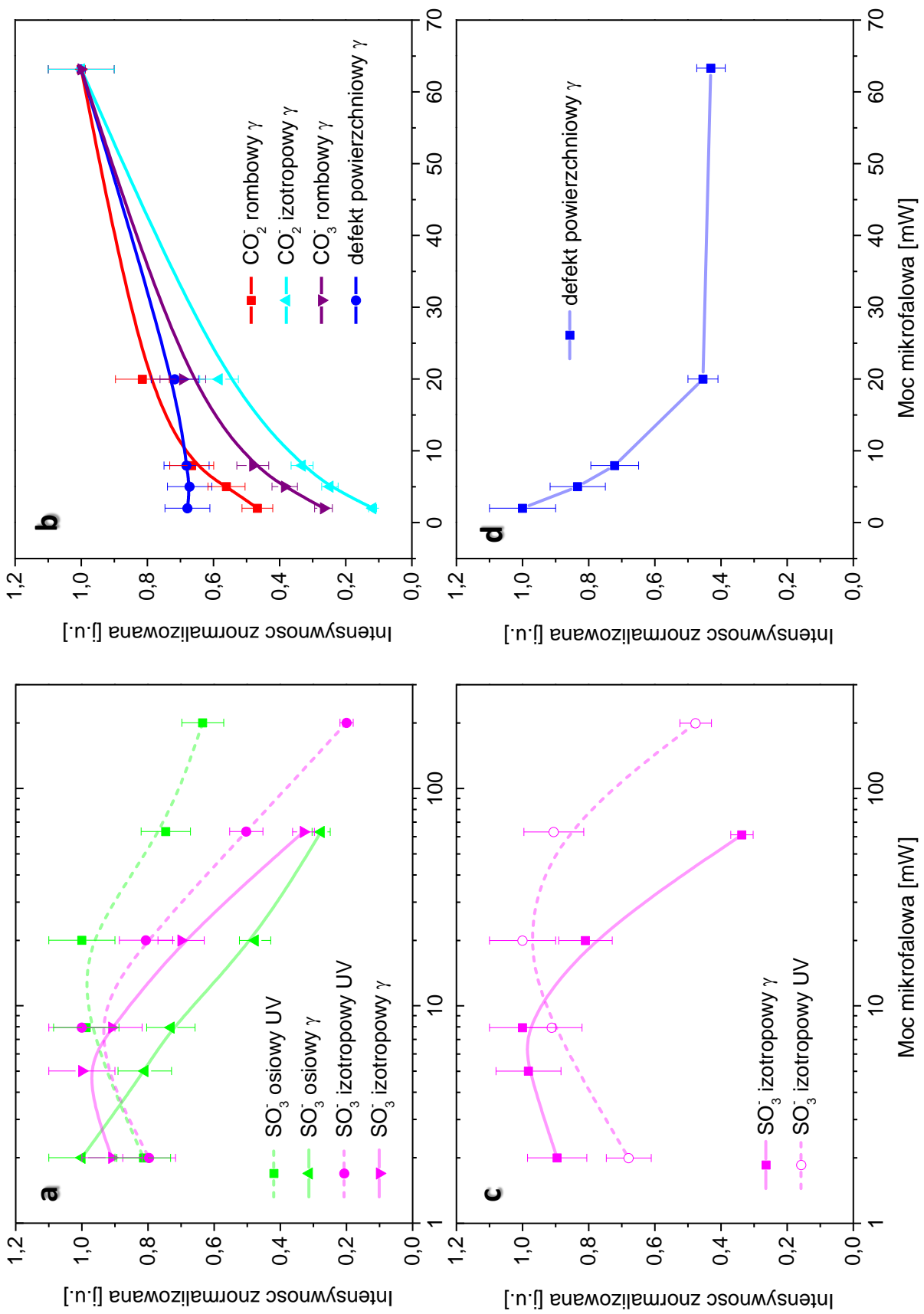
Rys. 7.3.3. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 1B napromieniowanej γ .



Rys. 7.3.4. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 1B napromieniowanej γ .



Rys. 7.3.5. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 1B napromieniowanej γ .



Rys. 7.3.6. Zależność znormalizowanej intensywności wybranych sygnałów od mocy mikrofalowej w próbce 1A naświetlonej UV przez 1h (pomiar po 1,5 roku) i napromieniowanej γ (po tygodniu) (a, b), w próbce typu 2 napromieniowanej γ (po tygodniu) (c), w próbce 3C napromieniowanej γ (po 9 dniach) (d).

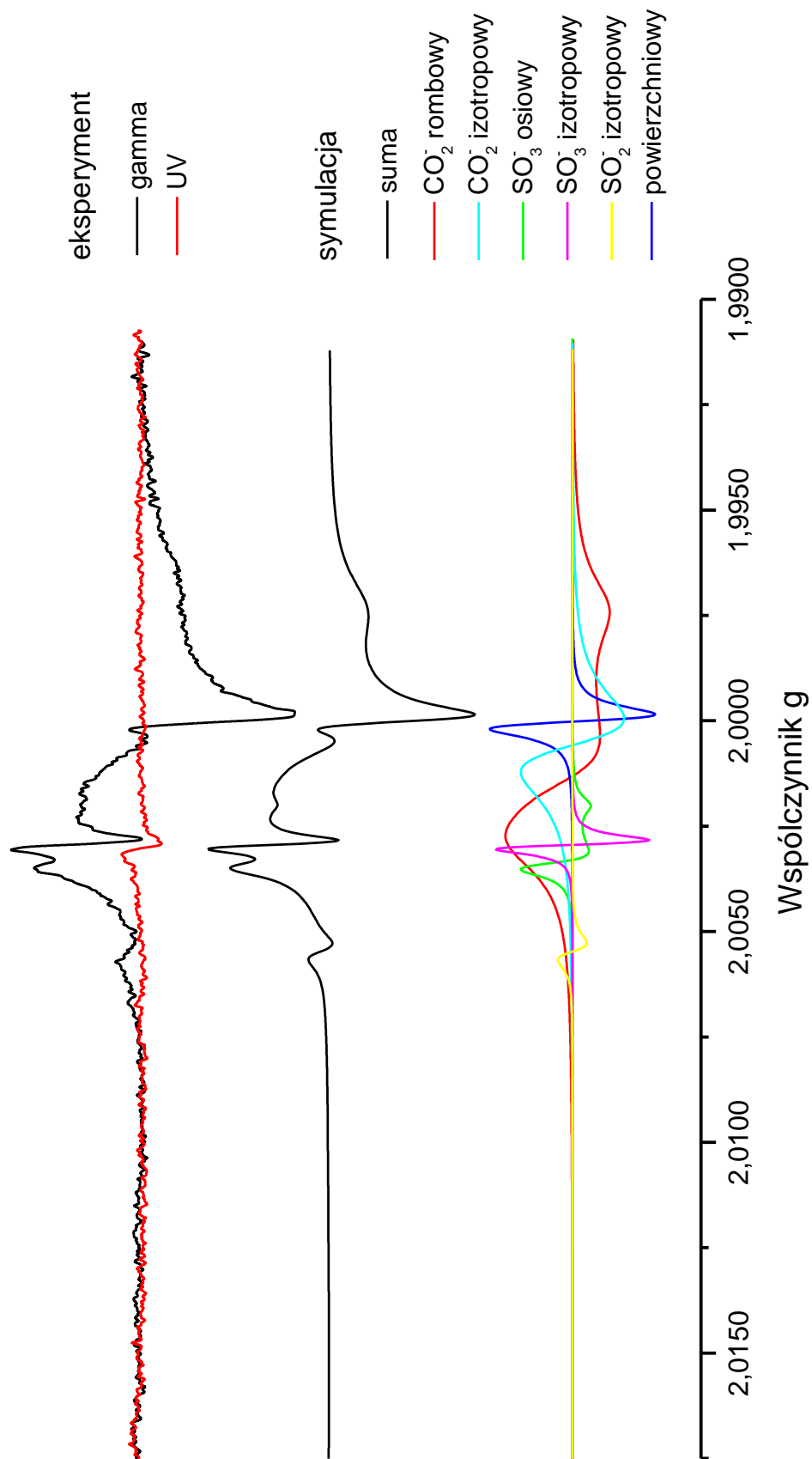
7.3.2. Typ 2

Widma EPR dla próbki typu 2 przedstawiono na **Rys. 6.2.5.** w rozdziale 6.2.1.2. Naświetlanie UV generuje w próbce tylko jeden sygnał, który na podstawie współczynnika $g = 2.0029$ oraz niewielkiej szerokości linii zinterpretowano jako pochodzący od defektu SO_3^- o symetrii izotropowej (Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993 i 2004, Baietto et al. 1999 i 2000, Wencka et al. 2008, patrz **Tabela 4.1.2.**). Sygnał ten nasyca się już przy niezbyt dużych wartościach mocy mikrofalowej (**Rys. 6.2.5 i 7.3.6.**), co zgadza się z informacjami podawanymi w literaturze (Barabas et al. 1992a) i potwierdza przypisanie go defektowi SO_3^- . Ten sam sygnał pojawia się również na widmach napromieniowanej gamma próbki, razem z kilkoma innymi liniami. Sygnały te zinterpretowano jako związane z defektem CO_2^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0030$, $g_y = 2.0016$, $g_z = 1.9974$) i izotropowej ($g = 2.0006$), SO_3^- o symetrii osiowej ($g_x = g_y = 2.0034$, $g_z = 2.0020$), izotropowy SO_2^- ($g = 2.0055$) oraz sygnał powierzchniowy ($g = 2.0000$) analogiczny do obserwowanego w próbkach typu 1. Zestawienie widm eksperymentalnych oraz uzyskanych z symulacji przedstawiono na **Rys 7.3.7.**, a w **Tabeli 7.3.2.** zestawiono parametry użyte do symulacji. Widma uzyskane po napromieniowaniu gamma są złożone, co można tłumaczyć stabilizowaniem defektów przez występujące w próbce domieszki, widoczne w badaniach ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**).

Wysymulowane sygnały wykorzystano do wyznaczenia zależności intensywności poszczególnych sygnałów przy różnej mocy mikrofalowej (**Rys 7.3.6.**), które prezentują się podobnie jak w przypadku próbki 1A.

Tabela 7.3.2. Wartości współczynnika g wykorzystane do symulacji dla próbki typu 2.

Defekt	Wartości g	Szerokość linii [mT]
CO_2^- rombowy	$g_x = 2.0030$ $g_y = 2.0016$ $g_z = 1.9974$	1.00
CO_2^- izotropowy	$g = 2.0006$	1.60
SO_3^- osiowy	$g_x = g_y = 2.0034$ $g_z = 2.0020$	0.50
SO_3^- izotropowy	$g = 2.0029$	0.37
SO_2^- izotropowy	$g = 2.0055$	0.70
powierzchniowy	$g = 2.0000$	0.60



Rys. 7.3.7. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbek 2 napromieniowanej γ i UV.

7.3.3. Typ 3

Widma EPR dla próbki typu 3 przedstawiono na **Rys. 6.2.6.-6.2.7.** w rozdziale 6.2.1.3. Widma wszystkich czterech próbek, zarówno po napromieniowaniu gamma jak i naświetleniu UV, charakteryzują się występowaniem tych samych sygnałów, ale o innej intensywności i stosunku. Dominującym sygnałem na wszystkich tych widmach jest linia przy $g = 2.0001$ interpretowana w literaturze jako powstająca na skutek mielenia próbki (Grün & De Cannière 1984, Regulla et al. 1985, Smith et al. 1985, Grün 1989, Bahain et al. 1994, Bartoll et al. 2000, Wencka et al. 2005b, patrz rozdz. 4.1.4.). W przeciwieństwie do obserwacji Bartolla i współ. jej intensywność rośnie po naświetleniu UV. Na podstawie symulacji udało się dokładniej określić jej parametry jako $g_x = 2.0003$, $g_y = 2.0000$, $g_z = 1.9996$, co wskazuje na symetrię rombowa lub osiową (różnica między g_x a g_y , w granicy niepewności). Wartości te są bardzo zbliżone do odpowiadających osiowemu sygnałowi wymienianemu w kilku pracach (Barabas et al. 1992, Baietto et al. 1999, Sato et al. 2002) oraz sygnałowi rombowskiemu zaobserwowanemu przez Baietto i współ. (1999 i 2000) w próbkach marmuru poddanych obróbce mechanicznej (patrz **Tabela 4.1.4.**). Na **Rys. 7.3.8.** przedstawiono zestawienie widma eksperymentalnego oraz uzyskanego z symulacji na przykładzie próbki 3D napromieniowanej gamma. W **Tabeli 7.3.3.** zestawiono parametry użyte do symulacji.

Dobrze widoczny na większości widm jest również asymetryczny sygnał o $g \approx 2.0030$. Jego położenie i kształt mógłby sugerować związek z osiowym centrum SO_3^- , ale fakt, że znacznie traci on na intensywności już po kilku dniach i jest praktycznie niewidoczny po ok. 2 miesiącach (**Rys. 6.2.7.a i b**) wskazuje raczej na osiowy defekt CO_3^{3-} , charakteryzujący się niską stabilnością (Marshall et al. 1968, Ikeya 1993 i 2004). Według Callensa i współ. (1998) defekt ten jest widoczny przede wszystkim w próbkach wygrzanych przed napromieniowaniem, co może być spełnione w tym przypadku, ponieważ przemysłowa preparatyka GCC mogła obejmować również wystawienie próbek na działanie wysokiej temperatury. Uzyskane z symulacji współczynniki g tego centrum wynoszą $g_x = g_y = 2.0033$, $g_z = 2.0013$. Jako defekt SO_3^- o symetrii osiowej zidentyfikowano natomiast sygnał, którego część widoczna jest przy $g \approx 2.0041$ i jego parametry określono jako $g_x = g_y = 2.0043$, $g_z = 2.0026$.

Na podstawie symulacji wyodrębniono też sygnały pochodzące od CO_2^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0030$, $g_y = 2.0015$, $g_z = 1.9972$) i izotropowej ($g = 2.0007$) oraz rombowego CO_3^- ($g_x = 2.0183$, $g_y = 2.0070$, $g_z = 2.0057$). Wartości g dla ostatniego z nich są najbardziej zbliżone do podawanych przez Bartolla i współ. (2000) oraz przypisanym defektom CO_3^- zlokalizowanym na powierzchni przez Sadło i współ. (2015) (patrz **Tabela 4.1.1.**).

Przeanalizowanie zależności intensywności sygnałów od mocy mikrofalowej okazało się bardzo trudne, z uwagi na słabą intensywność większości linii i duży wkład jonów Mn^{2+} . Ograniczono się więc do wyznaczenia tej zależności dla defektu wywołanego mieleniem (**Rys. 7.3.6.**). Tak jak opisano w literaturze (Barabas et al. 1992, Baietto et al. 1999) sygnał ten nasyca się przy mocy mikrofalowej poniżej 1 mW.

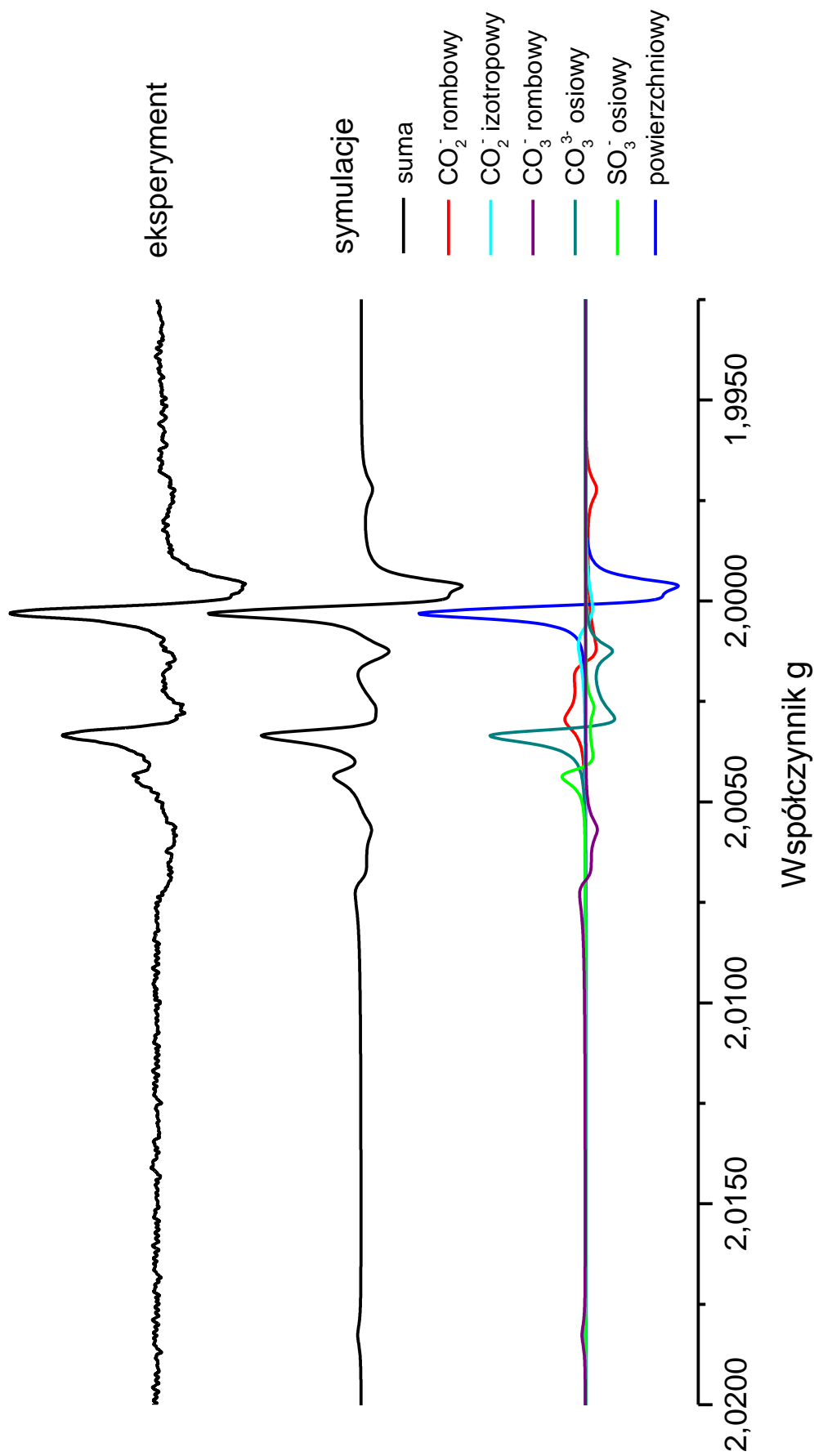
Tabela 7.3.3. Wartości współczynnika g wykorzystane do symulacji dla próbek typu 3..

Defekt	Wartości g	Szerokość linii [mT]
CO_2^- rombowy	$g_x = 2.0030$ $g_y = 2.0015$ $g_z = 1.9972$	0.070
CO_2^- izotropowy	$g = 2.0007$	0.160
CO_3^- rombowy	$g_x = 2.0183$ $g_y = 2.0070$ $g_z = 2.0057$	0.070
CO_3^{3-} osiowy	$g_x = g_y = 2.0033$ $g_z = 2.0013$	0.040
SO_3^- osiowy	$g_x = g_y = 2.0043$ $g_z = 2.0026$	0.040
powierzchniowy	$g_x = 2.0003$ $g_y = 2.0000$ $g_z = 1.9996$	$L_x = 0.030$ $L_y = 0.037$ $L_z = 0.040$

7.3.4. Typ 4

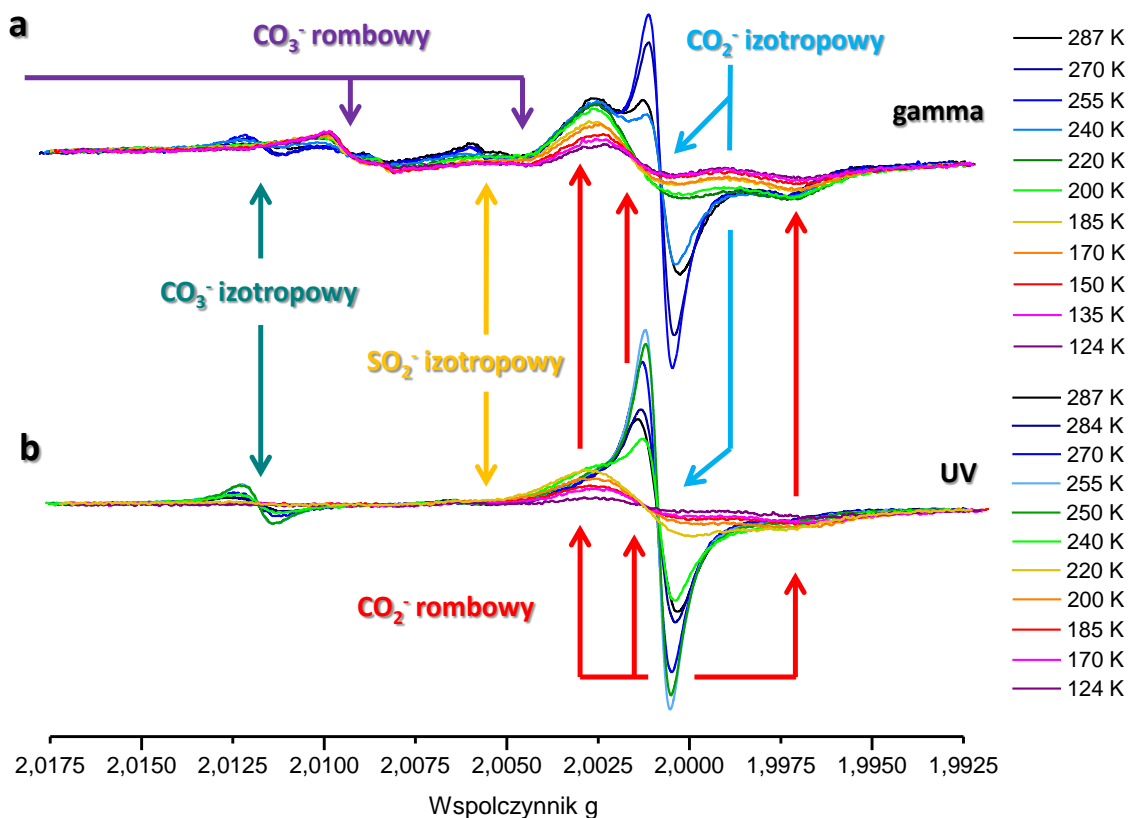
Widma EPR dla próbki typu 2 przedstawiono na **Rys. 6.2.8.-6.2.10.** w rozdziale 6.2.1.4. Napromieniowanie gamma i UV wygenerowało podobne sygnały w próbce, różniące się jednak stosunkiem intensywności zwłaszcza w środkowej części widma.

Pomiary temperaturowe w zakresie 124-287 K (**Rys. 6.2.9.c, d**) pozwoliły na zróżnicowanie nakładających się sygnałów i znacznie pomogły w ich interpretacji (**Rys. 7.3.9.**). Zaobserwowano, że wraz z obniżaniem temperatury silny izotropowy sygnał o $g = 2.0005$ początkowo zwęża się, natomiast poniżej ok. 250 K staje się coraz słabszy i w temperaturze ok. 220 K znika zupełnie. Wyraźnie widoczny jest natomiast rombony sygnał o $g_x = 2.0027$, $g_y = 2.0016$, $g_z = 1.9970$). To zachowanie odpowiada opisanemu w literaturze zahamowaniu rotacji izotropowego centrum CO_2^- w niskich temperaturach i zmianą w centrum CO_2^- o symetrii rombony (McMillan & Marshall 1968, Hughes & Soos 1970, Rossi & Poupeau 1989, Barabas et al. 1992, Ikeya 1993, Wencka et al. 2008; patrz rozdział 4.1.1.1.). Na tej podstawie, jak również na podstawie współczynników g , które zgadzają się



Rys. 7.3.8. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 3D napromieniowanej γ (po odjęciu widma próbki 3D wygrzanej w temp. 500°C).

z literaturą (patrz **Tabela 4.1.1.**) zinterpretowano oba sygnały jako izotropowy i rombony defekt CO_2^- . Podobna zależność temperaturowa jest widoczna w przypadku izotropowej linii o $g = 2.0112$, która początkowo zwęża się ze spadkiem temperatury i zanika poniżej 200 K, podczas gdy sygnał od defektu o symetrii rombowej ($g_x \approx 2.021$, $g_y \approx 2.009$, $g_z \approx 2.004$) jest lepiej widoczny w niższej temperaturze. Sugeruje to analogiczny mechanizm, w związku z tym przypisano te sygnały izotropowemu defektowi CO_3^- przekształcającemu się w CO_3^- o symetrii rombowej na skutek zahamowania ruchu rotacyjnego (Wencka et al. 2008). Przy pomocy symulacji określono dokładniej współczynniki g dla defektu CO_3^- o symetrii rombowej: $g_x = 2.0210$, $g_y = 2.0088$, $g_z = 2.0039$. Słaby sygnał przy $g \approx 2.0055$ widoczny w próbce napromieniowanej gamma zidentyfikowano jako izotropowy defekt SO_2^- na podstawie wartości współczynnika g (patrz **Tabela 4.1.2.**) oraz faktu, że wraz z obniżaniem temperatury sygnał ten poszerza się i zanika (Barabas et al. 1992a). Zahamowanie swobodnej rotacji tego centrum powinno prowadzić do pojawienia się SO_2^- o symetrii rombowej o $g_x = 2.010$, $g_y = 2.005$ i $g_z = 2.002$ (Barabas et al. 1992a), ale w tym przypadku bardzo słaba intensywność sygnałów uniemożliwia stwierdzenie jego obecności, choć można się doszukiwać linii przy $g \approx 2.010$. Na **Rys. 7.3.9.** przedstawiono widma eksperymentalne zarejestrowane w różnych temperaturach wraz z oznaczeniem poszczególnych sygnałów.



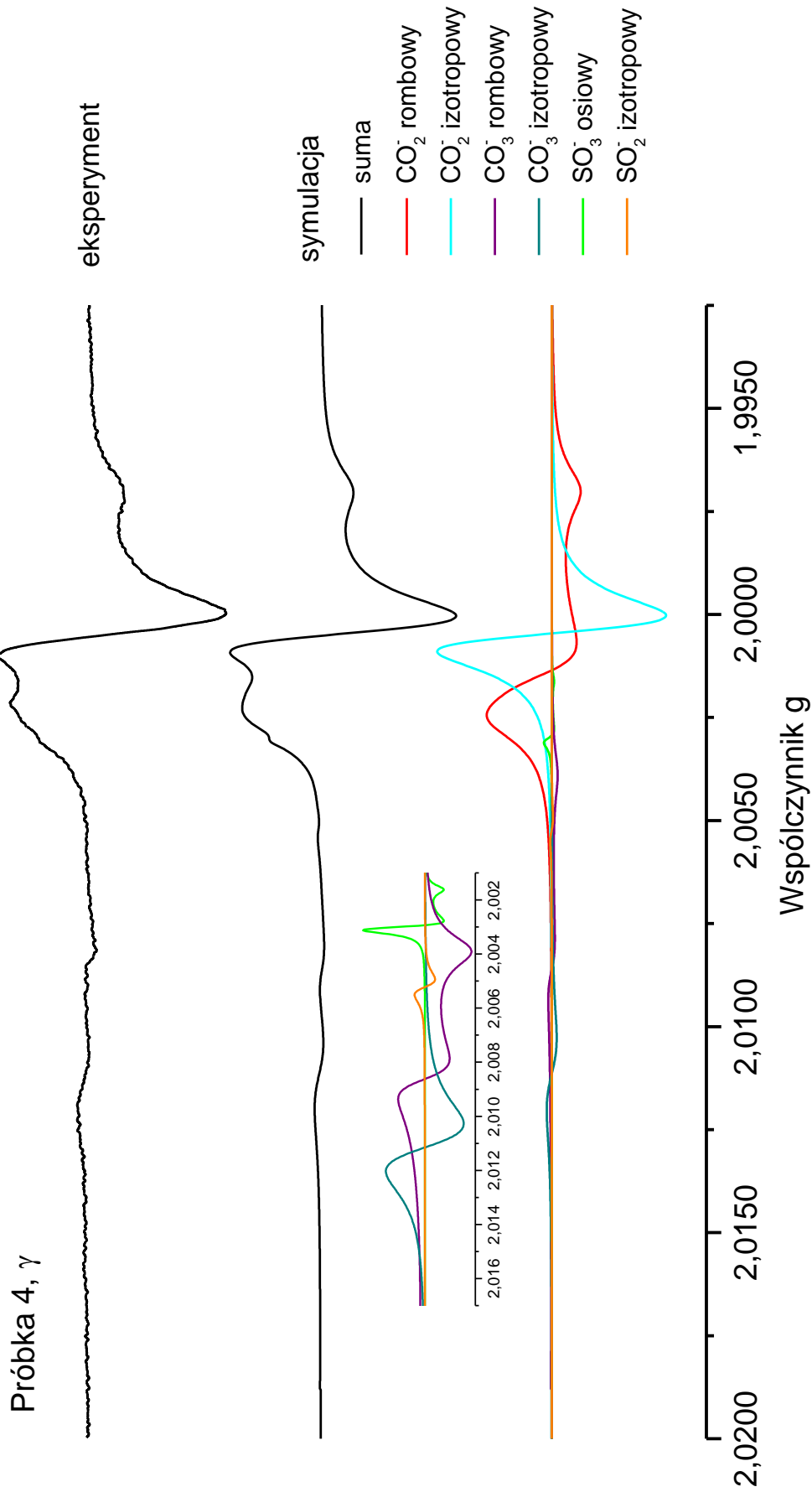
Rys. 7.3.9. Widma EPR próbki 4 napromieniowanej γ 15 miesięcy wcześniej (a) i naświetlonej UV 1h bezpośrednio przed pomiarem (b) zarejestrowane w zakresie temperatur 124 – 287 K.

Na widmach eksperymentalnych można zauważyć sygnał o $g = 2.0031$, nie zawsze dobrze widoczny na tle bardzo silnych sygnałów związanych z rombowym defektem CO_2^- . Znacznie zyskuje on na intensywności po dodatkowym napromieniowaniu UV (**Rys. 6.2.8.b**). Ze względu na wartość współczynnika g , dużą stabilność (**Rys. 8.2.6.d**) oraz zawartość siarki w próbce widoczną w badaniach ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**) sygnał ten można przypisać defektowi SO_3^- o symetrii osiowej lub izotropowej. Lepszą zgodność symulacji z widmami uzyskanymi z pomiarów uzyskano zakładając występowanie defektu SO_3^- o symetrii osiowej o parametrach $g_x = g_y = 2.0031$ i $g_z = 2.0016$. Przy niższych wartościach pola magnetycznego widoczny jest również izotropowy sygnał pochodzący od defektu SO_2^- ($g = 2.0052$). Zestawienie widm eksperymentalnych oraz uzyskanych z symulacji dla próbki typu 4 przedstawiono na **Rys. 7.3.10. i 7.3.11.**, a w **Tabeli 7.3.4.** zestawiono parametry użyte do symulacji. Ze względu na niską intensywność niektórych sygnałów ich dopasowanie było trudne i obarczone większym błędem, stąd ich zgodność z danymi literaturowymi (patrz **Tabela 4.1.1. i 4.1.2.**) może być mniejsza niż w przypadku silnych sygnałów pochodzących od defektu CO_2^- o symetrii rombowej i izotropowej (**Tabela 4.1.1.**).

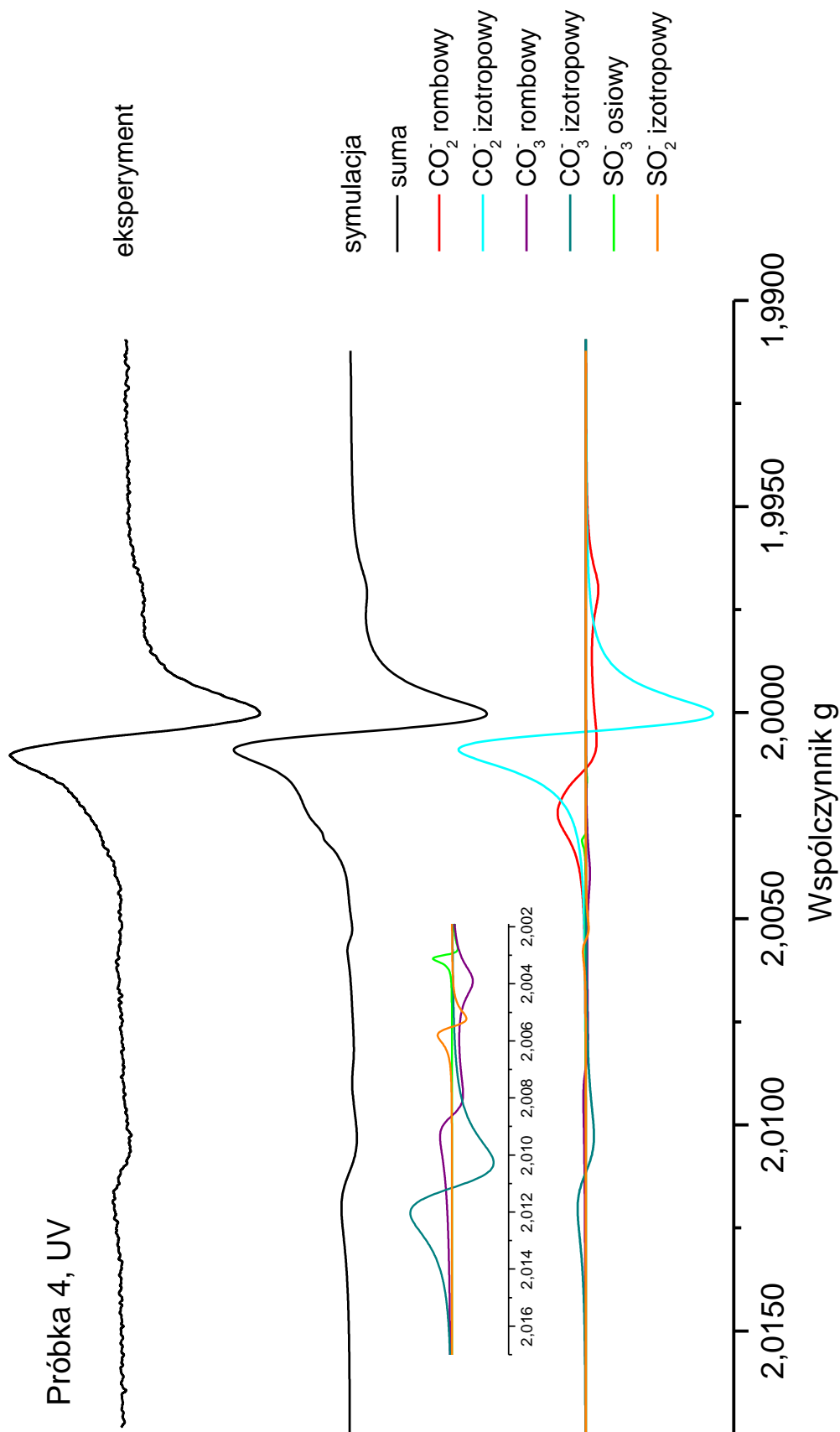
Dla sygnałów związanych z (CO_2^- izotropowy i rombowy) oraz izotropowym CO_3^- wyznaczono zależności intensywności od mocy mikrofalowej (**Rys 7.3.12.**). Charakter tych zależności jest podobny dla wszystkich trzech centrów oraz dla obu rodzajów promieniowania. Tak jak to zaobserwowano w przypadku próbki 1A dla izotropowego defektu CO_2^- jest on zgodny z literaturą (Molodkov 1988, Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993), natomiast dla rombowego nie – w tym przypadku w ogóle nie obserwujemy nasycenia.

Tabela 7.3.4. Parametry linii wykorzystane do symulacji dla próbki typu 4.

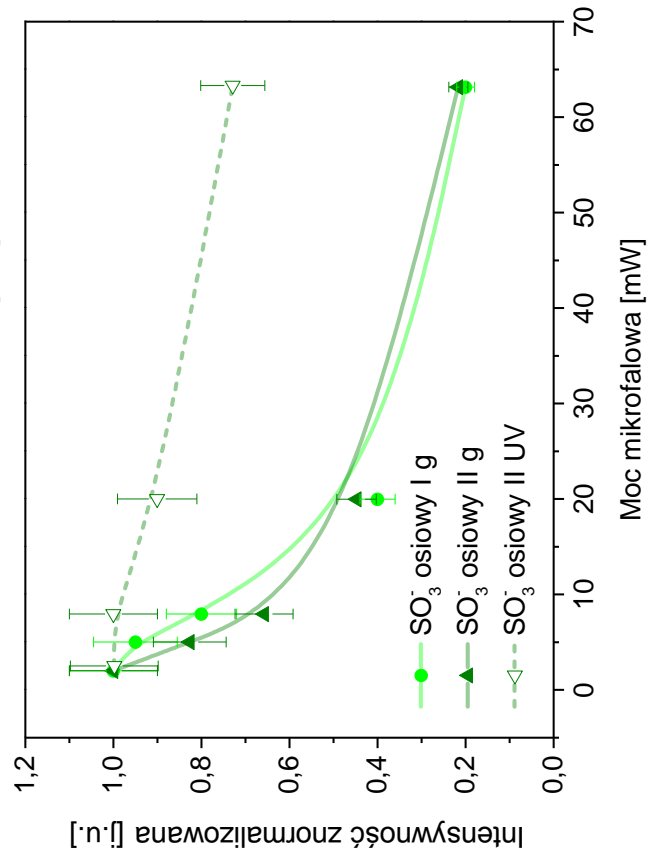
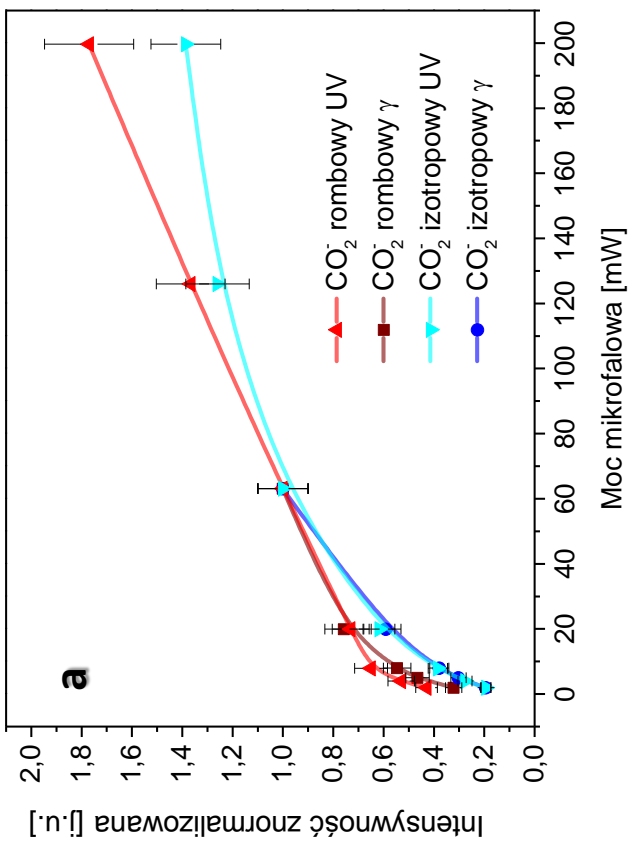
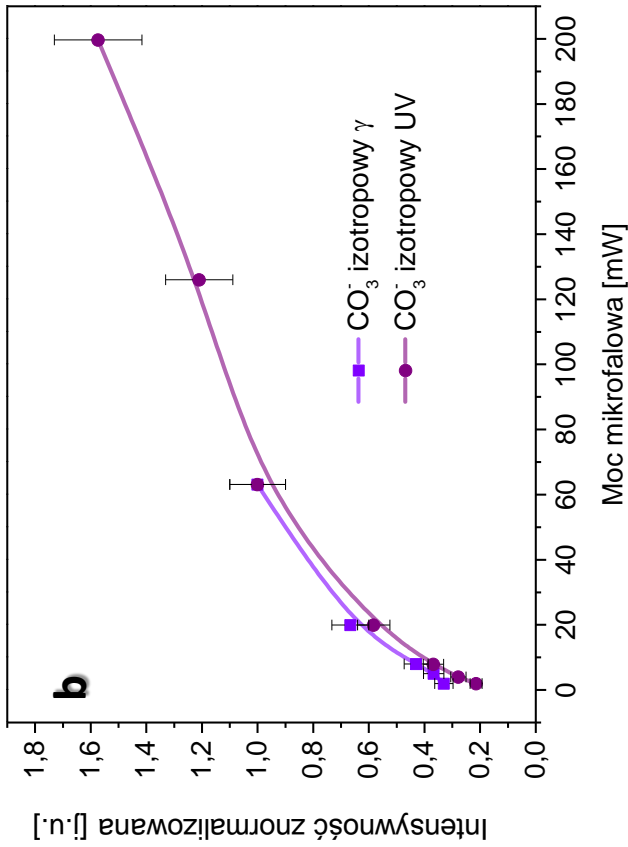
Defekt	Wartości g	Szerokość linii [mT]
CO_2^- rombowy	$g_x = 2.0027$ $g_y = 2.0016$ $g_z = 1.9970$	0.150
CO_2^- izotropowy	$g = 2.0005$	0.150
CO_3^- rombowy	$g_x = 2.0210$ $g_y = 2.0088$ $g_z = 2.0039$	0.150
CO_3^- izotropowy	$g = 2.0112$	0.300
SO_3^- osiowy	$g_x = g_y = 2.0031$ $g_z = 2.0016$	0.040
SO_2^- izotropowy	$g = 2.0052$	0.100



Rys. 7.3.10. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 4 napromieniowanej γ .



Rys. 7.3.11. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 4 naświetlonej UV.



Rys. 7.3.12.

Wykresy zależności znormalizowanej intensywności wybranych sygnałów od mocy mikrofalowej dla próbek typu 4 po naswietleniu UV 1h (a) i po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (b) oraz dla próbek typu 5 po naswietleniu UV 30 min i po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (c).

7.3.5. Typ 5

Widma EPR dla próbki typu 5 przedstawiono na **Rys. 6.2.11.-6.2.12.** w rozdziale 6.2.1.5. Na widmach EPR w zakresie 15 mT (**Rys. 6.2.11.a**) widoczne są sygnały charakteryzujące się strukturą nadsubtelną: silniejszy o $g = 2.0065$ i $A = 3.45$ mT i nieco słabszy o $g \approx 2.0040$ i $A = 3.48$ mT. Stanowią one fragment widma związanego z jonami NO_3^{2-} i NO_2^{2-} ($I = 1$) obserwowanych w próbkach kalcytu (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988, Sato et al. 2004, Ikeya 2004, Kundu et al. 2005; patrz rozdział 4.1.3.). Ponieważ azot nie jest wykrywany w badaniu ICP-MS nie można określić jego zawartości w próbce. Na podstawie symulacji określono dokładne wartości współczynnika g oraz stałej rozszczepienia nadsubtelnego (**Tabela 7.3.5.**) dla obu sygnałów – dla NO_3^{2-} wynosiły one $g_x = g_y = 2.0065$, $g_z = 2.0027$, $A_x = A_y = 3.45$ mT, $A_z = 6.80$ mT, natomiast dla NO_2^{2-} $g_x = 2.0091$, $g_y = 2.0043$, $g_z = 2.0032$, $A_x = 0.38$, $A_y = 3.48$ mT, $A_z = 0.33$ mT. Wsymulowane sygnały przedstawiono na **Rys. 7.3.13.** W przypadku próbki napromieniowanej gamma sygnał od jonu NO_3^{2-} jest praktycznie widoczny w tym zakresie. Na podstawie symulacji wyznaczono zależności intensywności sygnałów pochodzących NO_3^{2-} i NO_2^{2-} od mocy mikrofalowej (**Rys. 7.3.16.a**). Zaobserwowano nasycenie już dla najniższej wartości mocy mikrofalowej (2 mW), co jest zgodne z literaturą – sygnał NO_3^{2-} ulega nasyceniu dla mocy ok. 1 mW (Kundu et al. 2005).

Pomiary wykonane w węższym zakresie pola magnetycznego (5 mT) ujawniają większą złożoność widma. **Rys. 7.3.14. i 7.3.15.** przedstawiają zestawienie widm eksperymentalnych i symulacje dla próbki typu 5 napromieniowanej odpowiednio gamma i UV. Parametry użyte do symulacji zestawiono w **Tabeli 7.3.5.**

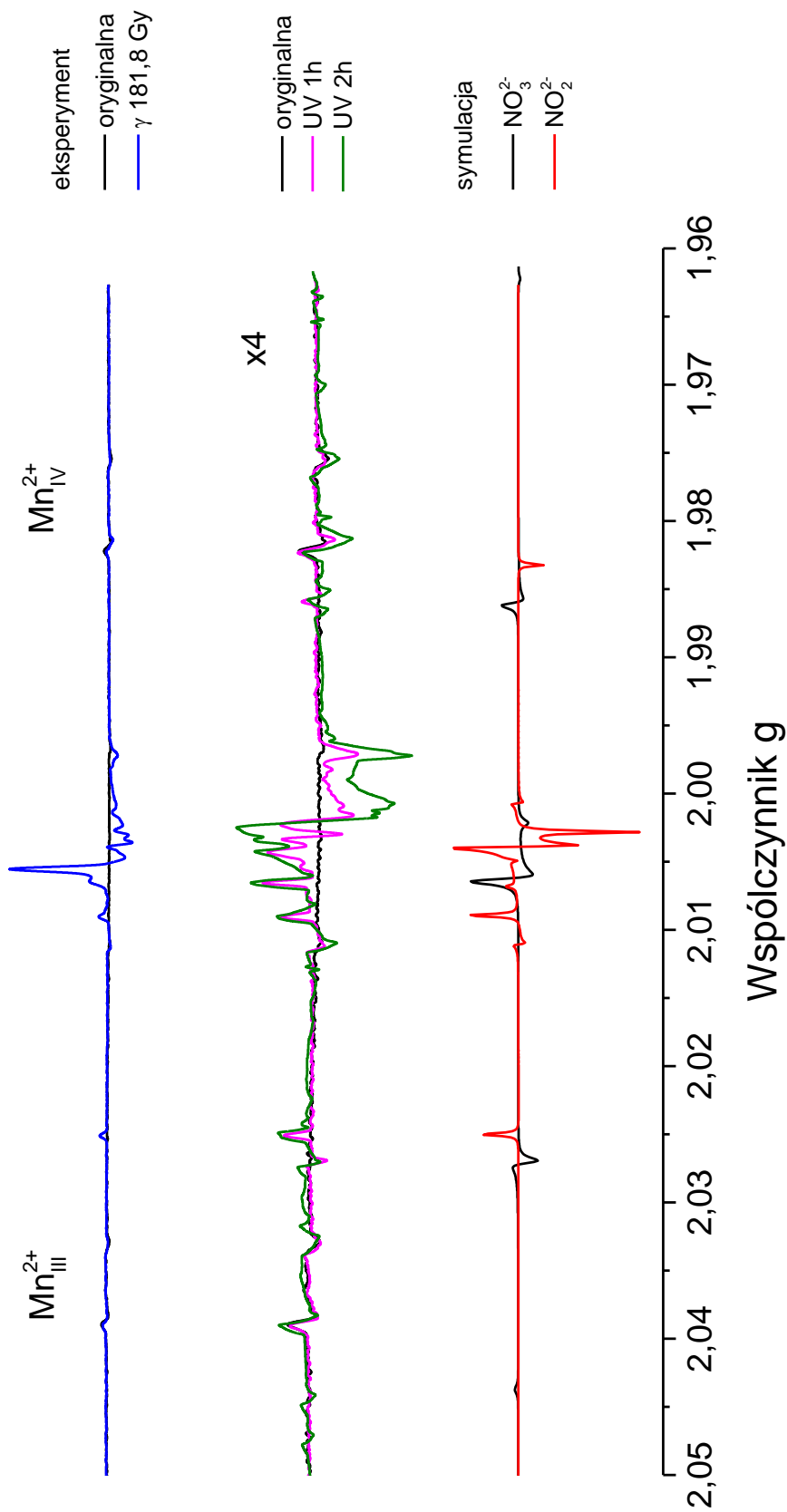
Interpretacja bardzo silnego sygnału o $g = 2.0056$ pojawiającego się po napromieniowaniu gamma przysparza pewnych trudności. Linia ta widoczna jest też po naświetleniu UV, charakteryzuje się wtedy jednak dużo mniejszą intensywnością. Wartość współczynnika g odpowiada centrum SO_2^- o symetrii izotropowej, ale sygnał ten jest anizotropowy. Dopasowanie symulacji do widm próbki 5 zarejestrowanych przy różnej mocy dało najlepsze wyniki przyjmując parametry $g_x = g_y = 2.0056$, $g_z = 2.0034$. Sygnał ten jest bardzo zbliżony do obserwowanego przez De Cannière i wpół. (1988) w syntetycznych alfa-napromieniowanych próbkach kalcytu zawierającego azotany. Autorzy nie zidentyfikowali ostatecznie tego sygnału, ale zasugerowali przypisanie go defektowi SO_3^- , na podstawie wartości $g_{\parallel} = 2.003$ i $g_{\perp} = 2.005$ obserwowanych dla tego centrum w kryształach celestynu SrSO_4 (Marfunin 1979). Wysoka w stosunku do innych próbek zawartość siarki widoczna w badaniach ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**) daje dodatkowy argument potwierdzający taką

interpretację. Sygnał ten jest dużo silniejszy po napromieniowaniu gamma niż UV, co zauważono również w przypadku defektu SO_3^- w kalcycie zawierającym azotany, badanym przez Kundu i współ. (2005). Na widmach widoczny jest również inny sygnał o symetrii osiowej, którego wartości g ($g_x = g_y = 2.0043$, $g_z = 2.0023$) są bardziej zbliżone do parametrów zwykle podawanych dla centrum SO_3^- w kalcycie (patrz **Tabela 4.1.2.**). Oba sygnały mogą więc odpowiadać centrom SO_3^- znajdującym się w innym otoczeniu i przez to różniących się współczynnikami g . Zależność intensywności od mocy mikrofalowej (**Rys. 7.3.16.**) ma podobny charakter dla obu sygnałów i potwierdza zaproponowaną interpretację – widoczne jest nasycanie już dla niedużych mocy (Ikeya 1993, Kundu et al. 2005).

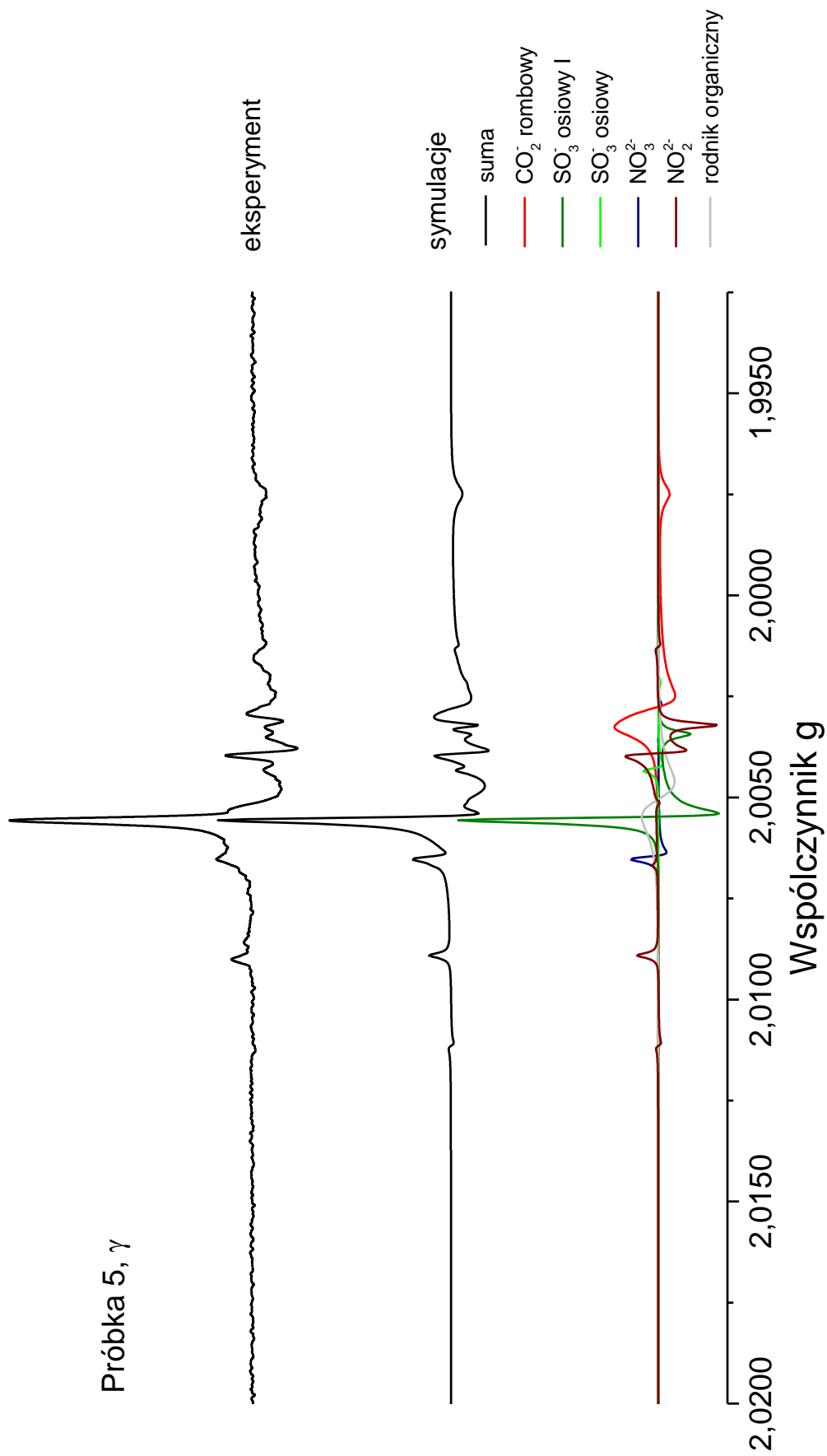
Charakterystyczna linia przy $g = 1.9975$ wskazuje na obecność sygnału pochodzącego od defektu CO_2^- o symetrii rombowej, którego pozostałe składowe są słabo widoczne na tle innych sygnałów. Dokładne wartości współczynnika g tego sygnału określono na podstawie symulacji, uzyskując różne wartości dla promieniowania gamma ($g_x = 2.0033$, $g_y = 2.0028$, $g_z = 1.9975$) i UV ($g_x = 2.0036$, $g_y = 2.0022$, $g_z = 1.9975$).

Tabela 7.3.5. Parametry linii wykorzystane do symulacji dla próbki typu 5.

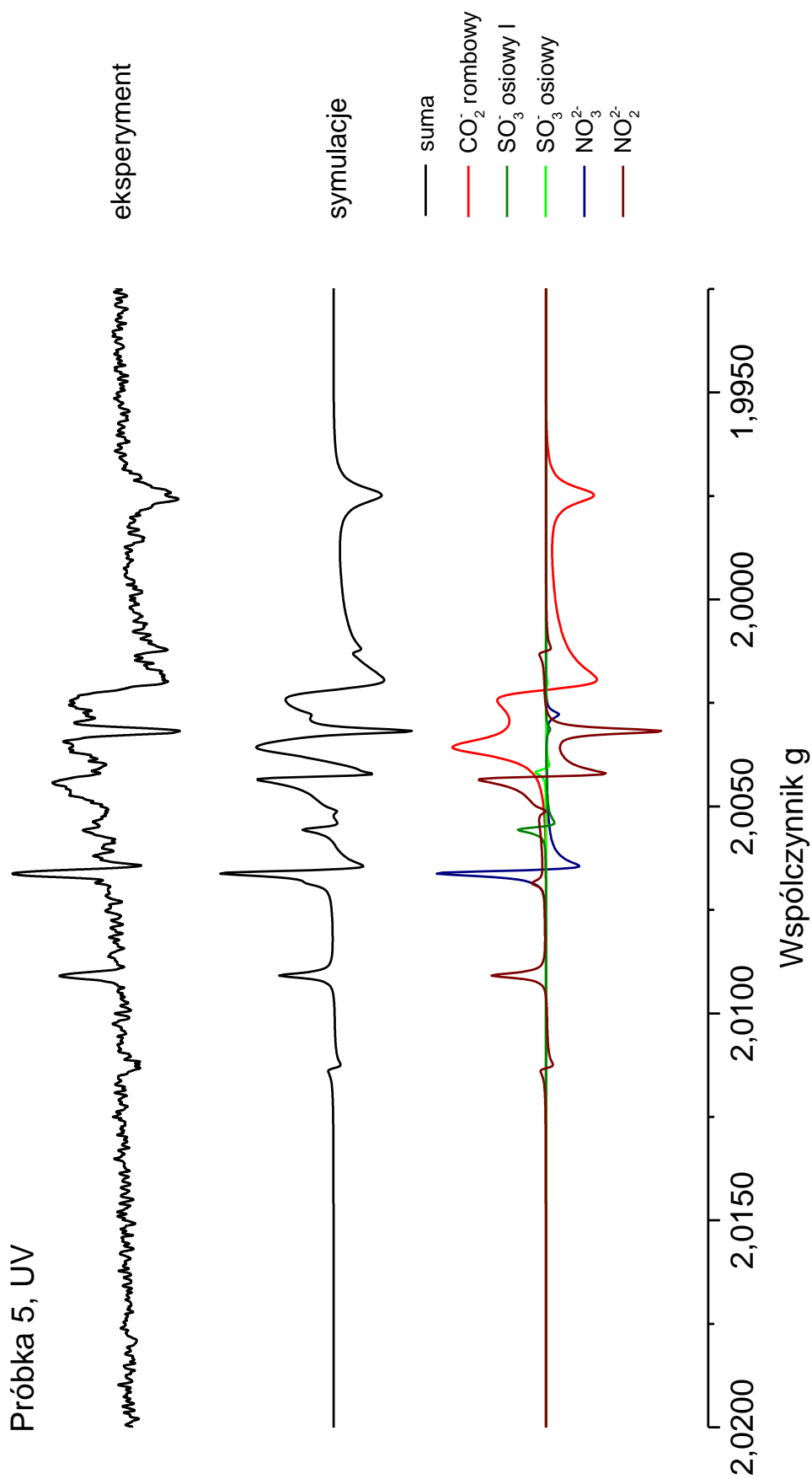
Defekt	Promieniowanie	Wartości g	Stała rozszczepienia [mT]	Szerokość linii [mT]
CO_2^- rombowy	γ	$g_x = 2.0033$ $g_y = 2.0028$ $g_z = 1.9975$	-	0.060
	UV	$g_x = 2.0036$ $g_y = 2.0022$ $g_z = 1.9975$	-	0.050
SO_3^- osiowy	γ , UV	$g_x = g_y = 2.0043$ $g_z = 2.0022$	-	0.020
SO_3^- osiowy I	γ , UV	$g_x = g_y = 2.0056$ $g_z = 2.0034$	-	0.020
NO_3^{2-}	γ , UV	$g_x = g_y = 2.0065$ $g_z = 2.0027$	$A_x = A_y = 3.450$ $A_z = 6.800$	0.020
NO_2^{2-}	γ , UV	$g_x = 2.0091$ $g_y = 2.0043$ $g_z = 2.0032$	$A_x = 0.380$ $A_y = 3.480$ $A_z = 0.330$	0.015
rodnik organiczny?	γ	$g = 2.0050$	-	0.120



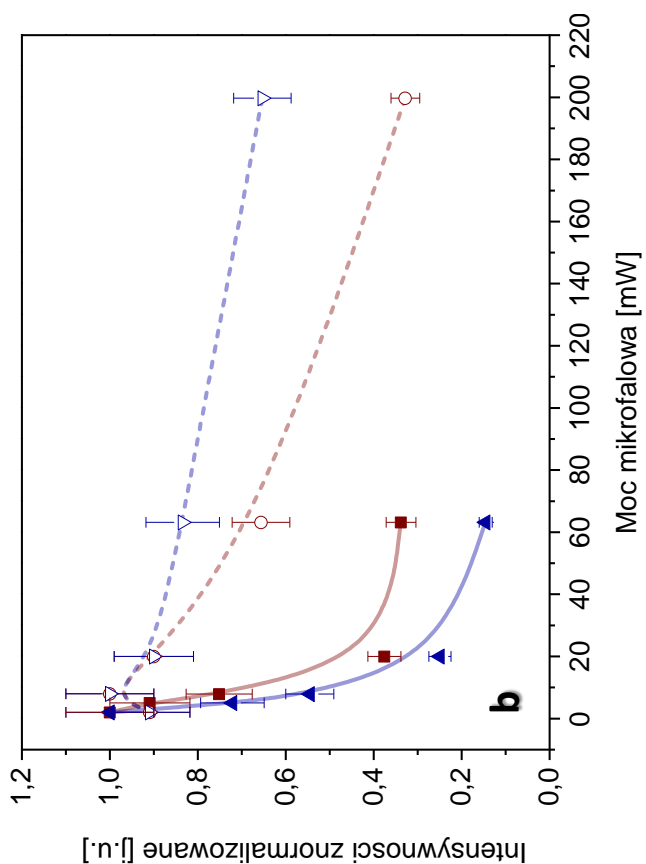
Rys7.3.13. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 5 napromieniowanej γ i UV.



Rys. 7.3.14. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 5 napromieniowanej γ .



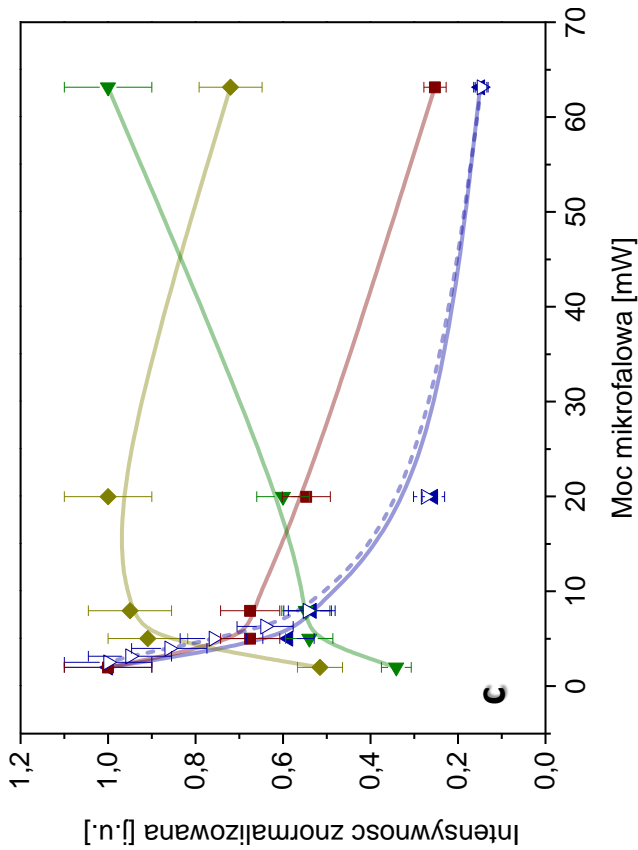
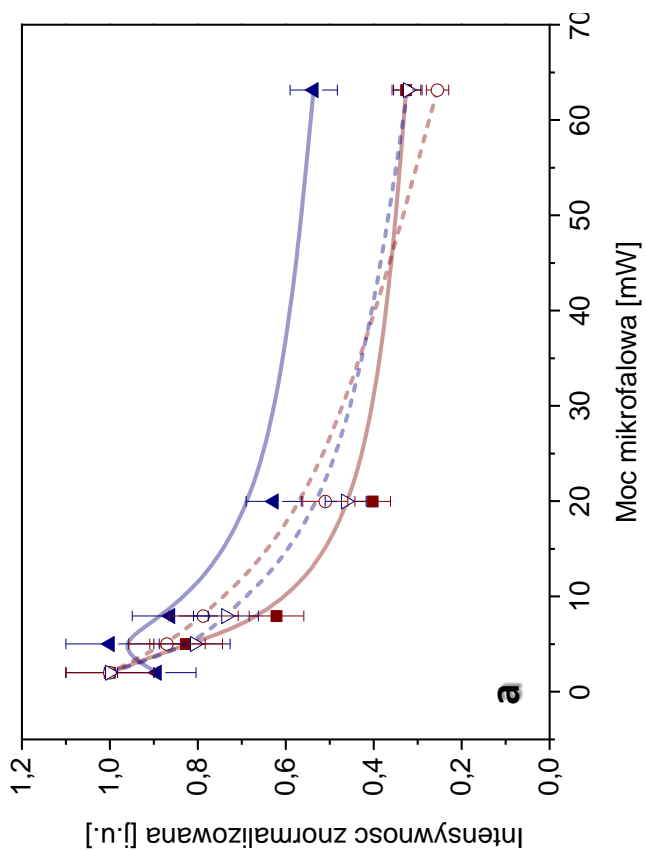
Rys. 7.3.15. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 5 naświetlonej UV.



Rys. 7.3.16.

Wykresy zależności znormalizowanych intensywności wybranych sygnałów od mocy mikrofalowej w próbce typu 5 po naświetleniu UV 30 min i po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (a), w próbce typu 6a po naświetleniu UV 30 min i po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (b), dla próbki typu 6B napromieniowanej UV 30 min i po tygodniu od napromieniowania gamma 190 Gy (c).

- NO₂²⁻ γ
- NO₂²⁻ UV
- ◇— NO₂²⁻ II γ
- ▲— NO₃²⁻ γ
- ▽— NO₃²⁻ UV
- ▼— kwartet I γ



Na widmie próbki napromieniowanej gamma można również zauważyć obecność dość szerokiej linii o $g \approx 2.005$, której dokładne położenie i kształt są trudne do określenia, ze względu na bardzo silny sygnał o $g_x = g_y = 2.0056$, $g_z = 2.0034$ opisany powyżej. Może ona pochodzić od rodnika organicznego, zwykle charakteryzującego się $g \approx 2.004$ i stosunkowo dużą szerokością (patrz rozdział 4.3.). Inna możliwa interpretacja to izotropowy defekt SO_2^- , jednak dziwna wydaje się w tym przypadku duża różnica szerokości linii w stosunku do innych sygnałów. Obserwowane ok. 20 mW nasycenie sygnału bardziej odpowiada defektowi SO_2^- (Ikeya 1993) niż rodnikowi organicznemu, który ulega nasyceniu dla ok. 1 mW (Kundu et al. 2005), jednak należy pamiętać, że wyznaczenie zależności intensywności od mocy jest obarczone dużą niepewnością ponieważ linia ta jest słabo widoczna na tle innych.

7.3.6. Typ 6

7.3.6.11. Próbką 6A

Widma EPR dla próbki 6A przedstawiono na **Rys. 6.2.13.-6.2.14** w rozdziale 6.2.1.6.1. Podobnie jak w przypadku próbki typu 5 tutaj również widoczne są charakterystyczne sygnały, pochodzące od jonów NO_3^{2-} i NO_2^{2-} (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988, Sato et al. 2004, Ikeya 2004, Kundu et al. 2005; patrz rozdział 4.1.3.). Na podstawie symulacji określono parametry sygnału dla jonu NO_3^{2-} ($g_x = g_y = 2.0063$, $g_z = 2.0029$, $A_x = A_y = 3.450$ mT, $A_z = 6.800$ mT) oraz NO_2^{2-} ($g_x = 2.0089$, $g_y = 2.0041$, $g_z = 2.0030$ dla γ i $g_z = 2.0020$ dla UV, $A_x = 0.380$, $A_y = 3.480$, $A_z = 0.330$ mT). Sygnały te, zwłaszcza NO_3^{2-} , są stosunkowo silne już dla oryginalnej próbki, a po napromieniowaniu zarówno gamma jak i UV zyskują na intensywności. Widma EPR (zakres 15 mT) zarejestrowane przed i po napromieniowaniu oraz wysymulowane sygnały od jonów NO_3^{2-} i NO_2^{2-} przedstawiono na **Rys. 7.3.13**. Charakter zależności intensywności sygnałów pochodzących NO_3^{2-} i NO_2^{2-} od mocy mikrofalowej (**Rys. 7.3.16.b**) jest analogiczny jak w przypadku próbki typu 5 – sygnały są nasycone już dla najniższej mocy (2 mW).

Na widmach w zakresie 5 mT można zaobserwować także inne sygnały, których dokładne wartości g można było uzyskać przy pomocy symulacji. Na **Rys. 7.3.18. i 7.3.19.** przedstawiono zestawienie widm eksperymentalnych i symulacje dla próbki napromieniowanej odpowiednio gamma i UV, a parametry użyte do symulacji zestawiono w **Tabeli 7.3.6**. Zidentyfikowano defekt CO_2^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0030$, $g_y = 2.0024$, $g_z = 1.9975$) i w przypadku promieniowania gamma również CO_2^- o symetrii izotropowej ($g = 2.0010$)

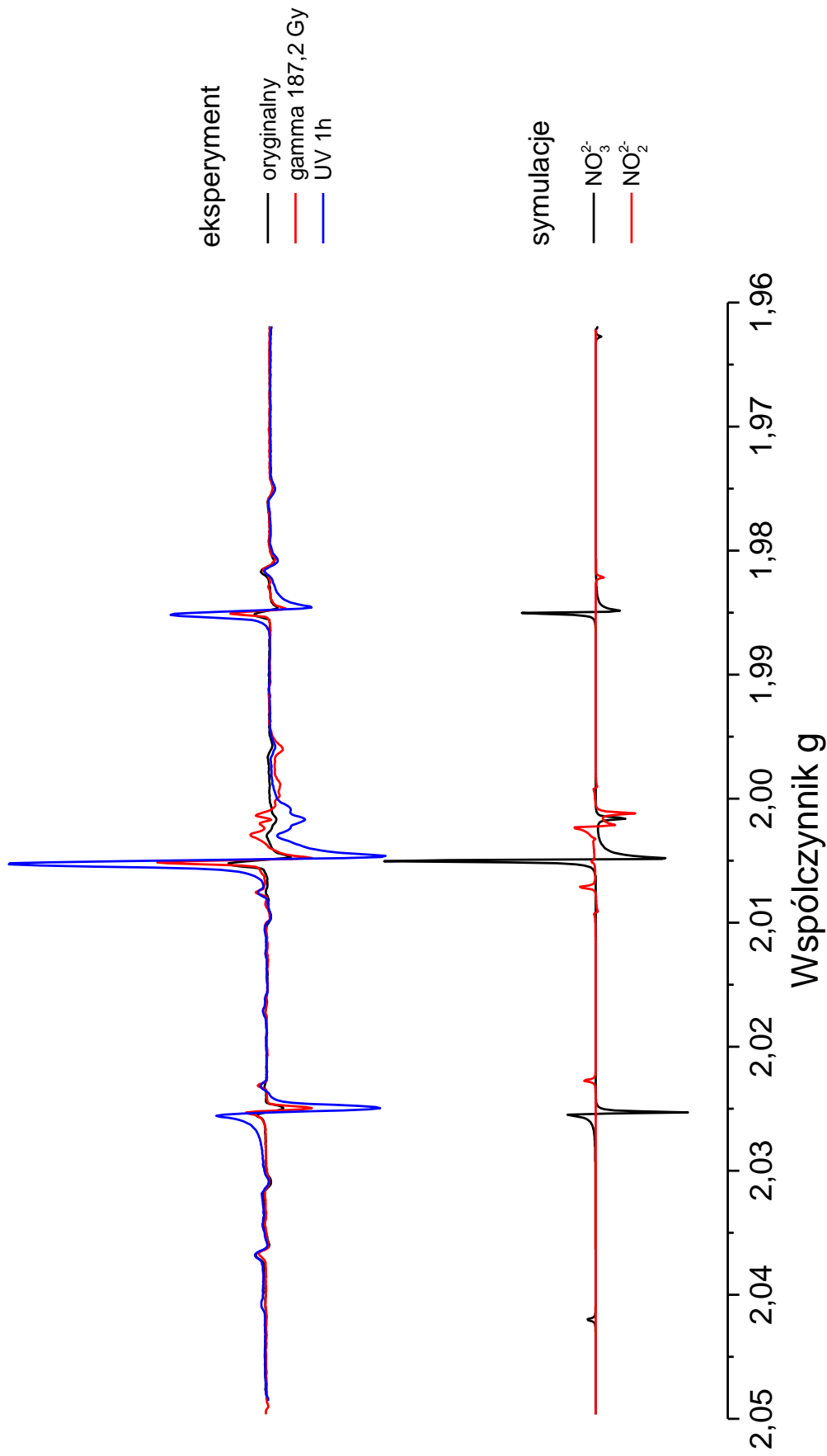
oraz sygnał od defektu powierzchniowego ($g = 2.0003$). Ilościowe wyznaczenie zależności intensywności tych sygnałów od mocy mikrofalowej nie było jednak możliwe.

Bardzo widoczna jest dużo niższa intensywność sygnałów pochodzących od defektów węglanowych w porównaniu z centrami azotanowymi, przede wszystkim NO_3^{2-} . Obecność jonów azotanowych sprzyja formacji defektów azotanowych kosztem węglanowych (De Cannière et al. 1988), co obserwowano również w innych pracach (Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005).

Próbka 6A naświetlona UV przez 1h została zbadana w zakresie temperatur od 123 do 286 K. Widma EPR wraz z oznaczonymi sygnałami przedstawiono na **Rys. 7.3.20**. Sygnały pochodzące od jonów NO_3^{2-} i NO_2^{2-} wraz z obniżaniem temperatury ulegały nieznacznemu poszerzeniu i zwiększeniu, jednak poza tym nie zaobserwowano żadnych istotnych zmian w widmie.

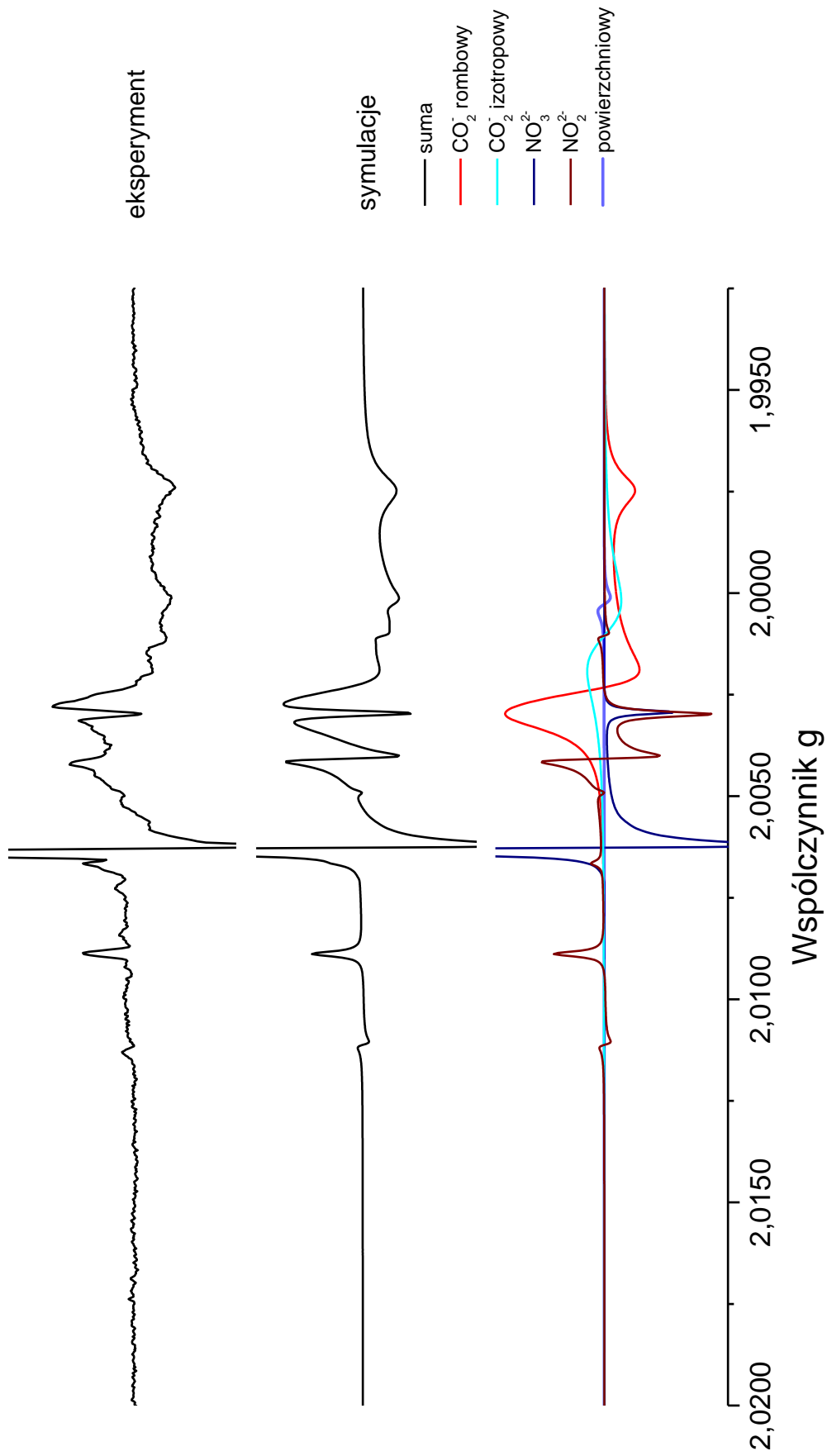
Tabela 7.3.6. Parametry linii wykorzystane do symulacji dla próbki 6A.

Defekt	Promieniowanie	Wartości g	Stała rozszczepienia [mT]	Szerokość linii [mT]
CO_2^- rombowy	γ , UV	$g_x = 2.0030$ $g_y = 2.0024$ $g_z = 1.9975$	-	0.100
CO_2^- izotropowy	γ	$g = 2.0010$	-	0.300
NO_3^{2-}	γ	$g_x = g_y = 2.0063$ $g_z = 2.0029$	$A_x = A_y = 3.450$ $A_z = 6.800$	0.012
	UV	$g_x = g_y = 2.0063$ $g_z = 2.0029$	$A_x = A_y = 3.450$ $A_z = 6.800$	0.032
NO_2^{2-}	γ	$g_x = 2.0089$ $g_y = 2.0041$ $g_z = 2.0030$	$A_x = 0.380$ $A_y = 3.480$ $A_z = 0.330$	0.015
	UV	$g_x = 2.0089$ $g_y = 2.0041$ $g_z = 2.0020$	$A_x = 0.380$ $A_y = 3.480$ $A_z = 0.330$	0.030
defekt powierzchniowy	γ	$g = 2.0003$	-	0.060

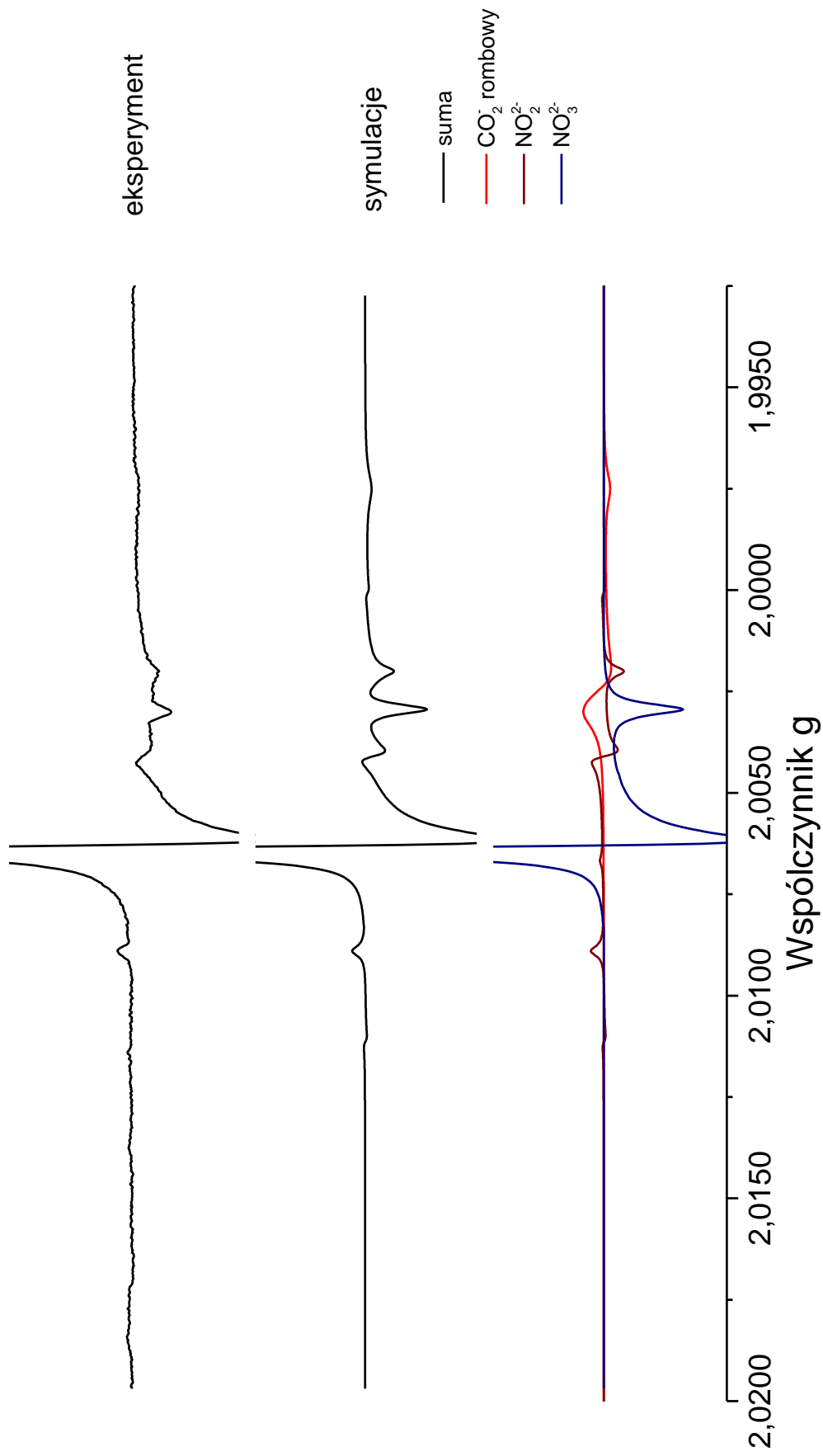


Widma EPR próbki 6A przed i po napromieniowaniu γ i UV (zakres 15mT)
oraz wysymulowane sygnały pochodzący od jonów $\text{NO}_3^{\cdot-}$ i $\text{NO}_2^{\cdot-}$.

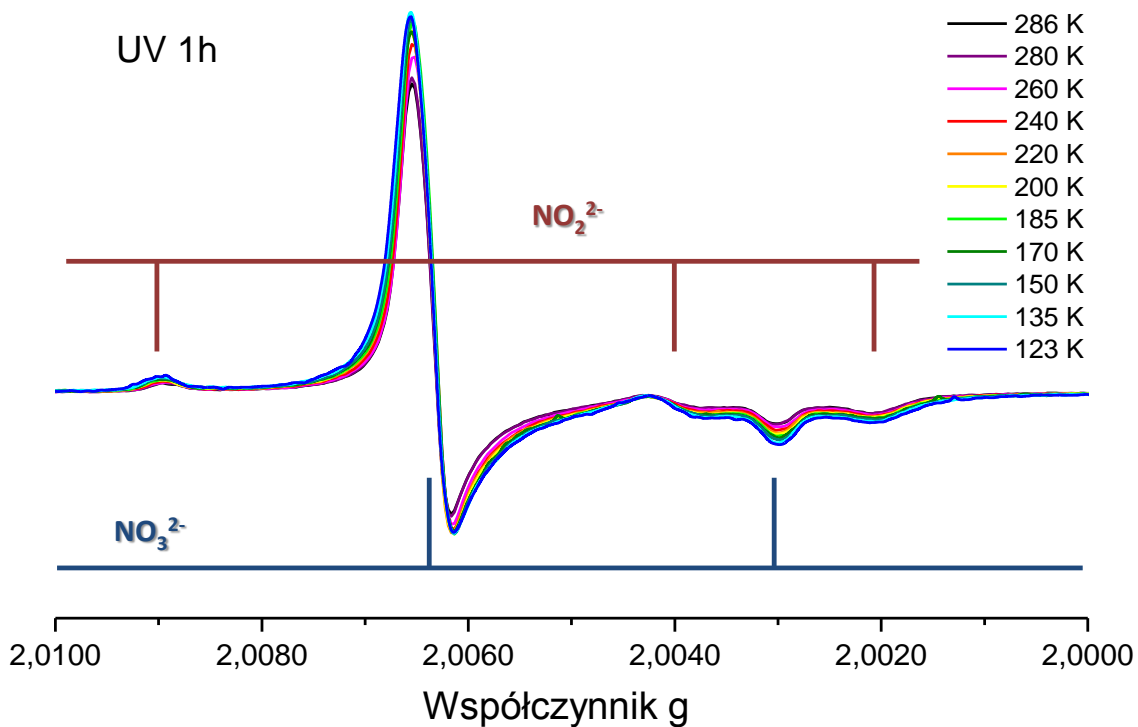
Rys. 7.3.17.



Rys. 7.3.18. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 6A napromieniowanej γ .



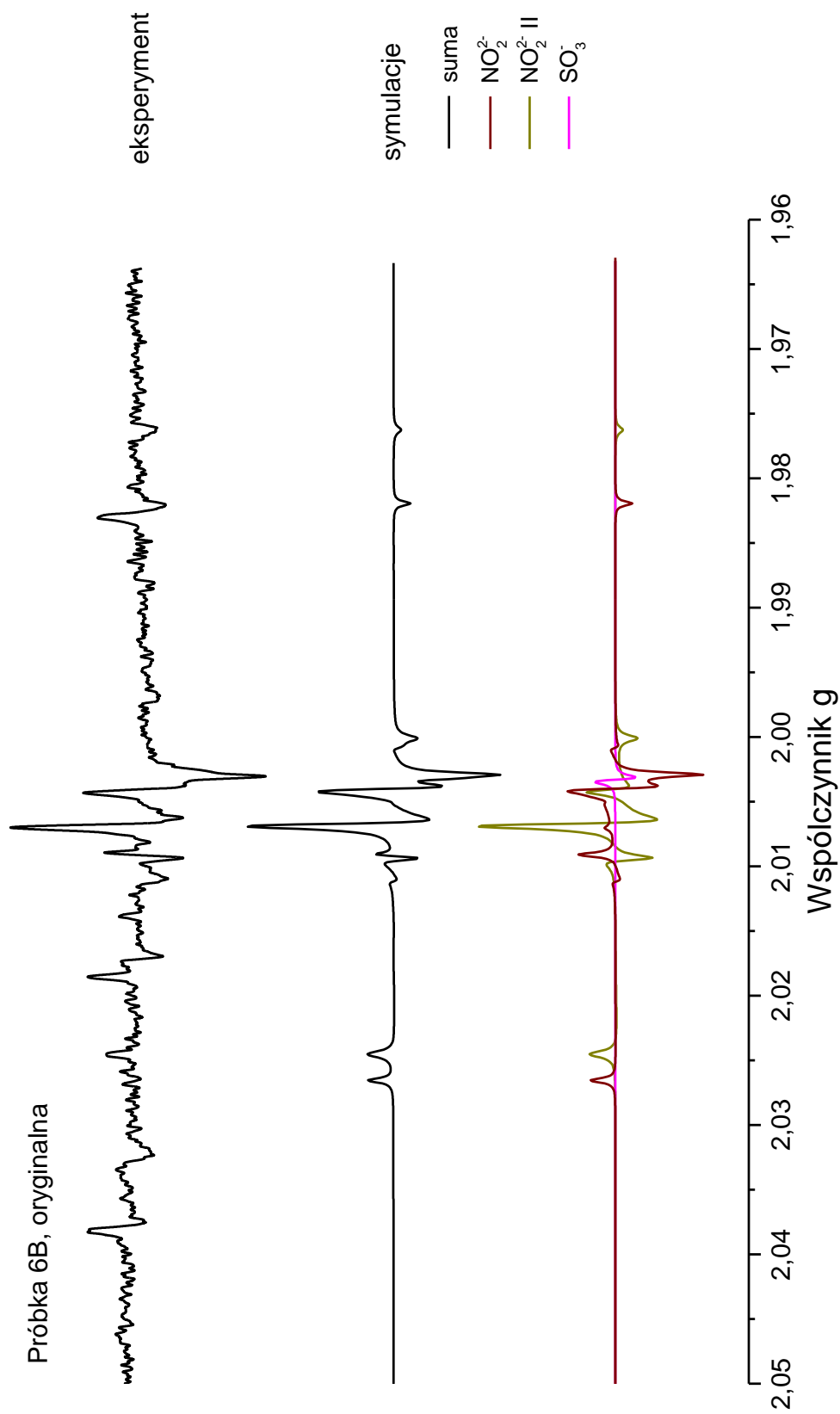
Rys. 7.3.19. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 6A naświetlonej UV.



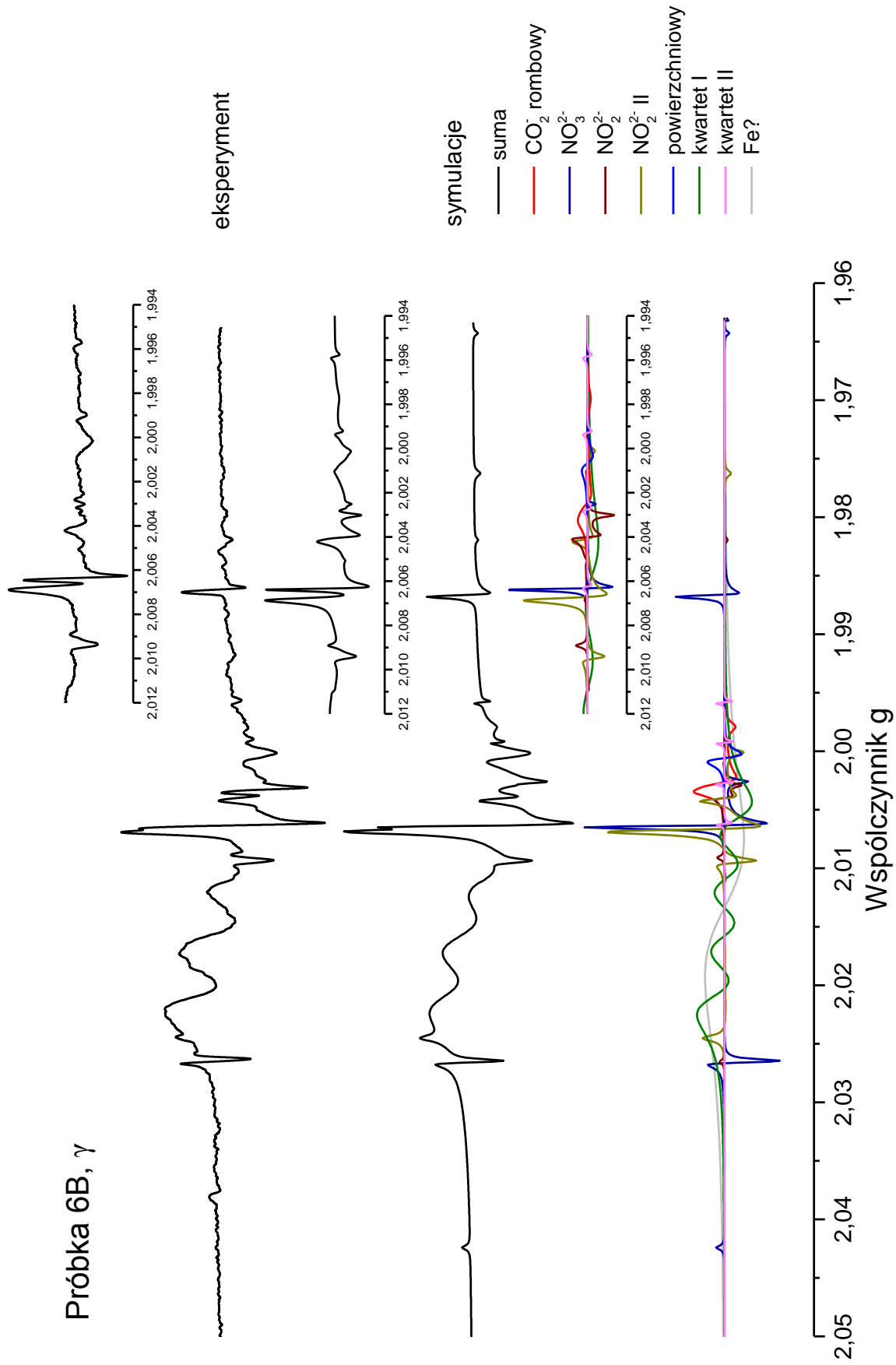
Rys. 7.3.20. Widma EPR próbki 6A naświetlonej UV przez 1h zarejestrowane w zakresie 123-286 K.

7.3.6.2. Próbką 6B

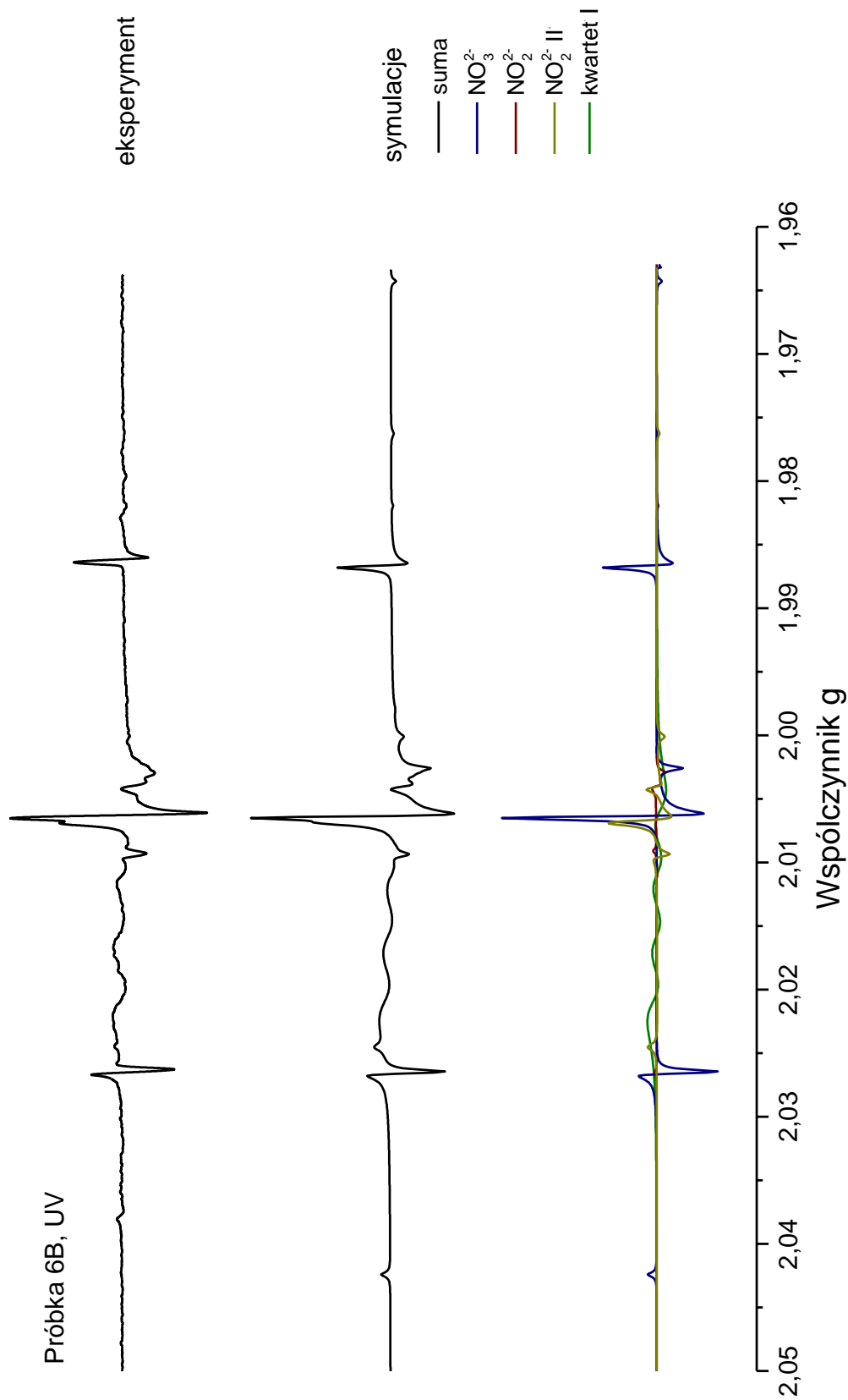
Widma EPR dla próbki 6B przedstawiono na **Rys. 6.2.15.-6.2.16.** w rozdziale 6.2.1.6.2. Charakteryzują się one występowaniem sygnałów związanych z jonami NO_3^{2-} i NO_2^{2-} (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988, Sato et al. 2004, Ikeya 2004, Kundu et al. 2005; patrz rozdział 4.1.3.), podobnych jak w przypadku próbek 5 i 6A. Na podstawie symulacji określono parametry sygnału dla jonu NO_3^{2-} ($g_x = g_y = 2.0063$, $g_z = 2.0024$, $A_x = A_y = 3.40$ mT, $A_z = 6.700$ mT) oraz NO_2^{2-} ($g_x = 2.0091$, $g_y = 2.0040$, $g_z = 2.0029$, $A_x = 0.350$, $A_y = 3.820$, $A_z = 0.350$ mT). Oba sygnały są widoczne w nienapromieniowanej próbce, a po napromieniowaniu zarówno gamma jak i UV sygnał związany z NO_3^{2-} zdecydowanie rośnie, natomiast NO_2^{2-} pozostaje praktycznie niezmienny. Na **Rys 7.3.21.-7.3.23.** przedstawiono eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 6B przed napromieniowaniem, po napromieniowaniu gamma dawką 190 Gy oraz naświetleniu UV przez 1h, a w **Tabeli 7.3.7.** umieszczono parametry wykorzystane do symulacji. Zależność intensywności sygnałów od mocy, podobną jak w przypadku próbek 5 i 6A, przedstawiono na **Rys. 7.3.16.**



Rys. 7.3.21. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 6B przed napromieniowaniem (zakres 15 mT).



Rys. 7.3.22. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 6B napromieniowanej γ (zakres 15 mT).



Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki 6B
naświetlonej UV (zakres 15 mT)

Rys. 7.3.23.

Na widmach zaobserwowano nieobecny w przypadku innych próbek sygnał o strukturze nadsztywnej związanej z jądrem o spinie $I = 1$, charakteryzujący się parametrami $g_x = g_y = 2.0066$; $g_z = 1.9999$; $A_x = A_y = 0.450$ mT; $A_z = 4.150$ mT. Obecność jądra o $I = 1$ sugeruje, że może być to kolejne centrum związane z jądrem azotu. Sygnał ten nasyca się przy niewielkiej mocy mikrofalowej (**Rys. 7.3.16.**), podobnie jak sygnały pochodzące od defektów azotanowych. Składowe g i A są zbliżone do obserwowanych dla centrum NO_2^{2-} w próbkach KN_3 dopowanych KNO_2 i KNO_3 napromieniowanych UV i X (Fuller & Tarr 1972). Jest więc możliwe, że sygnał ten związany jest z centrum NO_2^{2-} (oznaczane dalej NO_2^{2-} II) znajdującym się w innym otoczeniu niż to opisane poprzednio (oznaczane dalej NO_2^{2-} I). Należy zwrócić uwagę, że tak samo jak dla jonów NO_3^{2-} i NO_2^{2-} I linie pochodzące od centrum NO_2^{2-} II są widoczne już w nienapromieniowanej próbce, natomiast po napromieniowaniu intensywność sygnałów dla NO_2^{2-} II rośnie znacznie bardziej niż w przypadku NO_2^{2-} I. Można więc stwierdzić, że w przypadku próbki typu 6B centrum NO_2^{2-} II jest znacznie bardziej podatne na promieniowanie niż obserwowane też w innych próbkach centrum NO_2^{2-} I.

Analizując pomiary w zakresie 5 mT, przeprowadzone na próbce napromieniowanej gamma udało się wyodrębnić kilka dodatkowych sygnałów wykorzystując w tym celu wysymulowane linie. Wyodrębniono sygnał pochodzący od defektu CO_2^- o symetrii rombowej ($g_x = 2.0033$, $g_y = 2.0025$, $g_z = 1.9977$), defektu powierzchniowego ($g = 2.0000$) oraz niezidentyfikowany kwartet linii ($I = 3/2$, $g = 2.0004$, $A = 0.120$ mT). Defekt CO_2^- może również występować po napromieniowaniu UV, ale silne sygnały od jonów azotanowych uniemożliwiają zaobserwowanie go. Na widmie nienapromieniowanej próbki zidentyfikowano także sygnał od defektu SO_3^- o symetrii izotropowej ($g = 2.0033$), który prawdopodobnie jest nadal obecny po napromieniowaniu, ale złożoność widm nie pozwala na jego wyodrębnienie. Mała intensywność tego sygnału i brak innych defektów siarczanowych są zastanawiające, ze względu na bardzo dużą zawartość siarki w porównaniu do pozostałych próbek, widoczną w badaniach ICP-MS (**Tabela 6.1.2., Rys. 7.1.1.**)

Na widmach kalcytu 6B, zwłaszcza w przypadku próbki napromieniowanej gamma można zaobserwować bardzo szeroką linię (2 mT) o niewielkiej amplitudzie nakładającą się na pozostałe sygnały, której współczynnik g wynosi ok. 2.01 (do symulacji użyto $g = 2.0134$). Jest ona prawdopodobnie związana z jonem Fe^{3+} (patrz rozdz. 4.3.). Na widmach napromieniowanej próbki uwidacznia się kwartet linii ($S = 3/2$) o $g = 2.0147$ i stałej rozszczepienia $A = 0.850$ mT, którego nie udało się zidentyfikować. Jego intensywność jest większa w przypadku napromieniowania gamma (**Rys. 6.2.15.**).

Tabela 7.3.7. Parametry linii wykorzystane do symulacji dla próbki 6B.

Defekt	Promieniowanie	Wartości g	Stała rozszczepienia [mT]	Szerokość linii [mT]	
				zakres 15 mT	zakres 5 mT
CO ₂ ⁻ rombowy	γ , UV?	$g_x = 2.0033$ $g_y = 2.0025$ $g_z = 1.9977$	-	0.100	0.100
NO ₃ ²⁻	γ , UV	$g_x = g_y = 2.0063$ $g_z = 2.0024$	$A_x = A_y = 3.400$ $A_z = 6.700$	0.040	0.015
NO ₂ ²⁻	γ , UV	$g_x = 2.0091$ $g_y = 2.0040$ $g_z = 2.0029$	$A_x = 0.350$ $A_y = 3.820$ $A_z = 0.350$	0.040	0.020
NO ₂ ²⁻ II?	γ , UV	$g_x = g_y = 2.0066$ $g_z = 1.9999$	$A_x = A_y = 0.450$ $A_z = 4.150$	0.060	0.035
SO ₃ ⁻ izotropowy	-	$g = 2.0033$	-	0.060	0.030
powierzchniowy	γ	$g = 2.0000$	-	0.120	0.120
kwartet I	γ , UV	$g = 2.0147$	$A = 0.850$	0.600	0.600
kwartet II	γ	$g = 2.0004$	$A = 0.595$	0.030	0.030
Fe ³⁺	γ , UV	$g = 2.0134$	-	2.000	2.000

7.3.7. Typ 7, monokryształ kalcytu

Widma EPR dla próbki typu 7, czyli sproszkowanego monokryształu kalcytu (frakcja 25-100 μm) przedstawiono na **Rys. 6.2.16-6.2.18.** w rozdziale 6.2.1.7. Jako naturalny kalcyt, monokryształ ten był wystawiony na działanie promieniowania jonizującego obecnego w środowisku, można się więc spodziewać obecności sygnałów pochodzących od defektów radiacyjnych już przed napromieniowaniem laboratoryjnym. Istotnie, nienapromieniowana dodatkowo próbka charakteryzuje się występowaniem słabych sygnałów pochodzących od izotropowych centrów CO₂⁻ ($g = 2.0007$) i SO₂⁻ ($g = 2.0059$) oraz izotropowej linii przy $g = 2.0000$ interpretowanej w literaturze jako powstająca na skutek mielenia próbki (Grün & De Cannière 1984, Regulla et al. 1985, Smith et al. 1985, Grün 1989, Bahain et al. 1994, Bartoll et al. 2000, Wencka et al. 2005b, patrz rozdział 4.1.4.). Na sygnały te nakłada się bardzo szeroka (1 mT) linia, prawdopodobnie związana z jonami Fe³⁺. Na **Rys. 7.3.24.** przedstawiono zestawienie widma eksperymentalnego oraz wysymulowanego dla nienapromieniowanej dodatkowo próbki typu 7, a w **Tabeli 7.3.8.** parametry użyte do symulacji.

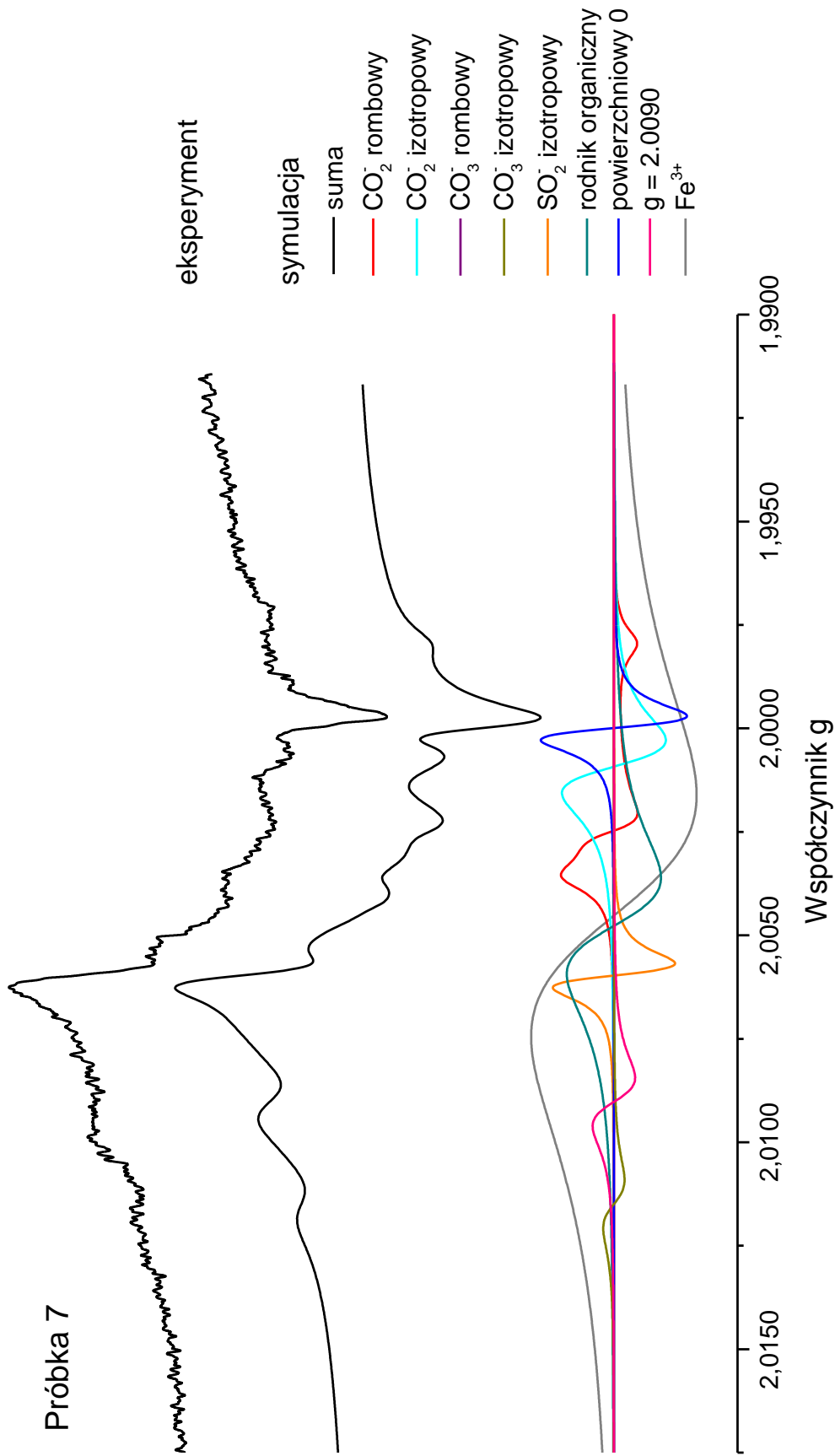
Widma sproszkowanej próbki napromieniowanej gamma, UV oraz X charakteryzują się występowaniem tych samych sygnałów, ale o innej intensywności i stosunku. Zwiększenie dawki promieniowania nie powoduje powstawania dodatkowych sygnałów, jedynie zmiany intensywności linii, co szczegółowo omówione w rozdz. 7.5. Na **Rys. 7.3.25.-7.3.27.** przedstawiono zestawienie wybranych widm eksperymentalnych i uzyskanych z symulacji dla próbki napromieniowanej gamma, UV i X, a w **Tabeli 7.3.8.** parametry użyte do symulacji.

Podobnie jak w przypadku próbek typu 3 dominującym sygnałem jest wąska linia przy $g \approx 2.0003$, która ma jednak nieco inny charakter niż ta obserwowana przed napromieniowaniem. Określone na podstawie symulacji parametry linii: $g_x = 2.0005$, $g_y = 2.0004$, $g_z = 1.9998$ (symetria rombowa lub osiowa), wskazują na dalsze podobieństwo do linii obserwowanej w próbkach typu 3 i do opisywanego w literaturze sygnału osiowego (Barabas et al. 1992a, Baïetto et al. 1999, Sato et al. 2002) oraz rombowego (Baïetto et al. 1999 i 2000) odpowiadającemu defektowi powierzchniowemu wywołanemu mieleniem (patrz **Tabela 4.1.4.**). Zależność intensywności tego sygnału od mocy mikrofalowej przedstawiono na **Rys. 7.3.28.** Ulega on nasyceniu dla mocy < 1 mW, co zgadza się z informacjami podawanymi w literaturze (Barabas et al. 1992a, Baïetto et al. 1999).

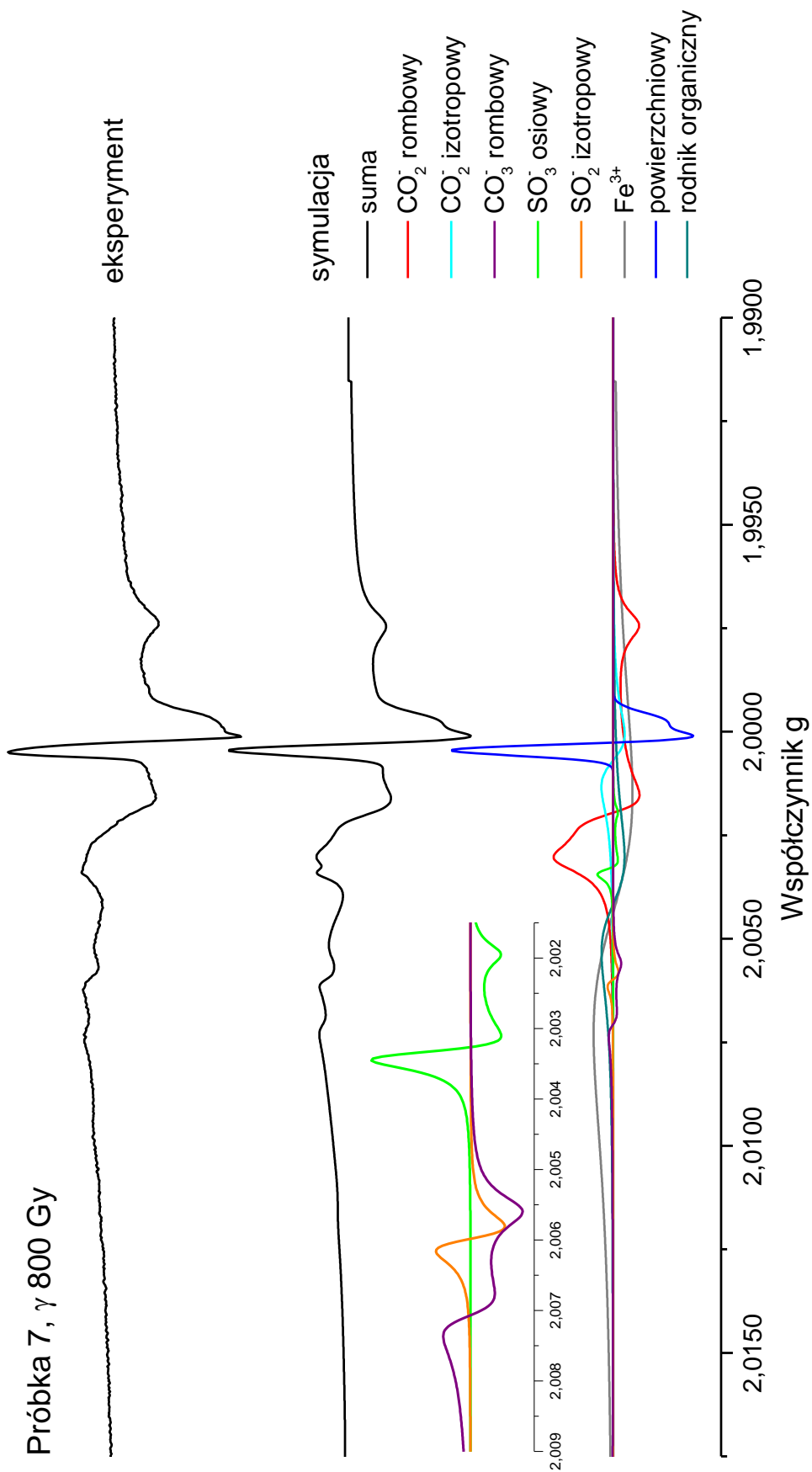
Tabela 7.3.8. Parametry linii wykorzystane do symulacji dla próbki 7.

Defekt		Wartości g	Szerokość linii [mT]
CO ₂ ⁻ rombowy	γ, UV, X	$g_x = 2.0030$ $g_y = 2.0019$ $g_z = 1.9974$	0.08
CO ₂ ⁻ rombowy II	UV	$g_x = 2.0033$ $g_y = 2.0018$ $g_z = 1.9974$	0.07
CO ₂ ⁻ izotropowy	γ, UV, X	$g = 2.0007$	0.16
CO ₃ ⁻ rombowy	γ, UV, X	$g_x = 2.0184$ $g_y = 2.0072$ $g_z = 2.0057$	0.06
SO ₃ ⁻ osiowy	γ, X	$g_x = g_y = 2.0034$ $g_z = 2.0020$	0.10
SO ₂ ⁻ izotropowy	γ, UV, X	$g = 2.0059$	0.06
powierzchniowy 0	przed naprom.	$g = 2.0000$	0.06
powierzchniowy	γ, UV, X	$g_x = 2.0005$ $g_y = 2.0004$ $g_z = 1.9998$	$L_x = 0.05^*$ $L_y = 0.05^*$ $L_z = 0.07^*$
rodnik organiczny	γ, UV, X	$g = 2.0039$	0.40
Fe ³⁺		$g = 2.0050$	1.00

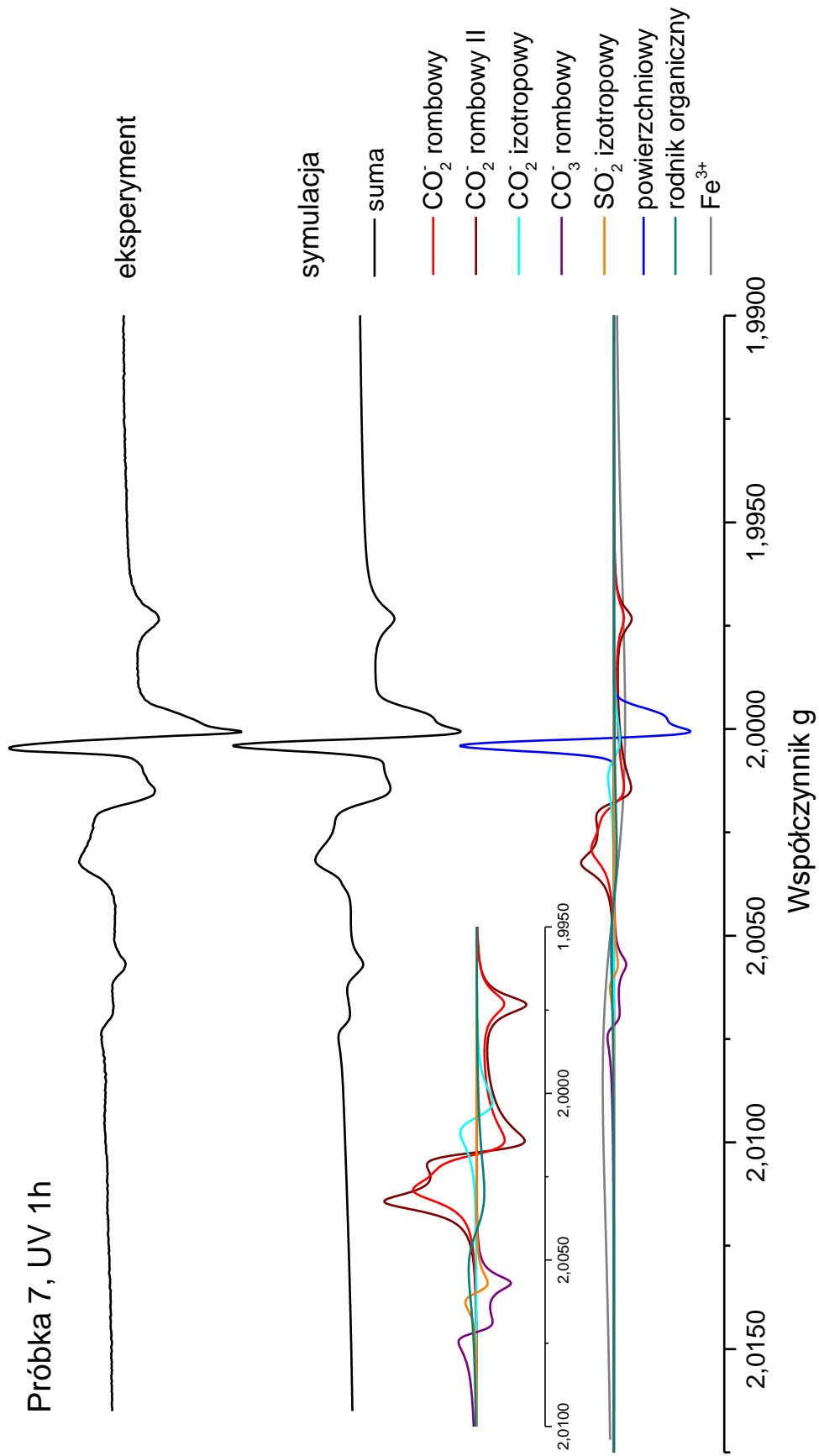
* do symulacji użyto krzywej Lorentza



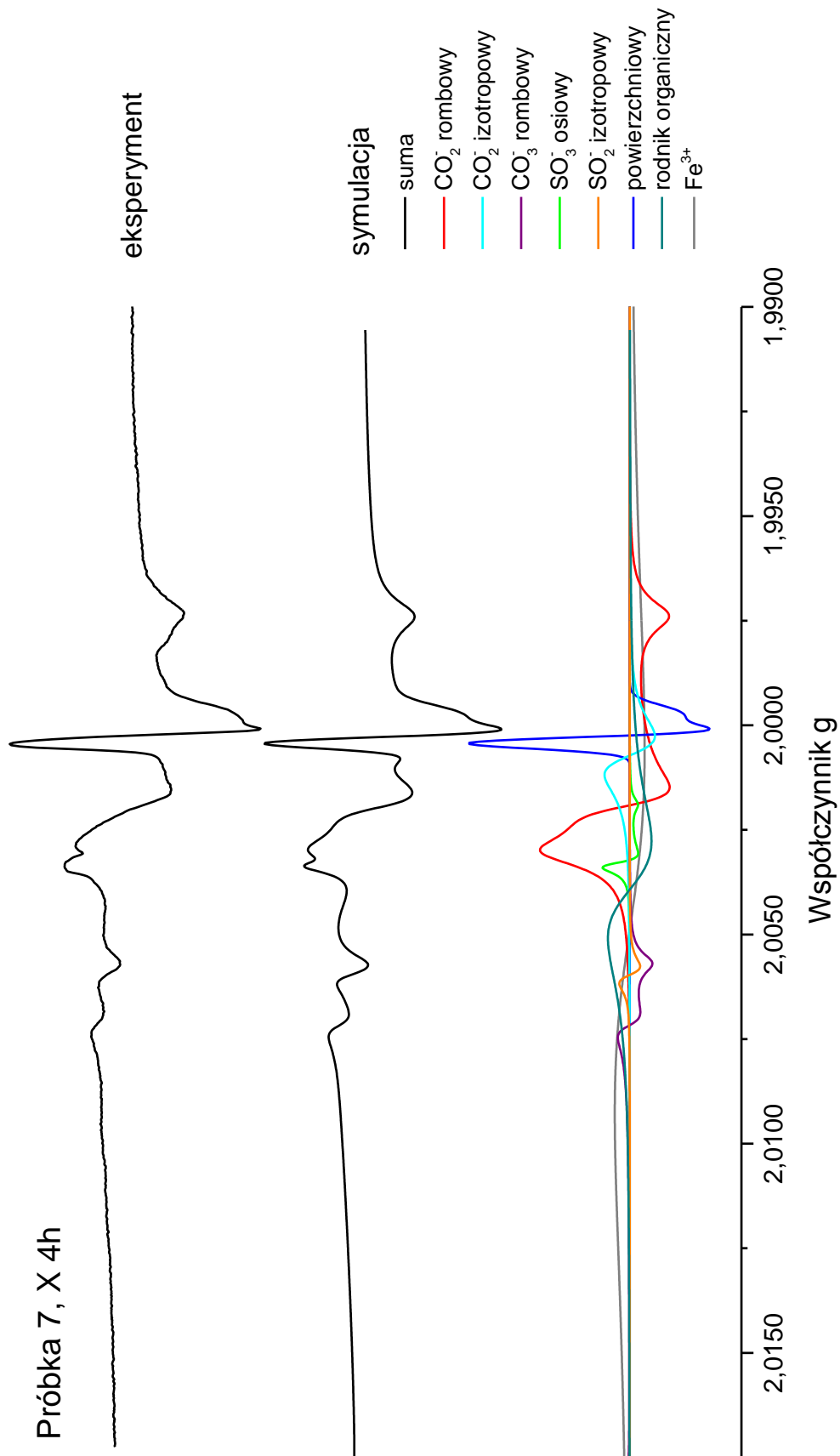
Rys. 7.3.24. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki typu 7 (sproszkowany monokryształ 25-100 μm).



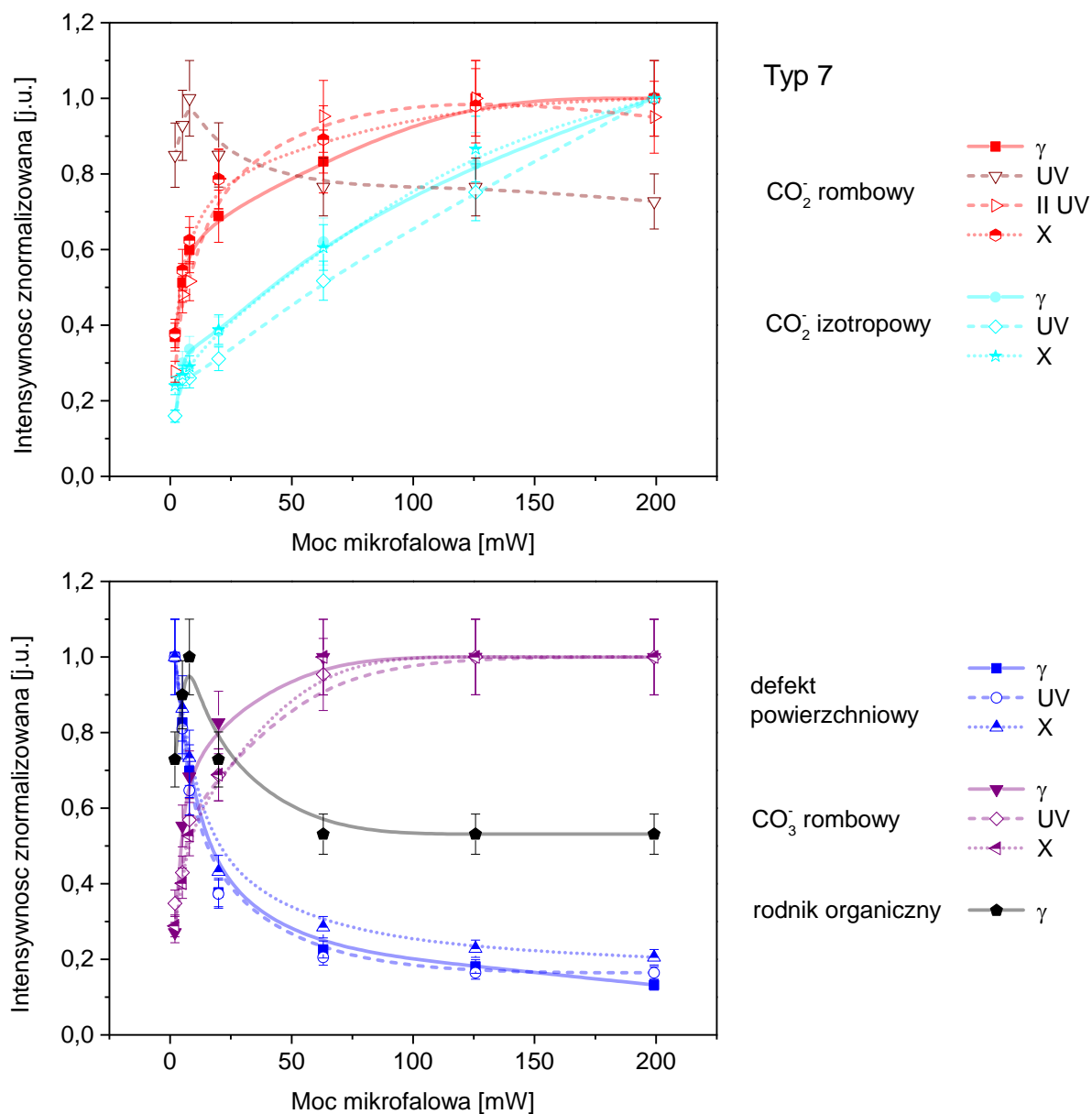
Rys. 7.3.25. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki typu 7 (sproszkowany monokrystal 25-100 μm) napromieniowanej (po zmieleniu) γ 800 Gy.



Rys. 7.3.26. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki typu 7 (sproszkowany monokryształ 25-100 μm) napromieniowanej (po zmieleniu) UV przez 1h.



Rys. 7.3.27. Eksperymentalne i wysymulowane widma EPR dla próbki typu 7 (sproszkowany monokryształ 25-100 μm) napromieniowanej (po zmieceniu) X przez 4h.



Rys. 7.3.28. Zależność intensywności sygnałów od mocy mikrofalowej, dla próbki 7 napromieniowanej gamma 8900 Gy, UV 16h i X 16h.

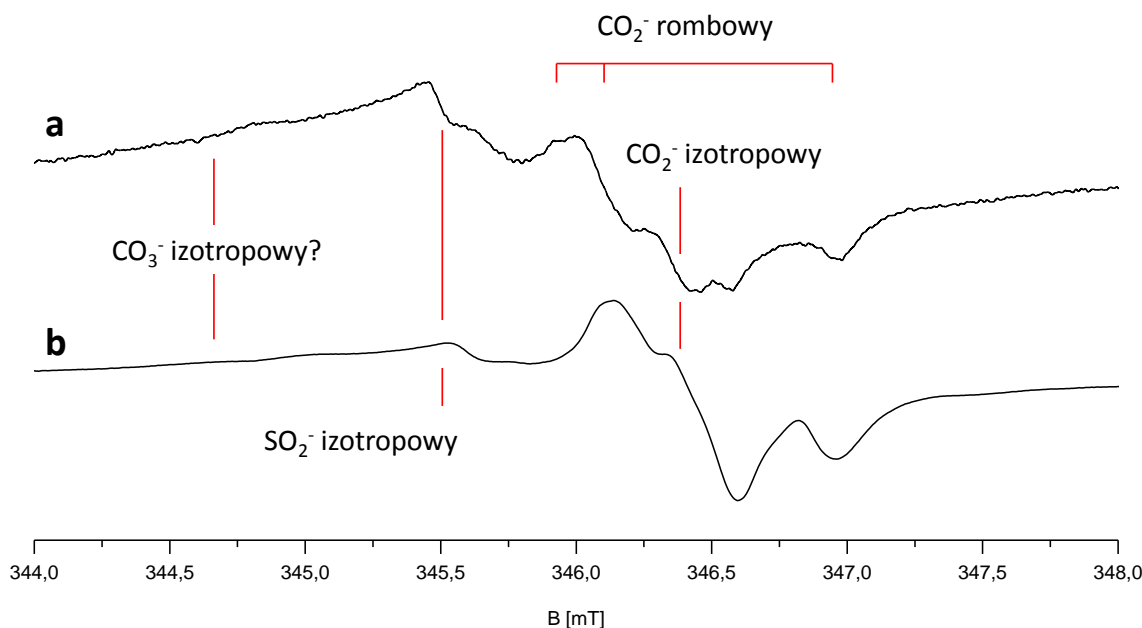
Po napromieniowaniu bardzo widoczny jest rombowy sygnał związany z defektem CO₂⁻, którego parametry określono na podstawie symulacji jako: $g_x = 2.0030$, $g_y = 2.0019$, $g_z = 1.9974$. W przypadku próbki naświetlonej UV symulacje wykazały występowanie dwóch rodzajów rombowego centrum CO₂⁻ - pierwszego, identycznego jak w przypadku próbki napromieniowanej gamma i X oraz drugiego, o składowych współczynnikach g wynoszących $g_x = 2.0033$, $g_y = 2.0018$, $g_z = 1.9974$. Zaobserwowano również sygnał pochodzący od rombowego centrum CO₃⁻ ($g_x = 2.0184$, $g_y = 2.0072$, $g_z = 2.0057$). Zależności intensywności tych sygnałów od mocy mikrofalowej przedstawiono na **Rys. 7.3.28**. Sygnał izotropowego CO₂⁻ zgodnie z danymi lit. nie ulega nasyceniu w badanym zakresie (Mołodkov 1988,

Barabas et al. 1992a, Ikeya 1993), natomiast dla rombowego centrum CO_2^- tylko jeden z sygnałów obserwowanych po naświetleniu UV nasycy się ok. 10 mW (Ikeya 1993, Callens et al. 1998, Rossi et al. 1985, Rossi & Poupeau 1989, patrz rozdz. 4.1.1.1.), a w pozostałe zaczynają ulegać nasyceniu dopiero przy znacznie większej mocy. Sygnał rombowego defektu CO_3^- , dla którego nie znaleziono danych literaturowych na ten temat, osiąga nasycenie ok. 50 mW.

Wspomagając się wysymulowanymi widmami wyodrębniono również niezbyt silne sygnały pochodzące od defektu SO_2^- o symetrii izotropowej ($g = 2.0059$) oraz SO_3^- o symetrii osiowej ($g_x = g_y = 2.0034$, $g_z = 2.0020$). Pierwszy z tych defektów nakłada się na sygnał związany z rombowym defektem CO_3^- , natomiast drugi – z rombowym defektem CO_2^- , stąd określenie parametrów linii jest obciążone większym błędem. Z tego względu nie wyznaczono również zależności intensywności sygnałów od mocy mikrofalowej. W przypadku próbki naświetlonej UV defekt SO_3^- nie został wyodrębniony, ale nie wyklucza to obecności słabego sygnału. Niewielka intensywność tych linii jest zastanawiająca biorąc pod uwagę największą zawartość siarki (prawie 1%) w tej próbce w porównaniu do pozostałych, widoczną w badaniach ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**). Równocześnie zawartość pierwiastków takich jak Na, Mg, Al, Si, K i Mn jest niemal najniższa (dodatkowo nie ma danych na temat zawartości niewykrywalnych w ICP-MS pierwiastków, np. F czy Cl). Jest to relacja odwrotna niż w przypadku próbek typu 1, a zwłaszcza próbki 1A, gdzie z kolei intensywność sygnałów EPR pochodzących od defektów siarczanowych była o wiele większa. Może to potwierdzać rolę wymienionych jonów w procesie generacji i stabilizacji defektów siarczanowych.

Symulacje wykazały obecność szerokiego (0.4 mT) sygnału o $g \approx 2.0040$, który pochodzi prawdopodobnie od rodnika organicznego (Grün & De Cannière 1984, Ikeya 1993 i 2004, Callens et al. 1998, Kundu et al. 2005, Wencka et al. 2005, patrz rozdział 4.3.). Zależność intensywności tego sygnału od mocy mikrofalowej jest trudna do prześledzenia, ponieważ jest on słabo widoczny na tle innych sygnałów. Przybliżoną zależność pokazano na **Rys. 7.3.28.** na przykładzie próbki napromieniowanej gamma. Charakter tej zależności zgadza się z zachowaniem opisanym w literaturze – sygnał ten ulega nasyceniu dla bardzo niskiej wartości mocy (Kundu et al. 2005).

Zbadanie tego samego materiału w postaci proszku i monokryształu daje to możliwość porównania obserwowanych sygnałów, co ułatwia interpretację pomiarów kątowych oraz daje możliwość weryfikacji identyfikacji centrów zaproponowanej dla widm proszkowych. Wyniki pomiarów kątowych monokryształu kalcytu wykonanych na odłamku napromieniowanym gamma dawką 400 Gy przedstawiono na w rozdziale 6.2.2.



Rys. 7.3.29. Suma widm EPR monokryształu kalcytu naprom. γ dawką 400 Gy uzyskanych w pomiarach kątowych wokół osi y (a) oraz widmo proszkowe zmielonego (po naprom.) monokryształu naprom. γ dawką 800 Gy (b); moc mikr. 19.920 mW (a) i 7.931 mW (b), $\nu = 9.700$ GHz. Na rysunku naniesiono pozycje zidentyfikowanych sygnałów.

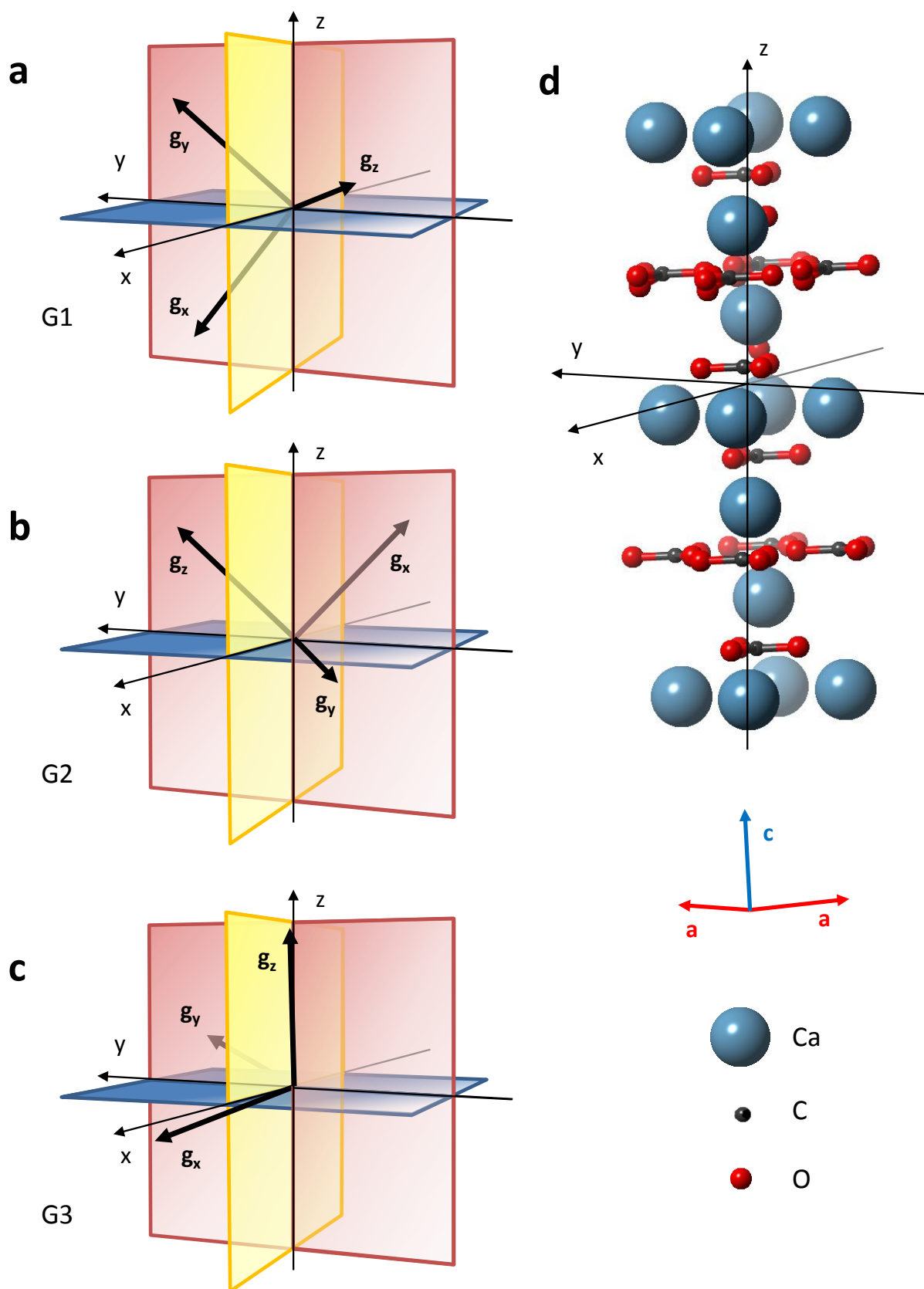
Na **Rys. 7.3.29.** przedstawiono porównanie widma uzyskanego przez zsumowanie poszczególnych widm napromieniowanego monokryształu w obrocie wokół osi y z proszkowym widmem EPR napromieniowanego monokryształu po zmieleniu.

Wśród linii widocznych w pomiarach kątowych monokryształu można wyróżnić cztery, które nie wykazują anizotropii współczynnika g . Przez porównanie z widmami proszkowymi znaleziono ich odpowiedniki, co przedstawiono w **Tabeli 7.3.9.** i na **Rys. 7.3.29.** Linii I charakteryzującej się współczynnikiem $g = 2.0010$ odpowiada sygnał o $g = 2.0007$ przypisany centrum CO_2^- o symetrii izotropowej, natomiast linii III o $g = 2.0057$ sygnał izotropowego defektu SO_2^- o $g = 2.0059$. Występowanie tych izotropowych defektów w monokryształach, obserwowane również w innych pracach (Yokoyama et al. 1988, Rossi & Poupeau 1989), może być tłumaczone pułapkowaniem elektronów w amorficznych lub bardzo zaburzonych obszarach sieci krystalicznej, formowanych przez powstanie śladów spontanicznego rozszczepienia niektórych izotopów lub odrzutu jądra w rozpadzie α (Yokoyama et al. 1988). Sygnały odpowiadające liniom II ($g = 2.0019$) i IV ($g = 2.0108$) nie są wystarczająco widoczne na widmach proszkowych, aby można było określić ich parametry. Zbliżona wartość współczynnika g sugeruje, że drugi z nich może być związany z izotropowym defektem CO_3^- (Callens 1997, Wencka et al. 2008, patrz **Tabela 4.1.1.**)

Tabela 7.3.9. Współczynniki rozszczepienia spektroskopowego g dla linii nie wykazujących anizotropii w napromieniowanym gamma monokryształe kalcytu, mierzonego w całości i po przed i po sproszkowaniu. Wartości dla monokryształu są średnią z obrotów wokół osi x , y , z ; patrz **Tabela 6.2.1.**

Linia	Współczynnik g		Interpretacja
	monokryształ	proszek	
I	2.0010	2.0007	CO ₂ ⁻ izotropowy
II	2.0019	-	?
III	2.0057	2.0059	SO ₂ ⁻ izotropowy
IV	2.0108	-	CO ₃ ⁻ izotropowy?

Występowanie bardzo wielu linii w pomiarach kątowych jest często obserwowane w badaniach naturalnych kryształów kalcytu (Rossi et al. 1985, Yokoyama et al. 1988, Rossi & Poupeau 1989). W tym przypadku, oprócz opisanych wyżej czterech izotropowych linii, wyróżniono szereg linii wykazujących anizotropię współczynnika g (**Rys. 6.2.20.b**, **Rys. 6.2.21.b** i **Rys. 6.2.22.b**). Po zsumowaniu widm monokryształu część anizotropowych linii przestaje być widoczna na skutek wzajemnego znoszenia się niektórych sygnałów na skutek superpozycji widm uzyskanych pod różnymi kątami, co tłumaczy brak tych linii na widmach proszkowych. Jak można przewidzieć, w przypadku pomiarów kątowych nie ma śladu linii o $g \approx 2.0001$, widocznej na widmach monokryształu zmielonego przed napromieniowaniem (patrz rozdział 7.3.7.) co potwierdza jego interpretację jako defektu powierzchniowego związanego z obróbką mechaniczną. Wartości składowych g_{xx} , g_{yy} i g_{zz} dla linii G1, G2 i G3 wyznaczone w rozdz. 6.2.2. są takie same w granicy niepewności, co oznacza, że są one związane z tym samym centrum paramagnetycznym. Składowe te, po uśrednieniu wynoszące $g_{xx} = 1.9971$, $g_{yy} = 2.0021$, $g_{zz} = 2.0027$, odpowiadają centrum CO₂⁻ o symetrii rombowej, dającemu na widmach proszkowych sygnał o $g_x = 2.0030$, $g_y = 2.0019$, $g_z = 1.9974$. Różne wartości cosinusów kierunkowych dla G1, G2 i G3 oznaczają różną orientację centrum CO₂⁻ względem osi krystalograficznych. **Rys. 7.3.31.** przedstawia orientację każdego z centrów w laboratoryjnym układzie współrzędnych xyz oraz sieć krystaliczną kalcytu. Wartości kątów pomiędzy osiami obliczone na podstawie cosinusów kierunkowych przedstawiono w **Tabeli 7.3.10.** Biorąc pod uwagę opisane w literaturze trzy orientacje centrum CO₂⁻ (m.i.n. Marshall et al. 1964, Hughes & Soos 1970, Rossi et al. 1985, Ikeya 1993, patrz rozdział 4.1.1.1. i **Rys. 4.1.2.**) można się spodziewać, że w przypadku centrów G1, G2 i G3 orientacja jednej ze składowych będzie zawsze równoległa do kierunku [111] kryształu (czyli osi krystalograficznej c), a pozostałe osie będą do niej prostopadłe. Jest tak jednak tylko dla centrum G3, a centra G1 i G2 są znacznie obrócone w stosunku do wyjściowego jonu CO₃²⁻.



Rys. 7.3.31. Orientacja osi głównych tensora g dla centrów paramagnetycznych G1 (a), G2 (b) i G3 (c) oraz sieci krystalicznej kalcytu względem laboratoryjnego układu współrzędnych xyz (por. Rys. 5.3.4. – wzajemne ułożenie układów xyz i abc). Wartości kątów pomiędzy osiami przedstawiono w Tabeli 7.3.10.

Tabela 7.3.10. Kąty między osiami tensora g a osiami laboratoryjnego układu współrzędnych dla centrów G1, G2 i G3 obliczone na podstawie cosinusów kierunkowych.

		Osie laboratoryjnego układu współrzędnych						
		x	y	z	x	y	z	
		Kąt między osiami [°]			Znak cosinusa kierunkowego			
Osie tensora g	G1	g_x	56	65	135	+	+	-
		g_y	70	48	48	+	+	+
		g_z	41	128	77	+	-	+
	G2	g_x	107	129	44	-	-	+
		g_y	33	122	97	+	-	-
		g_z	62	55	47	+	+	+
	G3	g_x	38	56	104	+	+	-
		g_y	120	34	74	-	+	+
		g_z	69	95	22	+	-	+

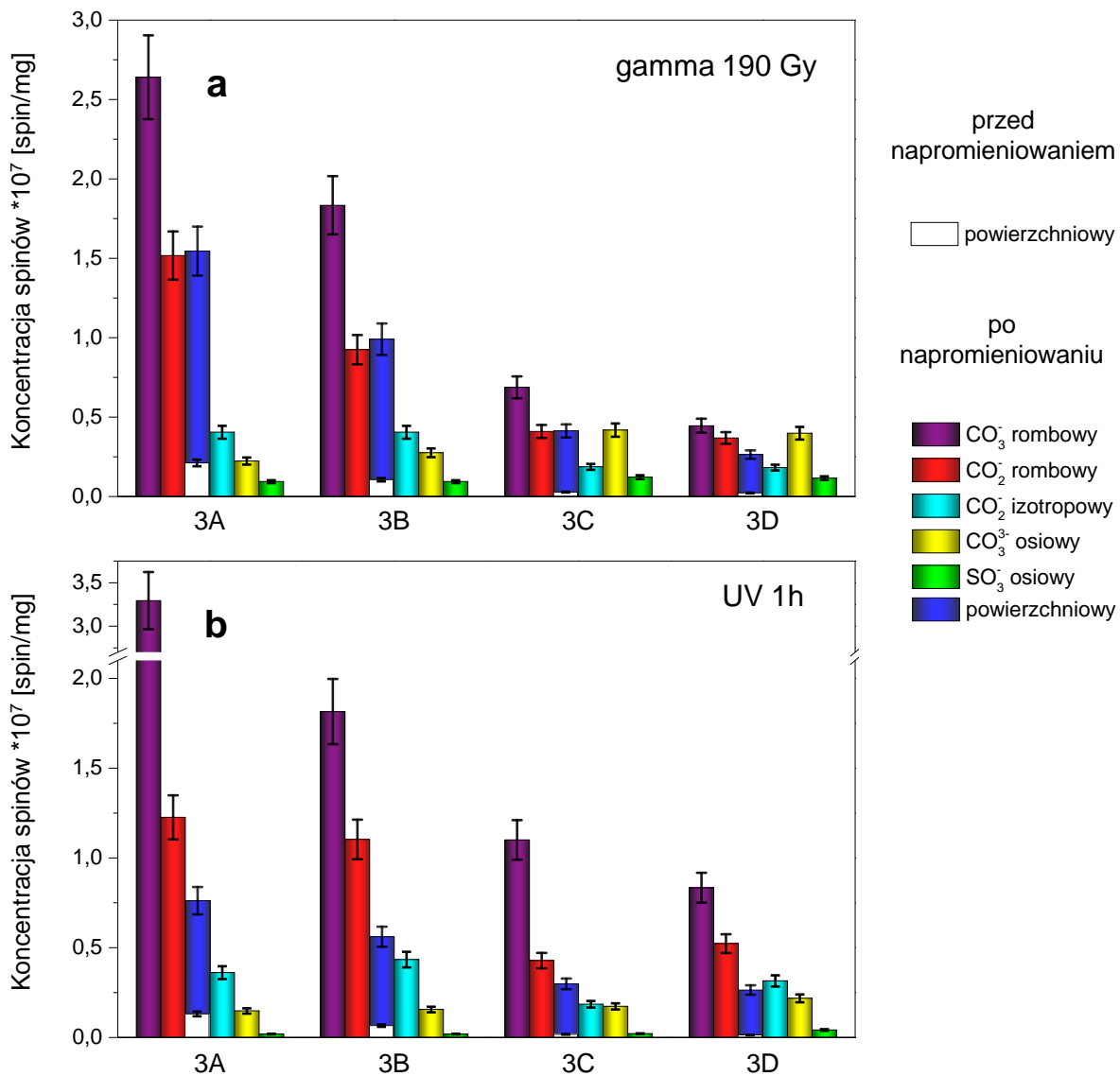
7.4. Zależność koncentracji defektów od stopnia rozdrobnienia próbki

Spektroskopia EPR, będąca podstawową metodą w badaniach rodników, ze względu na bardzo dużą czułość jest niezwykle przydatna do analizy nieorganicznych rodników zlokalizowanych na powierzchni, które często występują w bardzo małej ilości. Poświęcone tej tematyce bardzo obszerne opracowanie można znaleźć np. w publikacji Chiesa et al. 2010. Powierzchniowe rodniki nieorganiczne można odróżnić od tych występujących w litej próbce m.in. na podstawie różnic w wartościach niektórych składowych współczynnika g , czułych na zmiany w otoczeniu jonu (np. jon występujący na płaszczyźnie, krawędzi czy w wierzchołku kryształu). Jon CO_2^- powstający w napromieniowanych węglanach jest jednak raczej nieczuły na lokalne pole krystaliczne, stąd parametry tego defektu zlokalizowane w litej próbce oraz na powierzchni są podobne, co nie pozwala na ich rozróżnienie na tej podstawie (Chiesa et al. 2010). Istnienie powierzchniowych defektów CO_2^- było postulowane m.in. przez Callensa (Callens 1997, Callens et al. 1998). Centra powierzchniowe mogą być stabilizowane przez zaadsorbowany na powierzchni ziaren tlen (Regulla et al. 1985).

Obecność grup materiałów o tym samym pochodzeniu (a więc identycznym składzie i morfologii) i innym rozmiarze ziaren wśród badanych w tej pracy próbek kalcytu stwarza możliwość do zaobserwowania wkładu od sygnałów związanych z defektami zlokalizowanymi na powierzchni bezpośrednio z intensywności sygnałów EPR. Przy tej samej masie

próbki materiał bardziej rozdrobniony będzie miał większy udział powierzchni, co w przypadku centrów na niej zlokalizowanych przekłada się na ich większą koncentrację widoczną w badaniach EPR. Porównanie koncentracji poszczególnych defektów w próbkach o różnym rozmiarze ziaren oraz w napromieniowanych gamma odłamkach monokryształu sproszkowanych przed i po napromieniowaniu pozwoliło określić czy poszczególne defekty związane są raczej z powierzchnią (*surface defect*) czy też z wnętrzem ziaren (*bulk defect*). Koncentrację spinów w próbkach obliczano porównując intensywności sygnałów otrzymane przez podwójne całkowanie wysymulowanych widm z intensywnością wzorca. Przy analizowaniu tych pomiarów należy pamiętać o różnicy w przenikalności różnych rodzajów promieniowania. Promieniowanie gamma charakteryzuje się największą przenikalnością (30 cm), stąd pewne jest, że wystawiona na jego działanie próbka została w całości i jednorodnie napromieniowana, a różnice w koncentracji defektów w zależności od rozmiaru ziaren będą miały związek jedynie z lokalizacją tych defektów (na powierzchni lub wewnątrz ziaren). Jak stwierdzono w rozdziale 7.2., ze względu na dużo mniejszą głębokość wnikania promieniowania UV (100-400 μm dla kalcytu), jego absorpcja w badanych próbkach była niejednorodna, ponieważ jednak wszystkie sproszkowane próbki kalcytu charakteryzowały się rozmiarem ziaren poniżej 100 μm , można więc przyjąć, że wewnątrz ziaren było napromieniowane w takim samym stopniu jak ich zewnętrzna część. W związku z tym naświetlanie UV w tych samych warunkach tego samego materiału, różniące się jedynie rozmiarem ziaren, powinno również dać informacje na temat lokalizacji defektów.

Do zbadania koncentracji defektów w próbkach o różnej powierzchni właściwej wykorzystano między innymi widma EPR próbek 3A, 3B, 3C i 3D, będących wyodrębnionymi przez przesiewanie frakcjami rozdrobnionego naturalnego kalcytu, o rozmiarach ziaren odpowiednio 2.1, 6, 16 i 25 μm . Powierzchnia właściwa tych próbek jest największa w przypadku próbki 3A o najmniejszych ziarnach i zmniejsza się ze wzrostem rozmiaru ziaren (patrz rozdział 7.1.6.). Na **Rys. 6.2.6.** przedstawiono eksperymentalne widma EPR próbek typu 3 przed napromieniowaniem, po napromieniowaniu gamma i UV oraz po wygrzaniu w temperaturze 500°C. Widoczne na widmach poszczególnych próbek sygnały różnią się intensywnością. Na **Rys. 7.4.1.** zestawiono wartości koncentracji spinów dla defektów wyodrębnionych w próbkach 3A, 3B, 3C i 3D (patrz rozdział 7.3.3.) po napromieniowaniu gamma i UV. Naniesiono również wartości dla sygnału związanego z mieleniem obserwowanego w próbkach przed napromieniowaniem. Symulacje przeprowadzono dla widm po odjęciu odpowiedniego widma wygrzanej próbki (bez defektów radiacyjnych), aby wyeliminować silne sygnały od przejść wzbronionych Mn^{2+} .



Rys. 7.4.1. Koncentracja poszczególnych defektów w próbkach typu 3 (wyznaczana po odjęciu widm wygrzanych próbek): a) naprom. gamma, b) naświetlonych UV 1h.

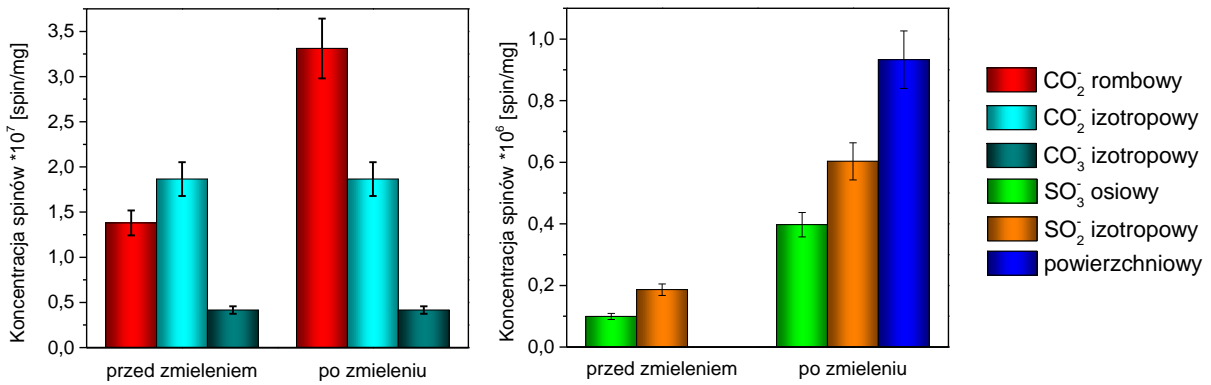
Dodatkowe analizy wpływu rozdrabniania ziaren na generację defektów wykonano również na próbkach typu 4 i 7. Kalcyt typu 4 bez dodatkowej preparatyki oraz zmielony w moździerz agatowym naświetlono pod lampą UV przez 1 godzinę. Zarejestrowane widma EPR umieszczono na **Rys. 6.2.10.**, a koncentrację poszczególnych defektów (na podstawie symulacji w rozdziale 7.3.4.) przedstawia **Rys. 7.4.2.** Widma nienapromieniowanego laboratoryjnie kalcytu typu 7, uzyskanego z naturalnego monokryształu kalcytu, zarejestrowano dla próbek w trzech postaciach: pokruszonych odłamków monokryształu, odłamków zmielonych w moździerz agatowym oraz frakcji 25-100 μm wyodrębnionej w wyniku przesiania przez sito dodatkowo zmielonego materiału (**Rys 6.2.16.a**). Dwie próbki kalcytu typu 7 zmierzono również po zmieleniu i napromieniowaniu gamma dawką 800 Gy

oraz po napromieniowaniu tą samą dawką a następnie zmieleniu (**Rys. 6.2.16.b**). Koncentrację defektów dla tych próbek (na podstawie symulacji w rozdziale 7.3.7.) przedstawiono odpowiednio na **Rys. 7.4.3.a i b**.

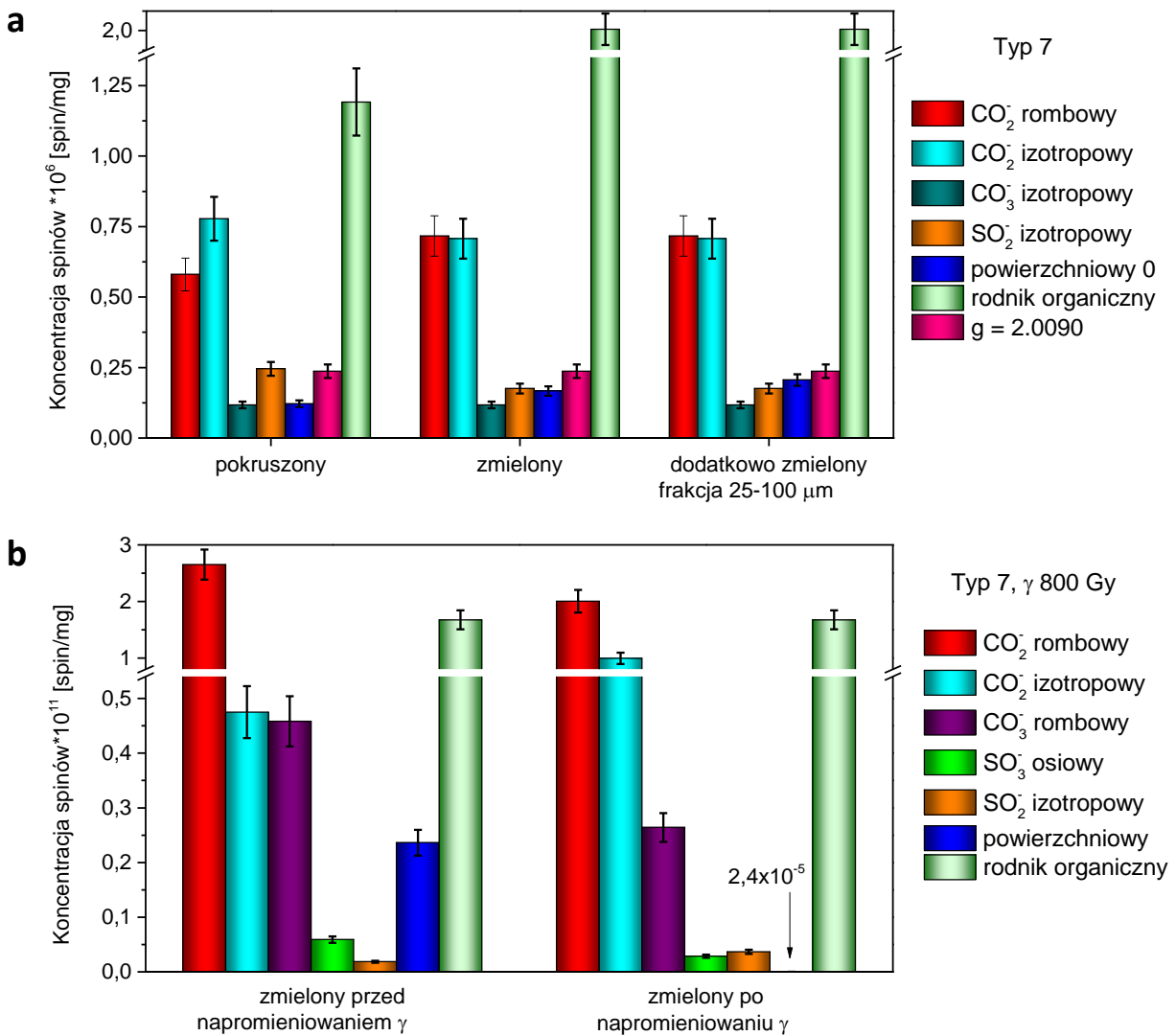
Kwestia koncentracji defektu wywołanego mieleniem próbki ($g = 2.0001$) jest raczej oczywista. Defekt ten, interpretowany jako centrum F, czyli elektron spułakowany w luce po jonie CO_3^{2-} powstającej w wyniku obróbki mechanicznej (Sato et al. 2004), jest zlokalizowany na powierzchni materiału. Dodatkowo wydłużenie mielenia, które prawdopodobnie było konieczne do uzyskania większego stopnia rozdrobnienia próbki, również zwiększa liczbę powstających defektów (Grün & De Cannière 1984, Smith et al. 1985). Można to zaobserwować w przypadku próbek typu 3, gdzie widoczny jest wzrost koncentracji w miarę zmniejszania rozmiaru ziaren (**Rys. 7.4.1.**), jak również 4 i 7. Powierzchniowy sygnał wywołany mieleniem, początkowo niewidoczny w próbce 4 pojawia się po zmieleniu jej w młynku (**Rys. 7.4.2.**), a w przypadku próbki 7 rośnie po dodatkowym rozdrobnieniu nienapromieniowanej laboratoryjnie próbki (**Rys. 7.4.3.a**) i wielokrotnie zyskuje na intensywności, gdy mielenie ma miejsce przed wystawieniem kryształu na działanie promieniowania gamma (**Rys. 7.4.3.b**).

Istnienie dwóch rodzajów defektów CO_2^- o symetrii rombowej: zlokalizowanego na powierzchni oraz wewnątrz materiału, było postulowane m.in. w badaniach próbek apatyty (Callens 1997, Callens et al. 1998, patrz rozdział 4.1.1.1). Wzrost koncentracji defektów CO_2^- o symetrii rombowej widoczny w miarę rozdrabniania materiału w próbkach 3, 4 i 7 (**Rys. 7.4.1.-7.4.3.**) potwierdza, że defekt ten powstaje w dużej mierze na powierzchni ziaren, jest więc czuły na zmiany powierzchni właściwej próbki.

W przypadku izotropowego defektu CO_2^- zależność koncentracji od rozdrobnienia próbki jest trudniejsza w interpretacji. Dla napromieniowanego kalcytu typu 7 jest ona mniejsza w próbce zmielonej przed napromieniowaniem (**Rys. 7.4.3.b**), a w nienapromieniowanym laboratoryjnie kalcycie typu 7 widoczny jest jedynie nieznaczny jej spadek po zmieleniu, utrzymujący się jednak w granicy niepewności (**Rys. 7.4.3.a**). W próbce typu 4 nie zaobserwowano żadnych zmian w koncentracji tego defektu (**Rys. 7.4.2.**). Badania próbek typu 3 pokazały z kolei wzrost koncentracji z rozmiarem ziaren (**Rys. 7.4.1.**), choć zależność ta nie jest już tak jednoznaczna, głównie ze względu na trudność w określeniu amplitudy linii przy nakładających się sygnałach różnych defektów. Obserwacje te sugerują, że izotropowy defekt CO_2^- tylko w niewielkim stopniu jest związany z powierzchnią ziaren.



Rys. 7.4.2. Koncentracja poszczególnych defektów w dwóch naświetlonych UV przez 1h próbkach kalcytu typu 4: bez preparatyki oraz zmielonej w moździerz agatowym.



Rys. 7.4.3. Koncentracja poszczególnych defektów w kalcyce typu 7: (a) pokruszonych odłamkach monokryształu, odłamkach zmielonych w moździerz agatowym oraz dodatkowo zmielonych i przesianych przez sito (frakcja 25-100 μm); (b) zmielonej przed oraz po napromieniowaniu gamma dawką 800 Gy.

Rosnąca koncentracja obserwowana dla defektów CO_3^- o symetrii rombowej w próbkach typu 3 o większej powierzchni właściwej sugeruje, że przynajmniej część tych centrów musi być zlokalizowana na powierzchni. Jak wspomniano przy identyfikacji sygnałów w próbkach typu 3 (rozdział 7.3.3.), wartości g dla tego centrum są najbliższe tym przypisanym przez Sadło i współ. (2015) defektom CO_3^- zlokalizowanym na powierzchni, co potwierdza tę obserwację. Kolejnym dowodem jest większa koncentracja tego defektu w próbce 7 zmielonej przed napromieniowaniem gamma w stosunku do próbki zmielonej po napromieniowaniu (**Rys. 7.4.3.b**). Rozdrobnienie odłamka monokryształu ogromnie zwiększyło powierzchnię właściwą materiału, stwarzając znacznie lepsze warunki do generacji defektów na powierzchni ziaren. Ponieważ sygnał ten jest stosunkowo silny również w próbce napromieniowanej w całości, a wzrost koncentracji nie jest tak znaczący jakby to sugerował przyrost powierzchni właściwej (co widać po sygnale wywołanym mieleniem) rombowe defekty CO_3^- muszą więc być zlokalizowane zarówno na powierzchni ziaren jak i w ich wnętrzu. W przypadku nienapromieniowanej próbki typu 7 nie udało się wyróżnić tego typu centrów przed napromieniowaniem, natomiast w próbce typu 4 amplituda tych sygnałów była na tyle słaba, że uchwycenie zmian w koncentracji nie było możliwe. Izotropowy defekt CO_3^- zaobserwowany w próbkach 4 i 7 nie wykazał natomiast zmian w koncentracji pod wpływem rozdrabniania materiału (**Rys. 7.4.2. i 7.4.3.**).

W przypadku osiowego defektu CO_3^{3-} w próbkach typu 3 widoczna jest odwrotna zależność: koncentracja spinów maleje ze wzrostem powierzchni właściwej próbki (**Rys. 7.4.1.**). Na tej podstawie można przypuszczać, że defekty te zlokalizowane są wewnątrz ziaren, w litej (*bulk*) próbce.

Nieco sprzeczne obserwacje uzyskano w przypadku osiowego centrum SO_3^- , dla którego w kalcycie typu 4 zaobserwowano wzrost koncentracji po zmieleniu (**Rys. 7.4.2.**), w próbce typu 7 sygnał ten był silniejszy gdy materiał był zmielony przed napromieniowaniem (**Rys. 7.4.3.**), natomiast w kalcycie typu 3 można się dopatrzeć niewielkiego spadku jego koncentracji dla próbek o mniejszym rozmiarze ziaren (**Rys. 7.4.1.**). Należy pamiętać, że odejmowanie widm próbek typu 3 mogło wprowadzić dodatkowe niepewności do oznaczenia intensywności, zwłaszcza w przypadku słabych sygnałów, natomiast na widmach kalcytu 4 i 7 sygnał ten silnie nakłada się z sygnałem rombowego centrum CO_2^- , stąd trudno jest jednoznacznie zinterpretować charakter tego defektu. Interpretacja sygnału izotropowego centrum SO_2^- jest również niejednoznaczna, ze względu na wzrost jego koncentracji po zmieleniu w próbce 4 i spadek w próbce 7. Wzrost intensywności po zmieleniu zaobserwowano w nienapromieniowanym kalcycie typu 7 dla sygnału zinterpretowanego jako

rodnik organiczny, natomiast dla próbek typu 7 napromieniowanych przed i po zmieleniu koncentracja tego rodnika była taka sama, co również nie pozwala na określenie charakteru tego centrum. Centrum paramagnetyczne o $g = 2.0090$ widoczne w próbce typu 7 nie wykazuje zmian w koncentracji pod wpływem rozdrabniania materiału.

Zależność intensywności sygnału EPR od rozmiaru ziaren była już zauważana przez innych autorów (Regulla et al. 1985), jednak informacje na ten temat są bardzo zdawkowe. Wysnuć wniosków na temat lokalizacji centrów na podstawie takich analiz wydaje się naturalną drogą, stąd brak szczegółowych badań temu poświęconych jest zastanawiający. Metoda ta wydaje się bardzo „zgrubna” i z pewnością wymaga uwzględnienia różnych innych czynników, ale zaprojektowany specjalnie w tym celu eksperyment (przede wszystkim wybór próbek o jasno zidentyfikowanych sygnałach i podzielenie materiału na możliwie wiele frakcji) powinien dostarczyć informacji niezwykle użytecznych w stwierdzeniu powierzchniowego charakteru niektórych centrów. Dokładniejsza analiza tego zagadnienia wykracza jednak poza cele tej rozprawy.

7.5. Zależność koncentracji defektów od dawki promieniowania

Wyznaczenie krzywej wzrostu, tzn. zależności intensywności sygnału EPR od dawki promieniowania gamma jest kluczowym etapem w datowaniu i dozymetrii metodą EPR (patrz rozdział 2.1.4.2.). Dostępna jest ogromna ilość publikacji z tych dziedzin, w których można znaleźć przykłady wyznaczenia tej zależności dla różnych defektów radiacyjnych generowanych przez promieniowanie gamma w kalcycie (m.in. Grün & De Cannière 1984, Molodkov 1988 i 1989, Grün 1991, Barabas et al. 1992b, Ikeya 1993 i 2004, Schramm & Rossi 1996, Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005). Mimo istnienia szeregu prac opisujących wpływ promieniowania rentgenowskiego na próbki kalcytu, autorce udało się znaleźć tylko jeden przykład wyznaczenia krzywej wzrostu – dla izotropowego centrum SO_3^- (Miki et al. 1993). Brak jest natomiast w literaturze krzywych wzrostu dla defektów generowanych w kalcycie przez promieniowanie UV.

Należy w tym miejscu zamieścić uwagę na temat jednostek używanych w tej pracy przy wyznaczaniu zależności koncentracji defektów od dawki promieniowania. Ogólnie przyjętą w dozymetrii jednostką dawki pochłoniętej jest Gy i użyto jej w przypadku promieniowania gamma, natomiast określenie dawki w tych jednostkach dla promieniowania UV i X nie było możliwe, w związku z tym posłużono się jedynie czasem naświetlania. Uzyskanie dokładnych informacji o dawce pochłoniętej promieniowania UV z obliczeń byłoby możliwe tylko dla idealnego źródła punktowego. W przypadku źródła użytego w tej pracy konieczny byłby

miar irradiancji przy użyciu detektora o zakresie dopasowanym do zakresu promieniowania lampy (238-577 nm). Należałoby uwzględnić również pole powierzchni naświetlanej próbki, mając na uwadze różnice w intensywności wiązki zależnie od kąta padania, co wprowadziłoby dodatkową niepewność. Dokładne wyznaczenie dawki pochłoniętej dla promieniowania rentgenowskiego jest bardzo problematyczne, a często wręcz niemożliwe ze względu na różnorodność używanej aparatury (strona internetowa Rad Pro Calculator www.radprocalculator.com obliczająca przybliżoną dawkę promieniowania X). Odległość od źródła, kąt padania wiązki (który w tym przypadku zmieniał się podczas naświetlania), zastosowana szczelina oraz wiele innych czynników istotnie wpływają na wielkość dawki promieniowania zaabsorbowanej przez materiał. W związku z tym zdecydowano się na potrzeby tej pracy wyznaczyć krzywe wzrostu dla defektów generowanych przez promieniowanie UV i X w jednostkach czasu naświetlania, a „skuteczność” promieniowania UV i X w generacji defektów radiacyjnych zbadano w dalszej części rozdziału przez porównanie z defektami tworzonymi przez promieniowanie gamma o znanej dawce.

W celu porównania wpływu promieniowania gamma i UV na materiał w badaniach szkliska zębów wprowadzono pojęcie dawki równoważnej dla promieniowania UV (*UV equivalent dose*), liczbowo równej zaabsorbowanej dawce promieniowania ze źródła ^{60}Co potrzebnej do wytworzenia w próbce takiego samego sygnału jak przy naświetlaniu UV (Ivannikov et al. 1997, Sholom et al. 1998, El-Faramawy 2005, Jiao et al. 2007 i Sholom et al. 2010). Wartość dawki równoważnej promieniowania UV można wyznaczyć z porównania koncentracji defektów (lub tylko intensywności sygnałów EPR) napromieniowanych gamma i UV próbek. Jej jednostką w cytowanych pracach jest grej, a nie zwyczajowo używany w dozymetrii siwert [Sv] (patrz rozdz. 1.3.), posłużono się nią więc i w tej pracy.

Badania opisane w pracach dotyczących wpływu promieniowania UV na szkliwo zębów (Liidja et al. 1996, Ivannikov et al. 1997, Sholom et al. 1998, Nilsson et al. 2001, El-Faramawy 2005, Jiao et al. 2007, Rudko et al. 2007, Vorona et al. 2007, Fattibene & Callens 2010, Sholom et al. 2010) jasno pokazują, że dawka równoważna dla UV zależy od grubości próbki (dla próbek litych) oraz rozmiaru ziaren (dla próbek proszkowych), ze względu na ograniczoną głębokość wnikania promieniowania UV. Jak wspomniano wcześniej można przyjąć, że wewnątrz ziaren w badanych próbkach było napromieniowane w takim samym stopniu jak ich zewnętrzna część, więc w tym aspekcie rozmiar ziaren nie powinien mieć wpływu na różnice w dawce równoważnej UV pomiędzy próbkami, ma on natomiast znaczenie biorąc pod uwagę różną lokalizację centrów (na powierzchni/wewnątrz), co omówiono szczegółowo w rozdz. 7.4. Dawka równoważna zależy również od pola

powierzchni oświetlonej za pomocą źródła UV, odległości od źródła, jak również od jego widma emisyjnego, ponieważ głębokość wnikania UV jest inna dla różnych długości fali – te czynniki eksperymentalne były podobne dla wszystkich badanych próbek.

Istotnym problemem przy wyznaczaniu zależności koncentracji spinów od czasu naświetlania UV jest niejednorodne pochłanianie promieniowania przez próbkę, związane z jego głębokością wnikania (patrz rozdział 7.2.). W konsekwencji obliczona koncentracja jest zaniżona w stosunku do wartości osiągananej przy jednorodnym napromieniowaniu, ponieważ dolne partie materiału zaabsorbowały mniej energii niż warstwa przypowierzchniowa. Przy wydłużeniu czasu naświetlania efekt ten w pewnym stopniu ograniczono przez każdorazowe mieszanie proszku po pomiarze, przed ponownym umieszczeniem go pod lampą. Jednorodne napromieniowanie próbki jest bardzo trudne do osiągnięcia i wymagałoby dalszego dopracowania warunków eksperymentalnych, źródła o węższym zakresie widmowym oraz pomiarów irradacji w różnych punktach podczas naświetlania.

Ze względu na jeszcze mniejszą głębokość wnikania dla promieniowania X należy przyjąć, że rozmieszczenie dawki pochłoniętej w próbkach charakteryzowało się większą niejednorodnością niż w przypadku UV. Co za tym idzie obliczona koncentracja defektów jest więc jeszcze bardziej zaniżona w stosunku do wartości osiągananej przy jednorodnym napromieniowaniu. Uzyskane krzywe wzrostu mają więc jedynie charakter orientacyjny i służą przede wszystkim do interpretacji pomiarów mechanicznych (rozdział 7.8.).

Ponieważ charakter krzywych wzrostu dla większości defektów generowanych przez promieniowanie gamma jest stosunkowo dobrze poznany, dla większości próbek kalcytu badanych w tej pracy (oprócz próbki typu 7) zastosowano tylko jedną dawkę promieniowania gamma, skupiając się na porównaniu sygnałów od defektów generowanych przez różne rodzaje promieniowania. Próbki kalcytu naświetlano promieniowaniem UV stosując różne czasy naświetlania, maksymalnie od 5 minut do 16 godzin, w zależności od próbki. W rozdziale 7.3. przy identyfikacji centrów paramagnetycznych najczęściej odwoływano się do widm EPR zarejestrowanych po naświetleniu próbek przez 1 godzinę, ponieważ uznano je za najbardziej reprezentacyjne – w przypadku żadnej z próbek nie zaobserwowano pojawienia się dodatkowych sygnałów przy wydłużeniu czasu naświetlania, a większa intensywność sygnałów dla większych dawek UV nieraz powodowała, że nakładające się sygnały były trudniejsze do rozróżnienia. Na podstawie tych pomiarów uzyskano krzywe wzrostu charakteryzujące zmiany koncentracji defektów generowanych przez promieniowanie UV w zależności od czasu naświetlania (**Rys. 7.5.1.-7.5.3**). W przypadku próbki typu 7 zastosowano dawki promieniowania gamma, UV i X odpowiadające tym użytym w badaniach własności

mechanicznych monokryształu, aby zbadać zależność pomiędzy koncentracją defektów radiacyjnych a zmianami twardości i modułu Younga kalcytu. Zależności te przedyskutowano w rozdziale 7.8., natomiast w tej części pracy skupiono się jedynie nad porównaniem wpływu tych trzech rodzajów promieniowania na próbkę.

W jedynych trzech pracach dotyczących badań EPR naświetlonych UV próbek kalcytu do naświetlania użyto lampy Hg(Xe) (Bartoll et al. 2000) oraz niskociśnieniowej lampy Hg (Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005), stosując jedynie kilka czasów naświetlania: 80 s, 8, 25 i 30 min (Bartoll et al. 2000) oraz kilka godzin (Kundu et al. 2005), a w pracy Sato et al. (2004) brak informacji na temat czasu naświetlania. W żadnej z prac nie wyznaczono krzywej wzrostu dla defektów generowanych przez promieniowanie UV i nie podejmowano również prób oszacowania dawki równoważnej promieniowania UV dla defektów radiacyjnych w kalcyte. Niniejsza praca jest więc pierwszym przykładem tego rodzaju analiz przeprowadzonych zarówno dla naturalnego jak i syntetycznego kalcytu.

7.5.1. Typ 1 - 6

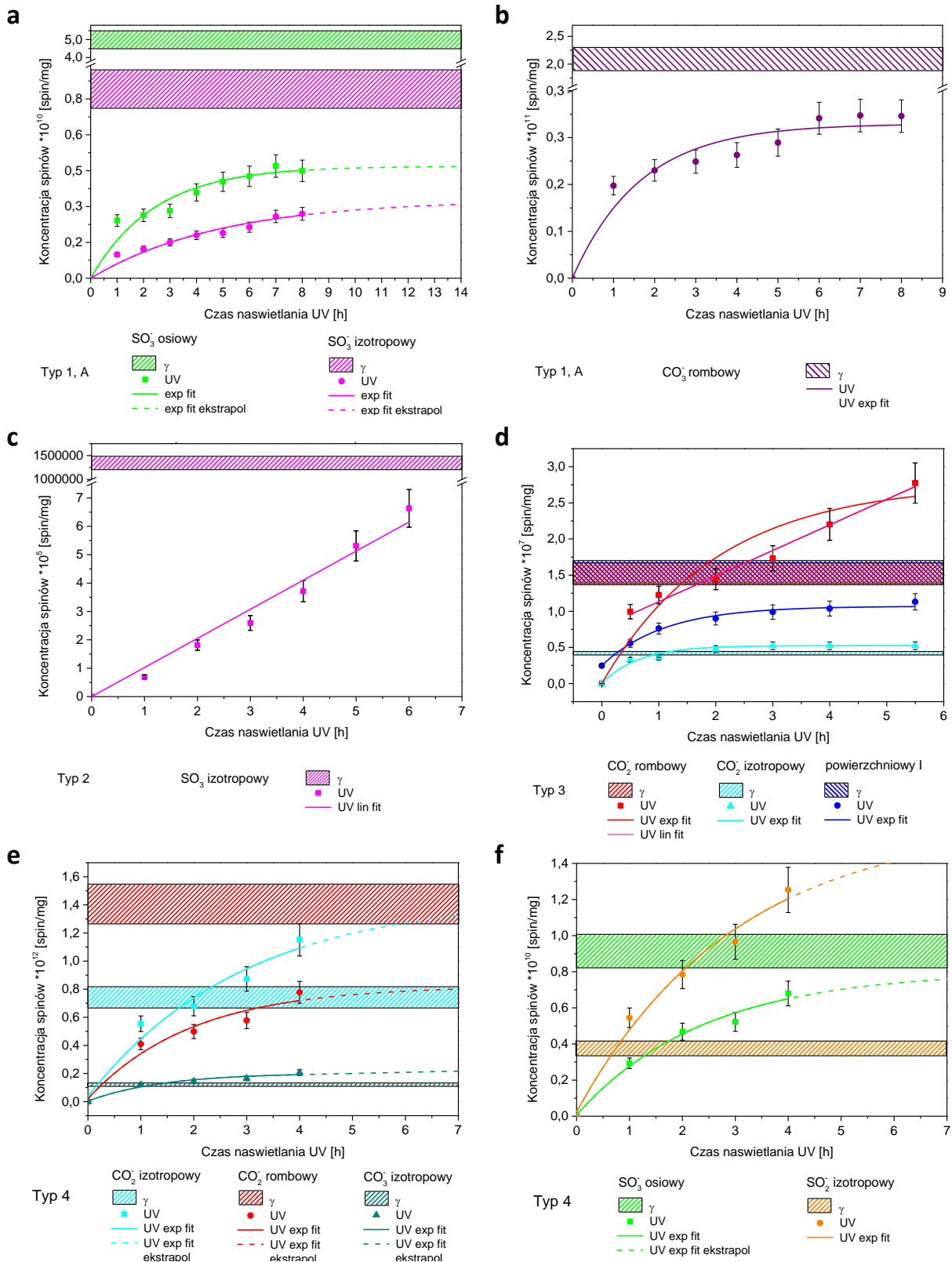
Zależność koncentracji wybranych defektów od czasu naświetlania w próbkach 1A, 2, 3A i 4 przedstawiono na **Rys. 7.5.1.**, a w próbkach 5 i 6B na **Rys. 7.5.2.** Koncentrację defektów obliczono porównując intensywność sygnału EPR uzyskaną przez podwójne całkowanie wysymulowanych sygnałów z intensywnością wzorca. Koncentrację defektów powstałych po napromieniowaniu gamma dawką 190 Gy przedstawiono w postaci pasma o szerokości wynikającej z niepewności wyznaczenia koncentracji spinów.

W przypadku niemal wszystkich defektów obserwowanych w tych próbkach można zaobserwować eksponencjalny wzrost intensywności sygnałów w miarę naświetlania oraz stopniowe nasycenie. Do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywą o równaniu

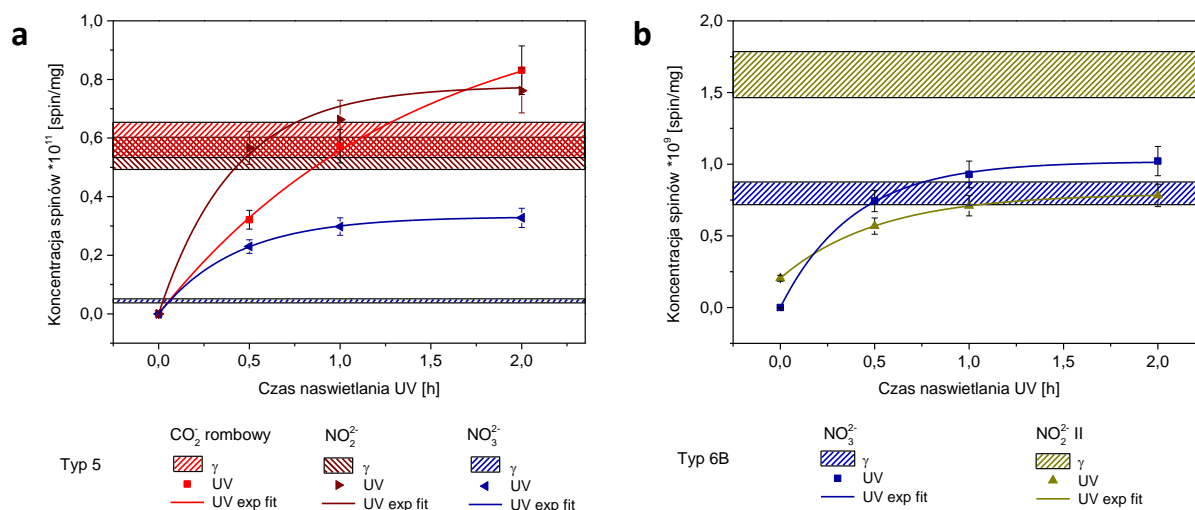
$$N = N_s(1 - e^{-at}) \quad (7.5.1.)$$

gdzie N jest koncentracją defektów, a N_s koncentracją osiąganą przy nasyceniu, t – czasem naświetlania, natomiast a współczynnikiem określającym prawdopodobieństwo powstania defektu. W przypadku defektu powierzchniowego w próbkach typu 3, ze względu na jego obecność przed napromieniowaniem, równanie to przyjmuje postać:

$$N = N_s - Ae^{-at} \quad (7.5.2.)$$



Rys. 7.5.1. Zależność koncentracji spinów od czasu naswietlania UV dla próbki 1A, 2, 3A i 4. Szerokie pasma oznaczają koncentrację osiąganą po napromieniowaniu gamma 190 Gy. Niepewność przyjęto na poziomie 10%.



Rys. 7.5.2. Zależność koncentracji spinów od czasu naświetlania UV dla próbki 5 i 6B. Szerokie pasma oznaczają koncentrację osiąganą po napromieniowaniu gamma 190 Gy. Niepewność przyjęto na poziomie 10%.

Równanie 7.5.1. jest analogiczne do zależności 2.1.17., opisującej krzywe wzrostu dla promieniowania gamma w literaturze (Mołodkov 1988 i 1989, Grün 1991, Ikeya 1993, Jonas 1997, patrz rozdz. 2.1.4.2.). Parametry poszczególnych krzywych zamieszczono w Aneksie II. Dokładniejsza analiza sugeruje, że zależność ta może mieć bardziej złożony charakter, co można zaobserwować jako większe odstępstwa od dopasowanej krzywej szczególnie dla krótkich czasów naświetlania UV, zwłaszcza w przypadku próbki 1A oraz defektu rombowego CO₂⁻ w próbce 3. Przykłady bardziej złożonego charakteru krzywych można znaleźć w literaturze (m.in. Grün 1989 i 1991). Aby dokładniej zbadać tę kwestię wymagane jest wykonanie dodatkowych pomiarów szczególnie dla krótszych czasów naświetlania.

Charakterystyczną cechą krzywych wzrostu uzyskanych dla defektów radiacyjnych generowanych przez promieniowanie UV jest osiągnięcie nasycenia na stosunkowo niskim poziomie, w porównaniu do koncentracji tych defektów uzyskanej po napromieniowaniu gamma. W przypadku próbek 1-6, ma to z pewnością miejsce gdy koncentracja centrów po naświetleniu UV osiąga maksimum poniżej wartości koncentracji odpowiadającej 190 Gy (próbki typu 1 i 2, defekt powierzchniowy w próbce typu 3, centrum rombowe CO₂⁻ i osiowe SO₃⁻ w próbce 4 oraz NO₂²⁻ II w próbce 6B), jednak nie jest wykluczone również w pozostałych przypadkach – szczególnie, że analizując krzywe wzrostu dla centrów w kalcycie typu 7 po napromieniowaniu gamma (**Rys. 7.5.2.**) można przyjąć, że poniżej 1 kGy pozostajemy jeszcze w liniowym fragmencie krzywej, a nasycenie następuje nie wcześniej niż dla 10 kGy.

W przypadku liniowej zależności intensywności sygnału od czasu naświetlania UV możliwe jest wyznaczenie współczynnika kalibracji mocy dawki równoważnej (*equivalent dose rate calibration coefficient*) dla źródła UV, wyrażonej w Gy/h (jak to zrobiono w pracy Sholom et al. 2010 dla szkliwa zębów). Ponieważ krzywa wzrostu nie ma liniowego charakteru w żadnym z przypadków dla których koncentracja defektów wygenerowanych przez UV osiąga poziom odpowiadający napromieniowaniu gamma, przestano więc na określeniu czasów naświetlania UV dla których koncentracja poszczególnych defektów odpowiada osiąganą po napromieniowaniu gamma dawką 190 Gy (**Tabela 7.5.1.**). Dla romboidalnego defektu CO_2^- był to czas 1 h (próbka 5) lub 2 h (próbka 3A), izotropowemu CO_2^- 1 h (próbka 4) i 2 h (próbka 4), a izotropowemu CO_3^- 1h (próbka 4). Dla osiowego defektu SO_3^- czas ten wynosił co najmniej 6 h, a dla izotropowego SO_2^- 45 min (próbka 4). Dla centrum NO_3^{2-} koncentrację odpowiadającą gamma osiągnano już po 5 min (próbka 5) lub po 30 min-1 h (próbka 6B), a dla NO_2^{2-} po 30 min (próbka 5).

Tabela 7.5.1. Czasy naświetlania UV dla których koncentracja poszczególnych defektów w danej próbce uzyskuje wartość odpowiadającą koncentracji po napromieniowaniu gamma dawką 190 Gy (niepewność $\pm 30\%$).

Defekt	Czas naświetlania UV odpowiadający $D_R = 190 \text{ Gy}$					
	Typ 1A	Typ 2	Typ 3A	Typ 4	Typ 5	Typ 6B
CO_2^- romboidalny	–	–	2 h	N	1 h	?
CO_2^- izotropowy	–	–	1 h	2 h		
CO_3^- romboidalny	N	–	N*	N		
CO_3^- izotropowy				1 h		
CO_3^{3-} osiowy			N			
SO_3^- osiowy	N	–	N	$\geq 6 \text{ h}$	N	
SO_3^- izotropowy	N	N?				
SO_2^- izotropowy	N*	–		45 min		
NO_3^{2-}					5 min	30 min-1 h
NO_2^{2-}					30 min	N
powierzchniowy 0	–	–	–	–		–
powierzchniowy I	–	–	N			

N – sygnał ulega nasyceniu poniżej poziomu koncentracji dla defektu generowanego przez promieniowanie gamma

N* – sygnał ulega nasyceniu na poziomie bardzo zbliżonym do poziomu koncentracji dla defektu generowanego przez promieniowanie gamma

N? – sygnał nie ulega nasyceniu w badanym zakresie, ale jego koncentracja jest dużo mniejsza od tej dla defektu generowanego przez promieniowanie gamma, prawdopodobnie nasycza się przed osiągnięciem tej koncentracji

„–” – sygnał widoczny tylko po napromieniowaniu gamma

puste pola – sygnał niewidoczny po napromieniowaniu UV i gamma

7.5.2. Typ 7

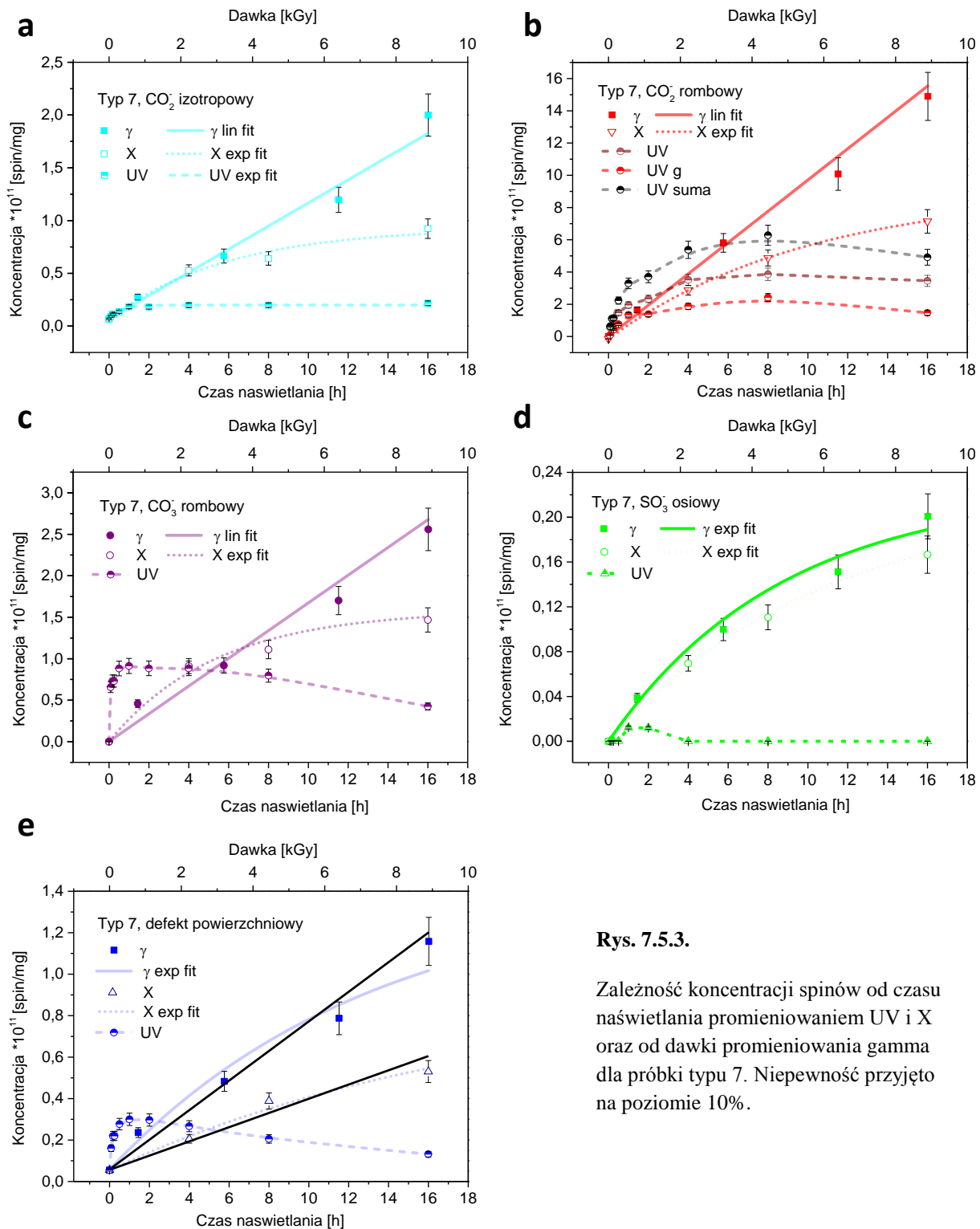
Dla próbki typu 7 – zmielonego monokryształu zastosowano kilka dawek promieniowania gamma oraz różne czasy naświetlania promieniowaniem UV oraz X. Krzywe wzrostu dla poszczególnych defektów radiacyjnych przedstawiono na **Rys. 7.5.3**. Sygnały dla izotropowego defektu SO_2^- były trudne do wyodrębnienia i nie wykazywały widocznych zmian w intensywności, więc pominięto je w zestawieniu. W większości przypadków krzywe wzrostu dla promieniowania gamma w użytym zakresie dawek miały charakter liniowy, natomiast dla promieniowania X – eksponencjalny (równanie 7.5.1.). Parametry poszczególnych krzywych zamieszczono w Aneksie II. Krzywe dla promieniowania UV uzyskano przez połączenie punktów eksperymentalnych z zastosowaniem funkcji *B-spline* dostępnej w programie Origin.

W przypadku defektu powierzchniowego wywołanego mieleniem zarówno liniowa jak i eksponencjalna krzywa dobrze opisują obserwowaną zależność. Przyjmując jej liniowy charakter można wyznaczyć współczynnik kalibracji mocy dawki równoważnej dla promieniowania X przez porównanie współczynników kierunkowych obu prostych (Sholom et al. 2010), otrzymując wartość ok. 268 Gy/h. Dla pozostałych defektów możliwe było jedynie dawki równoważnej odpowiadającej danemu czasowi napromieniowania X (**Tabela 7.5.2.**). Na podstawie tych wartości można stwierdzić, że dla kalcytu typu 7 każdej godzinie naświetlania promieniowaniem X w badanym zakresie odpowiada napromieniowanie gamma dawką od 0.2 do 0.5 kGy.

Charakter krzywych uzyskanych dla promieniowania UV dla większości defektów jest bardziej złożony – początkowo widoczny jest wzrost koncentracji defektów, a po osiągnięciu maksymalnej wartości powolny jej spadek wraz z wydłużeniem czasu naświetlania UV. Takie zachowanie jest w literaturze tłumaczone uszkodzeniem sieci krystalicznej materiału (Grün 1989), jednak ponieważ promieniowanie gamma i X o wyższej energii może generować w tej próbce defekty o znacznie większej koncentracji bez uszkodzania materiału, więc mechanizm tego zjawiska jest zapewne inny, co rozważono w rozdziale 7.7. Dokładne określenie funkcji charakteryzujących zależność koncentracji defektów od czasu naświetlania UV wymaga dalszych badań i zagęszczenia punktów pomiarowych.

W przypadku defektów radiacyjnych w tej próbce już po 5 minutach naświetlania UV koncentracja niektórych defektów osiągała wartość odpowiadającą dawce setek czy nawet tysięcy Gy. Największą czułość na promieniowanie UV w tej próbce wykazały rombowe defekty CO_2^- i CO_3^- . Ta wysoka wydajność w tworzeniu tych defektów radiacyjnych przez

promieniowanie UV w tej próbce jest trudna do wyjaśnienia. Ponieważ tym co przede wszystkim odróżnia próbkę typu 7 od innych jest duży rozmiar ziaren (25-100 μm , a dla pozostałych próbek najwyżej 25 μm) logicznym założeniem jest, że właśnie ten czynnik ma w tu decydujące znaczenie. Stoi to jednak w sprzeczności do wniosków postawionych w



Rys. 7.5.3.

Zależność koncentracji spinów od czasu naswietlania promieniowaniem UV i X oraz od dawki promieniowania gamma dla próbki typu 7. Niepewność przyjęto na poziomie 10%.

rozdziale 7.4., wg których defekty CO_2^- i CO_3^- ulokowane są w dużej części na powierzchni ziaren, ponieważ wtedy większy rozmiar ziaren prowadzący do mniejszej powierzchni właściwej obniżałby prawdopodobieństwo generacji tych defektów. Różnice te muszą więc wynikać z czego innego, jednak dokładne ich wyjaśnienie wymaga dalszych badań.

Ponieważ nie było możliwe określenie dawki równoważnej dla promieniowania UV wyznaczono jedynie dawkę promieniowania gamma odpowiadającą czasowi naświetlania UV pozwalającemu na uzyskanie maksymalnej koncentracji defektów radiacyjnych (**Tabela 7.5.2.**). Dla większości defektów był to czas 1 godziny, odpowiadający dawce od 0.25 kGy (osiowy SO_3^-) do 6 kGy (rombowy CO_3^-) promieniowania gamma w zależności od defektu.

Tabela 7.5.2. Zestawienie dawek promieniowania gamma równoważnych naświetlaniu promieniowaniem X przez 4, 8 i 16 godzin oraz naświetlaniu promieniowaniem UV pozwalającemu na uzyskanie maksymalnej koncentracji defektów radiacyjnych w próbce typu 7.

Promienio- wanie	Czas naświetlania	Dawka równoważna [kGy]				
		CO_2^- rombowy	CO_2^- izotropowy	CO_3^- rombowy	SO_3^- osiowy	powierzchniowy I
X	4 h	1.5	2	3	2	1
	8 h	2.5	2.5	4	3	2.5
	16 h	4	4	5	6.5	3.5
UV	1 h	-	0.5	6	0.25	1.5
	8 h	3*	-	-	-	-

* odpowiada sumie koncentracji dwóch typów defektów CO_2^- obserwowanych po naświetleniu UV

7.6. Stabilność defektów radiacyjnych

Mimo zakładanego długiego czasu życia defektów węglanowych (patrz rozdział 2.1.4.3.) wielu autorów zwracało uwagę na istotny spadek koncentracji defektów na przestrzeni dni, tygodni czy nawet miesięcy od napromieniowania w laboratorium. Zależy on silnie od warunków przechowywania próbek, przede wszystkim temperatury i dostępu światła, jak również wilgotności.

Wyniki otrzymane w niniejszej pracy pozwalają zbadać stabilność defektów radiacyjnych generowanych w różnych próbkach kalcytu przez promieniowanie gamma i UV w czasie od kilku dni do kilkunastu miesięcy, a w niektórych przypadkach nawet kilku lat po napromieniowaniu. W rozdziale 6.2.1. przedstawiono widma EPR zarejestrowane w różnych odstępach czasu dla próbek typu 1 (**Rys. 6.2.3.**), 2 (**Rys. 6.2.5.b.**), 3 (**Rys. 6.2.7.a, b.**),

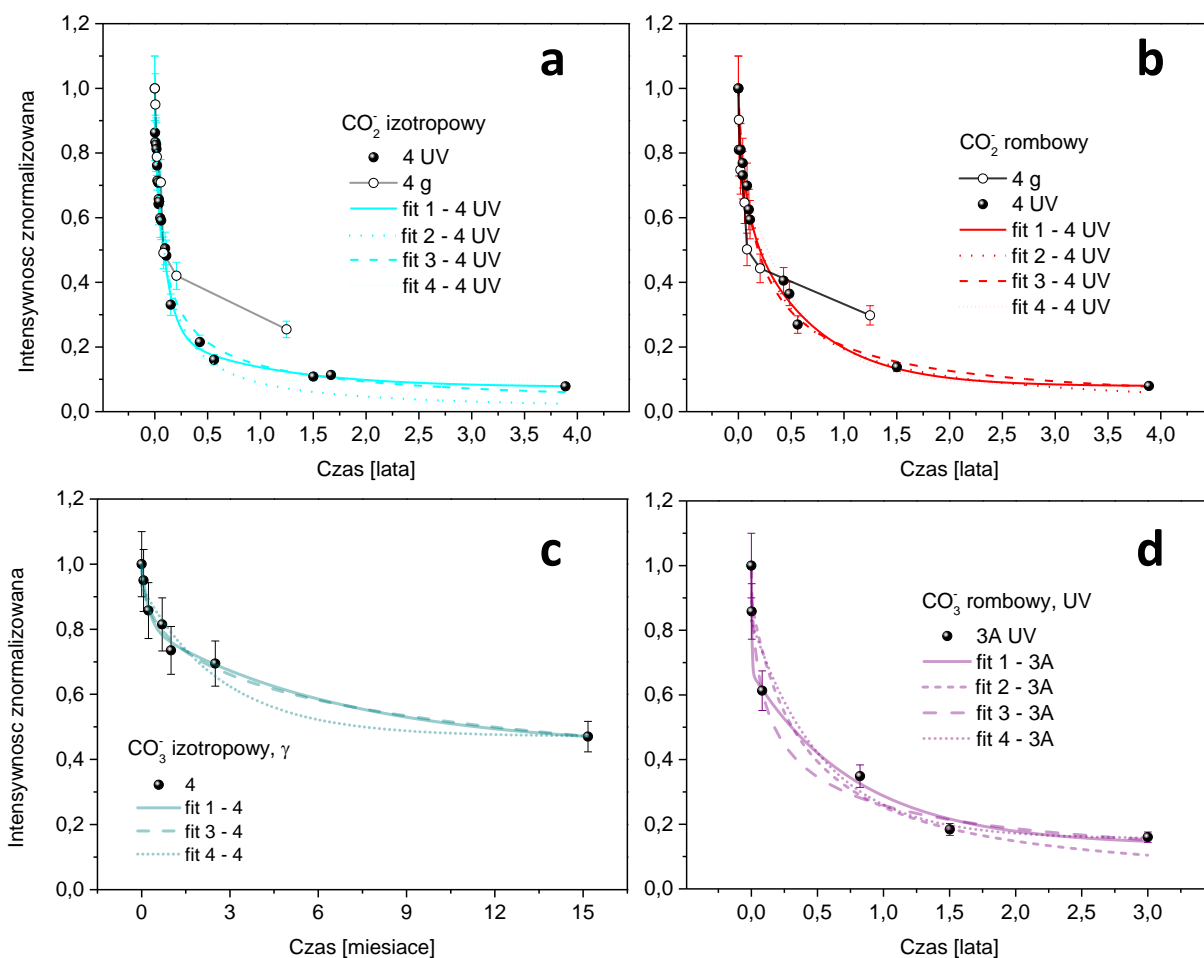
4 (Rys. 6.2.8.c, d), 5 (Rys. 6.2.11.a), 6A (Rys. 6.2.13.b), 6B (Rys. 6.2.16.a) i 7 (Rys. 6.2.18.). Prawie wszystkie defekty radiacyjne w badanych próbkach są nadal widoczne po 1.5 roku od napromieniowania, choć często można zaobserwować znaczny spadek ich intensywności. Wyjątkiem są zanikające znacznie szybciej sygnały związane z centrum CO_3^{3-} o symetrii osiowej w próbkach typu 3 oraz z defektem powierzchniowym w próbkach typu 1, 2 i 4. W wielu przypadkach zmiany amplitudy sygnałów na przestrzeni czasu są niewielkie, a nakładanie się części sygnałów oraz w niektórych przypadkach niski stosunek sygnału do szumu utrudniają analizy. Skupiono się więc na prześledzeniu zależności intensywności od czasu tylko dla wybranych, dobrze widocznych linii, zwracając szczególną uwagę na porównanie tempa rekombinacji tego samego typu centrów generowanych przez promieniowanie gamma i UV. Opisane poniżej zależności mają jedynie przybliżony charakter, ponieważ dokładne zbadanie charakteru i tempa rekombinacji defektów wymagałoby dużo większej liczby pomiarów, przeprowadzonych w mniejszych odstępach czasu od napromieniowania, co wykracza poza zakres tej pracy. Informacje na temat stabilności, które udało się uzyskać z przeprowadzonych pomiarów dowodzą jednak, że defekty generowane przez promieniowanie UV są równie stabilne w czasie jak te powstające na skutek napromieniowania gamma, co ma znaczące implikacje dla datowania i dozymetrii EPR.

7.6.1. Defekty węglanowe

Zależność koncentracji defektów od czasu po napromieniowaniu gamma lub UV zbadano dokładniej na przykładzie próbki typu 4, ze względu na silne i łatwe do wyodrębnienia sygnały. Zmiany intensywności sygnałów pochodzących od centrów CO_2^- o symetrii izotropowej i rombowej w tej próbce udało się prześledzić na przestrzeni 4 lat od naświetlenia UV i półtora roku od napromieniowania gamma. Wykresy zależności znormalizowanej intensywności sygnałów od czasu przedstawiono na Rys. 7.6.1.a, b. Pierwszy odcinek krzywych – do półtora miesiąca po napromieniowaniu dla izotropowego CO_2^- i do miesiąca dla rombowego CO_2^- - charakteryzuje się podobnym przebiegiem dla centrów generowanych przez oba rodzaje promieniowania. Po tym czasie natomiast krzywe różnicują się, a centra generowane przez promieniowanie UV zanikają w szybszym tempie. Koncentracja spada do połowy maksymalnej wartości po ok. miesiącu dla defektów CO_2^- o symetrii izotropowej powstałych po napromieniowaniu gamma i UV oraz rombowej po napromieniowaniu gamma. Dla defektu rombowego wygenerowanego przez UV czas ten wynosi ok. 3 miesiące. Intensywność sygnałów stabilizuje się po około półtora roku na poziomie ok. 25-30%

początkowej wartości dla promieniowania gamma i ok. 15% dla UV. W próbce typu 4 można również przeanalizować rekombinację defektu CO_3^- o symetrii izotropowej powstałego po napromieniowaniu gamma (**Rys. 7.6.1.c**). Początkowo zachodzi ona dość szybko – po miesiącu jego intensywność spada do ok. 70%, później natomiast postępuje wolniej spadając do 50% po ok. półtora roku.

Rekombinację defektów CO_3^- o symetrii rombowej zbadana na podstawie pomiarów próbek typu 3 napromieniowanych UV przedstawiono na **Rys. 7.6.1.d**. Szybki zanik defektów obserwowano przez okres ok. 3 miesięcy, a stabilizację po ok. półtora roku, na poziomie 20%. W przeciwieństwie do opisanych wyżej defektów węglanowych defekt CO_3^{3-} o symetrii osiowej widoczny w próbkach typu 3 rekombinuje bardzo szybko – już po 3 dniach od napromieniowania amplituda piku zmalała do 1/3 oryginalnej początkowej wartości, a po kilku miesiącach sygnał był już prawie niewidoczny (**Rys. 6.2.7.a, b**).



Rys. 7.6.1. Znormalizowana intensywność sygnałów dla centrów CO_2^- i CO_3^- w próbkach typu 3 i 4. Oznaczenia dopasowanych funkcji: fit 1 – równanie (7.6.4.), 2 - (7.6.5.), 3 - (7.6.6.), 4 - (7.6.7.).

W przypadku pomiarów wykonanych dla generowanych przez promieniowanie UV centrów CO_2^- o symetrii izotropowej i rombowej oraz CO_3^- o symetrii rombowej, do punktów eksperymentalnych dopasowano cztery krzywe o równaniach:

$$y = y_0 + A_1 e^{\left(\frac{-t}{t_1}\right)} + A_2 e^{\left(\frac{-t}{t_2}\right)} \quad (7.6.4.)$$

$$y = \frac{1}{1 + \lambda N_0 t} \quad (7.6.5.)$$

$$y = \frac{1}{1 + at^b} \quad (7.6.6.)$$

$$y = a + bc^t \quad (7.6.7.)$$

gdzie t – czas jaki upłynął od napromieniowania (liczony w dniach), natomiast y – znormalizowana intensywność sygnału EPR ($y = N/N_0$). Uzyskane krzywe przedstawiono na **Rys. 7.6.1.**, natomiast parametry będące wynikiem dopasowania zestawiono w Aneksie III.

Równanie (7.6.4.) jest sumą dwóch funkcji wykładniczych analogicznych do funkcji (7.6.2.) opisującej rekombinację skorelowaną, natomiast (7.6.5.) odpowiada funkcji (7.6.3.) opisującej rekombinację nieskorelowaną. Zależność (7.6.6.) została zaproponowana przez Parlato i współ. (2007) do opisu „niejednorodnej” kinetyki zaniku defektów, równanie (7.6.7.) z kolei zaproponowali Gray i Stevenson (2007). Wszystkie cztery w zadowalający sposób opisują charakter zaniku defektów radiacyjnych, co sugeruje, że ich rekombinacja zachodzi głównie w sposób nieskorelowany, bądź też mamy do czynienia z dwoma typami centrów rekombinującymi w sposób skorelowany, ale w różnym tempie. W przypadku defektu CO_3^- o symetrii izotropowej powstałego po napromieniowaniu gamma tylko funkcja (7.6.5.) nie dała dobrych wyników dopasowania (**Rys. 7.6.1.c**).

Czas odpowiadający spadkowi koncentracji defektów CO_2^- o połowę, zwłaszcza rombowego CO_2^- generowanego przez UV, wyznaczony na przykładzie próbki typu 4 jest zbliżony do otrzymanego dla kalcytowych i aragonitowych muszli w pracy Ziegelmana i współ. (1999). Obserwowane przez autorów sygnały EPR o $g = 2.0025$ i $g = 1.9980$ (które można interpretować jako pochodzące od rombowego centrum CO_2^-) w ciągu 100 dni od napromieniowania straciły 50% swojej początkowej intensywności w temp. pok. i 15% w 4°C, niezależnie czy były wystawione na działanie światła czy nie. Autorzy jednak nie przedstawiają tych danych w postaci wykresu ani nie precyzują kiedy intensywność sygnałów ustabilizowała się, stąd niemożliwe jest dokładniejsze porównanie tych wyników. Zmniejszenie intensywności do ok. 60% w ciągu 3 miesięcy opisywane przez Parlato i współ. (2007) w kościach jest analogiczne do obserwowanego dla defektów CO_2^- w kościach kopalnych (Wencka et al. 2005a) i odpowiada widocznemu w kalcycie badanym w niniejszej

pracy, jednak w przeciwieństwie do defektów w hydroksyapatycie sygnały obserwowane w kalcytcie nie stabilizują się po tym czasie.

Stabilizację intensywności sygnałów węglanowych po jej początkowym spadku zaobserwowano również w przypadku kości pochodzących z wykopalisk archeologicznych (Oduwole & Sales 1994), syntetycznego hydroksyapatytu (Ostrowski et al. 1974) oraz w badaniach napromieniowanej gamma żywności – zmielonych skorupki jaj kurzych (Desrosiers et al. 1993, Onori & Pantaloni 1995) oraz w przypadku fragmentów kości kurczaka (Gray & Stevenson 1991, Desrosiers & Le 1993, Basfar et al. 2001, Parlato et al. 2007). Wyniki te nie wskazują na istotne różnice w stabilności defektów węglanowych pomiędzy zbudowanymi z węglanu wapnia skorupkami jaj a składającymi się z hydroksyapatytu kośćmi.

Stabilność w czasie centrów CO_2^- i CO_3^- generowanych przez promieniowanie UV była badana tylko dla kości kopalnych (Wencka 2005a). Rozpad rodników przejściowych następował już po kilku dniach, znacznie szybciej niż w przypadku promieniowania gamma, a pozostające sygnały miały ok. 80-90% początkowej intensywności.

Dużo większy ubytek defektów radiacyjnych po napromieniowaniu w stosunku do danych literaturowych oznacza większy udział centrów łatwo ulegających rekombinacji w badanych próbkach kalcytu. Ponieważ próbki przechowywane były w ciemności w temperaturze pokojowej i wystawiane na światło dzienne tylko przy okazji wykonywania pomiarów, czynników sprzyjających wzmożonej rekombinacji centrów należy się więc doszukiwać w specyfice samych próbek. Ostrowski i współ. (1974) badając napromieniowany gamma syntetyczny hydroksyapatyt zaobserwowali, że spadek intensywności sygnałów jest tym większy im mniejszy jest średni rozmiar ziaren próbki. Jest to związane z większym udziałem atomów powierzchniowych w przypadku małych kryształów, co sprzyja zanikowi centrów paramagnetycznych przy kontakcie z ośrodkiem w którym znajduje się próbka. Rozmiar najmniejszych i największych badanych przez autorów ziaren hydroksyapatytu określono na podstawie badań XRD na 70 i 480 Å (7 i 48 nm), a obserwowany dla nich spadek intensywności wynosił odpowiednio 70 i 10%. Autorzy przewidywali, że dla odpowiednio dużych kryształów ten efekt może być zaniedbywalny, natomiast poniżej pewnej granicznej wartości dla rozmiaru ziaren (≤ 30 Å) może następować całkowity zanik. Jednak wbrew tym oczekiwaniom ubytek defektów obserwowany w pozostałych cytowanych artykułach, wynoszący średnio 30%, występował w przypadku sproszkowanych materiałów dających po przesianiu próbki o ziarnach 125 μm (Oduwole & Sales 1994), < 63 μm (Wencka 2005a) i < 1 mm (Desrosiers et al. 1993), a nawet dla kości kurczaka badanych w postaci

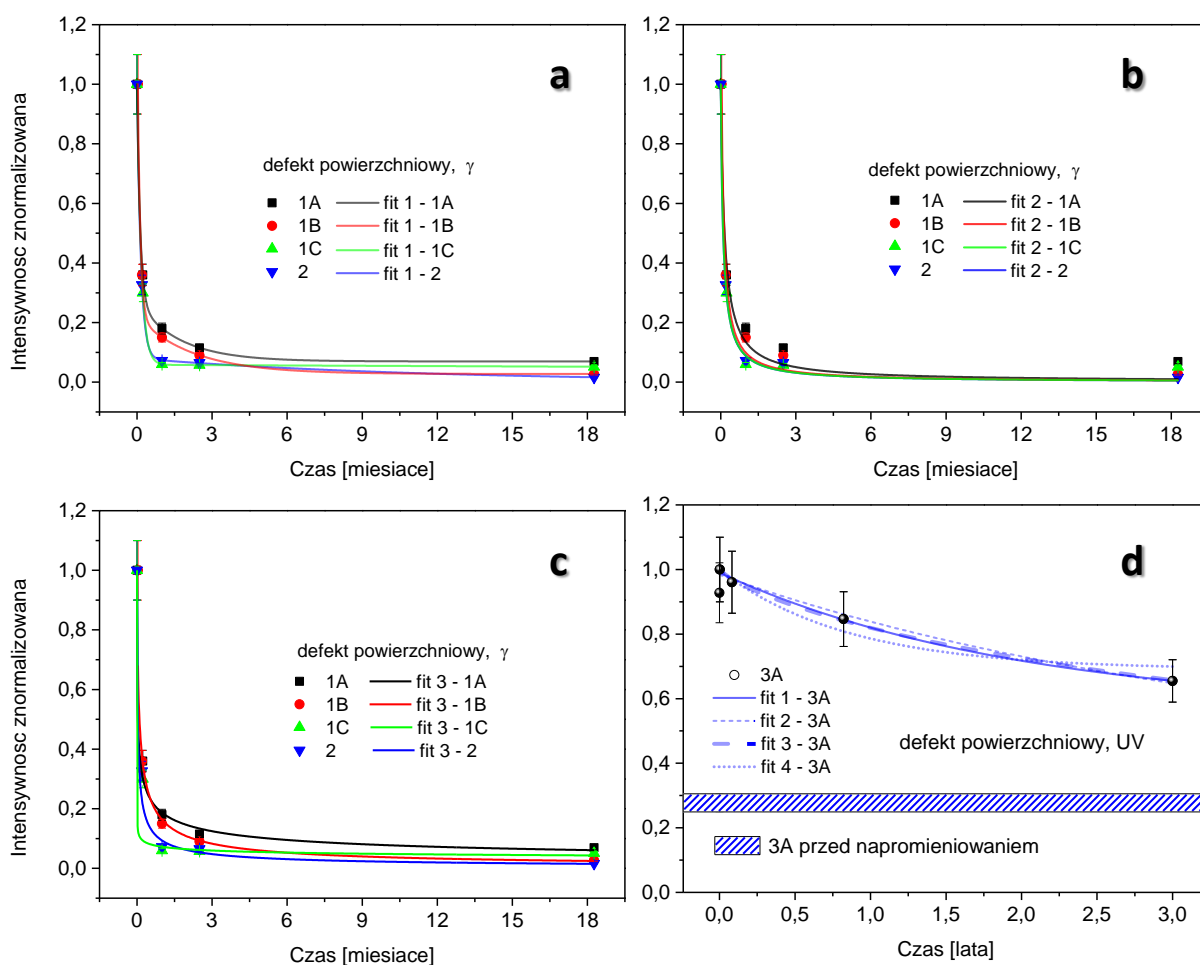
nierozdrobnionych fragmentów. Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że badania te prowadzono na próbkach naturalnych pochodzenia biologicznego, więc z pewnością posiadających dużo więcej domieszek, mogących oddziaływać z defektami radiacyjnymi. Wpływ tych domieszek na stabilność sygnałów może również maskować różnice w samej strukturze krystalicznej materiałów – kalcytu i hydroksyapatytu. Dopiero systematyczne badania czystego kalcytu w dużym przedziale wielkości ziaren mogą ujawnić dokładny charakter stabilności defektów właściwy dla kalcytu. Średni rozmiar ziaren dla próbek kalcytu badanych w niniejszej pracy (próbka 3A – 2.1 μm , 4 – 10 μm), mniejszy niż dla omawianych próbek pochodzenia naturalnego, może wyjaśniać duży ubytek defektów po napromieniowaniu. Mniejszy rozmiar ziaren, a co za tym idzie większa powierzchnia właściwa mogą prowadzić do wzmożonej rekombinacji centrów na powierzchni ziaren przez oddziaływanie z cząsteczkami powietrza, tak jak to zaobserwowano dla syntetycznego hydroksyapatytu. Rodniki powierzchniowe mogą łatwo wchodzić w reakcje z powietrzem kompensując nadmiar lub niedobór elektronów i tracąc swój paramagnetyczny charakter. Istotny zanik sygnałów defektów węglanowych można zauważyć na widmach EPR próbek typu 1 (**Rys. 6.2.3.**) oraz 2 (**Rys. 6.2.5.b**), charakteryzujących się dużo większą powierzchnią właściwą (patrz rozdz. 7.2.). Złożoność krzywej zaniku może wynikać z udziału dwóch typów defektów przejściowych – zlokalizowanych na powierzchni oraz w litej próbce. Za niestabilność defektów znajdujących się wewnątrz ziaren może odpowiadać lokalna struktura krystaliczna. W szczególności, Visocekas i współ. (Visocekas et al. 1976, Visocekas & Geoffroy 1977) zwracali uwagę na zjawisko tunelowania w kalcycie, polegające na przekazywaniu ładunku między pułapkami a jonami manganu.

7.6.2. Defekt powierzchniowy

Defekty powierzchniowe – elektrony spułapkowane w lukach sieci krystalicznej na powierzchni ziaren (patrz rozdz. 4.1.4.) zaobserwowano w większości próbek. Zależność znormalizowanej intensywności sygnałów z nimi związanych od czasu przedstawiono na **Rys. 7.6.2.** Sygnał ten generowany przez promieniowanie gamma w próbkach 1C i 2 praktycznie zupełnie zanika już po miesiącu od napromieniowania. W tym czasie intensywność sygnału w napromieniowanych gamma próbkach 1A i 1B spada o ok. 80% i po kolejnych 2 miesiącach maleje prawie do zera. W literaturze opisano zanik sygnału związanego z defektem powierzchniowym na przestrzeni miesięcy (Smith et al. 1985). Bardzo szybki spadek intensywności tego defektu w przypadku próbek typu 1 i 2 ma prawdopodobnie związek z bardzo małym rozmiarem ziaren (próbki typu 1 – ok. 120 nm, typu 2 – długość 200 nm-

1.3 μm i szerokość ok. 300 nm). Duża powierzchnia właściwa (patrz rozdział 7.2.) sprzyja rekombinacji centrów, tak jak to omówiono w przypadku defektów węglanowych).

Na **Rys. 7.6.2.d** przedstawiono zależność intensywności defektu powierzchniowego wywołanego mieleniem w próbce 3A naświetlonej UV. Charakteryzuje się on wyjątkowo dużą stabilnością, tracąc jedynie 25% maksymalnej intensywności w ciągu 3 lat od napromienienia. Analogiczny sygnał w próbce 7 nie zmienia intensywności w ciągu 2 miesięcy od naświetlenia UV (**Rys.6.2.18.**). Może to sugerować, że obróbka mechaniczna spowodowała trwale uszkodzenia w sieci krystalicznej i utrudnioną rekombinację spuląpkowanych w lukach sieci elektronów. Warto również zwrócić uwagę na wzrost intensywności sygnału w próbce 3A w ciągu pierwszego dnia po napromienianiu, co może być efektem transferu ładunków z innych centrów. Przykładem takiego zjawiska są obserwacje Smitha i współl. (1985), którzy opisują transfer ładunku od centrum o krótkim czasie połowicznego rozpadu (ok. 80 min) do defektu powierzchniowego.



Rys. 7.6.2. Znormalizowana intensywność sygnałów dla defektów powierzchniowych w próbkach typu 1 i 2 (a, b, c) oraz 3A (d). Oznaczenia jak na **Rys. 7.6.1.**, oprócz (d): fit 1 – (7.6.8.)

Do danych eksperymentalnych dla próbek typu 1 i 2 z powodzeniem dopasowano cztery krzywe o równaniach (7.6.4.)-(7.6.7.) (**Rys.7.6.2.a-c**), a parametry będące wynikiem dopasowania zestawiono w Aneksie III. Podobnie jak w przypadku defektów węglanowych może to sugerować, że ich rekombinacja zachodzi głównie w sposób nieskorelowany, bądź występują tu dwa typy centrów rekombinujące w różnym tempie w sposób skorelowany. W przypadku defektu powierzchniowego wywołanego mieleniem obecnego w próbce 3A po naświetleniu UV, funkcja (7.6.4.) ma uproszczoną postać:

$$y = y_0 + A_1 e^{\left(-\frac{t}{t_1}\right)} \quad (7.6.8.)$$

co sugerowałoby, że rekombinacja zachodzi w sposób skorelowany. Jednak dobre dopasowanie uzyskano również dla pozostałych trzech funkcji, co prowadzi do sprzecznych wniosków. Dokładne określenie charakteru tej zależności wymaga więc przeprowadzenia dodatkowych badań.

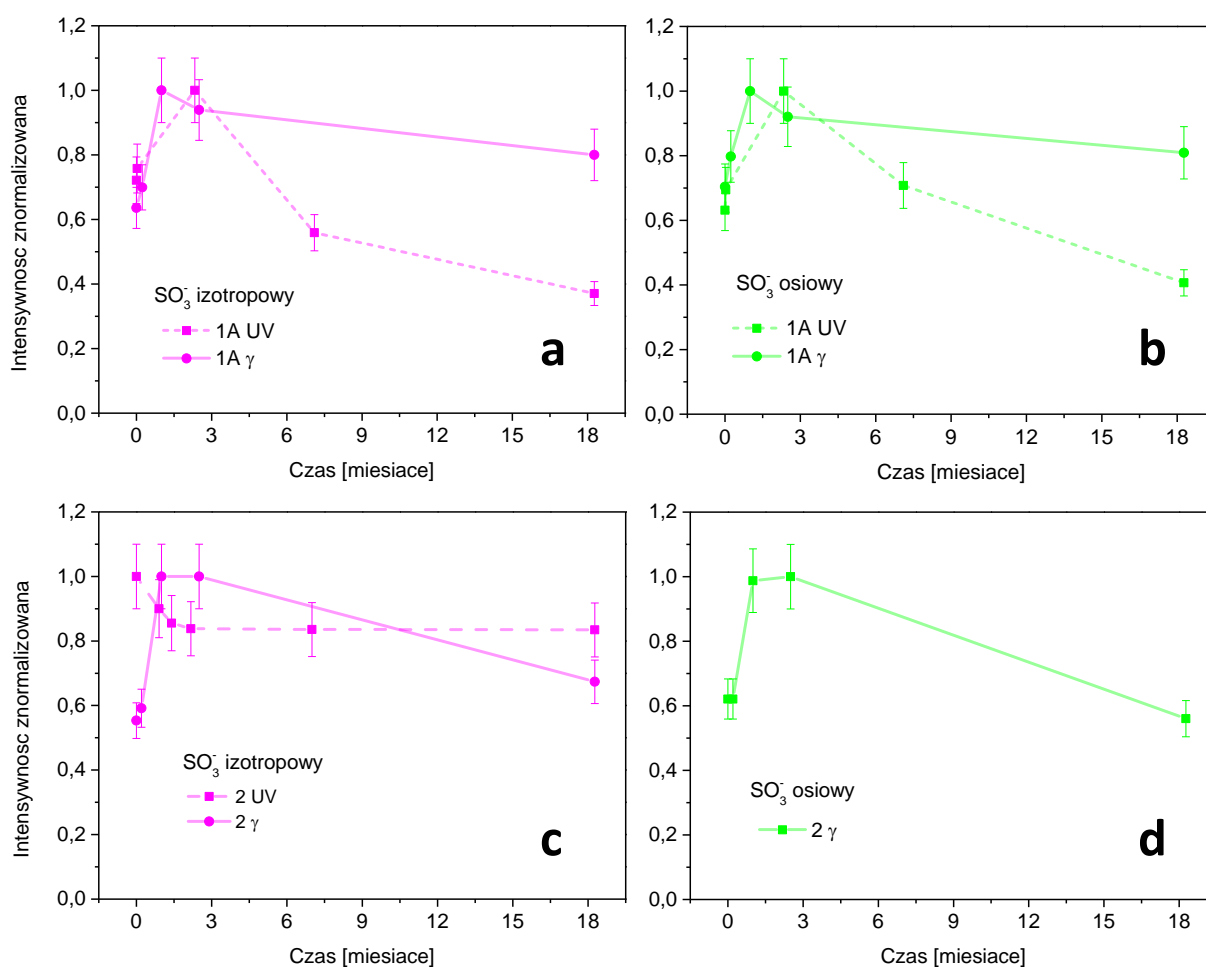
7.6.3. Defekty siarczanowe

Sygnaly związane z defektem SO_3^- o symetrii rombowej i izotropowej są najlepiej widoczne w próbkach 1A oraz 2. Ich intensywność zmienia się w czasie w podobny sposób (**Rys. 7.6.3.**) – wzrasta w ciągu pierwszych 2-3 miesięcy po napromieniowaniu a następnie maleje na przestrzeni półtora roku. Spadek intensywności dla centrów SO_3^- generowanych w próbce 1A wynosił ok. 20% po napromieniowaniu gamma oraz ok. 60% po naświetlaniu UV i zapewne stabilizował się na tym poziomie. Dla centrów w napromieniowanej gamma próbce 2 spadek ten wynosił ok. 30-40%, jednak punktów pomiarowych jest zbyt mało aby określić położenie plateau intensywności. Wyjątek od tego zachowania stanowi izotropowe centrum SO_3^- w próbce typu 2 po naświetleniu UV (**Rys. 7.6.3.c**), którego intensywność nieznacznie maleje (ok. 15%) przez pierwsze 3 dni po naświetlaniu i stabilizuje się. Określenie matematycznego charakteru tych zależności wymagałoby wykonania dodatkowych pomiarów w krótszych odstępach czasu.

Jedynymi, niejako sprzecznymi wzmiankami, które udało się znaleźć w literaturze na temat stabilności centrum SO_3^- krótko po napromieniowaniu jest cytowana wyżej praca Ziegelmana i współ. (1999) podająca, że sygnał o $g = 2.0035$ nie zmienił intensywności w granicy niepewności $\pm 10\%$ w ciągu 100 dni od napromieniowania niezależnie od dostępu światła oraz badania prowadzone przez Smitha i współ. (1985) opisujące 80% spadek intensywności linii o $g = 2.0036$ przez 4 dni od napromieniowania gamma w próbkach nacieków jaskiniowych wystawionych na światło słoneczne. W obu przypadkach autorzy nie

zinterpretowali opisanych sygnałów, najprawdopodobniej są one jednak związane właśnie z centrum SO_3^- .

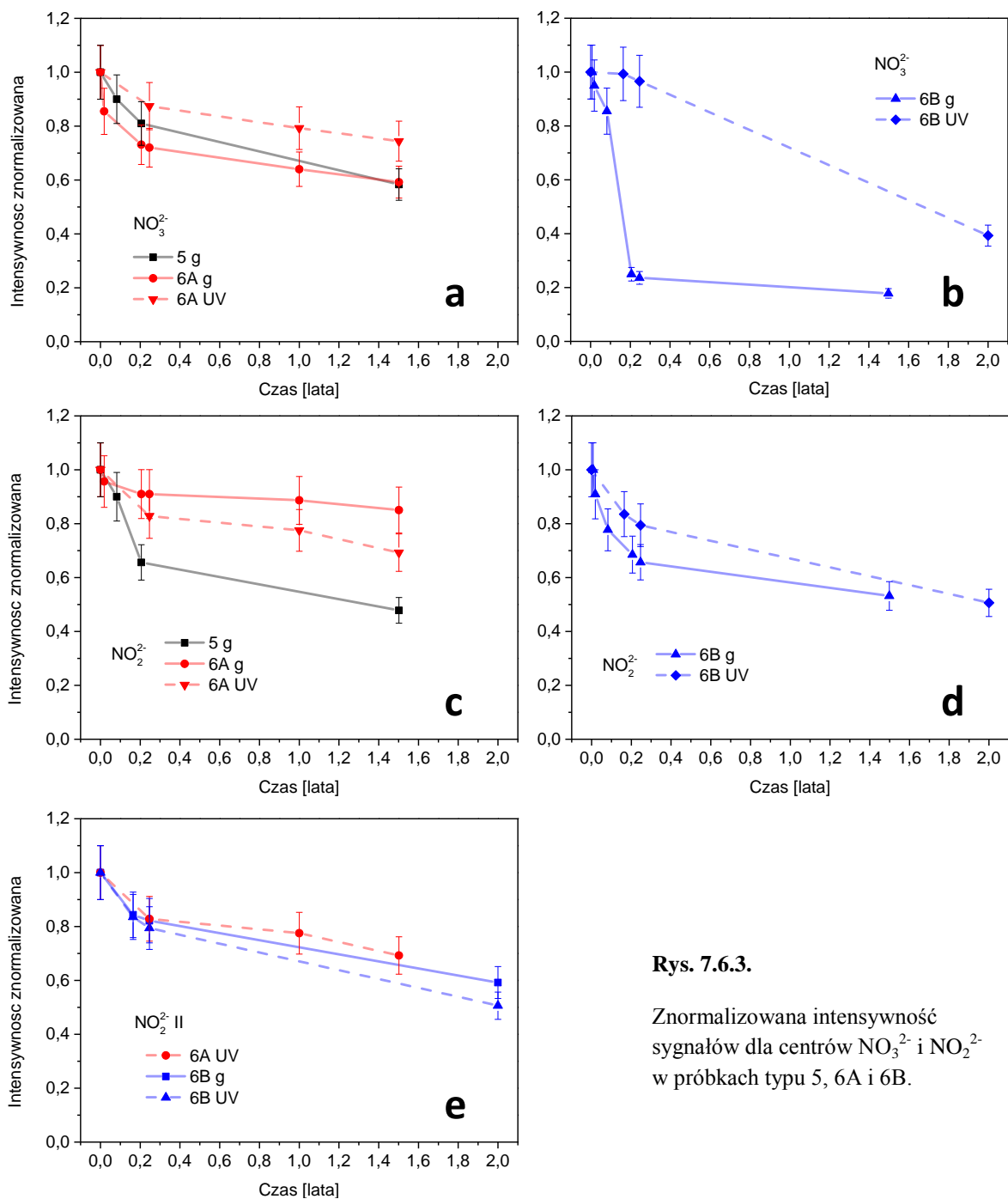
Początkowy wzrost intensywności sygnału może być wytłumaczony przez transfer ładunku z innych centrów paramagnetycznych do centrów SO_3^- . Centrum, które może być donorem tych ładunków może być defekt powierzchniowy, w przypadku którego obserwujemy zdecydowany spadek intensywności w okresie odpowiadającym jej wzrostowi dla defektów SO_3^- . Jak wspomniano wcześniej, znane są przykłady transferu ładunku od centrum o krótkim czasie połowicznego rozpadu do defektu powierzchniowego (Smith et al. 1985), jest więc możliwe, że centrum powierzchniowe, również niestabilne, może przekazywać elektrony centrom stabilniejszym. Tłumaczyłoby to również dlaczego początkowy etap wzrostu koncentracji nie występuje w przypadku izotropowego centrum SO_3^- w naświetlanej UV próbce typu 2. Ponieważ jest to jedyny defekt generowany przez promieniowanie UV w tej próbce, brak jest więc w tym przypadku innych źródeł ładunków, szczególnie w postaci stosunkowo krótko żyjącego defektu powierzchniowego, które przekazywałyby elektrony defektowi SO_3^- .



Rys. 7.6.3. Znormalizowana intensywność sygnałów dla centrów SO_3^- w próbkach typu 1A i 2.

Wy tłumaczeniem dużo większego spadku intensywności centrów SO_3^- obserwowanego w próbce 1A w przypadku promieniowania UV może być ich bardziej powierzchniowy charakter, wynikający z dużo mniejszej głębokości wnikania promieniowania UV i umożliwiającą łatwiejszą rekombinację defektów przez reakcje z cząsteczkami powietrza.

Zmiany intensywności w przypadku widocznego w większości próbek sygnału związanego z izotropowym centrum SO_2^- są trudne do prześledzenia ze względu na jego małą intensywność i niewielkie zmiany. Jego intensywność wydaje się pozostawać stała lub ulegać jedynie nieznacznemu obniżeniu na przestrzeni półtora roku od napromieniowania.



Rys. 7.6.3.

Znormalizowana intensywność sygnałów dla centrów NO_3^{2-} i NO_2^{2-} w próbkach typu 5, 6A i 6B.

7.6.4. Defekty azotanowe

Defekty azotanowe w próbkach 5, 6A i 6B generowane przez promieniowanie gamma i UV charakteryzują się podobną zależnością koncentracji od czasu (**Rys. 7.6.4.**).

Intensywność odpowiadających im sygnałów EPR maleje o ok. 20% przez pierwsze 3 miesiące od napromieniowania i przez kolejne miesiące spada tylko nieznacznie. Wyjątkiem są defekty NO_3^{2-} powstające po napromieniowaniu gamma w próbce 6B (**Rys. 7.6.4. b**) – ich koncentracja w ciągu 3 miesięcy maleje o 80% i stabilizuje się na tym poziomie. Wyjaśnieniem tej różnicy mógłby być fakt, że promieniowanie gamma prowadzi do powstanie znacznie większej liczby defektów NO_3^{2-} w próbce 6B niż promieniowanie UV (patrz **Rys. 7.5.2.b**), a w przypadku większej koncentracji spinów centra powstają bliżej siebie, więc łatwiej im jest rekombinować (Desrosiers & Le 1993). Jednak ponieważ w przypadku centrum NO_2^{2-} II w tej samej próbce, o podobnej różnicy w koncentracji centrów generowanych przez promieniowanie gamma i UV, efekt ten nie jest w ogóle widoczny, więc najprawdopodobniej nie jest to główna przyczyna różnego charakteru rekombinacji centrów.

Stosunkowo duża stabilność defektów azotanowych w kalcycie była obserwowana również przez innych autorów. Eachus & Symons (1968) stwierdzili stabilność jonów NO_3^{2-} temperaturze pokojowej przez okres kilku miesięcy. Termiczna stabilność centrum NO_3^{2-} stwierdzona na podstawie wygrzewania próbki jest istotnie większa od tej charakterystycznej dla defektów węglanowych (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988, Sato et al. 2004). Dokładne określenie charakteru zależności intensywności centrów azotanowych od czasu wymaga dalszych badań.

7.7. Mechanizm generacji defektów radiacyjnych w kalcycie przez promieniowanie wysoko- i niskoenergetyczne

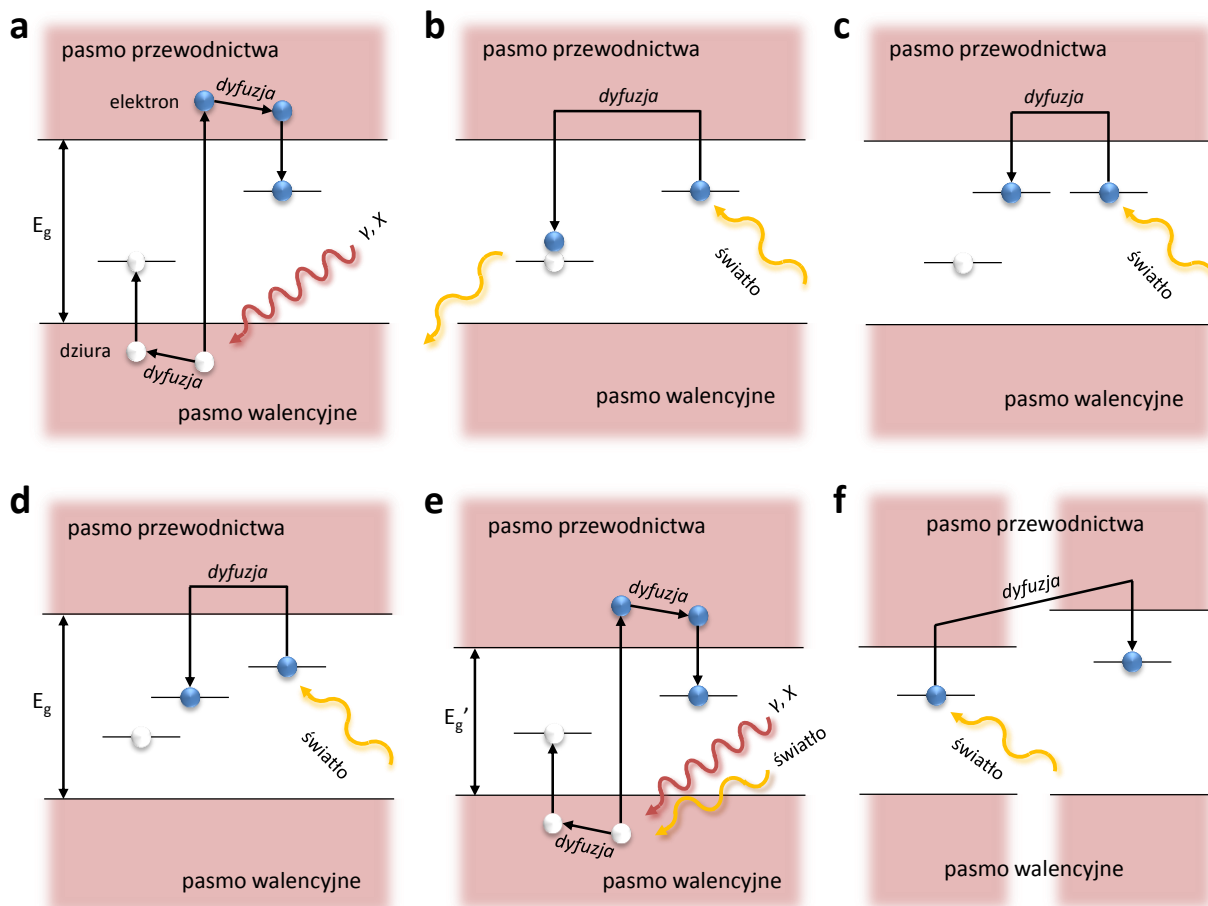
W procesie pułapkowania elektronów, który prowadzi do powstania centrum paramagnetycznego w kryształach izolatorów, m.in. kalcytu, elektron z pasma walencyjnego jest wzbudzany do pasma przewodnictwa przez wysokoenergetyczne promieniowanie. Wzbudzone elektrony oraz pozostające po nich dziury dyfundują w kryształ i napotykając na pułpkę - dodatkowy poziom energetyczny w paśmie wzbronionym, zostają w niej uwięzione (**Rys. 7.7.1.a** oraz **2.1.3.a**). Proces ten będący podstawą datowania metodami EPR, TL i OSL, był szeroko badany przez wielu autorów, czego zarys przedstawiono w rozdziale 2.1.4. Spułpkowane elektrony pozostają uwięzione dopóki nie dostarczona im będzie energia (w postaci ciepła lub promieniowania o określonej długości fali), zostają wówczas uwolnione

i rekombinują z dziurami (**Rys. 7.7.2.b** oraz **2.1.3.c**). Twierdzenie, że światło widzialne oraz ultrafioletowe może wybielać defekty wygenerowane przez wysokoenergetyczne promieniowanie w próbkach przeznaczonych do datowania, jest ogólnie przyjęte w literaturze i stanowi bazę do określania wieku materiałów przez pomiar luminescencji wystawionej na światło próbki w metodzie OSL (patrz rozdział 2.1.4.1.). Wytworzenie w kalcytynie defektów radiacyjnych w wyniku naświetlania promieniowaniem UV-Vis jest więc istotną modyfikacją tego ugruntowanego twierdzenia. Jednak aby doszło do wzbudzenia elektronu energia padającego promieniowania nie może być mniejsza od przerwy wzbronionej materiału. Wartość przerwy energetycznej dla kalcytu wyznaczonej metodą odbiciowej spektroskopii strat energii elektronów (*Reflection Electron Energy-Loss Spectroscopy* - REELS) wynosi 6.0 ± 0.35 eV (Baer & Blanchard 1993). Szereg autorów (Skinner et al. 1994, Medeiros et al. 2007, Stashans et al. 2007, Hossain et al. 2009, Akiyama et al. 2011, Brik 2011) podejmowało próby teoretycznego wyznaczenia przerwy wzbronionej kalcytu na podstawie obliczeń DFT (*Density Functional Theory*), co zwykle prowadzi jednak, jak podkreślają sami autorzy, do uzyskania wartości zaniżonych nawet o 20-30%. Stashans i współ. (Stashans et al. 2007, Stashans & Chamba 2011) bazując na teorii orbitali molekularnych otrzymali natomiast wartość 7.0 eV. Pomiary eksperymentalne spektroskopii UV-Vis (Calderón et al. 1983 i 1984, Ghadami Jadval Ghadam & Idrees 2013) oraz obliczenia teoretyczne (Hossain et al. 2009, Brik 2011) pozwalają na oszacowanie optycznej przerwy energetycznej na podstawie krawędzi absorpcji optycznej kalcytu, również dając wartość ok. 6 eV. Przerwa energetyczna podana w pracy Baer i Blanchard (1993) przyjmowana jest w literaturze jako najbliższa rzeczywistej, a jej wartość odpowiada długości fali promieniowania 195-219 nm. Ponieważ najkrótsza długość fali promieniowania UV emitowanego przez wykorzystywaną w tej pracy lampę rtęciową wynosiła 238 nm, więc promieniowanie to nie mogło bezpośrednio wzbudzać elektronów grup węglanowych. Musi zatem istnieć proces, który pośrednio prowadzi do wygenerowania defektów radiacyjnych (i to w stosunkowo dużej koncentracji), które zaobserwowano w badanych próbkach kalcytu. Oczywiście procesy takie są dopuszczalne na gruncie optyki nieliniowej (Boyd 2008). W szczególności absorpcja wielofotonowa, w której absorbowana jest energia kilku fotonów jednocześnie, pozwala na przejście do stanu wzbudzonego, niemożliwe przy pochłonięciu tylko jednego fotonu. Procesy te wymagają jednak dużej intensywności wiązki promieniowania, osiąganey w przypadku lasera (w szczególności impulsowego), stąd dla źródeł o dużo mniejszej mocy używanych w tej pracy oraz w cytowanych artykułach mogą one być pominięte.

Mimo, że obecność węglanowych defektów radiacyjnych po naświetleniu UV była obserwowana przez kilku autorów w kalcyście (Bartoll et al. 2000, Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005) i wielu innych w hydroksyapatycie (m.in. Liidja et al. 1996, Sholom et al. 1998, Nilsson et al. 2001, El-Faramawy 2005, Wencka et al. 2005a, Jiao et al. 2007, Rudko et al. 2007, Vorona et al. 2007, Sholom et al. 2010, Baran et al. 2011), kwestia tego jak promieniowanie UV, charakteryzujące się energią mniejszą od przerwy wzbronionej kalcytu jest w stanie je wygenerować była prawie zupełnie ignorowana. Jedynie w dwóch pracach autorzy pokusili się o poruszenie tego tematu. Bartoll i współ. (2000) zasugerowali, że formowanie centrów węglanowych może następować na skutek pochłaniania energii padającego promieniowania UV przez niewęglanowe składniki kryształu i konwersję nośników ładunku. Podobne wnioski przedstawili Baran i współ. (2011) dla centrów paramagnetycznych generowanych przez promieniowanie UV w syntetycznym hydroksyapatycie zawierającym jony węglanowe i azotanowe. W swojej pracy stwierdzili oni, że promieniowanie UV o niższej energii może uwalniać elektrony z płytkich pułapek, a uwolnione elektrony (nazywane przez autorów wtórnymi) są następnie pułapkowane przez jony węglanowe tworząc węglanowe centra paramagnetyczne. Bazując na tych pracach oraz wynikach przedstawionych w niniejszej rozprawie zaproponowano więc mechanizm generowania defektów radiacyjnych w kalcyście przez promieniowanie UV. Poniżej przedstawiono jego główne punkty, natomiast w dalszej części rozdziału odwołano się do wyników eksperymentalnych w celu weryfikacji zaproponowanego modelu.

W celu ułatwienia dalszych rozważań na **Rys. 7.7.1.** schematycznie przedstawiono mechanizmy generowania defektów radiacyjnych przez promieniowanie w kryształach kalcytu. **Rys. 7.7.1.a** i **b** odnoszą się do omówionego na początku rozdziału, ogólnie przyjętego w literaturze mechanizmu pułapkowania nośników ładunku przez wysokoenergetyczne promieniowanie gamma i X (jak również alfa, beta i promieniowanie kosmiczne) oraz opróżniania („wybielania”) pułapek przez promieniowanie o określonej długości fali i rekombinacji elektronu z dziurą (patrz rozdział 2.1.4.1., **Rys. 2.1.3.**). Dla zaproponowanego mechanizmu generowania defektów radiacyjnych w kalcyście przez promieniowanie UV kluczowy jest fakt, że pochłonięciu kwantu energii padającego promieniowania uwolniony elektron zamiast rekombinować może dyfundować w materiale i znów zostać uwięziony w pułapce tego samego (**Rys. 7.7.1.c**) lub innego typu (**Rys. 7.7.1.d**) (McKeever & Chen 1997, Aitken 1999, Talghader et al. 2016). Na powtórne pułapkowanie uwolnionych elektronów jako istotny proces towarzyszący naświetlaniu UV kalcytu widoczny w badaniach luminescencji zwracano uwagę w kilku pracach, m.in. Vaz et al. 1965, Vaz & Zeller 1966,

Nambi 1977, de Lima et al. 2001, Kalita & Wary 2014 i 2016. Zaobserwowano w nich, że w kalcycie wystawionym najpierw na naturalne bądź laboratoryjne promieniowanie wysokoenergetyczne, a następnie naświetlonym UV następuje transfer części spułakowanych ładunków z pałapek głębszych do płytszych. Konsekwencją tego zjawiska jest więc możliwość formowania węglanowych centrów paramagnetycznych kosztem centrów innego typu w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na kryształ.



Rys. 7.7.1. Schematyczne przedstawienie mechanizmów generowania defektów radiacyjnych przez promieniowanie w kryształach kalcytu: a) promieniowanie wysokoenergetyczne (gamma, X) wzbudza elektron w kalcycie o przerwie wzbronionej E_g z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, czego efektem jest dyfuzja i pułapkowanie elektronu i dziury, b) pochłaniając promieniowanie o określonej długości fali elektron zostaje uwolniony z pałapki i napotykać na dziurę rekombinuje z nią emitując energię, c) uwolniony po pochłonięciu promieniowania elektron zamiast rekombinować zostaje znów uwięziony w pałapce tego samego typu, d) analogicznie do (c), ale elektron zostaje uwięziony w pałapce innego typu, e) promieniowanie wysoko- (gamma, X) lub niskoenergetyczne (UV) o odpowiedniej długości fali wzbudza elektron należący do domieszki o $E_g' < E_g$ (np. grupy SO_4^{2-}) z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, czego efektem jest dyfuzja i pułapkowanie elektronu i dziury analogicznie do (a), f) elektron uwięziony w pałapce związanej z domieszką zostaje uwolniony po pochłonięciu promieniowania o określonej długości fali, po czym dyfundując zostaje spułakowany przez jon węglanowy. (a, b na podst. Hennig & Grün 1983, Grün 1989, 1991, 2006, Aitken 1999, por. **Rys. 2.1.3.**)

Donorami „wtórnych elektronów” – elektronów uwolnionych z pułapek, mogą być centra obecne w kalcycie już przed naświetlaniem UV lub też powstałe w wyniku naświetlania UV centra związane z występującymi w kryształach domieszkami. Obecność pierwszego typu centrów jest wynikiem oddziaływania wysokoenergetycznego promieniowania naturalnie występującego w otoczeniu próbki lub też obróbki mechanicznej powodującej powstanie defektów powierzchniowych. Proces wzbudzenia i pułapkowania nośników ładunku dla domieszki, analogiczny do przedstawionego na **Rys. 7.7.1.a** pułapkowania w czystym kalcycie, zilustrowano na **Rys. 7.7.1.e**. Jeśli potrzebna do tego energia jest mniejsza niż dla kalcytu, co przedstawiono w uproszczeniu jako mniejszą przerwę energetyczną $E_g' < E_g$, wówczas wzbudzenie może nastąpić nie tylko przez działanie promieniowania wysokoenergetycznego (gamma, X) ale i promieniowania UV o niższej energii. Spuławkowane w ten sposób elektrony mogą być uwalniane (**Rys. 7.7.1.b**) i powtórnie puławkowane (**Rys. 7.7.1.c, d**) analogicznie do tych powstających w czystym materiale. W szczególności, elektron uwięziony w puławce związanej z domieszką może zostać uwolniony po pochłonięciu promieniowania o określonej długości fali z zakresu UV-Vis, po czym dyfundując zostać spuławkowany przez jon węglanowy, co przedstawiono na **Rys. 7.7.1.f**.

W cytowanej wcześniej pracy Bartoll i współ. (2000) zasugerowali, że tymi niewęglanowymi składnikami mogą być śladowe ilości manganu, żelaza i cynku w naturalnych węglanach, które są bardzo wrażliwe na optyczne wybielenie i mogą wspomagać powstawanie węglanowych centrów paramagnetycznych, ponieważ częściowa delokalizacja elektronów w centrach związanych z tymi domieszkami umożliwia wydajną absorpcję promieniowania oraz następujące po niej lokalne reakcje chemiczne. Tę hipotezę potwierdzają badania luminescencji: foto-, termo- i katodoluminescencji (luminescencji pod wpływem wzbudzenia wiązką elektronów) kalcytu, za którą odpowiedzialne są głównie jony Mn^{2+} , Pb^{2+} , jony pierwiastków ziem rzadkich (głównie Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}), Zn^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , U^{6+} (oraz centra węglanowe, jeśli doszło do ich wytworzenia w materiale), nazywane aktywatorami, ulegające wzbudzeniu i emitujące światło w wyniku powrotu do stanu podstawowego (Machel 1985, Machel et al. 1991, Shopov 2004, Pszonka 2015). Do koaktywatorów (lub tzw. uczulaczy – *sensitizers*) – jonów pochłaniających część dostarczonej energii podczas wzbudzenia i przekazujących je aktywatorom – zalicza się w kalcycie przede wszystkim Pb^{2+} , Ce^{2+} , Ce^{4+} i niektóre jony ziem rzadkich. Inhibitory (*quenchers*), przejmujące część lub całą energię absorbowaną przez aktywatory i ograniczające luminescencję, to w kalcycie głównie Fe^{3+} i Fe^{2+} (co jest sprzeczne z informacjami w Bartoll et al. 2000), Co^{2+} oraz Ni^{2+} (Machel 1985, Machel et al. 1991, Shopov 2004, Pszonka 2015).

Osobno należy rozważyć możliwość bezpośredniego powstawania siarczanowych defektów radiacyjnych pod wpływem promieniowania UV. Optyczna przerwa energetyczna w CaSO_4 została oszacowana na 5-5.35 eV (Nagabhushana et al. 2010), co odpowiada długości fali w zakresie 232-248 nm. W widmie lampy UV używanej w tej pracy (**Rys. 5.2.1.**) występując długości fali 238, 240 i 248 nm, promieniowanie to może mieć więc energię wystarczającą do bezpośredniego wzbudzenia elektronu grupy SO_4^{2-} i utworzenia defektów siarczanowych, obserwowanych w przypadku większości próbek badanych w niniejszej pracy. Część elektronów uwolnionych z tych pułapek przez promieniowanie UV-Vis może, zamiast rekombinować, zostać przechwycona przez inne pułapki, tworząc w ten sposób węglanowe defektu radiacyjne.

Warto nadmienić, że niektórzy autorzy (Visocekas et al. 1976, Visocekas & Geoffroy 1977) zwracali uwagę na zjawisko tunelowania w kalcycie, polegające na przekazywaniu ładunku między pułapkami a jonami manganu. Jest możliwe, że tunelowanie między jonami a pułapkami lub między pułapkami różnego typu może mieć pewien udział w generowaniu defektów radiacyjnych, zbadanie tego zjawiska wykracza jednak poza zakres tej pracy.

Podsumowując, zaproponowany mechanizm powstawania defektów radiacyjnych w kalcycie w wyniku napromieniowania UV może mieć więc charakter

- (i) bezpośredni, obserwowany w przypadku domieszek, polegający na wzbudzeniu elektronu z pasma walencyjnego i spułapkowaniu go;
- (ii) pośredni, obserwowany w przypadku defektów węglanowych, polegający na powtórnym pułapkowaniu „wtórnych elektronów”.

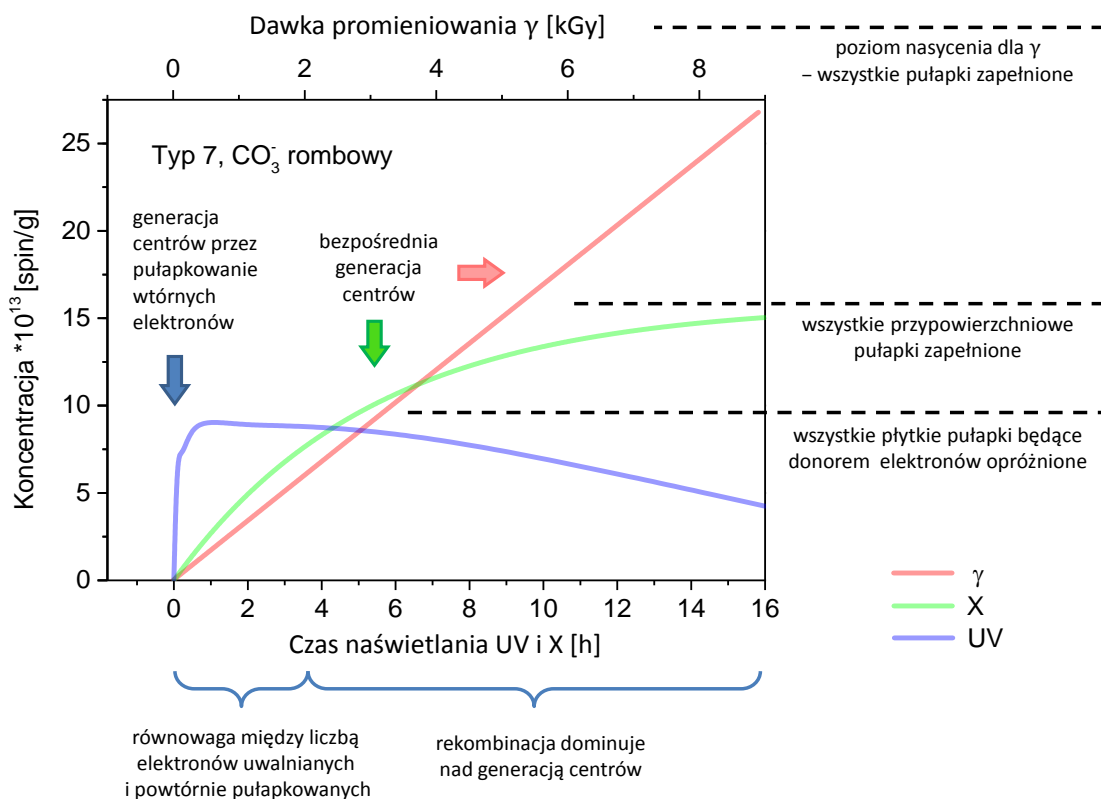
„Wtórne elektrony” oznaczają tu elektrony uwolnione przez promieniowanie UV-Vis z pułapek w których znalazły się w wyniku procesu (i) lub oddziaływania naturalnie występującego wysokoenergetycznego promieniowania lub obróbki mechanicznej, na które wystawiona była próbka przez pomiarem.

W celu weryfikacji zaproponowanego modelu odwołano się do krzywych wzrostu uzyskanych dla badanych próbek kalcytu, czyli wykresów zależności koncentracji centrów paramagnetycznych od dawki promieniowania (czasu naświetlania), które omówiono w rozdziale 7.5. Charakterystyczną cechą krzywych wzrostu uzyskanych dla defektów radiacyjnych generowanych przez promieniowanie UV jest osiągnięcie nasycenia na stosunkowo niskim poziomie, w porównaniu do koncentracji tych defektów uzyskanej po napromieniowaniu gamma (**Rys. 7.5.1.-7.5.3.**). Dodatkowo, dla próbki typu 7 – sproszkowanego naturalnego monokryształu obserwujemy także spadek koncentracji dla dłuższych czasów naświetlania UV (**Rys. 7.5.3.**). Jest ogólnie przyjęte w literaturze, że

nasycenie krzywej wzrostu w przypadku promieniowania gamma oznacza wypełnienie wszystkich dostępnych pułapek, stąd dalsze napromieniowanie nie może więc prowadzić do generacji nowych centrów paramagnetycznych (Molodkov 1989, Grün 1991, Barabas et al. 1992b, Ikeya 1993, Jonas 1997, patrz rozdz. 2.1.4.2.), a przy dużych dawkach może skutkować uszkodzeniem materiału (Grün 1989). Opisany wyżej mechanizm generacji centrów przez promieniowanie UV pozwala wyjaśnić osiągnięcie maksimum koncentracji dla centrów generowanych przez promieniowanie UV, mimo dostępności wolnych pułapek, o czym świadczy brak nasycenia krzywych wzrostu dla promieniowania gamma. Załóżmy, że wszystkie elektrony spułapkowane przez jony węglanowe podczas naświetlania UV pochodzą z opróżnionych pułapek. Zakładając, że zapełnione pułapki są najprawdopodobniej związane z niewęglanowymi elementami próbki, ich liczba jest dużo mniejsza od liczby dostępnych pułapek związanych z grupami węglanowymi. Dodatkowo należy pamiętać, że część uwolnionych elektronów rekombinuje zamiast powtórnie wpadać w pułapki. W tej sytuacji jest więc zrozumiałe, że dostępne pułapki węglanowe mogą być wypełnione tylko w pewnym stopniu, pozostawiając większość pułapek związanych z jonami węglanowymi pustych. Na krzywej wzrostu będzie to widoczne jako nasycenie koncentracji na dużo niższym poziomie niż w przypadku centrów formowanych przez promieniowanie o wysokiej energii, bezpośrednio generujące defekty radiacyjne. Poziom nasycenia w przypadku naświetlania UV nie jest więc bezpośrednio związany z koncentracją defektów strukturalnych (dyslokacji, luk, atomów międzywęzłowych) w materiale, od której zależy liczba dostępnych pułapek (jak to ma miejsce w przypadku promieniowania gamma), ale z „dostępnością” wtórnych elektronów. Ponieważ liczba węglanowych pułapek zapełnionych przed laboratoryjnym napromieniowaniem próbki monokryształu była zaniedbywalna, dlatego początkowy wzrost koncentracji defektów węglanowych powinien być związany z powtórnym pułapkowaniem wtórnych elektronów pochodzących praktycznie tylko z niewęglanowych pułapek. Procesy pułapkowania i uwalniania elektronów podczas naświetlania UV konkurują ze sobą (Vaz & Zeller 1966), a przy osiągnięciu plateau krzywej wzrostu prawdopodobnie osiągnięta jest tymczasowa równowaga pomiędzy liczbą elektronów uwalnianych z węglanowych pułapek a liczbą powtórnie pułapkowanych wtórnych elektronów pochodzących zarówno z węglanowych jak i niewęglanowych poziomów pułapkowych. Po opróżnieniu wszystkich niewęglanowych pułapek dominującym procesem zaczyna być rekombinacja, ponieważ liczba elektronów uwalnianych przez promieniowanie UV nie jest już równoważona przez liczbę elektronów powtórnie pułapkowanych, co wyjaśnia znaczący spadek koncentracji węglanowych centrów paramagnetycznych dla dłuższych czasów naświetlania UV (powyżej

8 h dla rombowego CO_2^- i 2 h dla rombowego CO_3^-). Interpretację różnych obszarów krzywej wzrostu dla promieniowania gamma, X i UV przedstawiono schematycznie na **Rys. 7.7.2**.

Na uwagę zasługuje również poziom nasycenia krzywej wzrostu dla defektów generowanych przez promieniowanie X w próbce typu 7 (**Rys. 7.5.3**), który, choć wyższy niż dla promieniowania UV, znajduje się zdecydowanie poniżej tego charakterystycznego dla promieniowania gamma. Tak jak wspomniano w rozdziale 7.5. prawdopodobnie decydującą rolę w tym przypadku gra niewielka głębokość wnikania promieniowania X, której efektem jest bardzo niejednorodne napromieniowanie próbki. W rozdz. 7.2. obliczono, że dla długości fali 0.154 nm jakiej użyto w tej pracy głębokość wnikania wynosi ok. 50 μm dla kryształu, a w przypadku próbki polikrystalicznej wartość ta jest zapewne mniejsza ze względu na rozpraszanie. Warunki samego procesu naświetlania (patrz rozdz. 7.2.) również wpływają na niejednorodny rozkład dawki pochłoniętej. W związku z tym obliczona koncentracja defektów jest więc zaniżona w stosunku do wartości osiąganey przy jednorodnym napromieniowaniu. Maksymalna koncentracja defektów po napromieniowaniu odzwierciedla więc najprawdopodobniej wypełnienie wszystkich dostępnych pułapek w przypowierzchniowej warstwie materiału, podczas gdy warstwy proszku znajdujące się na spodzie mogły pozostać zupełnie nienapromieniowane (**Rys. 7.7.2**).



Rys. 7.7.2.

Porównanie charakteru krzywych wzrostu dla promieniowania gamma, X i UV, na podstawie wyników uzyskanych dla próbki typu 7 (por. **Rys. 7.5.3.c**).

Jak zademonstrowano powyżej, wyniki dotyczące zmian koncentracji defektów radiacyjnych w kalcycie pod wpływem wysoko- i niskoenergetycznego promieniowania zebrane w toku tej pracy potwierdzają zaproponowany mechanizm generacji tych defektów przez promieniowanie UV. Można w nich odnaleźć również informacje o dwóch możliwych donorach wtórnych elektronów – defekcie powierzchniowym wywołanym mieleniem oraz osiowym centrum SO_3^- , których koncentracja po początkowym wzroście szybko nasycza się, a następnie maleje dla czasów naświetlania powyżej 2 h (**Rys. 7.5.3.d, e**). Część uwalnianych w wyniku tego elektronów może zostać spułapkowana przez defekty węglanowe. We wstępnej identyfikacji innych niewęglanowych centrów mogących być donorami wtórnych elektronów pomocne są wyniki badań ICP-MS, dające informacje o zawartości domieszek (**Tabela 6.1.2** i **Rys. 7.1.1**). W świetle opisanych wcześniej danych literaturowych dotyczących aktywatorów, koaktywatorów i inhibitorów luminescencji w kalcycie (Machel 1985, Shopov 2004, Pszonka 2015), spośród wykrytych w próbkach pierwiastków należy wyróżnić Mn, Zn i Mg jako domieszki sprzyjające formowaniu centrów paramagnetycznych, natomiast Fe i Ni jako domieszki ograniczające ich powstawanie. W przyszłości wykonanie pomiarów luminescencji badanych próbek kalcytu pomogłoby ustalić precyzyjnie rolę każdej z tych domieszek w generowaniu defektów radiacyjnych.

Następnym krokiem po opisie modelu generacji centrów przez promieniowanie UV jest wykorzystanie go w celu wyjaśnienia różnic obserwowanych w przypadku różnych próbek sproszkowanego kalcytu. Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, działanie promieniowania gamma oraz UV w zakresie 238-577 nm na kalcyt prowadzi do powstania szeregu defektów radiacyjnych, które dają złożone i niekiedy trudne w interpretacji widmo EPR. W **Tabeli 7.7.1** zebrano omówione w poprzednich rozdziałach informacje o obecności lub braku poszczególnych defektów w 13 przebadanych próbkach sproszkowanego kalcytu (różniących się głównie rozmiarem i morfologią ziaren) w zależności od użytego promieniowania – gamma lub UV.

Analizując dane zestawione w **Tabeli 7.7.1** można wyróżnić trzy grupy próbek, w których promieniowanie gamma i UV wywoływało podobne efekty. Największe różnice w obecności centrów paramagnetycznych po napromieniowaniu gamma i UV są widoczne w pierwszej grupie, obejmującej próbki 1A, 1B, 1C i 2. Promieniowanie gamma (190 Gy) prowadzi do pojawienia się w tych próbkach różnorodnych defektów (CO_2^- , CO_3^- , SO_2^- , SO_3^- oraz defektu powierzchniowego), natomiast promieniowanie UV jedynie defektów SO_3^- i niekiedy romboidalnego CO_3^- lub całkowity ich brak. W przypadku pozostałych próbek oba rodzaje promieniowania w badanym zakresie prowadzą do powstania tych samych defektów,

jedynie w innej koncentracji. Istotne różnice w rodzaju tych defektów każą podzielić te próbki na grupę drugą – nie posiadającą centrów azotanowych oraz trzecią – o widmach zdominowanych przez sygnały z nimi związane. Do drugiej grupy należą próbki 3, 4 i 7, w których obserwujemy sygnały od centrów CO_2^- , CO_3^- , SO_2^- , SO_3^- oraz defektu powierzchniowego wywołanego mieleniem. Trzecią grupę stanowią natomiast próbki 5, 6A i 6B, gdzie oprócz sygnałów związanych z NO_3^{2-} i NO_2^{2-} zaobserwowano tylko linie odpowiadające CO_2^- (głównie izotropowemu), osiowego SO_3^- (tylko próbka 5) i słabe sygnały od defektu powierzchniowego.

Tabela 7.7.1. Porównanie wpływu promieniowania gamma i UV na sproszkowany kalcyt typu 1-7 na podstawie analizy widm EPR; gamma/UV, + obecność defektu, - brak defektu, kolor czerwony – defekt obecny tylko po napromieniowaniu gamma, zielony – w obu przypadkach.

Defekt radiacyjny	Grupa I				Grupa II			Grupa III		
	1A	1B	1C	2	3	4	7	5	6A	6B
CO_2^- rombony	+/-	+/-	+/-	+/-	+/+	+/+	+/+ *	+/+ *	+/+	+/-
CO_2^- izotropowy	+/-	+/-	+/-	+/-	+/+	+/+	+/+		+/-	
CO_3^- rombony	+/+	+/-	+/-	+/+	+/+	+/+	+/+			
CO_3^- izotropowy						+/+				
CO_3^{3-} osiowy					+/+					
SO_3^- osiowy	+/+	+/-	+/+	+/-	+/+	+/+	+/+	+/+		
SO_3^- izotropowy	+/+	+/-		+/+						
SO_2^- izotropowy	+/-	+/-		+/-		+/+	+/+			
NO_3^{2-}								+/+	+/+ *	+/+
NO_2^{2-}								+/+	+/+ *	+/+
powierzchniowy	+/-	+/-	+/-	+/-		**			+/-	+/-
powierzchniowy I					+/+	**	+/+			

* sygnały różnią się nieznacznie wartościami składowych współczynnika g

** stwierdzono obecność sygnału po naświetleniu UV zmielonej próbki, nie wykonywano eksperymentu z napromieniowaniem gamma; sygnał zbyt słabo widoczny żeby określić typ (powierzchniowy/powierzchniowy I)

7.7.1. Grupa I (typ 1 i 2)

Kalcyt typu 1 i 2 charakteryzuje się największymi różnicami w obecności centrów paramagnetycznych po napromieniowaniu gamma i UV (**Tabela 7.7.1.**). Szczególną uwagę zwraca brak większości defektów węglanowych i, szczególnie w próbce 1A i 2, obecność defektów związanych z domieszkami siarki. Koncentracja centrów SO_3^- osiąga poziom nasycenia po kilku godzinach naświetlania, a jej wartość jest zdecydowanie niższa niż osiągnięta po napromieniowaniu gamma dawką 190 Gy (**Rys. 7.5.1.**). Warto podkreślić, że w próbce 1B nie zaobserwowano żadnych sygnałów nawet po wydłużeniu naświetlania UV, natomiast wykazuje ona różnorodność sygnałów po napromieniowaniu gamma (**Rys. 6.2.2.b.**).

Generacja defektów siarczanowych w wyniku naświetlania UV może być wytłumaczona, jak wspomniano wcześniej, mniejszą energią potrzebną do wzbudzenia elektronu (Nagabhushana et al. 2010). Badania ICP-MS pokazały, że próbki grupy pierwszej charakteryzują się najmniejszą zawartością zanieczyszczeń (**Tabela 6.1.2.**), w związku z tym ilość centrów paramagnetycznych, które mogą być tworzone przez promieniowanie UV bezpośrednio przez wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa jest bardzo ograniczona.

Cechami najbardziej odróżniającymi próbki grupy I od pozostałych jest morfologia charakteryzująca się występowaniem sferycznych (typ 1) i cygarowatych (typ 2) agregatów oraz bardzo mały rozmiar ziaren – ziarna próbki typu 1 miały średnicę ok. 120 nm, a typu 2 szerokość ok. 300 nm i długość 200 nm – 1.3 μm (patrz rozdział 7.1.). Można więc założyć, że to właśnie te cechy determinują reakcję tych materiałów na promieniowanie. Oprócz zdecydowanie największej powierzchni właściwej tych próbek, omówionej w rozdziale 7.2., szczególną uwagę należy poświęcić również granicom między ziarnami, które, ze względu na tendencje kalcytu typu 1 i 2 do tworzenia agregatów, mają również duży wpływ na procesy zachodzące w materiale. Badania półprzewodników i izolatorów pokazują, że z granicami ziaren lub jonami w ich pobliżu są związane liczne dodatkowe poziomy energetyczne pułapkujące elektrony i dziury (McKenna & Shluger 2008 i 2011, Wallace & McKenna 2014). To właśnie elektrony spułpkowane na granicy ziaren, poza tymi uwięzionymi w defektach sieci na powierzchni, mogą dawać charakterystyczny sygnał EPR o $g \approx 2.0001$ w napromieniowanych gamma próbkach, interpretowany jako defekt powierzchniowy. Pochodzenie tego sygnału byłoby więc nieco inne niż w przypadku próbek poddanych mieleniu (typ 3, 7), co wyjaśnia inny charakter (izotropowy dla typu 1 i 2, anizotropowy dla 3 i 7) i parametry tych sygnałów (patrz rozdział 7.3.). Jak zaznaczono przy okazji omawiania

stabilności defektów radiacyjnych (rozdział 7.6.2.) defekt powierzchniowy w próbkach grupy I może być donorem ładunków dla defektów SO_3^- , co jest widoczne jako zdecydowany spadek koncentracji tych pierwszych i wzrost intensywności tych drugich w tym samym okresie po napromieniowaniu.

Pułapki występujące na granicy ziaren ograniczają również mobilność elektronów pomiędzy ziarnami (Wallace & McKenna 2014). W efekcie dyfuzja wzbudzonych elektronów w kalcycie typu 1 i 2 jest prawdopodobnie ograniczona głównie do danego ziarna, sąsiadującego z innymi ziarnami bądź też ograniczonego wolną powierzchnią, na której elektrony mogą łatwiej rekombinować. Biorąc pod uwagę zaproponowany model generacji defektów radiacyjnych w kalcycie przez promieniowanie UV, oparty w dużej mierze na dyfuzji wzbudzonych elektronów, widać więc, że morfologia i rozmiar ziaren kalcytu typu 1 i 2 nie sprzyjają tworzeniu węglanowych centrów paramagnetycznych w naświetlonych UV próbkach. Najniższa wśród badanych próbek zawartość domieszek widoczna w badaniach ICP-MS (**Tabela 6.1.2.**) sugeruje też obecność bardzo niewielu jonów pomocnych przy konwersji nośników ładunku prowadzącej do formowania defektów radiacyjnych. Istotnie, sygnał EPR pochodzący od centrum węglanowego po naświetleniu UV zaobserwowano jedynie w próbkach 1A oraz 1C i było to wyłącznie rombowe centrum CO_3^- .

Zaobserwowano pewne różnicowanie w zależności intensywności sygnałów generowanych przez promieniowanie gamma i UV w próbce 1A. Różnice w charakterze relaksacji centrów powstających w szklawie zębów pod działaniem obu rodzajów promieniowania były obserwowane przez niektórych autorów (Sholom et al. 1998, Rudko et al. 2007). Dokładne zbadanie ich przyczyny może dać dodatkowe informacje pozwalające na lepsze zrozumienie mechanizmu powstawania defektów radiacyjnych, wymaga ono jednak dalszych systematycznych badań.

7.7.2. Grupa II (typ 3, 4 i 7)

Grupa II obejmuje próbki typu 3, 4 i 7, w przypadku których można zaobserwować powstawanie tych samych defektów po napromieniowaniu gamma i UV (**Tabela 7.7.1.**). Są to głównie centra węglanowe: CO_2^- i CO_3^- o symetrii rombowej i izotropowej oraz osiowe CO_3^{3-} (tylko w próbkach typu 3). Widoczne są też sygnały związane z osiowym SO_3^- i izotropowym SO_2^- . W przypadku kalcytu typu 3 i 7 poddanego obróbce mechanicznej widmo EPR zdominowane jest przez charakterystyczny osiowy/rombowy sygnał ($g \approx 2.0001$) o dużej intensywności wywołany mieleniem. Rozdrabnianie próbki 4 i poddanie jej naświetlaniu UV wywołało pojawienie się linii o $g \approx 2.0001$, ze względu na słabą intensywność nie ma jednak

pewności któremu typowi defektu powierzchniowego ona odpowiada – widocznemu w próbkach 3 i 7 czy też izotropowej linii w kalcycie grupy I i III.

W przeciwieństwie do próbek grupy I, w przypadku grupy II koncentracja defektów po naświetleniu UV od 1 do 4-5 godzin odpowiada w przybliżeniu tej uzyskiwanej dla promieniowania gamma o dawce 190 Gy dla próbek 3 i 4 (**Rys. 7.5.1.**), dla próbki 7 przewyższa ją już po kilku minutach naświetlania (**Rys. 7.5.3.**). Generacja defektów przez promieniowanie UV zachodzi więc w tej grupie wydajniej. Dużo większy rozmiar ziaren (więc mniejsza powierzchnia właściwa ułatwiająca rekombinację) oraz mniejsza skłonność do tworzenia agregatów prawdopodobnie ułatwiają dyfuzję wzbudzonych ładunków w materiale, umożliwiającą zapełnianie innych pułapek i tworzenie defektów węglanowych (**Rys. 7.7.1.d, f**). Naturalne pochodzenie próbek typu 3 i 7, a więc wystawienie na promieniowanie obecne w środowisku, jest przyczyną występowania słabych sygnałów pochodzących od defektów radiacyjnych przez laboratoryjnym napromieniowaniem. Defekty te mogą być źródłem wtórnych elektronów uwalnianych przez promieniowanie UV podczas naświetlania. Pomocne w tym procesie mogą być także inne domieszki obecne w próbkach (**Tabela 6.1.2., Rys. 7.1.1.**). Dokładny opis różnych etapów generacji centrów przeanalizowany na podstawie krzywych wzrostu dla próbki 7 przedstawiono wcześniej w tym rozdziale i zobrazowano na **Rys. 7.7.2.**

7.7.3. Grupa III (typ 5 i 6)

Charakterystyczną cechą próbek typu 5 i 6 jest obecność centrów paramagnetycznych związanych z grupami NO_3^{2-} i NO_2^{2-} , nie zaobserwowana w innych próbkach. Powstają one zarówno po napromieniowaniu gamma jak i UV. Po napromieniowaniu gamma, a w próbkach 5 i 6A również UV, widoczne są też defekty CO_2^- , głównie o symetrii rombowej.

Jony NO_3^- zajmują miejsce grup CO_3^{2-} w sieci i mogą grać rolę bardzo wydajnych pułapek elektronowych, ponieważ nie jest konieczna kompensacja ładunku w sieci krystalicznej przy powstawaniu jonu NO_3^{2-} (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988). Szereg autorów badając jony azotanowe w napromieniowanym kalcycie (Eachus & Symons 1968, De Cannière et al. 1988, Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005) i hydroksyapatycie (Baran et al. 2011) zaobserwowało, że obecność jonów NO_3^- ogranicza formowanie centrów węglanowych i faworyzuje generację centrów azotanowych ich kosztem. Efekt ten jest szczególnie silny w przypadku promieniowania UV, które generuje tylko centra azotanowe, podczas gdy promieniowanie gamma prowadzi do powstania obu rodzajów centrów (Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005, Baran et al. 2011). Przetawione przez Barana i

współ. (2011) wyjaśnienie tego faktu było niezwykle pomocne przy opracowaniu przedstawionego w niniejszej pracy mechanizmu generacji defektów radiacyjnych przez promieniowanie UV. Według autorów obecność jonów NO_3^- wprowadza istotną zmianę w procesie pułapkowania elektronów podczas napromieniowania próbki: gdy nie ma grup azotanowych elektrony uwalniane przez promieniowanie UV z płytkich pułapek i przez promieniowanie gamma z pułapek płytkich i głębokich są przechwytywane przez grupy węglanowe i tam pułap kowane, natomiast gdy jony NO_3^- są obecne w materiale prawdopodobnie formują one przestrzennie zlokalizowane kompleksy z płytkimi pułapkami. W drugim przypadku działanie UV powoduje lokalną wymianę ładunku w tych kompleksach i przejście elektronu z płytkiej pułapki do jonu NO_3^- , tworząc tym samym centrum paramagnetyczne NO_3^{2-} . Promieniowanie gamma natomiast przekazuje wtórnemu elektronowi więcej energii, stąd po uwolnieniu może on nie tylko zostać z powrotem spułapkowany, ale i podróżować w kryształach i zostać schwytyany przez jon węglanowy tworząc centrum CO_2^- . Ponadto kwanty promieniowania gamma mogą też opróżniać głębokie pułapki, niezwiązane z jonami azotanowymi. Autorzy cytowanej pracy zaobserwowali, że przy wydłużaniu czasu naświetlania koncentracja centrów NO_3^{2-} rośnie i osiąga nasycenie, jednak nawet wówczas nie pojawiają się sygnały od centrów CO_2^- , natomiast gdy te same (naświetlone UV) próbki dodatkowo napromieniowano gamma, zaobserwowano 10-15% spadek intensywności sygnałów NO_3^{2-} i pojawienie się sygnałów CO_2^- . Podczas napromieniowania gamma zachodzą więc równolegle dwa rywalizujące procesy powstawania i zanikania centrów paramagnetycznych. Zdaniem autorów potwierdza to, że promieniowanie UV opróżnia płytkie pułapki tworzące kompleksy z jonami azotanowymi, natomiast promieniowanie gamma opróżnia również pułapki głębokie.

Część badań przedstawionych w niniejszej pracy potwierdza te obserwacje – w próbkach 6A i 6B intensywność sygnałów pochodzących od defektów węglanowych jest dużo niższa w porównaniu z centrami azotanowymi, przede wszystkim NO_3^{2-} , w szczególności w próbce 6B po naświetleniu UV widoczne są tylko sygnały od defektów azotanowych. Wyniki otrzymane dla próbki typu 5 odbiegają jednak od tego schematu, pokazując jedynie słabe sygnały pochodzące od NO_3^{2-} i NO_2^{2-} , natomiast silniejsze od centrów CO_2^- i SO_3^- . Należy jednak zauważyć, że o ile inni autorzy badali próbki naturalne lub celowo dopowane jonami azotanowymi (w tym hydroksyapatyt, w którym jony węglanowe stanowią jedynie domieszkę), w tej pracy badano syntetyczne próbki o wysokiej czystości, w których jony azotanowe występowały jako przypadkowe zanieczyszczenie, do którego doszło zapewne podczas syntezy. Wyniki opisane w literaturze dotyczą więc przypadku gdy jony te występują

w materiale w dużym stężeniu. Analizy ICP-MS wykonane na próbkach nie dają informacji o zawartości azotu, ale biorąc pod uwagę znikomą zawartość innych domieszek można się spodziewać, że wynosi ona zdecydowanie mniej niż 1%. Małe stężenie tych jonów powoduje małą koncentrację defektów azotanowych w próbce 5 i ogranicza generację defektów węglanowych tylko w pewnym stopniu, co umożliwia powstawanie obu rodzajów centrów w próbkach 5 i 6A zarówno po napromieniowaniu gamma jak i UV. Badania przeprowadzone przez Sato i współ. (2004) pokazały, że centrum NO_3^- jest formowane w kalcycie przez promieniowanie UV o długościach fali poniżej 340 nm, a jego generacja jest szczególnie wydajna poniżej 230 nm. Zastosowanie źródła UV o mniejszej długości fali niż lampa wykorzystywana w tej pracy mogłoby prowadzić do powstania większej liczby azotanowych defektów radiacyjnych kosztem defektów węglanowych.

Na uwagę zasługuje również kwestia defektów radiacyjnych związanych z jonami siarczanowymi. Mimo dużej w stosunku do innych próbek (ale $< 1\%$) zawartości siarki w grupie III, sygnały związane z centrum SO_3^- widoczne są tylko w próbce 5, zwłaszcza po napromieniowaniu gamma. Obecność sygnałów związanych z SO_3^- w zawierającym azotany kalcycie napromieniowanym gamma i ich brak po naświetleniu UV zaobserwowano też w innych pracach (Sato et al. 2004, Kundu et al. 2005). Wyjaśnić to może duża efektywność jonów azotanowych w „wyłapywaniu” i pułapkowaniu wzbudzonych elektronów.

Obecność sygnału pochodzącego od defektu powierzchniowego w próbkach 6A i 6B, podobnego do obserwowanego w próbkach grupy I, może być wytłumaczona ich nieregularną morfologią. Analogicznie do grupy I, ich tendencja do tworzenia agregatów zwiększa liczbę granic między ziarnami, a nieregularny kształt ziaren zwiększa stosunek powierzchni do objętości, co zapewnia więcej pułapek, w których mogą być uwięzione elektrony.

* * *

Przedstawiona powyżej analiza mechanizmów powstawania defektów radiacyjnych wywołanych działaniem promieniowania UV na kalcyt dowodzi, że proces ten zależy od szeregu czynników. Poza oczywistymi z nich, jak rodzaj materiału, a w związku z tym szerokość przerwy wzbronionej, jak również długość fali użytego promieniowania, bardzo istotne znaczenie mają również m.in. rodzaj i zawartość domieszek, to czy materiał był wcześniej wystawiony na działanie wysokoenergetycznego promieniowania, historia termiczna oraz obróbka mechaniczna próbki. Jak sugerują wyniki uzyskane w niniejszej pracy, duża rolę może grać również wielkość ziaren i morfologia próbki.

Dalsze szczegółowe badania generacji centrów paramagnetycznych w kalcytcie pod wpływem promieniowania UV, ze szczególnym ukierunkowaniem na identyfikację donorowych pułapek będących źródłem wtórnych elektronów, są konieczne do weryfikacji zaproponowanego modelu. Wykorzystanie monochromatycznych źródeł promieniowania UV pozwoliłoby na określenie konkretnych długości fali (a więc energii) odpowiedzialnych za powstawanie defektów radiacyjnych różnego typu. Pomiary luminescencji połączone z pomiarami spektroskopii UV-Vis umożliwiłyby identyfikację aktywatorów, koaktywatorów i inhibitorów w badanych próbkach. Ponadto z badań termoluminescencji można by uzyskać informacje o głębokości pułapek, co w połączeniu z analizą wyników EPR przedstawioną w tej pracy umożliwiłoby opracowanie dokładnego modelu ich zapełniania.

Dokładne zrozumienie procesu formowania defektów radiacyjnych w kalcytcie pod wpływem promieniowania UV jest kluczowe w przypadku gdy jest on składnikiem materiałów wystawionych na działanie UV, zwykle w formie światła słonecznego, powodującego ich fotodegradację (Benavides et al. 2003, Leong et al. 2004). W tym kontekście badanie kalcytu w formie nanocząstek, zwykle wykorzystywanego jako wypełniacz, jest szczególnie istotne.

Ogromne znaczenie uzyskane wyniki mają dla datowania i dozymetrii z wykorzystaniem kalcytu. Kazań one zweryfikować ogólnie przyjęte w literaturze twierdzenie, że światło słoneczne, a więc promieniowanie UV i światło widzialne, może „wybielać” centra wygenerowane przez promieniowanie wysokoenergetyczne w próbkach przeznaczonych do datowania metodami EPR, TL i OSL, tzn. opróżniać zapełnione pułapki (m.in. Hennig & Grün 1983, Ikeya 1993 i 2004, Aitken 1999). W świetle opisanych w tej rozprawie wyników, naświetlanie kalcytu promieniowaniem UV o określonych długościach fali w pewnym przedziale czasu może powodować również generację defektów radiacyjnych, prowadząc do *zwiększenia*, a nie jak się powszechnie uważa *zmniejszenia* intensywności sygnałów generowanych przez naturalne promieniowanie. Dokładne zbadanie skutków naświetlania UV próbek wystawionych wcześniej na promieniowanie gamma oraz wpływu promieniowania UV w zakresie odpowiadającym widmu światła słonecznego jest konieczne do sformułowania wniosków mających bezpośrednie zastosowanie w datowaniu kalcytu. Daleko na horyzoncie widnieje również niepewna, wymagająca bardzo szerokich badań, lecz niezwykle kusząca dla archeologów i geologów, a w szczególności dla autorki niniejszej rozprawy, możliwość datowania materiałów przez określanie czasu ich wystawienia na światło słoneczne.

7.8. Wpływ promieniowania gamma, UV i X na własności mechaniczne kalcytu

Własności mechaniczne kalcytu, będącego jednym z minerałów najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie oraz najczęściej używanych w przemyśle były tematem wielu prac naukowych. W rozdziale 4.2.2.1. przedstawiono zarys dotychczasowych badań, a w Tabelach 3.2.2. i 3.2.3. zestawiono wartości twardości H i modułu sprężystości E dla kalcytu podawane w literaturze. Wpływ promieniowania na własności kalcytu badano jednak tylko w kilku pracach (Handin et al. 1957, Raju 1977, Fedorov et al. 2008). Niektóre z wniosków płynących z tych badań własności mechanicznych napromieniowanego kalcytu niekiedy wzajemnie sobie przeczą. Wzrost wytrzymałości mechanicznej kryształu kalcytu zaobserwował Raju (1977) po zbombardowaniu próbki wiązką neutronów, natomiast Handin i współ. (1957) zauważyli brak zmian (lub niewielki wzrost) po napromieniowaniu gamma w przypadku kalcytu oraz spadek nawet o 20% w przypadku marmuru (czyli polikrystalicznego kalcytu). Raju powiązał wzrost twardości kryształów kalcytu z gromadzeniem się defektów punktowych i zaburzeniem sieci krystalicznej, natomiast Handin i współ. w ten sam sposób wytłumaczyli jej spadek. Fedorov i współ. (2008) zaproponowali z kolei mechanizm wedle którego promieniowanie UV pomaga w omijaniu ograniczeń występujących na drodze rozchodzenia się dyslokacji w kryształach kalcytu.

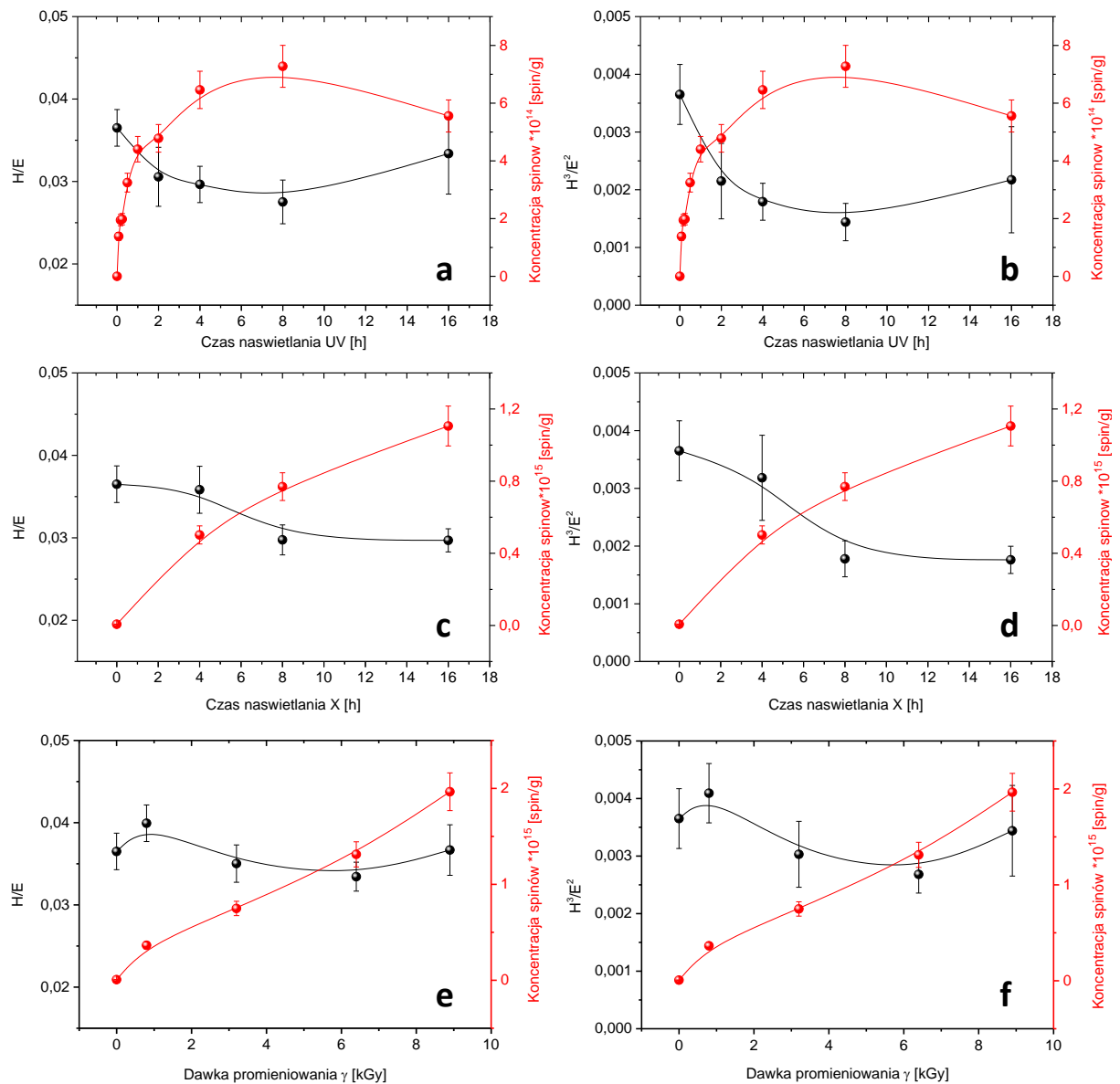
Sprzeczności we wspomnianych pracach wskazują konieczność dokładnego zbadania wpływu różnych rodzajów promieniowania na własności mechaniczne kalcytu oraz stworzenia spójnego modelu tłumaczącego wyniki wykonywanych dotąd doświadczeń. Ponadto należy zauważyć, w cytowanych pracach do pomiaru tych własności wykorzystano metody mikro- i makroskopowe. Metoda nanoindentacji ma istotną przewagę nad pomiarami mikro- i makrotwardości, ponieważ pozwala na badanie efektów powierzchniowych w nanoskali, które dla technik makroskopowych są zaniedbywalne. Przy zastosowaniu funkcji częściowego obciążania i odciążania, można zbadać zmiany odpowiedzi mechanicznej materiału przy samej powierzchni co jest istotne zwłaszcza w przypadku promieniowania o bardzo ograniczonej głębokości wnikania, jak promieniowanie UV i X.

Wyniki badań twardości i modułu sprężystości wykonane metodą nanoindentacji na odłamkach monokryształu kalcytu napromieniowanego gamma, UV i X przedstawiono w rozdziale 6.3. Ze względu na anizotropię własności mechanicznych kalcytu skupiono się na badaniach tylko płaszczyzny krystalograficznej (104). Wykonane badania pokazują, że na skutek napromieniowania dochodzi do zmniejszenia wartości obu tych wielkości, a więc

pogorszenia odpowiedzi mechanicznej kryształów kalcytu (**Rys. 6.3.3.**). Jest to widoczne najwyraźniej w przypadku promieniowania UV, gdzie zaobserwowano zmniejszenie twardości o ok. 30%, a modułu sprężystości o ok. 20% po 16 godzinach naświetlania. Wyniki te wydają się być w sprzeczności do uzyskanych przez Raju (1977), należy jednak pamiętać, że różnice w metodzie pomiaru umieszczają te rezultaty w różnych częściach skali. Nanoindentacja daje informacje o własnościach mechanicznych tylko przy powierzchni materiału, natomiast klasyczne metody indentacji – informacje o własnościach mechanicznych całej próbki, będące wypadkową wielu czynników. Ponadto, podczas gdy w niniejszej pracy korzystano z promieniowania elektromagnetycznego, wyniki opisane przez Raju otrzymano przy użyciu wiązki neutronów. Inna natura użytego promieniowania może również istotnie wpływać na różnice w wynikach.

Zbadanie za pomocą nanoindentacji oraz spektrometrii EPR tego samego materiału, napromieniowanego tymi samymi dawkami, dało unikalną możliwość powiązania zmian we własnościach fizycznych kalcytu z procesami zachodzącymi w wyniku napromieniowania, polegających na tworzeniu defektów radiacyjnych. Wyniki pomiarów EPR monokryształu kalcytu, zarówno w postaci widm proszkowych (kalcyt typu 7) jak i pomiarów anizotropii współczynnika g , zostały szczegółowo omówione w poprzednich rozdziałach tej rozprawy. W kontekście badań wykonanych przy użyciu metody nanoindentacji, charakteryzującej się bardzo ograniczoną penetracją próbki, szczególnie duże znaczenie mają informacje na temat lokalizacji defektów radiacyjnych, które może dostarczyć spektroskopia EPR. Przez porównanie koncentracji defektów radiacyjnych w próbkach o różnym stopniu rozdrobnienia, możliwe było rozróżnienie pomiędzy centrami występującymi w dużej mierze na powierzchni (rombowy CO_2^- i CO_3^- , osiowy SO_3^- i oczywiście defekt powierzchniowy) oraz w litym kryształce (izotropowy CO_2^- i SO_2^-), co opisano w rozdziale 7.4. Na podstawie tych wyników można przyjąć, że pomiary EPR przeprowadzone na sproszkowanym, a następnie napromieniowanym monokryształce kalcytu mają większe zastosowanie przy interpretacji zmian zachodzących w materiale na głębokości poniżej 200 nm, niż pomiary wykonane na monokryształce mierzonym w całości, ponieważ lepiej odzwierciedlają udział centrów powierzchniowych w ogólnej koncentracji defektów radiacyjnych na powierzchni kryształu. Ponadto, ze względu na małą głębokość wnikania promieniowania UV i X, naświetlanie cienkiej warstwy proszku powinno dać efekty najbardziej zbliżone do tych obserwowanych w przypowierzchniowej warstwie kryształu (patrz rozdział 7.2.) Próby zarejestrowania sygnałów EPR w odłamku monokryształu naświetlonym UV nie dały efektu, również ze względu na mniejszą intensywność sygnałów obserwowaną w pomiarach kątowych.

Największe znaczenie dla interpretacji wyników nanoindentacji mają więc widma proszkowe próbki typu 7, czyli sproszkowanego monokryształu kalcytu, a w szczególności uzyskane na ich podstawie krzywe wzrostu, czyli zależności koncentracji defektów od dawki promieniowania, przedstawione na **Rys. 7.5.3**. Należy pamiętać, że analizując monokryształ nie powinno się brać pod uwagę defektu wywołanego mieleniem, obecnego tylko w próbkach rozdrobnionych przez napromieniowanie (patrz rozdział 7.3.7.).



Rys. 7.8.1. Zestawienie stosunków H/E i H^3/E^2 dla monokryształu kalcytu (kolor czarny) obliczonych na podstawie uśrednionych wartości twardości H i modułu sprężystości E , z koncentracją defektów uzyskaną z badań EPR (kolor czerwony), dla promieniowania UV (a, b), X (c, d) i γ (e, f), Niepewności dla H/E i H^3/E^2 obliczono jak niepewność pomiarów pośrednich.

W obszarze badań poświęconym powłokom ochronnym, często używa się stosunku H/E oraz H^3/E^2 przy analizowaniu własności trybologicznych powierzchni, określając na tej podstawie podatność na pękanie lub złamanie (wiązkość) oraz odporność na ścieranie materiałów (Leyland & Matthews 2000, Guo et al. 2013). Na podstawie uśrednionych wartości twardości i modułu sprężystości uzyskanych przy różnych dawkach promieniowania gamma, UV i X (**Rys. 6.3.3.**) obliczono więc stosunki H/E i H^3/E^2 dla monokryształu kalcytu. Zestawiono je z koncentracją defektów radiacyjnych otrzymaną z pomiarów EPR. Jest ona sumą koncentracji wszystkich defektów (oprócz defektu wywołanego mieleniem) obserwowanych w próbce dla określonej dawki promieniowania. Otrzymane wyniki przedstawiono na **Rys. 7.8.1.** Pokazują one jasno, że wzrostowi koncentracji defektów radiacyjnych w wyniku napromieniowania odpowiada spadek wielkości H/E i H^3/E^2 , co oznacza, że powierzchnie te są bardziej podatne na ścieranie. Imponującą zgodność otrzymano w przypadku promieniowania UV, gdzie zależność H/E i H^3/E^2 jest niemal dokładnym lustrzanym odbiciem krzywej wzrostu, z minimum odpowiadającym jej maksimum oraz wzrostem wartości tych stosunków dla najdłuższego czasu naświetlania, kiedy obserwujemy spadek liczby defektów. Ostatnia obserwacja może oznaczać, że dla odpowiednio długich czasów naświetlania wielkości te mogłyby powrócić do wartości obserwowanych przed napromieniowaniem, sprawdzenie tego wymaga jednak dodatkowych badań. Dla promieniowania gamma obie zależności nieco się różnią – podczas gdy koncentracja defektów rośnie niemal liniowo z dawką, stosunki H/E i H^3/E^2 pozostają prawie stałe. Przyczyna tych różnic leży najprawdopodobniej w dużej przenikliwości promieniowania gamma, które penetruje całą próbkę, więc dawka zaabsorbowana w przypowierzchniowej warstwie jest tylko ułamkiem dawki pochłoniętej przez cały materiał (patrz rozdział 7.2.). Choć promieniowanie gamma jest najbardziej wydajne w generacji defektów radiacyjnych, są one rozłożone w miarę równomiernie w objętości próbki, więc ich wpływ na powierzchniową warstwę materiału jest więc przypuszczalnie niewielki.

Spadek twardości i modułu sprężystości monokryształu kalcytu na głębokości < 200 nm następujący w wyniku napromieniowania można więc powiązać z nagromadzeniem defektów radiacyjnych. Defekty te mogą szybko gromadzić się blisko wolnej powierzchni kryształu powodując powstanie nowych defektów punktowych, co w efekcie prowadzi do amorfizacji przypowierzchniowej warstwy kryształu. Własności mechaniczne amorficznego CaCO_3 (ACC) zostały przebadane w opublikowanej niedawno pracy Lee i współ. (2016). Przy użyciu nanoindentacji określili oni, że twardość ACC jest ok. siedem razy mniejsza niż twardość kalcytu, moduł sprężystości jest natomiast mniejszy ok. dwa razy. Transformacja kalcytu w

przypowierzchniowej warstwie monokryształu w ACC tłumaczyłaby więc zmniejszenie tych parametrów obserwowane w niniejszej pracy. Amorfizacja kalcytu zachodząca w nanoskali pod wpływem wiązki elektronów nawet o małej energii była demonstrowana w kilku eksperymentach (Golla-Schindler et al. 2014, Hoffmann et al. 2014, de Noirfontaine et al. 2016). Golla-Schindler i współ. zbadali wywołane naświetlaniem wiązką elektronów przekształcenie CaCO_3 w CaO , zachodzące poprzez amorfizację kryształu kalcytu, który w warunkach próżni panującej w mikroskopie uwalnia CO_2 co prowadzi do powstania luk. W warunkach normalnej atmosfery CO_2 nie będzie „wysysany” z próbki, ale może wchodzić w metastabilne reakcje z wilgocią i zanieczyszczeniami występującymi w środowisku, analogicznie do procesu syntezy ACC opisanego w niektórych pracach (Konrad et al. 2016), co powstrzymuje powstawanie CaO , pozostawiając powierzchnię w postaci amorficznego CaCO_3 o wyższej zawartości centrów CO_2^- i CO_3^- , co odpowiada sytuacji obserwowanej w niniejszej pracy. Zmiany w strukturze materiału związane ze zmniejszeniem krystaliczności próbki w wyniku napromieniowania oraz towarzyszące im pogorszenie własności mechanicznych zaobserwowano również w przypadku szkliwa zębów (Qing et al. 2015).

Analizy nanomechaniczne, które przyciągają coraz więcej uwagi w ciągu ostatnich kilku lat, dają unikalną szansę do zbadania inżynierskich parametrów takich jak twardość oraz wielkości fizycznych takich jak moduł sprężystości w nanoskali. Te postępy łączą się z coraz większym znaczeniem nanotechnologii oraz potrzebą dokładnego oceniania wytrzymałości materiałów przed wprowadzeniem ich na rynek. Ze względu na szerokie zastosowania kalcytu oraz jego powszechność w naturze badanie jego własności mechanicznych, szczególnie w skali nano, jest bardzo pożądane. Otrzymane w niniejszej pracy wyniki mogą być niezwykle istotne m.in. w badaniach zmian we własnościach mechanicznych polimerów z dodatkiem węglanu wapnia w wyniku fotodegradacji (Benavides et al. 2003, Leong et al. 2004), zapobieganiu niszczeniu zabytków zawierających kalcyt, np. tynków i malowideł ściennych (Doehne & Price 2010, Giorgi et al. 2002, 2010a i 2010b), uzupełniania ubytków kości z wykorzystaniem kalcytu (Sommerdijk et al. 2007, Boyjoo et al. 2014) oraz usuwania złogów kamienia kotłowego (Amjad & Zuhl 2007, Zhou et al. 2010).

Jak udowodniono w niniejszej pracy, połączenie metod nanoindentacji oraz EPR daje bardzo dobre rezultaty, pozwalając na powiązanie zmniejszenia twardości i modułu sprężystości kalcytu po napromieniowaniu gamma, UV i X z generacją defektów radiacyjnych. Pełne zrozumienie mechanizmu generacji defektów radiacyjnych jest kluczowe dla wydajnego monitorowania, zapobiegania oraz wykorzystywania wpływu promieniowania na własności i mechaniczne i fizykochemiczne materiałów zawierających kalcyt.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz przeprowadzonej dyskusji można sformułować następujące wnioski:

1. Promieniowanie UV w zakresie 238-577 nm może generować w kalcycie defekty radiacyjne (centra paramagnetyczne) analogiczne do generowanych przez promieniowanie gamma oraz X. Sygnały EPR związane z defektami radiacyjnymi widoczne są już po kilku minutach naświetlania UV.
2. Powstające w wyniku napromieniowania centra paramagnetyczne zidentyfikowano jako: izotropowe i rombowe centrum CO_2^- i CO_3^- , osiowe CO_3^{3-} , izotropowe i osiowe SO_3^- , izotropowe SO_2^- , centra NO_3^{2-} , NO_2^{2-} oraz defekt powierzchniowy (elektron w luce sieci krystalicznej na powierzchni ziaren).
3. Obecność oraz stabilność tych centrów jest zależna od rozmiaru ziaren i morfologii próbki (a więc powierzchni właściwej) oraz zawartości domieszek, w szczególności jonów NO_3^- , które ograniczają formowanie centrów węglanowych. Badane próbki kalcytu można pod tym względem podzielić na trzy grupy:
 - a. grupa I – próbki o najmniejszych ziarnach; promieniowanie gamma generuje centra węglanowe, siarczanowe i powierzchniowe, a UV głównie centra SO_3^- ,
 - b. grupa II – promieniowanie gamma i UV generują te same typy defektów radiacyjnych; obecne są silne sygnały wywołane mieleniem próbki,
 - c. grupa III – obecność jonów NO_3^- sprzyja formowaniu centrów azotanowych kosztem węglanowych; promieniowanie gamma i UV generują w większości te same typy defektów radiacyjnych.

4. Badania EPR próbek o różnym stopniu rozdrobnienia dostarczyły ważnych informacji o lokalizacji centrów paramagnetycznych. Z powierzchnią ziaren związane są w dużej mierze centra CO_2^- o symetrii rombowej, a w pewnym stopniu również CO_3^- o symetrii rombowej, natomiast izotropowe centrum CO_2^- i osiowe centrum CO_3^{3-} zlokalizowane są raczej wewnątrz ziaren, w litej próbce.
5. Zaproponowany mechanizm powstawania defektów radiacyjnych przez promieniowanie UV polega na pułapkowaniu nośników ładunku generowanych na dwa sposoby:
 - a. bezpośrednio, w przypadku domieszek dla których przerwa energetyczna jest mniejsza niż w czystym kalcycie, przez wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa
 - b. pośrednio, w przypadku defektów węglanowych, przez powtórne pułapkowanie „wtórnych elektronów” - elektronów uwolnionych przez światło UV-Vis z pułapek, w których znalazły się w wyniku procesu (a) lub oddziaływania naturalnie występującego wysokoenergetycznego promieniowania lub obróbki mechanicznej, na które wystawiona była próbka przez pomiarem.
6. Wzrost koncentracji defektów radiacyjnych z dawką promieniowania (czasem naświetlania) dla promieniowania gamma w użytym zakresie dawek miał charakter liniowy lub eksponencjalny, a dla promieniowania X – eksponencjalny. Koncentracja defektów generowanych przez promieniowanie UV rośnie eksponencjalnie i osiąga nasycenie na poziomie niższym niż w przypadku promieniowania gamma i X, co w opisanym modelu odpowiada opróżnieniu wszystkich pułapek będących donorami wtórnych elektronów. Obserwowany niekiedy spadek koncentracji dla długich czasów naświetlania UV odpowiada przewadze rekombinacji nad generacją centrów.
7. Defekty generowane przez promieniowanie gamma i UV charakteryzują się taką samą stabilnością na przestrzeni kilku lat od napromieniowania.
8. Napromieniowanie gamma, X oraz UV w zastosowanych dawkach powoduje zmniejszenie twardości H i modułu sprężystości E , mierzonych metodą nanoindentacji na powierzchni (104) monokryształu kalcytu, na głębokości do 200 nm.
9. Pogorszenie własności mechanicznych kalcytu wraz z dawką promieniowania, wyrażone obniżeniem stosunków H/E oraz H^3/E^2 , koresponduje ze wzrostem koncentracji defektów radiacyjnych widocznym w badaniach EPR, co można wytłumaczyć amorfizacją przypowierzchniowej warstwy kryształu. Jest to najbardziej widoczne w przypadku promieniowania UV i X, ze względu na ich małą głębokość wnikania.

Informacje o próbkach

Tabela A1.1. Podstawowe informacje o próbkach kalcytu badanych w niniejszej pracy, uzyskane z analiz SEM, ICP-MS oraz od producentów. Wszystkie próbki zidentyfikowano na podstawie badań XRD jako kalcyt o sieci heksagonalnej i komórce romboedrycznej. Technika ICP-MS nie wykrywa domieszek H, He, Ne, N, F, Cl, Ar, Kr, Xe, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac i aktynowców (oprócz U i Th), więc zawartość CaCO₃ wyznaczona na jej podstawie może być zawyżona. PCC – kalcyt syntetyczny, GCC – kalcyt naturalny

Typ próbki	Morfologia kryształów	Średni rozmiar ziaren	Rodzaj	Zawartość CaCO ₃ [%] (nominalna)	Zawartość CaCO ₃ [%] (ICP-MS)		
1	A	sferyczne struktury tworzące agregaty	120 nm	PCC	-	99.83	
	B			PCC	-	99.77	
	C			PCC	>97.5 %	99.63	
2	skalenoedryczne	dł. 200 nm - 1.3 μm szer. 300 nm	PCC	≥ 98%	99.43		
3	A	romboedryczne, zdeformowane i pokruszone	2.1 μm	GCC	98%	99.55	
	B						6 μm
	C						16 μm
	D						25 μm
4	romboedryczne, nieco zdeformowane	10 μm	PCC	98%	99.17		
5	romboedryczne	8 μm	PCC	≥ 99.0%	99.15		
6	A	romboedryczne, sferyczne agregaty mniejszych cząstek, pojedyncze kryształy igłowe	4 μm, 4 μm (300 nm), dł. 15 μm	PCC	99.999%	99.12	
	B	romboedryczne mocno zdeformowane, pojedyncze duże kryształy romboedryczne	4 μm, 20-30 μm	PCC	99.995%	99.07	
7	zmielony monokryształ, prawdopodobnie romboedryczne pokruszone ziarna	25-100 μm	GCC	-	99.02		

Parametry krzywych wzrostu

W Tabelach A2.1. i A2.2. zestawiono parametry krzywych wzrostu przedstawionych na Rys. 7.5.1.-7.5.3. Do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywe o równaniach:

$$N = N_s(1 - e^{-at}) \quad (\text{exp fit})$$

$$N = N_s - Ae^{-at} \quad (\text{exp fit 2})$$

$$N = bt + c \quad (\text{lin fit})$$

gdzie:

N – koncentracja spinów,

N_s – koncentracja spinów osiągnięta przy nasyceniu

t – czas naświetlania dla promieniowania UV i X lub dawka dla gamma

a, b, c – stałe

Tabela A2.1. Wartości parametrów użytych do fitowania krzywych wzrostu na Rys. 7.5.1. i 7.5.2.

Próbka, UV/ γ	Typ defektu	Funkcja	Parametr	Wartość	Niepewność	r^2
1A, UV	CO ₃ ⁻ rombowy	exp fit	N_s	2.80·10 ¹²	1.88·10 ¹¹	0.93
			a	0.60	0.08	
	SO ₃ ⁻ izotropowy	exp fit	N_s	3.50·10 ¹¹	1.71·10 ¹⁰	0.96
			a	0.20	0.01	
	SO ₃ ⁻ osiowy	exp fit	N_s	5.00·10 ¹¹	4.62·10 ¹⁰	0.94
			a	0.41	0.04	
2, UV	SO ₃ ⁻ izotropowy	lin fit	b	1.03·10 ⁵	3.86·10 ³	0.99
			c	0	0	
3A, UV	CO ₂ ⁻ izotropowy	exp fit	N_s	5.24·10 ⁶	9.22·10 ⁵	0.99
			a	1.56	0.19	
	CO ₂ ⁻ rombowy	exp fit	N_s	2.77·10 ⁷	8.34·10 ⁶	0.93
		lin fit	b	3.53·10 ⁶	2.59·10 ⁵	
			c	7.82·10 ⁶	8.97·10 ⁵	0.98
	defekt powierzchniowy	exp fit 2	y_0	1.07·10 ⁷	3.12·10 ⁵	0.99
			N_s	-8.22·10 ⁶	3.22·10 ⁵	
			a	0.92	0.09	
4, UV	CO ₂ ⁻ izotropowy	exp fit	N_s	1.46·10 ¹²	5.58·10 ¹¹	0.93
			a	0.34	0.24	

	CO ₂ ⁻ rombowy	exp fit	N_s a	8.24·10 ¹¹ 0.51	2.12·10 ¹¹ 0.31	0.91
	CO ₃ ⁻ izotropowy	exp fit	N_s a	2.04·10 ¹¹ 0.71	2.85·10 ¹⁰ 0.29	0.94
	SO ₃ ⁻ osiowy	exp fit	N_s a	8.02·10 ⁹ 0.41	1.53·10 ⁹ 0.16	0.97
	SO ₂ ⁻ izotropowy	exp fit	N_s a	1.63·10 ¹⁰ 0.33	4.13·10 ⁹ 0.16	0.97
5, UV	CO ₂ ⁻ rombowy	exp fit	N_s a	1.08·10 ¹¹ -1.39	9.22·10 ⁻¹² 0.02	1.00
	NO ₃ ²⁻	exp fit	N_s a	3.32·10 ¹⁰ 2.34	3.01·10 ⁻¹¹ 0.03	1.00
	NO ₂ ²⁻	exp fit	N_s a	7.78·10 ¹⁰ 2.42	1.29·10 ⁻¹¹ 0.34	0.99
6B, UV	NO ₃ ²⁻	exp fit	N_s a	1.02·10 ⁹ 2.58	1.67·10 ⁷ 0.14	1.00
	NO ₂ ²⁻ II	exp fit	N_s a	7.95·10 ⁸ 1.92	2.74·10 ⁶ 0.02	1.00

Tabela A2.2. Wartości parametrów użytych do fitowania krzywych wzrostu na Rys. 7.5.3. (próbka typu 7).

UV/γ	Typ defektu	Funkcja	Parametr	Wartość	Niepewność	r ²
γ	CO ₂ ⁻ izotropowy	lin fit	b	1.97·10 ⁷	1.53·10 ⁶	0.98
			c	6.99·10 ⁹	8.91·10 ⁸	
X		exp fit	N_s a	9.35·10 ¹⁰ 0.17	1.90·10 ¹⁰ 0.08	0.98
γ	CO ₂ ⁻ rombowy	lin fit	b	1.75·10 ⁸	1.00·10 ⁷	0.99
			c	1.00·10 ⁻³	1.14·10 ⁻⁴	
X		exp fit	N_s a	1.08·10 ¹² 0.10	4.43·10 ⁻⁵ 3.88·10 ⁻³	1.00
γ	CO ₃ ⁻ rombowy	lin fit	b	3.01·10 ⁷	4.46·10 ⁶	0.92
			c	1.00·10 ⁻³	2.87·10 ⁻⁴	
X		exp fit	N_s a	1.58·10 ¹¹ 0.19	9.80·10 ⁻⁵ 0.02	0.98
γ	SO ₃ ⁻ osiowy	exp fit	N_s	2.25·10 ¹⁰	1.06·10 ⁻⁴	0.99
			a	2.07·10 ⁻⁴	1.72·10 ⁻⁵	
X		exp fit	N_s a	2.17·10 ¹⁰ 9.30·10 ⁻²	3.13·10 ⁻⁵ 2.54·10 ⁻³	1.00
γ	defekt powierzchniowy	lin fit	b	1.28·10 ⁷	1.52·10 ⁶	0.95
			c	5.86·10 ⁹	1.08·10 ⁹	
			N_s a	-1.33·10 ¹³ 1.36·10 ⁻⁴	7.86·10 ¹⁰ 1.57·10 ⁻⁵	
X		lin fit	b	3.43·10 ⁹	3.80·10 ⁸	0.96
			c	5.62·10 ⁹	8.24·10 ⁸	
		exp fit	N_s a	9.21·10 ¹⁰ 0.05	4.94·10 ¹⁰ 0.04	0.98

Parametry funkcji opisujących rekombinację defektów radiacyjnych

W **Tabeli A3.1** zestawiono wartości parametrów użytych do fitowania krzywych opisujących rekombinację defektów radiacyjnych przedstawionych na **Rys. 7.6.1. i 7.6.2.** Do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywe o równaniach::

$$y = y_0 + A_1 e^{\left(-\frac{t}{t_1}\right)} + A_2 e^{\left(-\frac{t}{t_2}\right)} \quad (1)$$

$$y = \frac{1}{1 + \lambda N_0 t} \quad (2)$$

$$y = \frac{1}{1 + at^b} \quad (3)$$

$$y = a + bc^t \quad (4)$$

$$y = y_0 + A_1 e^{\left(-\frac{t}{t_1}\right)} \quad (5)$$

gdzie:

y – znormalizowana intensywność sygnału EPR ($y = N/N_0$),

t – czas jaki upłynął od napromieniowania (liczony w dniach);

y_0 – znormalizowana intensywność sygnału EPR przy jakiej stabilizuje się sygnał;

N_0 – koncentracja defektów zaraz po napromieniowaniu;

$A_1, A_2, t_1, t_2, a, b, c$ – stałe.

Tabela A3.1. Wartości parametrów użytych do fitowania krzywych opisujących rekombinację defektów radiacyjnych przedstawionych na **Rys. 7.6.1. i 7.6.2.**

Typ defektu	Próbka, UV/γ	Funkcja	Parametr	Wartość	Niepewność	r^2
CO ₂ ⁻ rombowy	4, UV	1	y_0	0.08	0.01	0.99
			A_1	0.28	0.10	
			t_1	29.49	16.53	
			A_2	0.55	0.09	
			t_2	238.44	41.96	
		2	λ	$2.70 \cdot 10^{-16}$	$3.15 \cdot 10^{-17}$	0.97
N_0	$3.63 \cdot 10^{13}$		$1.09 \cdot 10^{12}$			

		3	a	0.03	0.01	0.98		
			b	0.82	0.04			
		4	a	0.08	0.09	0.98		
			b	0.71	0.08			
			c	0.99	0.00			
		CO_2^- izotropowy	4, UV	1	y_0	0.08	0.01	0.99
A_1	0.17				0.03			
t_1	363.48				87.32			
A_2	0.65				0.03			
t_2	35.64				3.81			
2	λ			$5.05 \cdot 10^{-16}$	$3.71 \cdot 10^{-17}$	0.98		
	N_0			$5.07 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{12}$			
3	a			0.09	0.01	0.98		
	b			0.71	0.03			
4	a			0.10	0.01	0.97		
	b			0.70	0.03			
	c			0.99	0.00			
CO_3^- izotropowy	4, γ			1	y_0	0.43	0.09	0.98
					A_1	0.38	0.05	
					t_1	201.38	182.73	
		A_2	0.19		0.07			
		t_2	7.24		5.61			
		3	a	0.06	0.01	0.99		
			b	0.48	0.03			
		4	a	0.47	0.04	0.95		
			b	0.46	0.04			
			c	0.99	0.00			
		CO_3^- rombowy	3A, UV	1	y_0	0.13	0.05	0.99
A_1	0.33				0.07			
t_1	1.82				0.92			
A_2	0.54				0.06			
t_2	291.89				96.48			
2	λ			$2.35 \cdot 10^{-12}$	$7.84 \cdot 10^{-13}$	0.93		
	N_0			$2.94 \cdot 10^9$	$2.03 \cdot 10^8$			
3	a			0.08	0.05	0.95		
	b			0.61	0.10			
4	a			0.16	0.74	0.92		
	b			0.67	0.72			
	c			0.99	0.01			

Publikacje autorki

1. Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., Dobosz, B., & Nawrocka, D. (2012a). ESR investigation of lime mortars and plasters. *Advances in ESR Applications*, 29, 38. (3rd Asia-Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, 18-22 November 2012, Okayama, Japan)
2. Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., Dobosz, B., & Nawrocka, D. (2012b). ESR investigation of structure and dynamics of paramagnetic centres in lime mortars from Budinjak, Croatia. *Radiation Measurements*, 47(9), 825–829.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.03.017>
3. Kabacińska, Z. (2013). Datowanie metodą radiowęglową. Jak środowisko i działalność człowieka w przeszłości i dziś wpływa na wynik datowania? In M. Adamczyk, M. Chmiel, Ł. Maciąg, & G. Szalast (Eds.), *Człowiek i środowisko. Interakcje w perspektywie interdyscyplinarnej* (pp. 141–149). Szczecin: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego.
4. Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., & Dobosz, B. (2014). EPR investigation of UV light effect on calcium carbonate powders with different grain sizes. *Radiation Protection Dosimetry*, 159(1–4), 149–154. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu177>
5. Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., Michalska, D., & Dobosz, B. (2014). Investigation of lime mortars and plasters from archaeological excavations in Hippos (Israel) using Electron Paramagnetic Resonance. *Geochronometria*, 41(2), 112–120.
<https://doi.org/10.2478/s13386-013-0151-4>
6. Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., & Wencka, M. (2016). Defects in calcite generated by UV light - implications for EPR dating of calcite. *Geochronometria. Conference Abstracts Series*, 1, 96–97. (12th International Conference „Methods of Absolute Chronology” 11-13 May 2016, Gliwice-Paniówki, Poland)
7. Coy, E., Yate, L., Kabacińska, Z., Jancelewicz, M., Jurga, S., & Iatsunskyi, I. (2016). Topographic reconstruction and mechanical analysis of atomic layer deposited Al₂O₃/TiO₂ nanolaminates by nanoindentation. *Materials & Design*, 111(September), 584–591. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.030>
8. Kabacińska, Z., Yate, L., Wencka, M., Krzyminiewski, R., Tadyszak, K. & L. E. Coy (2016) Nanoscale effects of radiation (UV, X-ray & gamma) on calcite (104) surfaces: implications for its mechanical and physico-chemical properties. (wysłany)

Bibliografia

- Ahmed, S. N. (2015). *Physics & Engineering of Radiation Detection*. Amsterdam: Elsevier Inc.
- Aitken, M. J. (1999). Archaeological dating using physical phenomena. *Reports on Progress in Physics*, 62(9), 1333–1376.
- Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2011). Atomic and electronic structures of CaCO₃ surfaces. *Physical Review B*, 84(8), 85428.
- Aljoumaa, K., & Ajji, Z. (2017). Thermal and mechanical properties of irradiated poly(vinyl chloride)/calcium carbonate composite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311(1), 15–22.
- Altszuler, S. A., & Kozyriew, B. M. (1965). *Elektronowy rezonans paramagnetyczny*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Amjad, Z., & Zuhl, R. W. (2007). Calcium Carbonate Precipitation in the Presence of Inhibitors. *Materials Performance*, 46(10), 42–47.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., & Nichols, M. C. (Eds.). (2003). *Handbook of Mineralogy*. Mineralogical Society of America.
- Armstrong, R. W., Elban, W. L., & Walley, S. M. (2013). Elastic, Plastic, Cracking Aspects of the Hardness of Materials. *International Journal of Modern Physics B*, 27(8), 1–79.
- Attix, F. H. (1986). *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Attwood, D. (1999). *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Bacquet, G., Dugas, J., Escribe, C., Youdri, L., & Belin, C. (1975). E.S.R. of CO₃²⁻-Li⁺ centre in irradiated synthetic single crystal calcite. *Journal de Physique*, 36(5), 427–429.
- Baer, D. R., & Blanchard, D. L. (1993). Studies of the calcite cleavage surface for comparison with calculation. *Applied Surface Science*, 72(4), 295–300.
- Bahain, J.-J., Yokoyama, Y., Masaoudi, H., Falguères, C., & Laurent, M. (1994). Thermal behaviour of ESR signals observed in various natural carbonates. *Quaternary Science Reviews*, 13(5–7), 671–674.
- Baietto, V., Villeneuve, G., Guibert, P., & Schvoerer, M. (2000). EPR and TL correlation in some powdered Greek white marbles. *Applied Radiation and Isotopes*, 52(2), 229–235.
- Baietto, V., Villeneuve, G., Schvoerer, M., Bechtel, F., Herz, N., Baietto, V., ... Herz, N. (1999). Investigation of Electron Paramagnetic Resonance Peaks in Some Powdered Greek White Marbles. *Archaeometry*, 41(2), 253–265.
- Barabas, M., Bach, A., Mudelsee, M., & Mangini, A. (1992). General Properties of the Paramagnetic Centre at g = 2.0006 in Carbonates. *Quaternary Science Reviews*, 11, 165–171.
- Barabas, M., Mudelsee, M., Walther, R., & Mangini, A. (1992). Dose-response and thermal behaviour of the esr signal at g = 2.0006 in carbonates. *Quaternary Science Reviews*, 11.
- Baran, N. P., Vorona, I. P., Ishchenko, S. S., Nosenko, V. V., Zatonvskii, I. V., Gorodilova, N. A., & Povarchuk, V. Y. (2011). NO₃²⁻ and CO₂⁻ centers in synthetic hydroxyapatite: Features of the formation under γ - and UV-irradiations. *Physics of the Solid State*, 53(9), 1891–1894.
- Bartoll, J., Stöber, R., & Nofz, M. (2000). Generation and conversion of electronic defects in calcium carbonates by UV/Vis light. *Applied Radiation and Isotopes*, 52(5), 1099–1105.
- Basfar, A. A., Rehim, F. A., Al-Kahtani, H. A., & Alnasser, M. A. (2001). Accuracy of the Calibration Curve Method for Absorbed Dose Assessment in Irradiated Refrigerated Chicken Bone. *Journal of Food Science*, 66(1), 95–98.
- Benavides, R., González-Hernandez, R., González-Cantú, M. C., Reyes-Vielma, B., & Billingham, N. C. (2003). Accelerated degradation of highly loaded polypropylene. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(1), 41–49.
- Bobadilla-Sánchez, E. A., Martínez-Barrera, G., Brostow, W., & Datashvili, T. (2009). Effects of polyester fibers and gamma irradiation on mechanical properties of polymer concrete containing CaCO₃ and silica sand. *Express Polymer Letters*, 3(10), 615–620.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optics*. Academic Press.
- Boyjoo, Y., Pareek, V. K., & Liu, J. (2014). Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(35), 14270.
- Bójko, I. (1982). *Wstęp do elektronowego rezonansu paramagnetycznego*. Warszawa, Wrocław: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Brečević, L., & Kralj, D. (2007). On Calcium Carbonates: from Fundamental Research to Application. *Croatica Chemica Acta*, 80(3–4), 467–484.
- Brik, M. G. (2011). First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO₃ and calcite CaCO₃. *Physica B: Condensed Matter*, 406(4), 1004–1012.

- Broz, M. E., Cook, R. F., & Whitney, D. L. (2006). Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. *American Mineralogist*.
- Brundle, C. R., Evans, Charles A., J., & Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Bonston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington, Greenwich: Butterworth-Heinemann, Manning.
- Calderon, T., Aguilar, M., & Coy-Yll, R. (1983). Relationship between blue color and radiation damage in calcite. *Radiation Effects*, 76(5), 187–191.
- Calderon, T., Aguilar, M., Jaque, F., Coy-yll, R., Calderont, T., Aguilarf, M., & Jaque, F. (1984). Thermoluminescence from natural calcites. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 17(11), 2027–2038.
- Callens, F. J. (1997). Comparative EPR and ESR results on carbonate derived radicals in different host materials. *Nukleonika*.
- Callens, F., Vanhaelewyn, G., Matthys, P., & Boesman, E. (1998). EPR of carbonate derived radicals: Applications in dosimetry, dating and detection of irradiated food. *Applied Magnetic Resonance*, 14(2–3), 235–254.
- Carter, G. M., Henshall, J. L., & Wakeman, R. J. (1991). Influence of surfactants on the mechanical properties and comminution of wet-milled calcite. *Powder Technology*.
- Carter, G. M., Henshall, J. L., & Wakeman, R. J. (1993). Knoop hardness and fracture anisotropy of calcite. *Journal of Materials Science Letters*.
- Casari, W. R. (2006). Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. *Materials Science and Technology*, 22(7), 807–817.
- Chiesa, M., Giamello, E., & Che, M. (2010). EPR characterization and reactivity of surface-localized inorganic radicals and radical ions. *Chemical Reviews*, 110(3), 1320–1347.
- Chronowska-Przywara, K., Kot, M., & Zimowski, S. (2014). Techniki badawcze w analizie właściwości mechanicznych i tribologicznych cienkich warstw i powłok. *Zeszyty Naukowe. Transport / Politechnika Śląska*, 83, 39–49.
- Coy, E., Yate, L., Kabacińska, Z., Jancelewicz, M., Jurga, S., & Iatsunskyi, I. (2016). Topographic reconstruction and mechanical analysis of atomic layer deposited Al₂O₃/TiO₂ nanolaminates by nanoindentation. *Materials & Design*, 111(September), 584–591.
- Cunningham, J. (1967). Electron-Hole Trapping in X-Irradiated Calcium Carbonate and Sodium Nitrate. *Journal of Physical Chemistry*, 71(7), 1967–1970.
- De Cannière, P., Debuyst, R., Dejehet, F., & Apers, D. (1988). ESR study of internally α -irradiated (210Po nitrate doped) calcite single crystal. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 14(1–2), 267–273.
- de Leeuw, N. H., & Parker, S. C. (1998). Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(16), 2914–2922.
- de Lima, J. F., Valerio, M. E. G., & Okuno, E. (2001). Thermally assisted tunneling: An alternative model for the thermoluminescence process in calcite. *Physical Review B*, 64(1), 14105.
- de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Courtial, M., Signes-Frehel, M., Wang, G., & Gorse-Pomonti, D. (2016). A transmission electron microscopy study of radiation damages to β -dicalcium (Ca₂SiO₄) and M3-tricalcium (Ca₃SiO₅) orthosilicates. *Journal of Nuclear Materials*, 468, 113–123.
- Debuyst, R., Dejehet, F., & Idrissi, S. (1995). Decay Kinetics for Isotropic Radicals in Carbonates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(Part 2, No. 3B), 355–358.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1992). *An Introduction to Rock-Forming Minerals*. Harlow, England: Pearson Education Limited.
- Desrosiers, M. F., & Le, F. G. (1993). Estimation of the absorbed dose in radiation-processed food — 3: The effect of time of evaluation of the accuracy of the estimate. *Applied Radiation and Isotopes*, 44(1–2), 439–442.
- Desrosiers, M. F., Le, F. G., Harewood, P. M., Josephson, E. S., & Montesalvo, M. (1993). Estimation of the Absorbed Dose in Radiation-Processed Food. 4. EPR Measurements on Eggshell. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(9), 1471–1475.
- Dickinson, S. R., & McGrath, K. M. (2001). Quantitative determination of binary and tertiary calcium carbonate mixtures using powder X-ray diffraction. *Analyst*, 126(7), 1118–1121.
- Doehne, E., & Price, C. A. (2011). *Stone Conservation: An Overview of Current Research, 2nd edition. Book (Vol. 2)*.
- Dzwoniarek-Konieczna, M. (2014). Limestone in archaeometric studies: Archeological theory and research practice. In D. Michalska & M. Szczepaniak (Eds.), *Geosciences in Archaeometry: Methods and Case Studies* (pp. 77–95). Poznań: Bogucki Wydawnictwo Naukowe.
- Eachus, R. S., & Symons, M. C. R. (1968). Unstable intermediates. Part L. The NO₂- impurity centre in irradiated calcium carbonate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 437(124), 790.
- El-Faramawy, N. A. (2005). Comparison of γ - And UV-light-induced EPR spectra of enamel from deciduous molar teeth. *Applied Radiation and Isotopes*, 62(2 SPEC. ISS.), 191–195.
- Fattibene, P., & Callens, F. (2010). EPR dosimetry

- with tooth enamel: A review. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(11), 2033–2116.
- Fedorov, V. A., Pluzhnikova, T. N., Chemerkina, M. V., Chivanov, A. V., & Kirillov, R. A. (2008). Change in the plastic properties of ionic crystals under UV irradiation. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*.
- Fischer-Cripps, A. C. (2011). *Nanoindentation*. New York, NY: Springer New York.
- Fox, M. (2010). Optical Properties of Solids. *American Journal of Physics*, 70(12), 396.
- Fuller, A. M., & Tarr, C. E. (1972). EPR Study of Irradiation Products of NO₂⁻ and NO₃⁻ in KN₃. *The Journal of Chemical Physics*, 56(1), 438–440.
- García-Carmona, J., Gómez-Morales, J., Fraile-Sainz, J., & Rodríguez-Clemente, R. (2003). Morphological characteristics and aggregation of calcite crystals obtained by bubbling CO₂ through a Ca(OH)₂ suspension in the presence of additives. In *Powder Technology*.
- García-Pichel, F., & Bebout, B. (1996). Penetration of ultraviolet radiation into shallow water sediments: high exposure for photosynthetic communities. *Marine Ecology Progress Series*, 131, 257–262.
- García Carmona, J., Gómez Morales, J., & Rodríguez Clemente, R. (2003). Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)₂-CO₂-H₂O. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Gebauer, D., Volkel, A., & Colfen, H. (2008). Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science*, 322(5909), 1819–1822.
- Ghadami Jadval Ghadam, A., & Idrees, M. (2013). Characterization of CaCO₃ Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Technique in Different Concentrations of Surfactants. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 32(3), 27–35.
- Giorgi, R., Ambrosi, M., Toccafondi, N., & Baglioni, P. (2010). Nanoparticles for cultural heritage conservation: Calcium and barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation. *Chemistry - A European Journal*, 16(31), 9374–9382.
- Giorgi, R., Baglioni, P., Baglioni, M., & Berti, D. (2010). New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions and Hydroxide Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 43(6), 695–704.
- Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C., & Baglioni, P. (2002). Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: Paper and canvas deacidification. *Langmuir*, 18(21), 8198–8203.
- Golla-Schindler, U., Benner, G., Orchowski, A., & Kaiser, U. (2014). In Situ Observation of Electron Beam-Induced Phase Transformation of CaCO₃ to CaO via ELNES at Low Electron Beam Energies. *Microsc. Microanal.*, 20, 715–722.
- Goodman, B. A., & Raynor, J. B. (1970). Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 13, 135–362.
- Gray, R., & Stevenson, M. H. (2007). Effect of dose rate and length of storage on the ESR signal strength in irradiated chicken bone. *International Journal of Food Science & Technology*, 26(6), 669–672.
- Grün, R. (1989). Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International*, 1, 65–109.
- Grün, R. (1991). Potential and problems of ESR dating. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18(1–2), 143–153.
- Grün, R. (2006). Direct dating of human fossils. *American Journal of Physical Anthropology*, 131(S43), 2–48.
- Grün, R., & De Cannière, P. (1984). ESR-dating: Problems encountered in the evaluation of the naturally accumulated dose /AD/ of secondary carbonates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 85(4), 213–226.
- Gunda, R., & Volinsky, A. A. (2008). Tip-Induced Calcite Single Crystal Nanowear. In *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1049*.
- Guo, C., Zhou, L., & Lv, J. (2013). Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, 21(7), 449–456.
- Handin, J., Higgs, D. V., Lewis, D. R., & Weyl, P. K. (1957). Effects of gamma radiation on the experimental deformation of calcite and certain rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 68(9), 1203.
- Hennig, G. J., & Grün, R. (1983). ESR dating in quaternary geology. *Quaternary Science Reviews*, 2(2–3), 157–238.
- Hodge, H. C., & McKay, J. H. (1934). The “microhardness” of minerals comprising the Mohs scale. *American Mineralogist*, 19, 161–168.
- Hoffmann, R., Wochnik, A. S., Betzler, S. B., Matich, S., Griesshaber, E., Schmahl, W. W., & Scheu, C. (2014). TEM preparation methods and influence of radiation damage on the beam sensitive CaCO₃ shell of *Emiliania huxleyi*. *Micron*.
- Hosford, W. F. (2005). *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo Cambridge: Cambridge University Press.
- Hosoda, N., & Kato, T. (2001). Thin-Film Formation

- of Calcium Carbonate Crystals : *Cellulose*, (15), 688–693.
- Hossain, F. M., Murch, G. E., Belova, I. V., & Turner, B. D. (2009). Electronic, optical and bonding properties of CaCO₃ calcite. *Solid State Communications*, 149(29–30), 1201–1203.
- Hughes, R. C., & Soos, Z. G. (1970). EPR of CO₂ – Defects in Calcite: Motional and Nonsecular Contributions. *The Journal of Chemical Physics*, 52(12), 6302–6310.
- Idrissi, S., Bentourkia, M., & Debuyst, R. (1999). Further comments on decay kinetics of isotropic radicals in carbonates. *Ancient TL*, 17(1), 5–10.
- Ihli, J., Wong, W. C., Noel, E. H., Kim, Y.-Y., Kulak, A. N., Christenson, H. K., ... Meldrum, F. C. (2014). Dehydration and crystallization of amorphous calcium carbonate in solution and in air. *Nature Communications*, 5:3169.
- Ikeya, M. (1993). *New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific.
- Ikeya, M. (2004). ESR Dating, Dosimetry and Microscopy for Terrestrial and Planetary Materials. *Electron Paramagnetic Resonance*, 19, 1–32.
- Ivannikov, A. A., Skvortzov, V. G., Stepanenko, V. F., Tikunov, D. D., Fedosov, I. M., Romanyukha, A. A., & Wieser, A. (1997). Wide Scale EPR Retrospective Dosimetry: Results and Problems. *Radiation Protection Dosimetry*, 71(3), 175–180.
- Jaracz, P. (2001). *Promieniowanie jonizujące w środowisku człowieka*. Warszawa: Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego.
- Jiao, L., Takada, J., Endo, S., Tanaka, K., Zhang, W., Ivannikov, A., & Hoshi, M. (2007). Effects of sunlight exposure on the human tooth enamel ESR spectra used for dose reconstruction. *Journal of Radiation Research*, 48(1), 21–29.
- Jin, H., Lu, Y., Ma, P.-P., Wu, S.-S., & Shen, J. (2014). Structure and properties of irradiated HDPE high-density polyethylene/calcium carbonate composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–11.
- Jonas, M. (1997). Concepts and methods of ESR dating. *Radiation Measurements*, 27(5–6), 943–973.
- Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., & Dobosz, B. (2014). EPR investigation of UV light effect on calcium carbonate powders with different grain sizes. *Radiation Protection Dosimetry*, 159(1–4), 149–154.
- Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., Dobosz, B., & Nawrocka, D. (2012). ESR investigation of structure and dynamics of paramagnetic centres in lime mortars from Budinjak, Croatia. *Radiation Measurements*, 47(9), 825–829.
- Kabacińska, Z., Krzyminiewski, R., Michalska, D., & Dobosz, B. (2014). Investigation of lime mortars and plasters from archaeological excavations in Hippos (Israel) using Electron Paramagnetic Resonance. *Geochronometria*, 41(2), 112–120.
- Kai, A., & Miki, T. (1992). Electron spin resonance of sulfite radicals in irradiated calcite and aragonite. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 40(6), 469–476.
- Kalita, J. M., & Wary, G. (2014). Thermoluminescence study of X-ray and UV irradiated natural calcite and analysis of its trap and recombination level. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 125, 99–103.
- Kalita, J. M., & Wary, G. (2016). X-ray dose response of calcite - A comprehensive analysis for optimal application in TL dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 383, 93–102.
- Kelly, A., & Knowles, K. M. (2012). *Crystallography and Crystal Defects*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Kęcki, Z. (2013). *Podstawy spektroskopii molekularnej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Kędra-Królik, K. (2009). *Opracowanie nowej metody wytwarzania submikrometrycznych kryształów węglanu wapnia w kontrolowanej reakcji wodorotlenku wapnia z dwutlenkiem węgla*. Instytut Chemii Fizycznej PAN.
- Kim, Y.-Y., Carloni, J. D., Demarchi, B., Sparks, D., Reid, D. G., Kunitake, M. E., ... Meldrum, F. C. (2016). Tuning hardness in calcite by incorporation of amino acids. *Nature Materials*, 15(8), 903–910.
- Kim, Y.-Y., Schenk, A. S., Ihli, J., Kulak, A. N., Hetherington, N. B. J., Tang, C. C., ... Meldrum, F. C. (2014). A critical analysis of calcium carbonate mesocrystals. *Nature Communications*, 5.
- Kim, Y. Y., Ribeiro, L., Maillot, F., Ward, O., Eichhorn, S. J., & Meldrum, F. C. (2010). Bio-inspired synthesis and mechanical properties of calcite-polymer particle composites. *Advanced Materials*.
- Kim, Y. Y., Semsarilar, M., Carloni, J. D., Cho, K. R., Kulak, A. N., Polishchuk, I., ... Meldrum, F. C. (2016). Structure and Properties of Nanocomposites Formed by the Occlusion of Block Copolymer Worms and Vesicles Within Calcite Crystals. *Advanced Functional Materials*.
- Knoll, G. E. (2000). *Radiation Detection and Measurement*. New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore: John Wiley & Sons, Inc.
- Knoop, F., Peters, C. G., & Emerson, W. B. (1939). A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 23(1), 39.
- Konrad, F., Gallien, F., Gerard, D. E., & Dietzel, M. (2016). Transformation of Amorphous Calcium

- Carbonate in Air. *Crystal Growth and Design*, 16(11), 6310–6317.
- Kontrec, J., Kralj, D., Brečević, L., Falini, G., Fermani, S., Noethig-Laslo, V., & Mirosavljević, K. (2004). Incorporation of Inorganic Anions in Calcite. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(23), 4579–4585.
- Kosturkiewicz, Z. (2004). *Metody krystalografii*. Poznań: Wydawnictwo Naukowe UAM.
- Kralj, D., Kontrec, J., Brečević, L., Falini, G., & Nöthig-Laslo, V. (2004). Effect of Inorganic Anions on the Morphology and Structure of Magnesium Calcite. *Chemistry - A European Journal*, 10(7), 1647–1656.
- Kundu, H. K., Sato, H., Ganas, A., & Ikeya, M. (2005). Applied Magnetic Resonance ESR Studies on Calcite Encrustation on Fli Neotectonic Fault, Greece. *Appl. Magn. Reson.*, 29, 185–194.
- Kunitake, M. E. (2015). *The Effects of Structure and Composition on the Hardness of Biogenic and Synthetic Single Crystal Calcite*. Cornell University.
- Kunitake, M. E., Baker, S. P., & Estroff, L. A. (2012). The effect of magnesium substitution on the hardness of synthetic and biogenic calcite. *MRS Communications*, 2(3), 113–116.
- Kunitake, M. E., Mangano, L. M., Peloquin, J. M., Baker, S. P., & Estroff, L. A. (2013). Evaluation of strengthening mechanisms in calcite single crystals from mollusk shells. *Acta Biomaterialia*, 9, 5353–5359.
- Lee, S.-W., Kim, Y.-J., Lee, Y.-H., Guim, H., & Han, S. M. (2016). Behavior and characteristics of amorphous calcium carbonate and calcite using CaCO₃ film synthesis. *Materials & Design*, 112, 367–373.
- Leong, Y. W., Abu Bakar, M. B., Mohd Ishak, Z. A., & Ariffin, A. (2004). Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment. *Polymer Degradation and Stability*, 83(3), 411–422.
- Leyland, A., & Matthews, A. (2000). On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*.
- Liidja, G., Past, J., Puskar, J., & Lippmaa, E. (1996). Paramagnetic resonance in tooth enamel created by ultraviolet light. *Applied Radiation and Isotopes*, 47(8), 785–788.
- Ma, Y., Cohen, S. R., Addadi, L., & Weiner, S. (2008). Sea urchin tooth design: An “all-calcite” polycrystalline reinforced fiber composite for grinding rocks. *Advanced Materials*.
- Machel, H.-G. (1985). Cathodoluminescence in Calcite and Dolomite and Its Chemical Interpretation. *Geoscience Canada*, 12(4), 139–147.
- Machel, H. G., Hans, G., Burton, E. A., & Elizabeth, A. (1991). Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite, and their implications for studies of carbonate diagenesis. *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications. SEPM Short Course*, 25, 37–57.
- Marfunin, A. S. (1979). *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Marshall, S. A., & Mcmillan, J. A. (1968). Electron Spin Resonance Absorption Spectrum of CO₂-Molecule Ions Associated with F⁻ Ions in Single-Crystal Calcite. *J. Chem. Phys. Additional Information on J. Chem. Phys. Journal Homepage*, 49(4887).
- Marshall, S. A., McMillan, J. A., & Serway, R. A. (1968). Electron Spin Resonance Absorption Spectrum of Y³⁺ - Stabilized CO₃²⁻ Molecule-Ion in Single-Crystal Calcite. *The Journal of Chemical Physics*, 48(11), 5131–5137.
- Marshall, S. A., & Reinberg, A. R. (1963). Paramagnetic resonance absorption spectrum of trivalent iron in single-crystal calcite. *Physical Review*.
- Marshall, S. A., Reinberg, A. R., Serway, R. A., & Hodges, J. A. (1964). Electron spin resonance absorption spectrum of CO₂ - molecule-ions in single crystal calcite. *Molecular Physics*, 8(3), 225–231.
- McKeever, S. W. S., & Chen, R. (1997). Luminescence models. *Radiation Measurements*, 27(5–6), 625–661.
- McKenna, K. P., & Shluger, A. L. (2008). Electron-trapping polycrystalline materials with negative electron affinity. *Nature Materials*, 7(11), 859–62.
- McKenna, K. P., & Shluger, a L. (2011). Electron and hole trapping in polycrystalline metal oxide materials. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 467(2131), 2043–2053.
- McMillan, J. A., & Marshall, S. A. (1968). Motional Effects in the Electron Spin Resonance Absorption Spectrum of CO₂-Molecule Ions in Single-Crystal Calcite. *J. Chem. Phys. Additional Information on J. Chem. Phys. Journal Homepage*, 48(467).
- Medeiros, S. K., Albuquerque, E. L., Maia, F. F., Caetano, E. W. S., & Freire, V. N. (2007). Electronic and optical properties of CaCO₃ calcite, and excitons in Si@CaCO₃ and CaCO₃@SiO₂ core-shell quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(18), 5747–5752.
- Merkel, C., Deuschle, J., Griesshaber, E., Enders, S., Steinhauser, E., Hochleitner, R., ... Schmahl, W. W. (2009). Mechanical properties of modern calcite- (*Mergerlia truncata*) and phosphate-shelled brachiopods (*Discradisca stella* and *Lingula anatina*) determined by nanoindentation.

- Journal of Structural Biology*, 168, 396–408.
- Michalska, D. (2014). Mortar in archaeometric research. In D. Michalska & M. Szczepaniak (Eds.), *Geosciences in Archaeometry: Methods and Case Studies* (pp. 119–125). Bogucki Wydawnictwo Naukowe.
- Michel, F. M., MacDonald, J., Feng, J., Phillips, B. L., Ehm, L., Tarabrella, C., ... Reeder, R. J. (2008). Structural characteristics of synthetic amorphous calcium carbonate. *Chemistry of Materials*.
- Miki, T., Kai, A., & Murata, T. (1993). Radiation-induced radicals in sulfite-doped CaCO₃. *Applied Radiation and Isotopes*, 44(1–2), 315–319.
- Misra, S. K., & Freed, J. H. (2011). Molecular Motions. *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Applications*, 497–544.
- Mohamed, M. A., Shaltout, N. A., & El Miligy, A. A. (2011). The effect of gamma irradiation and particle size of CaCO₃ on the properties of HDPE/EPDM blends. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1), 71–77.
- Molodkov, A. (1988). ESR dating of Quaternary shells: recent advances. *Quaternary Science Reviews*, 7, 477–484.
- Molodkov, A. (1989). The problem of long-term fading of absorbed palaeodose on ESR-dating of quaternary mollusc shells. *Applied Radiation and Isotopes*, 40(10–12), 1087–1093.
- Mrozek-Wysocka, M. (2014). Ancient marbles: Provenance determination by archaeometric study. In D. Michalska & M. Szczepaniak (Eds.), *Geosciences in Archaeometry: Methods and Case Studies* (pp. 97–117). Poznań: Bogucki Wydawnictwo Naukowe.
- Murphy, D. M. (2009). EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy of Polycrystalline Oxide Systems. In S. D. Jackson & J. Hargreaves, Justin S (Eds.), *Metal Oxide Catalysis* (Vol. 1, pp. 1–50). Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Nagabhushana, H., Nagaraju, G., Nagabhushana, B. M., Shivakumara, C., & Chakradhar, R. P. S. (2010). Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO₄ pseudomicrospheres. *Philosophical Magazine Letters*, 90(4), 289–298.
- Naka, K., & Chujo, Y. (2001). Control of Crystal Nucleation and Growth of Calcium Carbonate by Synthetic Substrates. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3245–3259.
- Nambi, K. S. V. (1977). *Thermoluminescence: Its Understanding and Applications*. Sao Paulo - Brasil: Instituto de Energia Atômica.
- Nilsson, J., Lund, E., & Lund, A. (2001). The effects of UV-irradiation on the ESR-dosimetry of tooth enamel. *Applied Radiation and Isotopes*, 54, 131–139.
- Oduwole, A. D., & Sales, K. D. (1994). Transient ESR signals induced by γ -irradiation in tooth enamel and in bone. *Quaternary Science Reviews*, 13(5–7), 647–650.
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564–1583.
- Onori, S., & Pantaloni, M. (2007). Electron spin resonance technique identification and dosimetry of irradiated chicken eggs. *International Journal of Food Science & Technology*, 29(6), 671–677.
- Ostrowski, K., Dziedzic-Goćławska, A., Stachowicz, W., & Michalik, J. (1974). Accuracy, Sensitivity, and Specificity of Electron Spin Resonance Analysis of Mineral Constituents of Irradiated Tissues. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 238(1), 186–201.
- Parlato, A., Calderaro, E., Bartolotta, A., D'Oca, M. C., Brai, M., Marrale, M., & Tranchina, L. (2007). Application of the ESR spectroscopy to estimate the original dose in irradiated chicken bone. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8–9), 1466–1469.
- Penkala, T. (1972). *Zarys krystalografii*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Polikreti, K., Maniatis, Y., Bassiakos, Y., Kourou, N., & Karageorghis, V. (2004). Provenance of archaeological limestone with EPR spectroscopy: The case of the Cypriote-type statuettes. *Journal of Archaeological Science*, 31, 1015–1028.
- Presser, V., Gerlach, K., Vohrer, A., Nickel, K. G., & Dreher, W. F. (2010). Determination of the elastic modulus of highly porous samples by nanoindentation: A case study on sea urchin spines. *Journal of Materials Science*, 45, 2408–2418.
- Pszonka, J. (2015). Analiza petrograficzna surowców skalnych za pomocą katodoluminescencji na przykładzie piaskowców cergowskich (Karpaty zewnętrzne). *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi I Energią PAN*, 89.
- Qing, P., Huang, S., Gao, S., Qian, L., & Yu, H. (2015). Effect of gamma irradiation on the wear behaviour of human tooth enamel. *Nature Publishing Group*, 5:11568.
- Radwański, A. (1999). Węglany. In P. Roniewicz (Ed.), *Przewodnik do ćwiczeń z geologii dynamicznej*. Warszawa: Polska Agencja Ekologiczna S.A.
- Raju, K. S. (1977). Radiation effects in calcite. *Pramana*, 8(3), 266–275.
- Regulla, D. F., Wieser, A., & Göksu, H. Y. (1985). Effects of sample preparation on the ESR spectra of calcite, bone and volcanic material. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* (1982), 10(4–6), 825–830.
- Rodriguez-Navarro, C., Burgos Cara, A., Elert, K., Putnis, C. V., & Ruiz-Agudo, E. (2016). Direct Nanoscale Imaging Reveals the Growth of Calcite Crystals via Amorphous Nanoparticles.

- Crystal Growth and Design*, 16(4), 1850–1860.
- Rossi, A. M., & Poupeau, G. (1989). Radiation-induced paramagnetic species in natural calcite speleothems. *Appl. Radiat. Isot. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A*, 40(10–12), 1133–1137.
- Rossi, A., Poupeau, G., & Danon, J. (1985). On some paramagnetic species induced in natural calcites by β and γ -rays irradiations. *CBPF Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Notas de Física*.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. San Diego: Academic Press.
- Rudko, V. V., Vorona, I. P., Baran, N. P., & Ishchenko, S. S. (2007). γ - and UV-induced CO₂- radicals in tooth enamel. *Radiation Measurements*, 42(6–7), 1181–1184.
- Rymuza, Z. (2000). Badania mikro/nanomechaniczne i mikro/nanotribologiczne materiałów, w szczególności ultracienkich powłok. *Wydawnictwo PAK*, 10, 22–27.
- Sadło, J., Bugaj, A., Strzelczak, G., Sterniczuk, M., & Jaegermann, Z. (2015). Multifrequency EPR study on radiation induced centers in calcium carbonates labeled with ¹³C. *Nukleonika*, 60(3), 429–434.
- Sato, H., Tani, A., Fielding, A. J., Eaton, S. S., Eaton, G. R., Whitehead, N. E., & Ikeya, M. (2004). Spatial distribution and formation of nitrate radical NO₃⁻ in Antarctic calcitic evaporates. *Applied Magnetic Resonance*, 26(4), 601–616.
- Schramm, D. U., & Rossi, A. M. (1996). Electron spin resonance (ESR), electron nuclear double resonance (ENDOR) and general triple resonance of irradiated biocarbonates. *Applied Radiation and Isotopes*, 47(11/12), 1443–1455.
- Sekkal, W., & Zaoui, A. (2013). Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs. *Scientific Reports*, 3:1587.
- Serway, R. A., & Marshall, S. A. (1967a). Electron Spin Resonance Absorption Spectra of CO₃⁻ and CO₃²⁻ Molecule—Ions in Irradiated Single-Crystal Calcite. *The Journal of Chemical Physics*, 46(5), 1949–1952.
- Serway, R. A., & Marshall, S. A. (1967b). Electron Spin Resonance Absorption Spectrum of Orthorhombic CO₃⁻ Molecule—Ions in Irradiated Single Crystal Calcite. *The Journal of Chemical Physics*, 47(2), 868–869.
- Sholom, S., Desrosiers, M., Chumak, V., Luckyanov, N., Simon, S. L., & Bouville, A. (2010). UV Effects in Tooth Enamel and Their Possible Application in EPR Dosimetry With Front Teeth. *Health Physics*, 98(2), 360–368.
- Sholom, Haskell, E., Kenner, G., Hayes, R., & Chumak, V. (1998). Properties of light induced EPR signals in enamel and their possible interference with gamma-induced signals. *Radiation Measurements*, 29(1), 113–118.
- Shopov, Y. Y. (2004). Activators of luminescence in speleothems as source of major mistakes in interpretation of luminescent paleoclimatic records. *International Journal of Speleology*, 33(1/4), 25–33.
- Skinner, A. J., LaFemina, J. P., & Jansen, H. J. F. (1994). Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *American Mineralogist*, 79(3–4), 205–214.
- Słowik, G. (2012). Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych. *Nauka Dla Gospodarki, Absorbenty I Katalizatory. Wybrane Technologie a Środowisko*, 2, 219–245.
- Smith, B. W., Smart, P. L., & Symons, M. C. R. (1985). ESR signals in a variety of speleothem calcites and their suitability for dating. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)*, 10(4–6), 837–844.
- Sommerdijk, N. A. J. M., Leeuwen, E. N. M. van, Vos, M. R. J., & Jansen, J. A. (2007). Calcium carbonate thin films as biomaterial coatings using DNA as crystallization inhibitor. *CrystEngComm*, 9(12), 1209.
- Stabin, M. G. (n.d.). *Radiation protection and dosimetry: an introduction to health physics*. New York: Springer.
- Stankowski, J., & Hilczer, W. (2005). *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Stashans, A., & Chamba, G. (2011). A new insight on the role of Mg in calcite. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(10), 2436–2443.
- Stashans, A., Chamba, G., & Pinto, H. (2007). Electronic structure, chemical bonding, and geometry of pure and Sr-doped CaCO₃. *Journal of Computational Chemistry*, 29(3), 343–349.
- Sugiura, Y., Onuma, K., Kimura, Y., Tsukamoto, K., & Yamazaki, A. (2013). Acceleration and inhibition effects of phosphate on phase transformation of amorphous calcium carbonate into vaterite. *American Mineralogist*, 98, 262–270.
- Symons, M. (1987). *Spektroskopia EPR w chemii i biochemii*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Szwedowski, A. (1996). *Materiałoznawstwo optyczne i optoelektroniczne. Ogólne właściwości materiałów*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Talghader, J. J., Mah, M. L., Yukihara, E. G., & Coleman, A. C. (2016). Thermoluminescent microparticle thermal history sensors, (April).
- Taylor, E. W. (1949). Correlation of the Mohs' s scale of hardness with the Vickers' s hardness numbers. *Mineral. Mag.*, 28, 718–721.
- Vaz, J. E., Kemmey, P. J., & Levy, P. W. (1965). *The Effects of Ultraviolet Light Illumination on The Thermoluminescence of Calcite*. U.S. Atomic

- Energy Commission.
- Vaz, J. E., & Zeller, E. J. (1966). Thermoluminescence of calcite from high gamma radiation doses. *American Mineralogist*, 51, 1156–1166.
- Visocekas, R., Ceva, T., Marti, C., Lefauchaux, F., & Robert, M. C. (1976). Tunneling processes in afterglow of calcite. *Physica Status Solidi (a)*, 35(1), 315–327.
- Visocekas, R., & Geoffroy, A. (1977). Tunnelling afterglows and retrapping in calcite. *Physica Status Solidi (a)*, 41(2), 499–503.
- Vorona, I. P., Baran, N. P., Ishchenko, S. S., & Rudko, V. V. (2007). Separation of the contributions from γ - and UV-radiation to the EPR spectra of tooth enamel plates. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(5), 553–556.
- Wala, A. (2002). *Metody badania materiałów*. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- Wallace, S. K., & McKenna, K. P. (2014). Grain Boundary Controlled Electron Mobility in Polycrystalline Titanium Dioxide. *Advanced Materials Interfaces*, 1(5), 1–5.
- Weil, J. A., & Bolton, J. R. (2007). *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Wencka, M., Hoffmann, S. K., & Hercman, H. (2005). EPR dating of hydroxyapatite from fossil bones. Transient effects after γ and UV irradiation. *Acta Physica Polonica A*, 108(2), 331–337.
- Wencka, M., Hoffmann, S. K., Krzymiński, R., & Mielcarek, S. (2005). Temperature effects in ESR spectra of radical centres in dripstone calcite samples used for ESR dating. *Acta Physica Polonica A*, 108(3), 491–503.
- Wencka, M., Lijewski, S., & Hoffmann, S. K. (2008). Dynamics of CO₂- radiation defects in natural calcite studied by ESR, electron spin echo and electron spin relaxation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(25), 255237.
- Wertz, J. E., & Bolton, J. R. (1972). *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Westbrook, J. H., & Jorgensen, P. J. (1968). Effects of water desorption on indentation microhardness anisotropy in minerals. *American Mineralogist*, 53.
- Winchell, H. (1945). The Knoop Microhardness Tester as a Mineralogical Tool. *American Mineralogist*, 30, 583–595.
- Won, Y.-H., Jang, H. S., Chung, D.-W., & Stanciu, L. A. (2010). Multifunctional calcium carbonate microparticles: Synthesis and biological applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(36), 7728.
- Wong, T. Y., & Bradt, R. C. (1992). Microhardness anisotropy of single crystals of calcite, dolomite and magnesite on their cleavage planes. *Materials Chemistry and Physics*, 30, 261–266.
- Yang, J. H., & Shih, S. M. (2010). Preparation of high surface area CaCO₃ by bubbling CO₂ in aqueous suspensions of Ca(OH)₂: Effects of (NaPO₃)₆, Na₅P₃O₁₀, and Na₃PO₄ additives. *Powder Technology*, 197(3), 230–234.
- Yokoyama, Y., Bibron, R., & Leger, C. (1988). ESR dating of palaeolithic calcite: A comparison between powder and monocrystal spectra with thermal annealing. *Quaternary Science Reviews*.
- Zhou, G.-T., Yao, Q.-Z., Fu, S.-Q., & Guan, Y.-B. (2010). Controlled crystallization of unstable vaterite with distinct morphologies and their polymorphic transition to stable calcite. *European Journal of Mineralogy*, 22(2), 259–269.
- Ziegelmann, B., Bögl, K. W., & Schreiber, G. A. (1999). TL and ESR signals of mollusc shells - Correlations and suitability for the detection of irradiated foods. *Radiation Physics and Chemistry*, 54(4), 413–423.
- Zügner, S., Marquardt, K., & Zimmermann, I. (2006). Influence of nanomechanical crystal properties on the comminution process of particulate solids in spiral jet mills. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 62, 194–201.

Strony internetowe:

- Crystran. www.crystran.co.uk/optical-materials/calcite-caco3 (dostęp 18.07.2016)
- European Calcium Carbonate Association (CCA-Europe). www.ima-europe.eu (dostęp 30.05.2016)
- The Center for X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory. <http://henke.lbl.gov> (dostęp 17.07.2016)
- Hysitron. www.hysitron.com (dostęp 16.02.2017)
- Rad Pro Calculator. www.radprocalculator.com (dostęp 13.09.2016).

(213 pozycji)

...oraz mojemu 