

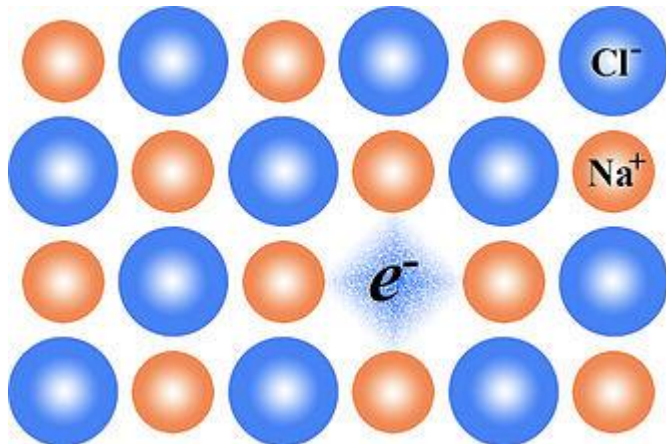
ESR, RISONANZA DI SPIN ELETTRONICA

La tecnica ESR, anche detta EPR risonanza paragnetica elettronica, misura la dose di radiazione nucleare ricevuta dal campione alla stessa stregua della TL, anche se la terminologia è storicamente diversa. Per la TL si usa di solito parlare di PALEODOSE, mentre per la ESR si parla di dose accumulata, AD, o dose totale, TD.

Anche in questo caso l'età è data dal rapporto tra la dose accumulata e la dose annuale: $\text{età} = (\text{dose accumulata}) / (\text{dose annuale})$.

Anche per l'ESR il tempo zero corrisponde al momento della crescita del cristallo.

L'ESR misura direttamente il numero di elettroni intrappolati, senza bisogno di svuotare le trappole come nel caso di TL o OSL.



Centro di colore nel cloruro di sodio

PRINCIPIO FISICO DELL' ESR

L'elettrone ha una proprietà intrinseca chiamata SPIN. Lo spin ha due stati possibili legati alla sua orientazione rispetto ad un generico asse nello spazio. Può essere orientato parallelamente o anti-parallelamente, spin su o spin giù.

Questi due stati diversi determinano molte proprietà di atomi e molecole. Nell'atomo di elio ci sono due elettroni con spin antiparalleli nello stesso stato elettronico energeticamente più basso, lo stato 1s.

Il principio di Pauli è la proprietà degli elettroni di dover occupare stati diversi.

Nello stato 1s ci possono essere solo due elettroni, uno con spin su, uno con spin giù.

Un terzo elettrone, nell'atomo di Litio, deve quindi occupare uno stato diverso, lo stato 2s che si trova a più alta energia.

E' in questo modo che spieghiamo la struttura della tavola periodica degli elementi: uno stato s può contenere 2 elettroni, uno stato p ne può contenere 6, uno stato d ne può contenere 10, etc.

Effetto Zeeman, ESR

In un atomo, l'orbita elettronica è descritta, dal numero quantico principale n , associato all'energia, e dai numeri quantici l , m_l , associati al momento angolare e alla sua componente lungo un asse prefissato. Essendo l'elettrone carico, a questo moto orbitale sarà associato un momento di dipolo magnetico orbitale che tenderà ad orientarsi in presenza di un campo magnetico esterno. Un effetto simile si ha per lo spin dell'elettrone a cui è associato un momento di dipolo magnetico intrinseco che pure lui tende a orientarsi in un campo magnetico esterno.

L'energia degli stati dipende dall'orientazione di orbita e spin rispetto al campo magnetico, i livelli si separano e la riga della transizione elettromagnetica (alle frequenze Vis-UV) tra una coppia di stati si divide in più righe: effetto Zeeman.

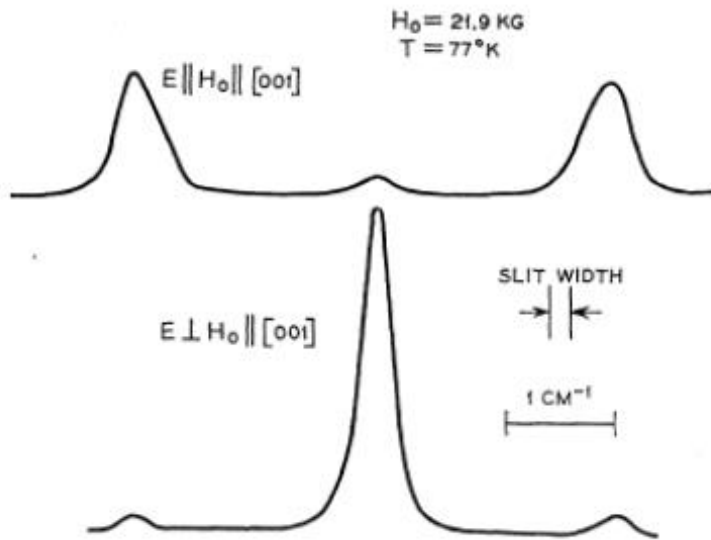


FIG. 1. Zeeman effect of the 11 498 cm^{-1} fluorescence of $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ (Conc. $\text{V}^{2+} \sim 0.01\%$) at 77°K.

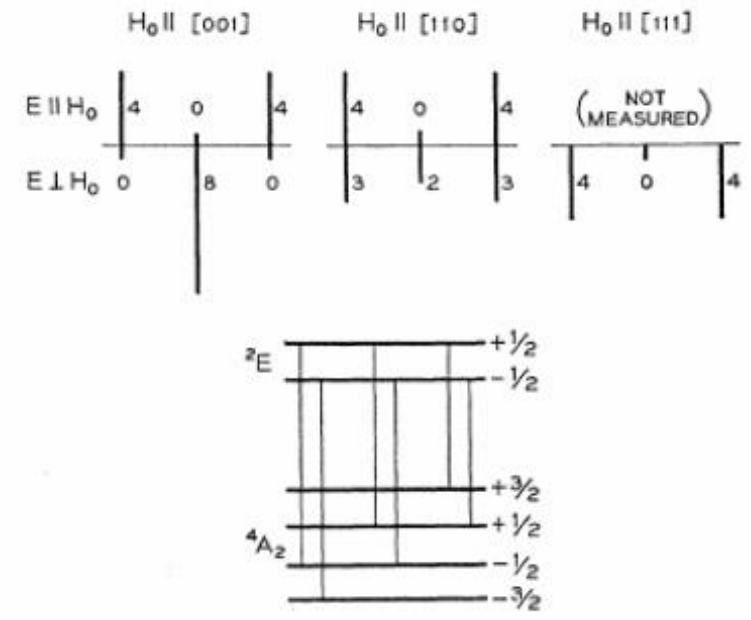
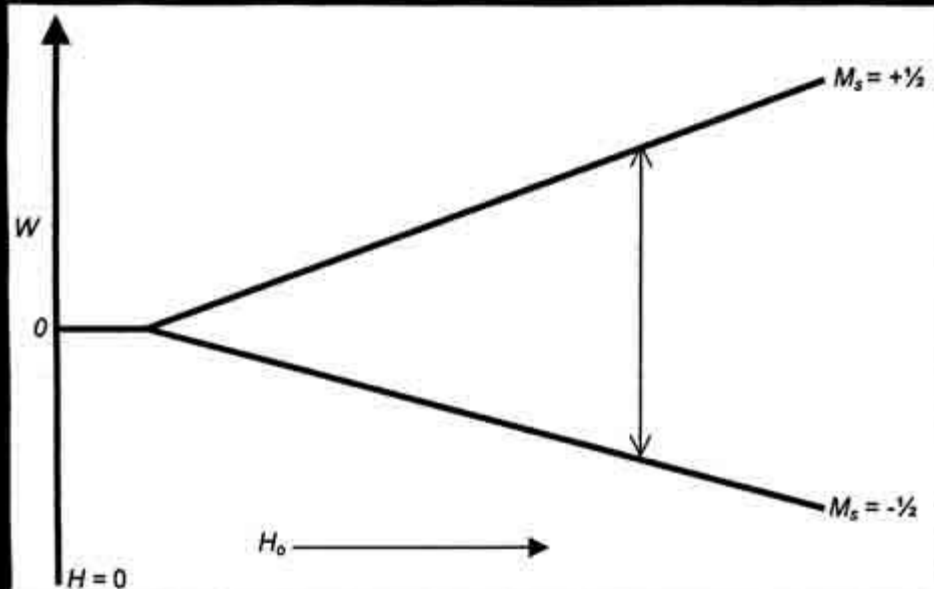


FIG. 2. Normalized experimental intensities of the Zeeman components of the 11 498 cm^{-1} fluorescence, with the magnetic field in different crystallographic directions. The numbers represent the theoretical relative intensities assuming pure magnetic dipole transitions.

L'effetto Zeeman osserva quindi una struttura fine nelle righe di assorbimento o luminescenza che si hanno per transizioni ottiche tra due stati elettronici lontani in energia. Si parla di struttura fine perché la separazione tra i livelli magnetici è molto inferiore alla separazione dei due livelli elettronici coinvolti nella transizione. Le tecniche spettroscopiche nel UV-Vis-IR permettono di studiare la natura dei centri paramagnetici attivi in ESR.

L'ESR invece rivela la transizione tra sottolivelli magnetici appartenenti allo stesso stato elettronico.

In assenza di un campo magnetico esterno i due stati di spin dell'elettrone hanno la stessa energia. In un campo magnetico i due stati si separano in energia e la separazione è proporzionale al campo magnetico. Un elettrone che occupa lo stato più basso in energia può transire a quello più alto assorbendo un fotone e rovesciando la direzione dello spin. Il fotone deve avere un'energia, $h\nu$, pari alla differenza di energia tra i due stati. Con i campi magnetici ottenibili in laboratorio facendo passare corrente in una bobina, la frequenza della transizione è nell'intervallo delle microonde.



La differenza di energia tra i due livelli, ΔE , è data da:

$$\Delta E = g \mu_B H = h \nu \quad (1)$$

dove:

g è il fattore di Landè,

μ_B è il magnetone di Bohr, $\mu_B = 9.27314 \times 10^{-21}$ erg/Gauss,

H è il campo magnetico esterno,

h è la costante di Planck, $h = 6.62554 \times 10^{-27}$ erg/sec,

ν è la frequenza della transizione.



La cavità dello spettrometro ESR contiene un campo magnetico uniforme e il campo delle microonde.

Nella pratica la sorgente a microonde ha frequenza fissa e viene invece cambiata in maniera continua l'intensità del campo magnetico. Quando il campo ha il giusto valore per avere una risonanza tra la frequenza delle microonde e quella della transizione elettronica, si ha assorbimento di potenza elettromagnetica direttamente misurata dallo strumento che fornisce la potenza. L'assorbimento è proporzionale al numero di elettroni che transiscono e quindi al numero di trappole occupate presenti nel cristallo, a sua volta proporzionale alla dose accumulata indotta dalle radiazioni nucleari.

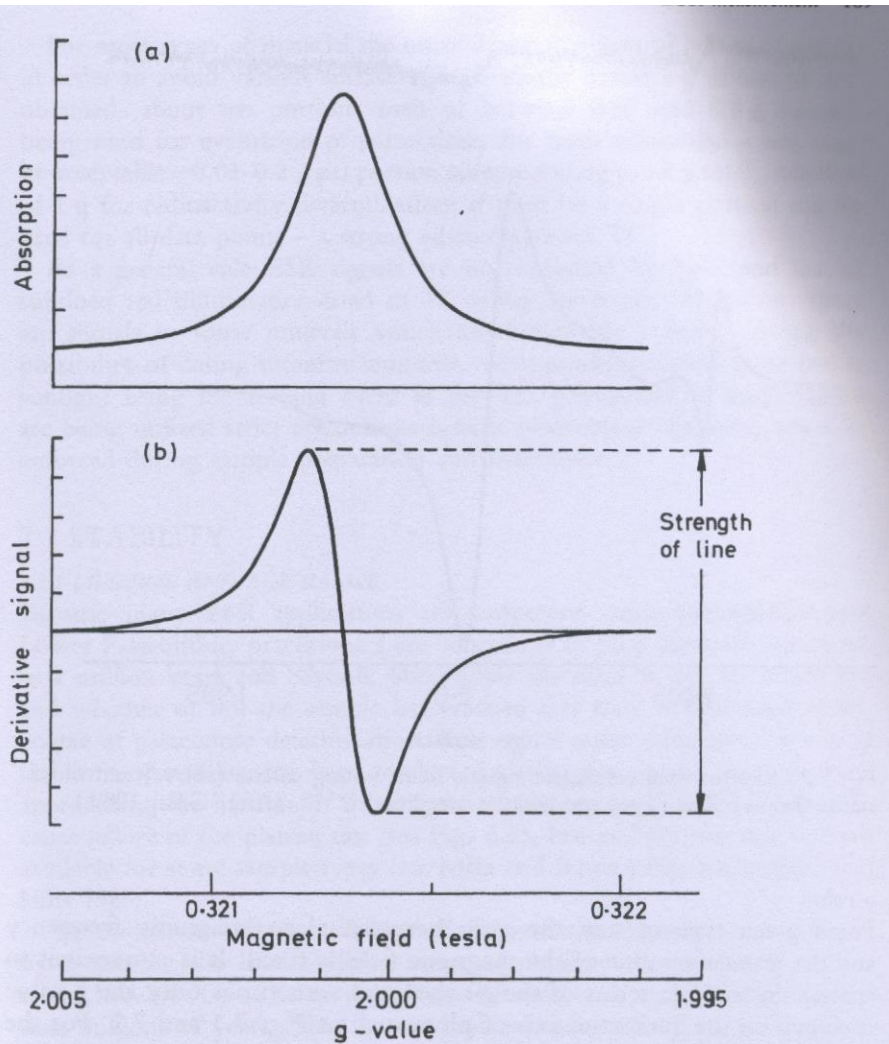


Fig. 7.1 (a) At a certain value of magnetic field, 0.32134 T in the example shown, the natural frequency of trapped electrons at a particular crystal defect is equal to the frequency of the applied electromagnetic power; there is then resonance and absorption of power is a maximum. (b) For measurement purposes it is advantageous to obtain, by electronic processing, the *first derivative* of the absorption; this is the slope of the tangent to the absorption curve. The *g*-value is always the same for a given defect, even though a different applied frequency may be used.

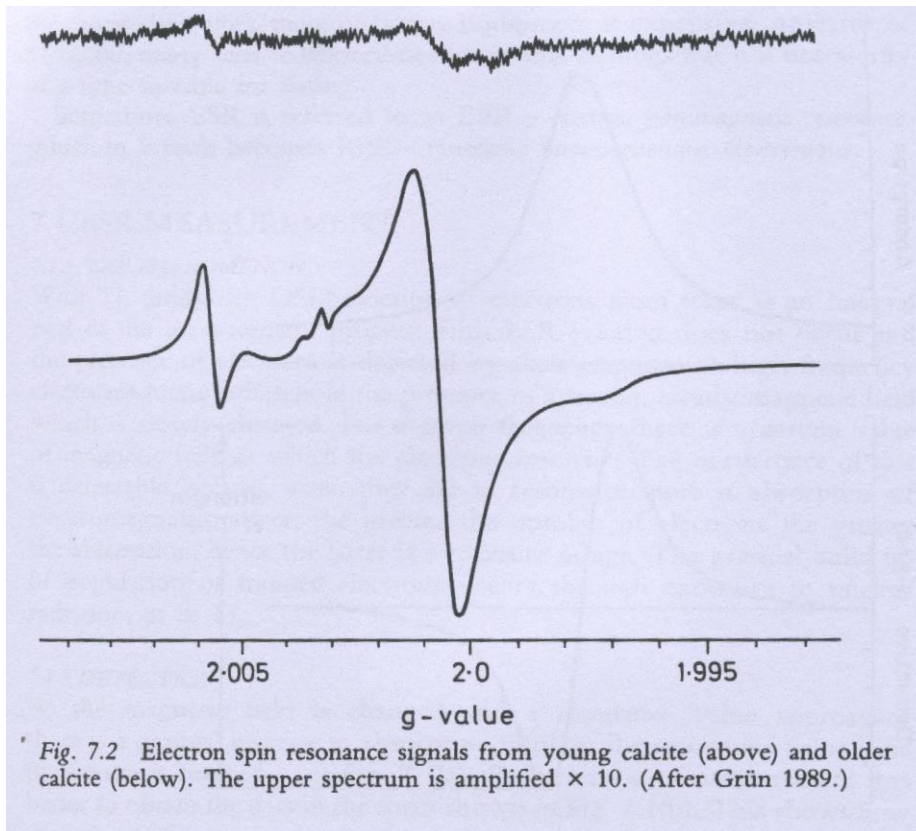
Il rapporto tra la frequenza di risonanza ed il relativo campo magnetico è misurato dal fattore g che vale 2 per una transizione pura di spin, ma può assumere valori diversi legati al moto spaziale dell'elettrone. Ogni tipo di trappola ha il suo tipico fattore g . La misura fornisce quindi il tipo ed numero di trappole presenti.

Nel grafico sotto è riportata la derivata dell'assorbimento che si ottiene sovrapponendo un (debole) campo magnetico alternato a quello continuo. Questa tecnica dà risultati più precisi.

Il campione, contenuto in una fiala di quarzo, è posto nella cavità risonante delle microonde nella zona di campo magnetico uniforme.

La misura dura pochi minuti.

In ogni materiale ci possono essere differenti tipi di trappole che danno segnale ESR utile per la datazione, insieme ad altri centri che assorbono le microonde pur non avendo niente a che fare con trappole riempite da elettroni prodotti da decadimenti radioattivi. Ogni centro ha assorbimento ad un valore tipico del fattore g, noto da studi spettroscopici ESR e Zeeman.



Nella calcite si distinguono bene due tipi di trappole per l'elettrone.

La trappola importante per la datazione è quella che assorbe a $g = 2.0007$

Le sorgenti di microonde più utilizzate sono:

Banda X $f = 9$ GHz

Banda Q $f = 35$ GHz

Un centro con $g=2$ risuona rispettivamente a $H = 0.32$ T = 3200 gauss e a $H = 1.25$ T.

Un comune forno a microonde consiste delle parti seguenti:

un magnetron,

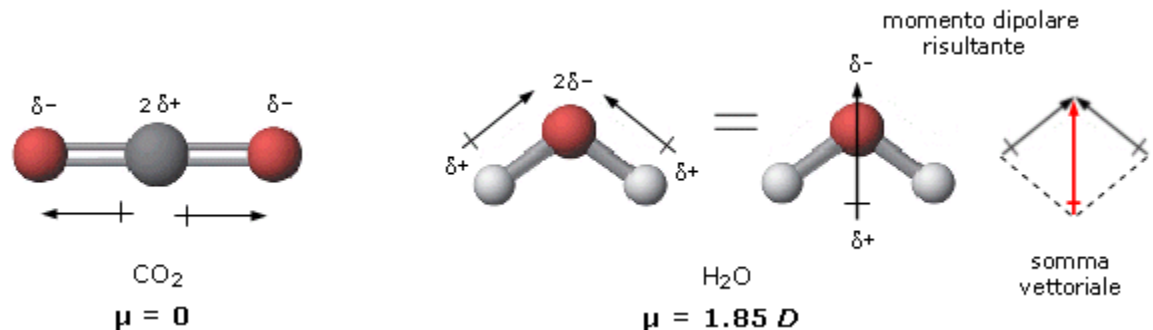
un circuito elettronico di controllo e alimentazione del magnetron,

una guida d'onda,

una camera (o tecnicamente *cavità*) di cottura. una rete metallica (sullo sportello)

Il magnetron, alimentato in corrente continua ad alta tensione (2 000 V), genera un campo elettrico alternato nella frequenza delle microonde, normalmente 2,45 GHz (lunghezza d'onda di 12 cm) con una potenza solitamente compresa tra 100 W ed 1 kW, che la guida d'onda invia alla camera di cottura. L'acqua, i grassi, e i carboidrati che costituiscono il cibo assorbono l'energia delle microonde in un processo chiamato riscaldamento dielettrico: le molecole sono in generale dipoli elettrici, ovvero hanno una estremità con carica elettrica positiva e un'altra con carica negativa; sono per questo sensibili al campo elettrico (alternato), che cambiando continuamente il suo verso induce le molecole a modificare ripetutamente la loro orientazione in base alla frequenza del campo. Questo movimento genera calore attraverso forze di attrito con le molecole vicine e si ha quindi un riscaldamento.

Le microonde riscaldano con più efficienza l'acqua, ma in misura minore anche grassi, zuccheri e ghiaccio.



I campioni vengono preparati in maniera simile a quelli per le misure di termoluminescenza. Ridotti in polvere dopo aver tolto i primi 2 mm di superficie riscaldati a 120° dopo l'irraggiamento artificiale per eliminare i centri instabili. Questo riscaldamento, nella calcite, rimuove i centri che danno segnale a $g = 2.0023$ che interferisce con quello usato per la datazione a $g = 2.007$.

Le trappole che danno segnale ESR non sono di solito svuotate dall'esposizione alla luce. Evidentemente sono diverse da quelle che danno TL.

In qualche minerale invece lo sono e l'ESR in questo caso può essere usato per datare materiali non bruciati in cui lo zero del tempo è il momento di seppellimento al riparo della luce, come già descritto per la TL.

Il limite superiore di età databile è, come per la TL, dato dalla saturazione e dalla stabilità delle trappole. Può raggiungere anche il milione di anni.

La stabilità nel tempo delle trappole è fortemente dipendente dalla temperatura perché l'elettrone per sfuggire alla trappola deve superare una barriera di potenziale. Si può valutare misurando come il segnale decade riscaldando il campione per giorni a temperature crescenti in un intervallo tra 150 e 200 °C ed usando la legge di Arrhenius per estrapolare la vita della trappola a temperature più basse.

La legge di Arrhenius descrive i processi attivati termicamente. Se E è l'energia della barriera che l'elettrone deve superare per lasciare la trappola, la probabilità dell'evento è data da $P = P_0 \exp(-E/(kT))$ e il tempo medio di permanenza è dato da $\tau = \tau_0 \exp(E/(kT))$ e dove T è la temperatura assoluta misurata in gradi Kelvin (K).

$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$, e k è la costante di Boltzmann (a T ambiente $kT = 0.025$ eV). τ_0 è una costante da determinare misurando τ a diverse T . Un plot di $\ln(\tau)$ in funzione di $1/T$ dovrebbe dare una retta che permette di estrapolare il valore di τ alla temperatura desiderata (quella effettiva che il campione ha avuto nel tempo trascorso che si vuol datate). Questo tempo può essere di centinaia di migliaia o di milioni di anni a T ambiente $T = 293$ K, ma può ridursi a pochi giorni a $T = 450$ K.

Notare che τ dipende fortemente dalla temperatura della sepoltura e che le temperature più alte sentite anche per tempi relativamente brevi hanno il maggior effetto. La stima di τ non può quindi che essere molto approssimativa.

ESR DATING OF SEDIMENTARY QUARTZ FROM TWO PLEISTOCENE DEPOSITS USING Al AND Ti-CENTERS

HÉLÈNE TISSOUX^{1,2}, SHIN TOYODA¹, CHRISTOPHE FALGUÈRES², PIERRE VOINCHET², MASASHI TAKADA³, JEAN-JACQUES BAHAIN² and JACKIE DESPRIÈRE²

¹Department of Applied Physics, Okayama University of Science,
1-1 Ridai, Okayama, 700-0005, Japan

²Département de Préhistoire, Muséum National d'Histoire Naturelle,
UMR 5198 du CNRS, 1 Rue René Panhard, 75013, Paris, France

³Regional Environment studies, Nara Women's university,
Kita-Uoya-Nishimachi, Nara 630-8506, Japan

GEOCHRONOMETRIA 30 (2008), pp 23-31
DOI 10.2478/v10003-008-0004-y

Available online at
versita.metapress.com and www.geochronometria.pl

Received 31 January 2007

Accepted 20 December 2007

Abstract: One sample from a fluvial terrace of Loir river (France) deposited during isotopic stages 7-8 and two samples from isotopic stage 5 marine sediments of Echizen Coast (Japan) were dated by ESR of quartz grains. Both additive and regenerative techniques were used on Ti-Li and Ti-H centers of quartz. No change of sensitivity of the centers was observed during regeneration which significantly reduced the errors on the equivalent doses. Bleaching experiments indicated that the Ti-Li center is less sensitive to UV(ultra-violet)-A (365-412 nm) than to the full sun spectrum whereas UVA alone is sufficient to reset the bleachable component of the Al-center. This effect could be the origin of the strong overestimation of the ages determined using the Ti-Li center in this study. The comparison of the equivalent doses determined by the two Ti-centers indicated that bleaching before deposition of the fluvial sediment was apparently better than for the marine sample.

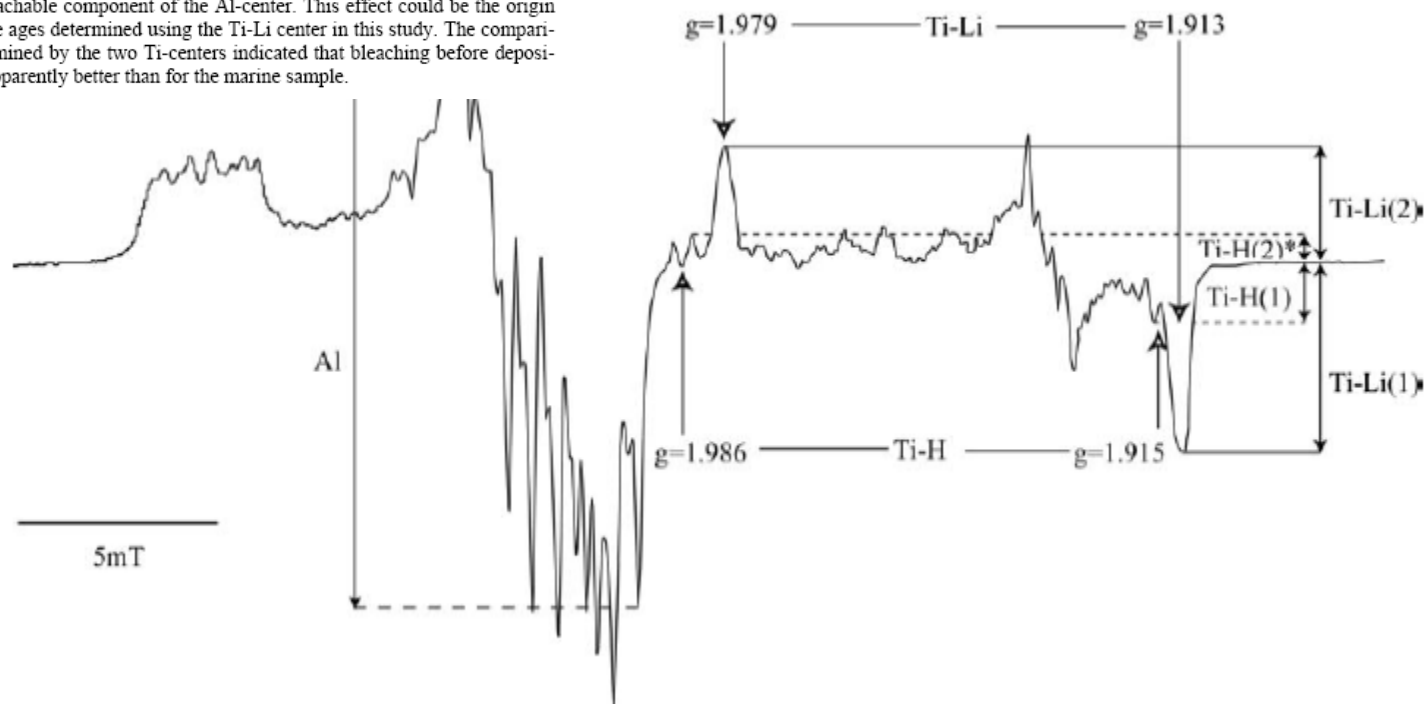


Fig. 1. ESR spectrum of Al and Ti-centers observed at 80 K for sample Fukui 1 irradiated with a dose of 1200 Gy. The intensities were taken as shown. *Ti-H(2) intensity is measured after correction of the baseline at $g = 1.986$ as this is influenced by the Al signal.

ESR DATING OF THE QUATERNARY DEEP-SEA SEDIMENT CORE RC17-177

Manfred Mudelsee, Michael Barabas and Augusto Mangini

Heidelberger Akademie der Wissenschaften, c/o Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 366, D-6900 Heidelberg, F.R.G.

The deep-sea sediment core RC17-177 from the west equatorial Pacific was dated with ESR using the signal at $g = 2.0036$ of foraminifera. The measured dose rate parameters were: U-, Th- and K-concentrations, ^{234}U - ^{230}Th - and ^{231}Pa -excess (initial values were assumed to be constant), average water content (derived from carbonate content) and a k_d -factor of 0.1 ± 0.02 (own experiment). The ESR-signal growth curves on γ -irradiation have been fitted by single exponential saturation functions. However, significant deviations from a single exponential form have been observed for larger γ -doses. Agreement between ESR ages from the signal at $g = 2.0036$ and those from an independent $\delta^{18}\text{O}$ stratigraphy was observed up to 800 ka. The existence of outliers could be explained by variable initial Th-excess or water content at different depths. On the contrary, the signal at $g = 2.0006$ delivered ADs (and corresponding ages) that are far too small due to a low thermal stability.

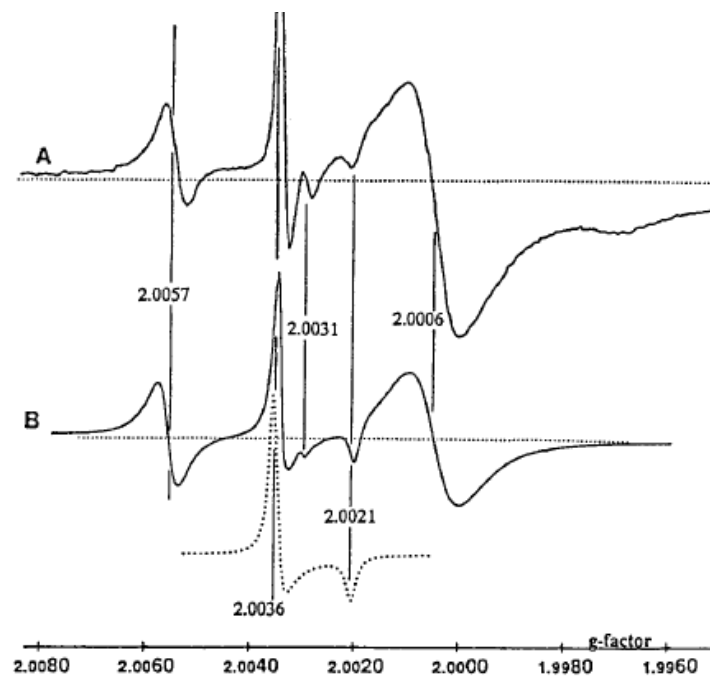


FIG. 1. ESR spectrum of foraminifera, measured (A) and simulated (B). The radiation-sensitive signals at $g = 2.0036$ (dotted line) and 2.0006 are used for dating.

Ossa e denti

Lo smalto dei denti è cristallino e contiene pochissima materia organica. Le ossa e la dentina, invece, hanno un contenuto minerale intorno al 50%. La loro struttura evolve per millenni o centinaia di millenni prima di raggiungere una mineralizzazione completa.

Lo smalto è quindi più adatto a fornire una datazione precisa. Il minerale è idrossiapatite ed il segnale (molto intenso) ESR è a $g = 2.0018$ con un tempo di vita dell'ordine di 10^7 anni. Bastano poche decine di milligrammi per datare denti antichi (con alta dose).

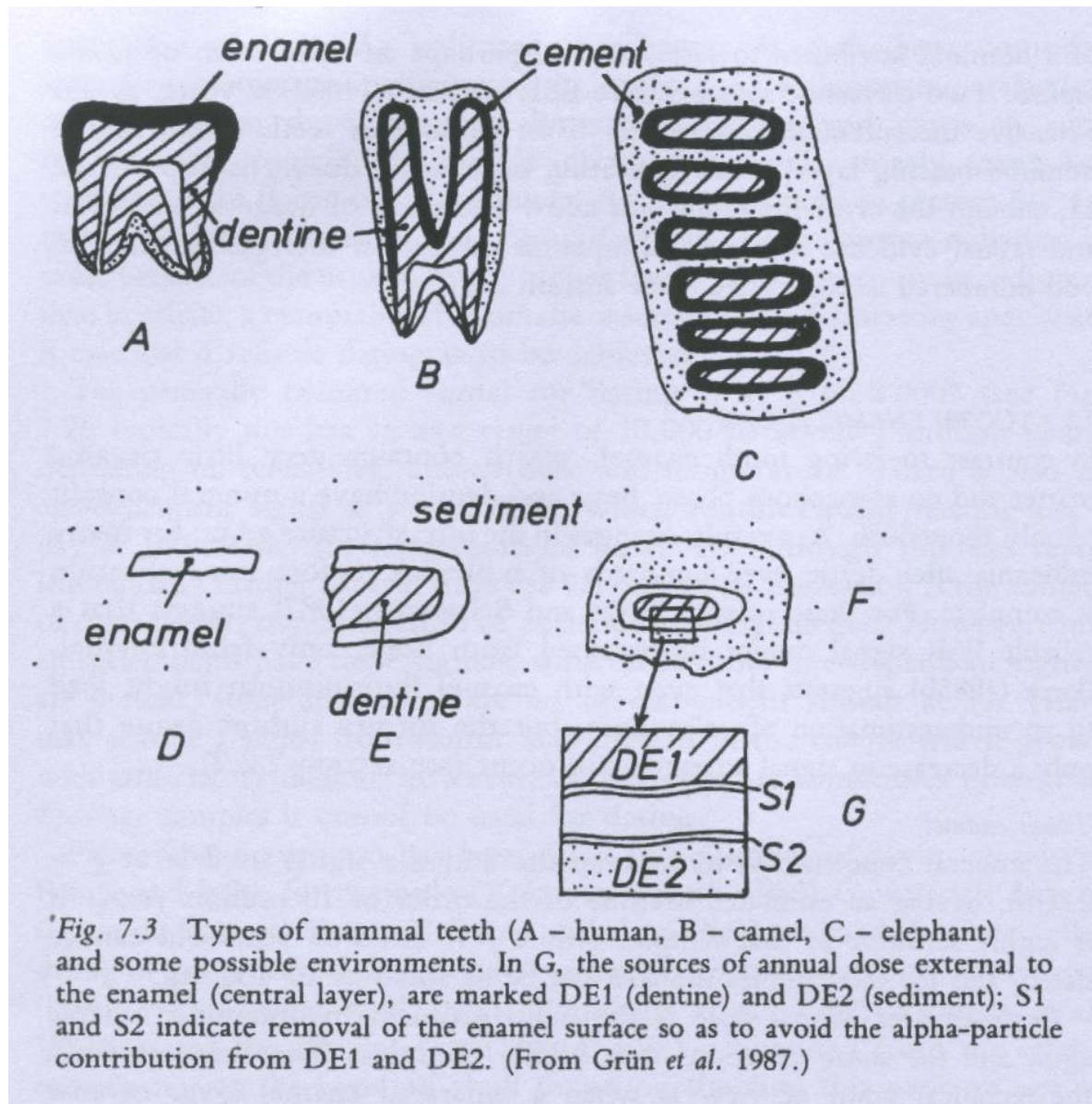
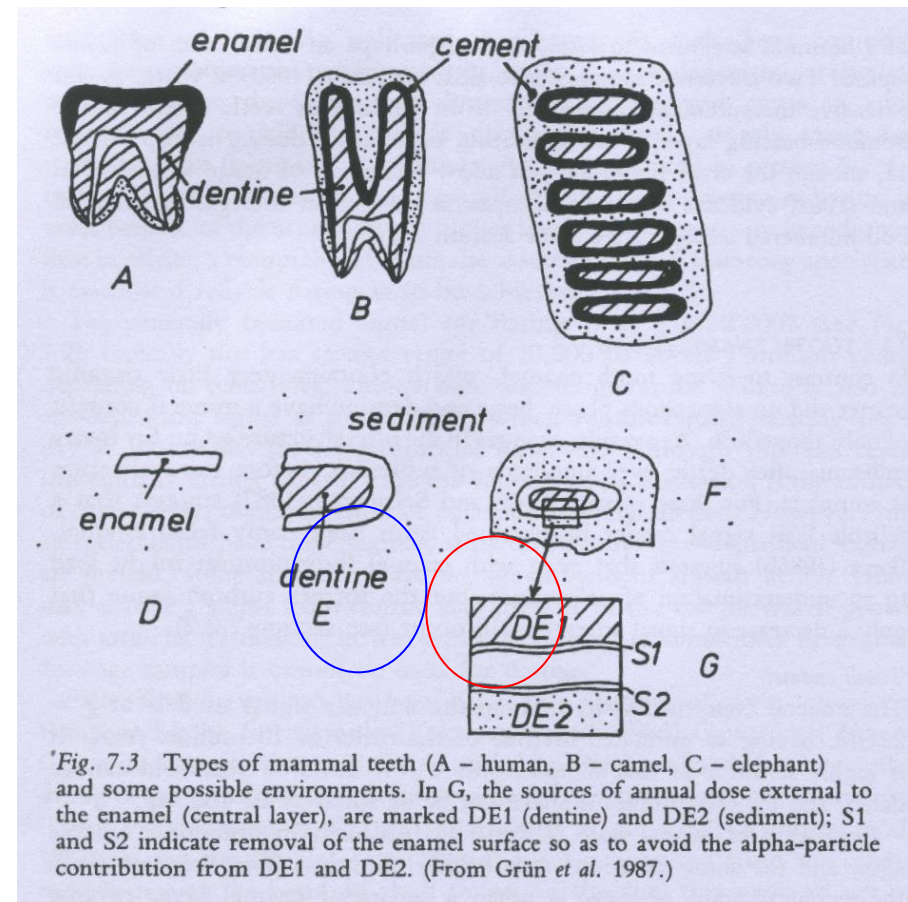


Fig. 7.3 Types of mammal teeth (A – human, B – camel, C – elephant) and some possible environments. In G, the sources of annual dose external to the enamel (central layer), are marked DE1 (dentine) and DE2 (sediment); S1 and S2 indicate removal of the enamel surface so as to avoid the alpha-particle contribution from DE1 and DE2. (From Grün *et al.* 1987.)

Se il reperto è solo un pezzo di smalto, la dose annuale è dominata dalla radiazione alfa e beta del terreno. Il contributo alfa è eliminabile rimuovendo uno strato superficiale sottile (20-100 μm). La dose beta va calcolata tenendo conto che una parte della radiazione beta dal terreno può non essere completamente attenuata dallo strato di smalto, se troppo sottile.

Se il reperto è un dente intero o uno strato di smalto con attaccato del cemento o della dentina, una componente importante della dose annuale viene dalla radioattività del cemento e della dentina. Il contenuto di uranio di cemento e dentina, nei denti fossili, è infatti molto maggiore di quello dello smalto e può raggiungere valori molto alti di centinaia di ppm. Nei denti vivi, o di data recente, il contenuto di uranio è invece molto basso, meno di un ppm.



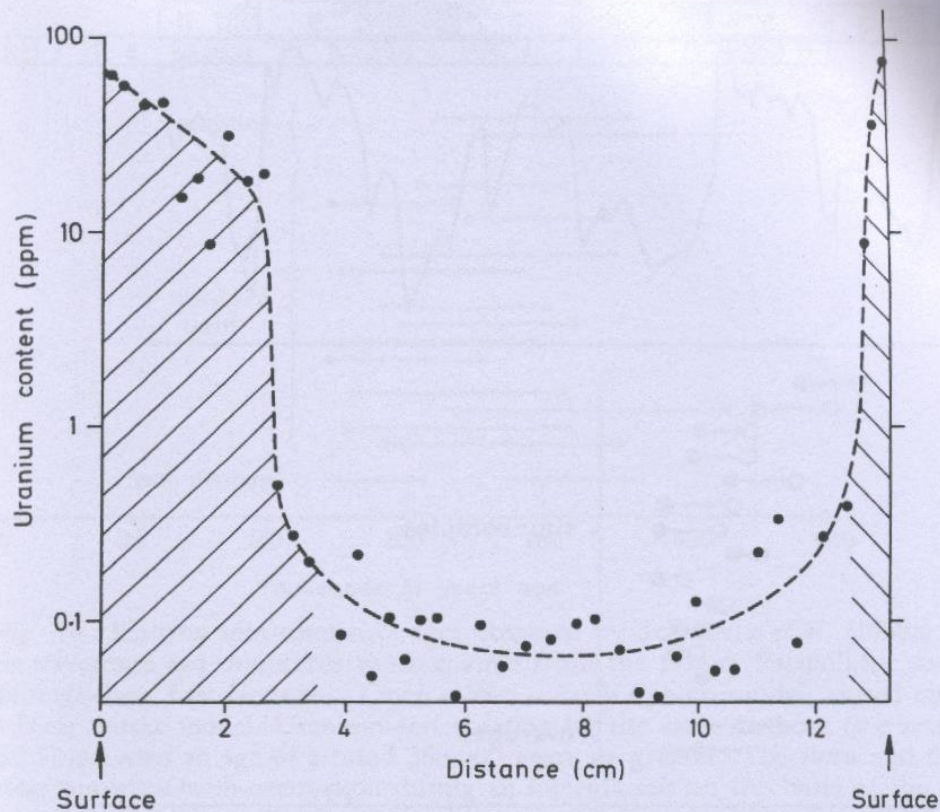


Fig. 7.4 Diffusion of uranium into the dentine of a mammoth tooth (from Grun and Invernati 1985). A section of the tooth (13 cm across) was obtained by a saw-cut made perpendicular to the length of the tooth; the uranium concentration was then mapped by means of induced fission tracks. The figure gives the uranium content along a thin layer of dentine; a similar enrichment near the outside surfaces was found in other layers of dentine and in the layers of cement. In the enamel the concentration was lower by a factor of 10 but the same pattern was evident. The tooth was about 150,000 years old.

Bisognerebbe quindi sapere quando e a che ritmo l'uranio presente è stato inglobato. Nei denti grandi (es. rinoceronte) si trova meno uranio nella regione centrale. In questo caso si può ricostruire un modello dell'accumulo di uranio nel tempo, soprattutto se è disponibile una datazione indipendente come per esempio quella data dalle serie dell'uranio.

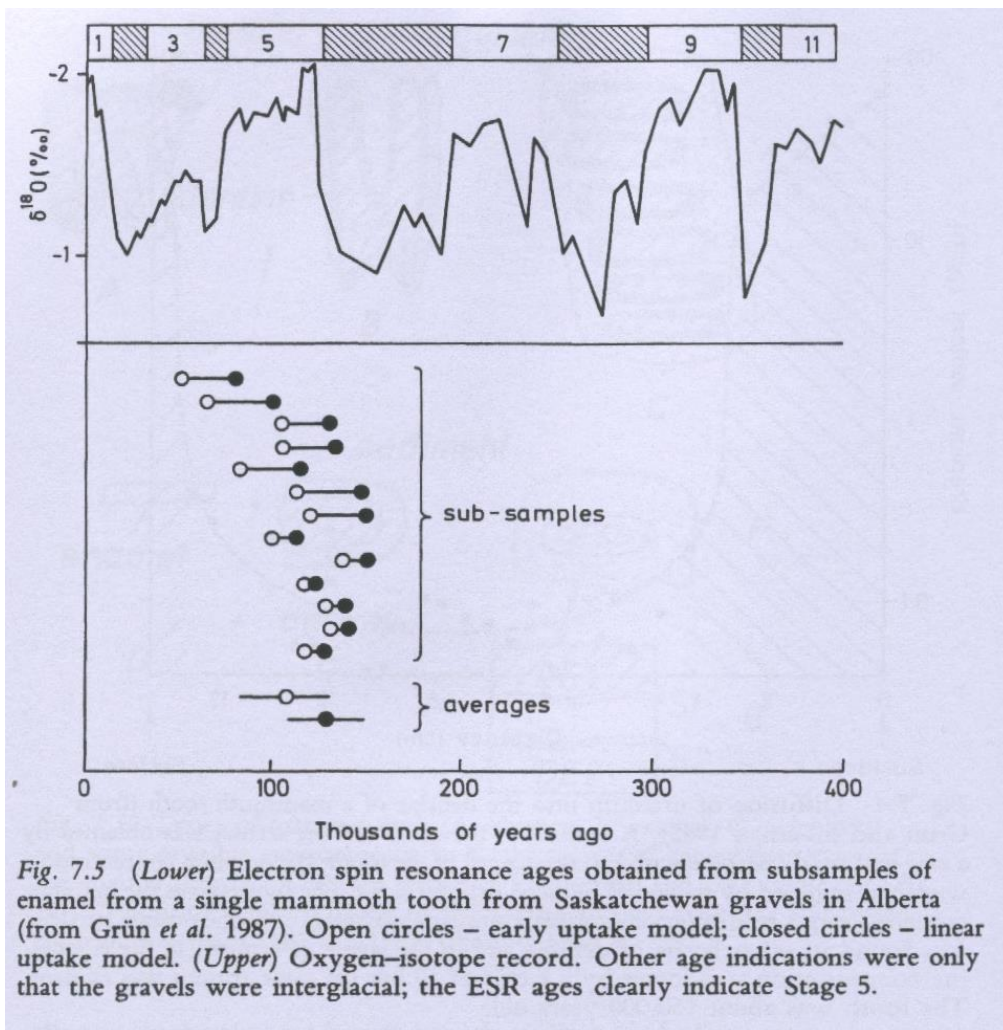


Fig. 7.5 (Lower) Electron spin resonance ages obtained from subsamples of enamel from a single mammoth tooth from Saskatchewan gravels in Alberta (from Grün *et al.* 1987). Open circles – early uptake model; closed circles – linear uptake model. (Upper) Oxygen–isotope record. Other age indications were only that the gravels were interglacial; the ESR ages clearly indicate Stage 5.

Spesso si usano due modelli estremi:

- 1) Early uptake, cioè si ipotizza che tutto l'uranio presente sia stato assorbito all'inizio.
- 2) Linear uptake, cioè si ipotizza che ci sia stato un assorbimento lineare nel tempo.

I due modelli forniscono due date estreme, che approssimano la data del reperto per difetto e per eccesso, rispettivamente.

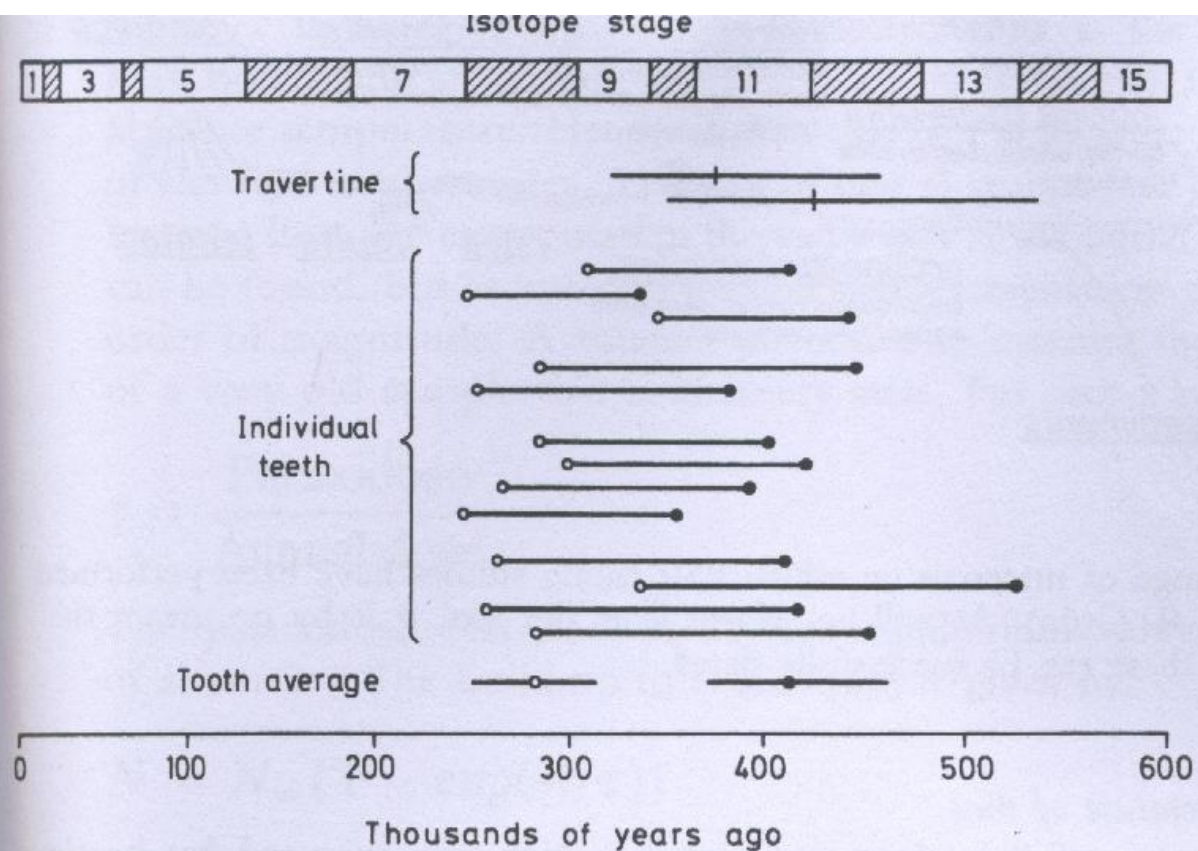


Fig. 7.6 Electron spin resonance ages obtained by Schwarcz *et al.* (1988a) on travertines and rhinoceros tooth enamel from the Lower Palaeolithic site at Bilzingsleben, East Germany. Open circles – early uptake model; closed circles – linear uptake model. Uranium-series dating by the same authors (see section 5.2.5) indicated an age of around 350,000 years or greater. The flora and fauna were consistent with occupation during an interglacial; on the basis of the tooth enamel results this could have been either oxygen-isotope Stage 9 or Stage 11, with the ESR results for the travertine favouring the latter.

ESR DATING OF AN ANCIENT GOAT TOOTH FROM NUORO, SARDINIA, ITALY

O. Baffa^{1,*}, A. Kinoshita^{1,2}, A. M. G. Figueiredo³, A. Brunetti^{1,4} and S. Ginesu⁵

¹Departamento de Física e Matemática, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto-SP, Brazil

²Universidade do Sagrado Coração, 17011-160 Bauru, SP, Brazil

³Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN), 05422-970, SP, São Paulo, Brazil

⁴Dipartimento di Matematica e Fisica, Università di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italy

⁵Istituto di Scienze Geologico e Mineralogiche Università di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Italy

The dating of fossil teeth of an ancient goat (*Nesogoral melonii*) using the electron spin resonance (ESR) technique is reported. This animal was found in the fossiliferous site at Orosei (Nuoro, Sardinia, Italy) and was endemic in the region. Molar teeth were cleaned and enamel was completely removed from dentine. Enamel was irradiated with a ⁶⁰Co gamma source and measured with an ESR spectrometer (X-band) to obtain the signal vs. dose curve and fitted with an exponential function. The archeological dose obtained by the fitting was 211 ± 34 Gy. Uranium and thorium concentrations were determined by neutron activation analysis. With the software ROSY the age estimates were 195 ± 30 ky for early uptake 247 ± 40 ky for linear uptake and 243 ± 40 ky for a combination of uptake processes.

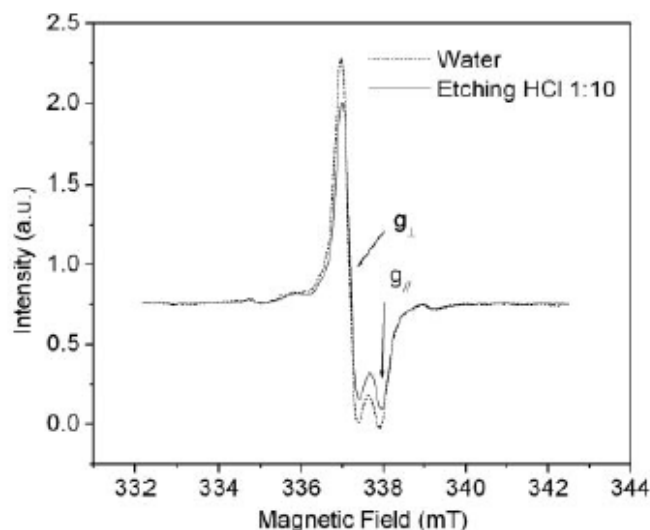


Figure 1. ESR spectra of the tooth enamel before irradiation with ⁶⁰Co. The signal is characteristic of CO₂⁻ with Landé factor at $g_{\perp} = 2.0013$ and $g_{\parallel} = 1.9973$. The spectrum of a sample cleaned with water and after etching with HCl 10% is shown.

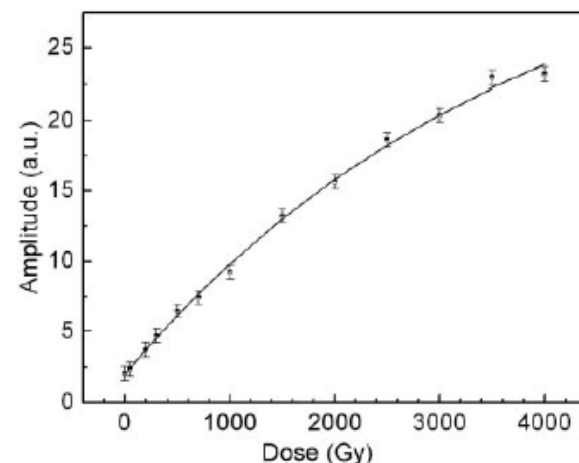


Figure 2. Signal vs. dose growth showing the exponential fitting used.

Table 1. Concentration of uranium and thorium determined by neutron activation analysis.

Sample	Uranium (p.p.m.)	Thorium (p.p.m.)
Soil	4.2 ± 0.4	23 ± 2
Dentine	50 ± 4	<0.01
Enamel	<0.05	2.1 ± 0.02

Ossa e dentina

Questi non sono sistemi chiusi: oltre al problema del ritmo di incorporazione dell'uranio, c'è qui un altro grosso problema. Dopo la morte si instaura un lunghissimo processo di mineralizzazione colla perdita della componente organica. Il minerale si modifica ed i centri ESR attivi cambiano nel tempo. Se non se ne tiene debitamente conto si rischia di sottostimare la data.

Altri materiali databile con la tecnica ESR sono i coralli e le conchiglie di molluschi, i quarzi ed in generale i materiali databili con il metodo della termoluminescenza.

ESR Dating and Preservation of Papers

M. Ikeya and T. Miki

Technical College, Yamaguchi University, Ube 755, Japan

A digital electron spin resonance (ESR) dating was proposed for archaeological materials by studying the day-by-day increase of the ESR absorption signal intensity [1]. The method was demonstrated for a manufactured date-determination of potato chips by utilizing the chemical reaction of the lipid peroxide radical formation. Based on the same principal further suggestions were made to extend the method to organic materials [2]. The conventional ESR dating of geological minerals [3], fossil shells, corals and bones [4, 5] is based on the accumulated radiation damage created by natural radiation. In this paper we present a new ESR dating method utilizing the chemical reaction for peroxide radical formation in organic materials as a dating technique in forensic science, archaeology and authenticity test.

ESR measurements of papers, furs,

cotton, silk and wool textiles and other archaeological materials like Japanese lacquer, Urushi, were made using a commercial spectrometer with 100 kHz field modulation [2]. This study is confined to papers of distinctly different ages of about half a year (I), 10 (II) and about 200 years (III). ESR spectra of these are shown in Fig. 1. The signal at $g=2.005$ is observed in all papers. In addition, a broad signal around $g=2.0$ presumably associated with Fe^{3+} at octahedral local field and the signal at $g=4.2$ of Fe^{3+} in a strong tetrahedral field are observed with the characteristic sextet associated with Mn^{2+} , mainly due to the carbonate addition to the papers.

In the previous study of lipid peroxide formation in potato chips [1], the increase of signal intensity was followed to obtain the age, T , assuming a linear relation between the signal intensity

and the total elapsed time as

$$I(t) = I_0(1 + t/T) \quad (1)$$

in which I_0 is the initial signal intensity and $I(t)$ is the intensity at the time t , after the initial measurement. We could include the terms second and higher orders in t or use a saturation curve instead of Eq. (1). In the conventional ESR dating, the signal intensity after the additive irradiation, Q Gy (gray: 1 Gy = 1 J/kg = 100 rad), $I(Q)$ was fitted to

$$I(Q) = I_0(1 + Q/TD). \quad (2)$$

The additive irradiation acts as a time machine. In order to increase the accuracy of the TD determination TD 's at different magnetic field positions are obtained with a computer in our recent data processing, "Plateau Method in ESR Dating" [2].

The "wait-and-see method" using Eq. (1) for potato chips dating is not practical for archaeological and historical materials as the increase is small even with digital data processing. Hence, we use a kind of "time machine" to enhance the speed of the time passage in the chemical reaction by raising the temperature. The rate constant of a chemical reaction is increased exponentially.

Figure 2 shows a typical example of the increase of signal intensity around $g=2.005$ as a function of time at 45 °C. The growth rate normalized by the initial intensity is larger for recent papers than for older ones. The formation of radicals in a vacuum or in an inert atmosphere is markedly reduced, as is the lipid peroxide radical formation in potato chips. Hence, the formation of peroxide radicals, precursors to higher polymerization and decomposition [6, 7], can be prevented by storing archaeological materials in an inert atmosphere.

We analyzed the kinetics of the signal growth using a "three-level model". The material bonding is attacked by oxygen. The intermediate products of

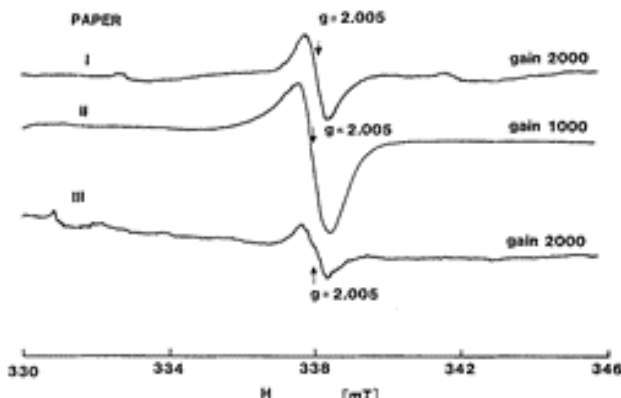


Fig. 1. ESR spectra of radicals for papers less than 1 year (I), about 10 years (II) and about 200 years old Japanese paper "Washi" (III)