



Facultatea de Știința și Ingineria Mediului
UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Metode și tehnici de datare utilizate în sedimentologie și reconstrucția paleoclimiei



Back to the ICE AGE, back to our roots



SUPORT DE CURS

CALITATEA MEDIULUI ȘI SURSE ENERGETICE

Lector Dr. Alida Gabor (Timar)

Profesor Dr. Octavian Dului

Introducere

Determinarea cu precizie a vârstelor formațiunilor geologice este de importanță crucială în înțelegerea proceselor desfășurate în decursul timpului. Această aserțiune este susținută de principiul uniformității sau al uniformitarianismului, enunțat pentru prima dată de geologul scoțian James Hutton în 1785 sub titlul "uniformity in the order of nature", principiu conform căruia procesele geologice ce se desfășoară la nivelul Terrei sunt aceleași de la formarea planetei și până în prezent, astfel încât studiul și descrierea evenimentelor petrecute în trecut permit înțelegerea proceselor actuale și reciproc. Trebuie remarcat că termenul de uniformitarianism a fost introdus în anul 1832 de William Whewell de la Universitatea din Cambridge iar cele mai importante dovezi în sprijinul acestui principiu au fost pentru prima dată aduse de un alt geolog scoțian, Sir Charles Lyell.

Al doilea principiu fundamental în înțelegerea proceselor geologice și nu numai este principiul cauzalității conform căruia toate procesele ce se desfășoară într-un sistem sunt legate cauzal, efectul fiind totdeauna precedat de cauza sa.

Din aceste două principii rezultă clar necesitatea stabilirii unei scale absolute a timpului pe care să poată fi plasate cu exactitate diferitele evenimente sau procese geologice. În același timp, modificările climatice din decursul istoriei Pământului au influențat puternic atât structura cât și compoziția chimică a unei largi categorii de roci, astfel încât din determinarea vârstei acestora se poate reconstitui istoria climei pe perioade îndelungate, cu urmări benefice pentru prognoza modificărilor viitoare. Trebuie menționat, de asemenea, că structura și poziția continentelor s-a modificat continuu în decursul istoriei Pământului ceea ce a contribuit de asemenea la modificările climatului pe zone întinse. Aceste circumstanțe au determinat o mare varietate a proceselor diagenetice care acum pot fi înțelese din analiza faciesurilor și a compoziției mineralogice a rocilor actuale.

Deși aceleași legi ale fizicii au guvernat evoluția Pământului din momentul formării acestuia și până în prezent, aceasta s-a desfășurat sincopat, perioade de evoluție liniară fiind întrerupte de evenimente majore ce au antrenat modificări importante în clima și relieful terestru ce pot fi

acum observate și evidențiate prin modificări ale structurii sedimentelor și ale fosilelor. Aceste evenimente sunt bine marcate în faciesul sedimentelor astfel încât în anumite condiții se poate reconstitui o întreagă succesiune de evenimente din analiza structurii detaliate a acestora. Însă oricât de amănunțit ar fi făcută aceasta analiză și oricât de bine ar fi corelată cu analiza unor structuri similare din alte zone geografice, informația privind succesiunea evenimentelor geologice are un caracter relativ, lipsind elemente de referință a căror vârstă să poată fi stabilită în mod absolut.

În felul acesta, fără o metoda exactă de determinare a vârstelor geologice nu poate exista o descriere cantitativă a proceselor ce au avut loc pe Pământ, deci nici o înțelegere corectă a acestora.

Facută la început relativ și secvențial, datarea rocilor a devenit o ramură de sine stătătoare a geologiei moderne odată cu introducerea metodelor geocronologice absolute bazate pe dezintegrarea izotopilor radioactivi terigeni și cosmogeni ca și pe acumularea defectelor de iradiere datorate elementelor radioactive naturale cu timp mare de viață existente în concentrații variabile în toate rocile terestre (**Figura 1**).

Geocronologia radiometrică nu numai că a permis determinarea vârstelor geologice absolute, în unele cazuri cu precizii de ordinul fracțiunilor de procent, dar a permis stabilirea unei multitudini de markeri pentru evenimente geologice bine localizate în timp. Acest lucru a simplificat sensibil interpretarea diferitelor secvențe de evenimente geologice permițând în același timp o reconstrucție corectă a succesiunii lor temporale.

Seducătoare la prima vedere prin aparenta lor simplitate, metodele geocronologice radiometrice au dezvăluit existența unei mulțimi de procese colaterale legate de variația în timp a fluxurilor de elemente radioactive, ceea ce în final nu a făcut decât să extindă aria de aplicabilitate a geocronologiei radiometrice de la simpla măsurare a timpului geologic la obținerea de informații cantitative privind migrația elementelor în roci.

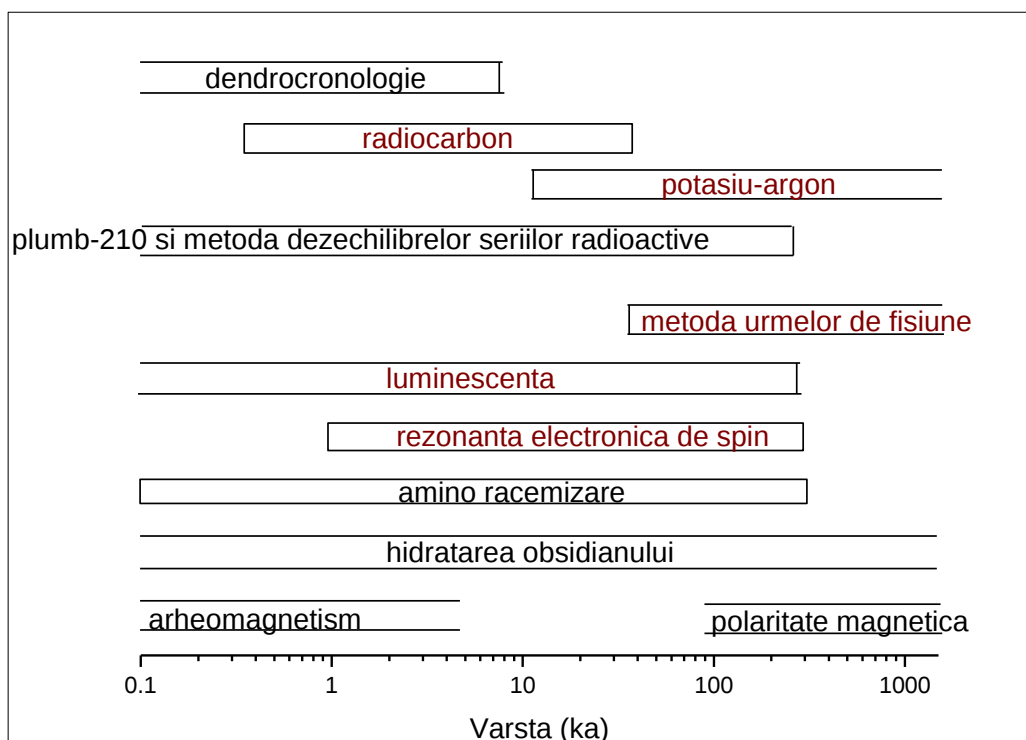


Figura 1. *Principalele metode geocronologice absolute și vârstele geologice (exprimate în mii de ani) cărora acestea se adresează. Datorită diferențelor majore ale vârstelor geologice pentru care aceste metode pot fi aplicate, pentru o reprezentare unitară, scala timpului este logaritmică.*

Cu toate acestea, până la apariția metodelor geocronologice absolute, a fost posibilă elaborarea unei scale a timpului geologic, bazată în special pe analiza fosilelor, astfel încât momentele de dispariție în masă a unor categorii întregi de animale sau plante au fost folosite ca markeri ai timpului geologic. Aceștia li se adaugă modificările cvasiperiodice ale magnetismului terestru sau diferitele cicluri astronomice (Milankovichi, solar, etc.) care se regăsesc bine reprezentate în variația periodică a structurii unei largi categorii de roci sedimentare și eruptive. Măsurătorile geocronologice absolute prin metoda U-Pb (**Gancary și colab., 1975**) au stabilit vârsta reală a Pământului ca fiind egală cu $4,52 \pm 0,15$ Ga. În funcție de identificarea celor mai vechi fosile procariote ca și de tipurile de evenimente geologice și climatice succint enumerate mai sus,

timpul scurs din acel moment și până în prezent este sistematizat prin intermediul scalei timpului geologic 2004 (GTS2004) (**Gradstein și colab., 2004**).

Conform GTS2004, momentul apariției primelor organisme cu schelet fosilizabil este reprezentat de începutul erei paleozoice, aceasta fiind urmată de era mezozoică și în final de cea cenozoică, a căror durată a scăzut continuu de la 295 Ma (Paleozoic) la 66,39 Ma (Cenozoic). Era Cenozoică a început acum aproximativ 66,4 Ma și se extinde până în prezent. În Cenozoic continentele au evoluat atât din punct de vedere geologic cât și geografic la configurația actuală, același lucru petrecându-se și cu flora și fauna terestră. Cenozoicul este împărțit în două sisteme, Paleogen și Neogen, fiecare fiind împărțit în mai multe serii: Paleocen, Eocen și Oligocen în cazul Paleogenului și Miocen, Pliocen, Pleistocen și Holocen în cazul Neogenului. În prezent este unanim recunoscut termenul de Cuaternar ca perioada care succede Neogenul și reunește ultimele două serii: Pleistocen și Holocen (**Figura 2**).

Ultimele două epoci ale Neogenului, Pleistocen și Holocen, datorită întinderii relativ reduse (în total 1,806 Ma) nu sunt caracterizate prin modificări semnificative ale geografiei terestre cu excepția celor produse de ridicarea și coborârea nivelului oceanului planetar ca rezultat al glaciațiunilor apărute la sfârșitul Pliocenului.

Din punct de vedere climatic, Neogenul este caracterizat printr-o răcire continuă și accentuată ce a culminat cu glaciațiunile din Pleistocen. Odată cu răcirea, clima terestră a devenit mult mai aridă, ceea ce a condus la apariția primelor deșerturi. Astfel a luat sfârșit o lungă perioadă de climă caldă, umedă și stabilă ce s-a instaurat pe Pământ cel mai probabil la începutul Silurianului. Aceste evenimente au apărut prin concursul mai multor cauze privind atât modificările configurației continentelor cât și ale elementelor orbitei terestre.

În mod conventional, metodele geocronologice pot fi clasificate în metode fizice, chimice și biologice, deși diversitatea lor este mult mai mare (**Tabelul 1**). Este evident că din toate aceste metode, cele convențional clasificate “Fizice” sunt cele mai variate și așa cum se va vedea din următoarele capitole, sunt, exceptând dendrocronologia, singurele care permit determinarea vârstelor absolute, adică a momentului față de timpul prezent la care s-au desfășurat evenimentele geologice sau climatice investigate.

Eonothem / Eon		Erathem / Era		System / Period		Series / Epoch	Stage / Age	GSSP	numerical age (Ma)
Phanerozoic	Cenozoic	Quaternary	Holocene						present
							Upper		0.0117
							Middle		0.126
							Calabrian		0.781
							Gelasian		1.80
		Pleistocene							2.58
							Piacenzian		3.600
							Zanclean		5.333
							Messinian		7.246
							Tortonian		11.62
		Neogene	Pliocene				Serravallian		13.82
							Langhian		15.97
							Burdigalian		20.44
							Aquitania		23.03
							Chattian		28.1
		Paleogene	Oligocene				Rupelian		33.9
							Priabonian		38.0
			Eocene				Bartonian		41.3
							Lutetian		47.8
							Ypresian		56.0
							Thanetian		59.2
			Paleocene				Selandian		61.6
							Danian		66.0

Figura 2. Cronologia Cenozoicului preluată din Scala Cronostratigrafică a Timpului Geologic (Cohen și colab., 2013; actualizată).

Tabelul 1- Principalele metode geocronologice.

Tipul	Fenomenul fizic	Particularitatea metodei și denumirea sa	Tipul de informație
FIZICE	Dezintegrarea nucleelor radioactive	Descreșterea în timp a numărului de nuclee părinte ^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{30}Cl , ^{210}Pb	Absolută
		Descreșterea în timp a numărului de nuclee părinte și acumularea nucleelor fiică K/Ar , Ar/Ar , Rb/Sr , Sm/Ne , Sm/Ba , Lu/Hf , Re/Os , Th/Pb , U/Pb , Pb/Pb	Absolută
		Restabilirea echilibrului radioactiv $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{230}\text{Th}_{\text{exces}}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{exces}}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$	Absolută
	Acumularea de defecte de iradiere	Rezonanță electronică paramagnetică Termoluminiscentă Optoluminiscentă Urme de fisiune	Absolută
	Variația ciclică a parametrilor orbitei terestre și a activității solare	Ciclostratigrafie	Relativă
	Markeri fizici	Paleomagnetism $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ ^{137}Cs	Relativă
		Iridiu pentru diviziunea K/T	Absolută
CHIMICE	Degradarea moleculelor organice	Racemizarea aminoacizilor	Absolută
	Alterarea mineralelor	Hidratarea obsidianului	Absolută
BIO-LOGICE	Dezvoltare continuă	Lichenometrie	Relativă
	Dezvoltate periodică	Dendrocronologie	Absolută

Paleoclima Pleistocenului și Holocenului

INTRODUCERE

Cuaternarul reprezintă cea mai recentă perioadă din istoria geologică a Terrei, acoperind ultimii ~2,6 milioane de ani. Caracteristica distinctivă a Cuaternarului față de perioadele precedente este deosebita instabilitatea climatică, evidențiată la scară globală și concretizată în oscilații climatice majore și abrupte, cu interglaciare călduroase care au succedat perioadelor reci, glaciare. Asocierea unui cadru cronologic acestor evenimente climatice și stabilirea impactului exercitat asupra mediului natural reprezintă elementele cheie în cercetarea Cuaternarului.

Principala cauză a glaciațiunilor Cuaternare rezidă în mod cert în modificările care apar în distribuția latitudinală și sezonieră a radiației solare la suprafața Pământului. Aceste modificări în cantitatea de radiație au ca sursă variațiile în orbita circumsolară a Terrei. Aceste variații sunt cunoscute sub denumirea de Ciclurile Milankovitch și sunt reprezentate de precesie cu o periodicitate de ~21 ka, oblicitate (~41 ka) și excentricitate (~90 ka). Raportul dintre modificările care apar în extinderea gheții și configurația orbitală a Pământului a fost pentru prima dată evidențiat de către Adhémar (**Adhémar, 1842; Bard, 2004**) care a postulat că existența calotei glaciare din Antarctica se datorează faptului că în Emisfera Sudică iarna are o durată care depășește cu 8 zile durata iernii din Emisfera Nordică. Această diferență în durată a fost explicată pe baza celei de a doua legi a lui Kepler și prin faptul că Pământul este cel mai aproape de Soare atunci când în Emisfera Nordică este iarnă. Croll a modificat această ipoteză argumentând că reducerea cantității de radiație solară datorată distanței mai mari determină glaciațiunile (**Bard, 2004; Croll, 1864**). Milankovitch însă a susținut teoria conform căreia cantitatea de radiație solară pe care o primește Pământul în timpul verii controlează glaciațiunile (**Milankovitch, 1941**). Rezultatele recente obținute cu privire la glaciațiunile din trecutul geologic au arătat faptul că ciclurile glaciare din Pleistocenul târziu s-au succedat la intervale de ~100 ka, ceea ce coincide cu intervalele de timp la care au loc modificări ale excentricității orbitei terestre (**Imbrie și Imbrie, 1980; Imbrie și colab., 1993**). În cazul ciclurilor glaciare din Pliocenul târziu și

Pleistocenul inferior s-a observat că ciclurile glaciare au avut o periodicitate de ~40 ka, interval ce coincide cu modificările care apar în oblicitatea axei terestre. O variabilitate neglijabilă a fost observată la intervalele de 20 ka care caracterizează mișcarea de precesie a Pământului (**Huybers, 2006**). Aceste variații au avut loc la scală globală și au fost observate în toate arhivele climatice, inclusiv în carotele de gheață din Antarctica (**Jouzel și colab., 2007**) și în sedimentele marine (**Lisiecki și Raymo, 2005**).

În trecut se considera că modificările climatice pe scară largă la nivel global și regional au avut loc treptat, pe durata a sute, chiar mii de ani. Tendința relativ rapidă de schimbare a climatului a constituit unul din cele mai surprinzătoare rezultate obținute în studiile de istorie a Pământului, cu precădere a ultimilor 150 ka (ex., **Taylor și colab., 1997**). Unele din cele mai semnificative schimbări climatice (care au implicat, de exemplu, schimbări cu câteva grade Celsius în media anuală a temperaturilor) s-au produs pe o scară a timpului de câteva sute, uneori zeci, chiar și câțiva ani. În acest sens, cea mai proeminentă este variabilitatea climatică la scara miilor de ani, care se reflectă pe durata Cuaternarului târziu și în mod particular pe durata Ultimului Glaciar (MIS 4, 3, 2; 73.5-14.7 ka) (**Sanchez-Goni și Harrison, 2010**). Aceste oscilații caracterizate de o periodicitate neregulată au debutat abrupt, cu cea mai mare parte a schimbării producându-se într-un interval cuprins între 10 și 200 de ani (**Steffensen și colab., 2008**). O altă caracteristică a acestora o constituie magnitudinea ridicată a schimbărilor produse, cum sunt variațiile între 8-15°C ale temperaturile din Groenlanda (**Huber și colab., 2006**).

TRANZIȚIA PLEISTOCEN INFERIOR - PLEISTOCEN MIJLOCIU: PREZENTARE GENERALĂ (după Head și Gibbard, 2005)

Tranziția de la Pleistocenul inferior la Pleistocenul mijlociu a fost marcată de modificări fundamentale în ciclicitatea climatică a Pământului. Ciclurile de 41 ka asociate modificării oblicității axei terestre care au dominat prima parte a Pleistocenului au fost înlocuite treptat de modificări climatice cu o periodicitate de 100 ka și caracterizate de oscilații mai puternice (**Figura 3**). În linii mari, acest interval este încadrat între 1.2 Ma și 500 ka, iar ciclicitatea de 100 ka este asociată cu fiecare patru sau cinci cicluri de precesie, precesia fiind un factor important de control al sezonității. Impactul acestor tranziții a avut implicații importante asupra biotei

terestre și marine, dar datarea și corelarea evenimentelor este problematică și ridică semne de întrebare asupra cauzelor și efectelor. Cea mai completă carotă de gheață extrasă din Antarctica acoperă doar ultimii 700 000 de ani (EPICA community members, 2004) iar dovezi directe ale modificărilor atmosferice precedente acestei perioade nu există. În ciuda acestor limitări, fluctuațiile climatice sunt în mod clar dictate de variațiile orbitale ale Pământului și sunt modulate de mecanismele de feedback. Limita dintre Pleistocenul inferior și cel mediu deși nu a fost definită în mod formal este de obicei plasată la limita de inversiune a polarității Matuyama-Brunhes (773 ka; **Channel și colab., 2004**).

Doar 14 Stadii Izotopice Marine (MIS) reci sunt cunoscute până în prezent în Pleistocenul inferior ca dovezi ale unor glaciațiuni majore. Acestea includ Stadiile Izotopice Marine 104, 100 și 98 care au avut loc pe durata tranziției Pliocen-Pleistocen, alături de MIS 82, 78?, 68, 60, 58, 54, 53, 36, 34, 30? și 24 desfășurate pe perioada Pleistocenului inferior. Spre exemplu, în nordul Munților Anzi arhivele au început să înregistreze schimbări acum 2.5 Ma, perioadă căreia i-a succedat o glaciațiune extinsă, acum 2.2 Ma (cca. MIS 82). În Patagonia, glaciațiunea s-a răspândit în zonele joase în intervalul de timp cuprins între 2.05-1.86 Ma (cca. MIS 78-68), urmată apoi de un eveniment major încadrat între 1.15-1.0 Ma (cca. MIS 36-34). În munții din estul Africii glaciațiunea a început acum aproximativ 2.0 Ma (MIS 68?). Intervalul cuprins între MIS 36 și 34 este marcat de prima extindere a gheții la scară continentală de pe durata Pleistocenului mijlociu și de intensificarea contrastului glaciatic-interglaciatic în circulația oceanică din sud-estul Atlanticului de Sud (**Diekmann și Kuhn, 2002**).

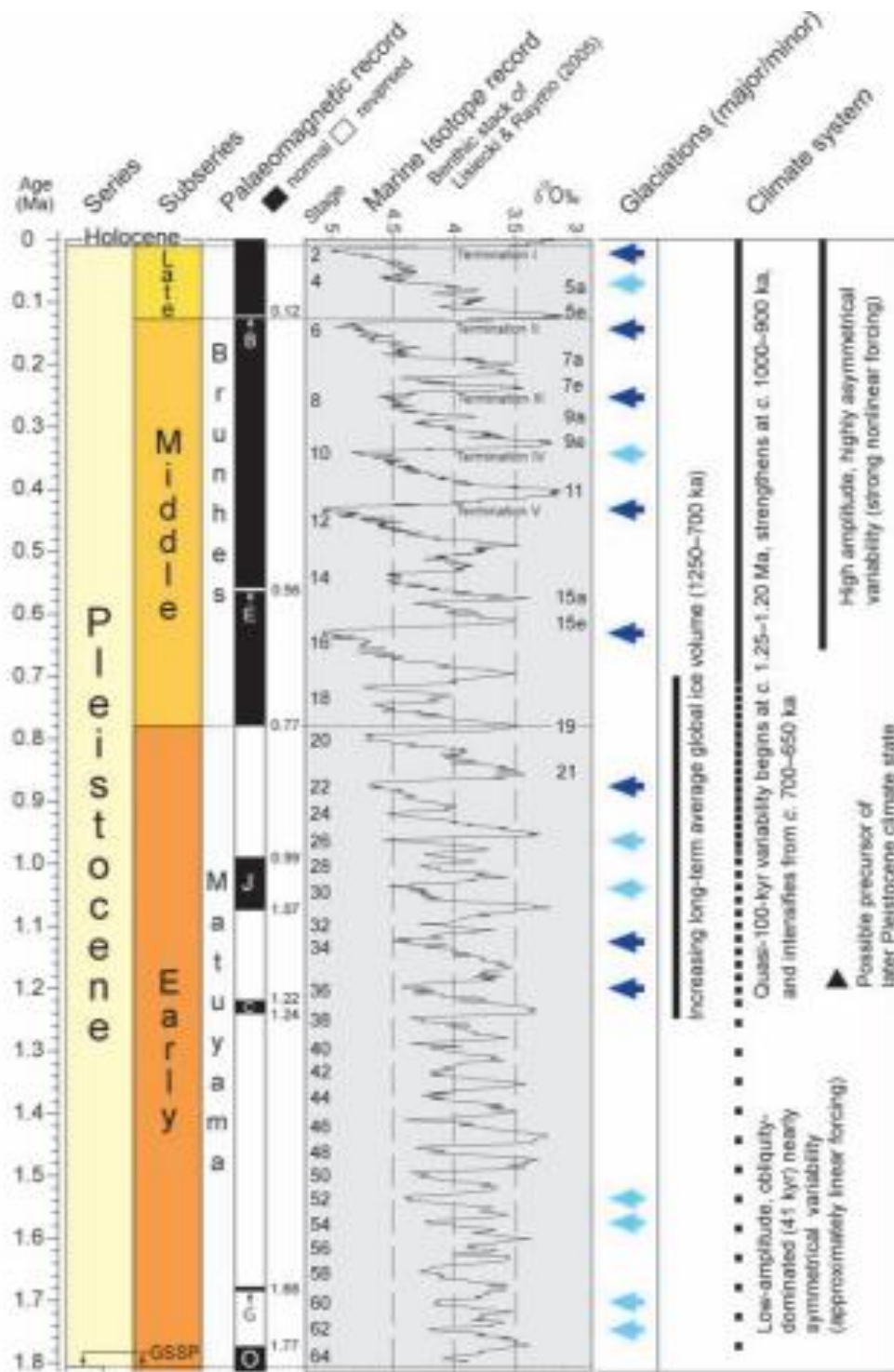


Figura 3. Evenimente majore pe durata tranziției de la Pleistocenul inferior la Pleistocenul mijlociu. Datele necesare marcării glaciațiunilor au fost preluate din **Ehlers și Gibbard (2004 a,b,c)**.

Corelarea datelor obținute din investigarea siturilor cheie de pe continentele nordice indică Stadiul Izotopic Marin 22 (~878-880 ka) ca fiind primul eveniment de răcire climatică majoră care caracterizează glaciațiunile din ultimul milion de ani al Pleistocenului. Condițiile de răcire severă din această perioadă sunt indicate și de granulometria și grosimea depozitelor de loess din nordul Eurasiei (**Heslop și colab., 2002**). Pentru aceeași perioadă (MIS 22) a fost indicată o glaciațiune importantă înregistrată în arhivele sedimentare din munții din estul Africii. Există puține dovezi cu privire la glaciațiunile corelate cu MIS 20 sau MIS 18, dar MIS 16 (~650 ka) corespunde glaciațiunii Don din Europa, cea mai însemnată glaciațiune care a avut loc în Emisfera Nordică pe durata tranziției spre Pleistocenul mijlociu. Aceasta a fost urmată de o altă glaciațiune extinsă în Europa, glaciațiunea Elsteriană, corelată cu MIS 12 (~0.42 ka). MIS 13 (cca. 540-460 ka) este considerat a fi evenimentul care marchează faza terminală a tranziției spre Pleistocenul mijlociu, fiind caracterizat de valori neobișnuite în raportul izotopilor de oxigen ($\delta^{18}\text{O}$) în oceanul Indian, de formarea unui strat important de sapropel în Marea Mediterană datat 528-525 ka și de valori foarte ridicate ale susceptibilității magnetice înregistrate în depozitele de loess din China pentru perioada de acum 500 ka (Schmieder și colab., 2000). Rezultă din aceste dovezi că cele mai extinse glaciațiuni Cuaternare în Emisfera Nordică se rezumă la ultimii 900 ka (~MIS 22 până în prezent). În acest context și sistemul de râuri pare să fi redat un răspuns semnificativ la intensificarea și durata răcirilor climatice, răspuns reflectat în prelungirea și intensificarea regimului periglaciuar caracterizat de alterarea produsă de îngheț și furnizarea de sediment grosier la latitudinile mijlocii din Europa (**Gibbard, 1988; Gibbard și Lewin, 2003**).

Provocarea de a stabili o poziție stratigrafică pentru tranziția Pleistocen inferior – Pleistocen mediu rezidă în faptul că această tranziție este caracterizată nu doar de un singur eveniment ci de o serie de evenimente paleoenvironmentale de importanță și magnitudine variabile. Au existat trei propuneri pentru poziționarea stratigrafică a acestei limite: (1) limita dintre stadiile marine Calabrian și Ionian în Italia (**Cita și Castradori, 1994, 1995**), corelată cu MIS 25. Această limită ridică probleme, întrucât este marcată în Italia prin cel mai scăzut nivel al nanofosilelor calcaroase *Gephyrocapsa* sp. 3 (specie caracteristică apelor calde) iar datarea acestora a evidențiat variații semnificative pentru probe din același strat (**Raffi, 2002**); (2) perioada de tranziție de la MIS 22 la MIS 21 care corespunde bazei stadiului Tiraspolian caracterizat de răspândirea mamiferelor mari în Rusia, inclusiv mamutul de stepă (**Gibbard și van Kolfschoten, 2004**). Tranziția MIS 22-21 este într-adevăr caracterizată de o variație semnificativă a raportului

izotopilor de oxigen de la valori scăzute la valori ridicate, însă evenimentul climatic MIS 22 nu este cel mai potrivit acestui scop. Aceasta se explică prin faptul că permite corelarea cu un număr redus de arhive climatice continentale din Emisfera Sudică, întrucât glaciațiunea reprezentată de MIS 22 a fost caracteristică în principal Emisferei Nordice.; (3) limita inversării polarității Brunhes-Matuyama (**Pillans, 2003**). Localizând limita Pleistocen inferior – Pleistocen mediu în punctul de inversiunea a polarității Matuyama – Brunhes sau în apropierea acestuia oferă beneficii semnificative, chiar dacă Stadiul Izotopic Marin 19 care încadrează această limită nu reprezintă un eveniment climatic deosebit. Limita Matuyama – Brunhes a fost datată de **Shackleton și colab (1990)** la 780 ka.

O astfel de încadrare a tranziției Pleistocene permite recunoașterea acesteia atât în depozite marine cât și terestre și atât la latitudini joase cât și ridicate. Inversarea polarității Matuyama – Brunhes are, de asemenea, avantajul de a fi destul de apropiată de MIS 22 care reprezintă probabil cea mai semnificativă modificare climatică pe durata tranziției Pleistocen inferior – Pleistocen mijlociu.

STRATIGRAFIA CLASICĂ A PLEISTOCENULUI PENTRU ULTIMII 500 ka (după Kukla, 2005)

Există trei subdiviziuni clasice ale Pleistocenului: Nord Europeană (Fennoscandian), Nord Americană și Alpină. Acestea au fost descrise pe baza depozitelor sedimentare discontinue formate pe uscat și a morenelor glaciare (**Tabelul 2**). Deși în linii mari s-a admis că principalele unități climatostratigrafice ale acestor subdiviziuni coincid din punct de vedere temporal, totuși, există câteva diferențe semnificative. Doar acele intervale de încălzire climatică care au fost însoțite de o transgresiune oceanică importantă sunt considerate interglaciare în subdiviziunea Nord Europeană, celelalte intervale caracterizate de un climat cald apărând sub denumirea de Warmzeiten (**Woldstedt, 1958**) sau Thermomiers. De asemenea, numai acele perioade în care gheața a avansat mai mult către sud în nord-vestul și centrul Europei decât în perioadele anterioare au fost recunoscute ca glaciațiuni.

Sistemul Nord American este, în principiu, la fel cu cel Nord European. Ceea ce diferă este modul de înțelegere al interglaciarelor și glaciarelor. În sistemul American stadiile glaciare

clasice au fost inițial definite ca perioadele în care gheața acoperea zone din Vestul Mijlociu al Americii iar interglaciarele ca perioadele în care în aceste zone nu exista gheață. Subdiviziunile Pleistocenului în sistemul Nord American sunt caracterizate de interglaciare de lungă durată și glaciare scurte, ceea ce se opune sistemului Nord European.

Sistemul Alpin (**Penck și Brückner, 1909; Eberl, 1930**) a fost cel mai mult utilizat în ultimul secol pentru corelări intercontinentale ale depozitelor Pleistocene (**Charlesworth, 1957; Woldstedt, 1958; Flint, 1971**). Acest sistem recunoaște în ultimii 500 ka glaciarele Würm, Riss și Mindel și interglaciarele Riss/Würm Mindel/Riss. Interglaciarele au fost inițial reprezentate de episoade erozionale de formare a teraselor râurilor în promontoriul Alpin. S-a demonstrat mai târziu că intervalele erozionale în promontoriul Alpin au avut loc cu precădere pe durata glaciarelor și că terasele conțin fosile caracteristice atât perioadelor glaciare cât și celor interglaciare. Astfel, chiar dacă secvențele și numărul episoadelor glaciare și interglaciare sunt aceleași în cele trei sisteme, poziția cronostratigrafică și climatostratigrafică a limitelor diferă semnificativ de la un sistem la altul (**Figura 4**). Detalii referitoare la aceste aspecte sunt discutate în **William și Fyre, (1970), Bowen (1978) și Kukla (1978)**.

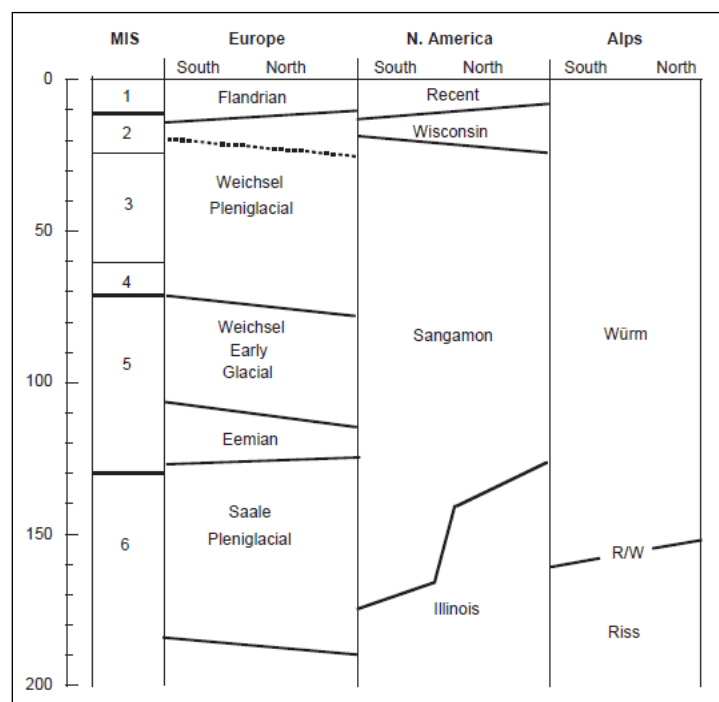


Figura 4. Reprezentarea schematică a duratei aproximative a fiecărei unități tipice din cele trei sisteme clasice.

Tabelul 2. Subdiviziunile clasice ale Pleistocenului pe durata ultimilor 500 ka.

Climate	Fennoscandian				American				Alpine			
	Interval	Type unit	Type area	Ref.	Interval	Type unit	Type area	Ref.	Interval	Type unit	Type area	Ref.
Temperate	Flandrian	Marine and brackish	The Netherlands	Dubois, 1924	Recent	Lakes, alluvia and colluvia	North Central USA	Kay and Leighton, 1933	Postglacial	Erosion step	Iller-Lech Platic, Germany	Penck and Brückner, 1909
Glacial	Weichsel	End moraines	Northern Germany, Poland	Keilhack, 1926	Wisconsin	End moraines	East Wisconsin	Geikie, 1896	Würm	Low terrace	"	"
Interglacial	Eem	Marine and brackish	Amersfoort, The Netherlands	Madsen, 1928	Sangamon	Black mud and accretion gley, sand, peat, red soil	Sangamon County, Illinois	Leverett, 1898a b	Riss-Würm	Erosion step	"	"
Glacial	Saale	End moraines	Central Germany	Keilhack, 1926	Illinois	Tills	SW Illinois	Chamberlin, 1896	Riss	High terrace	"	"
Interglacial	Holstein	Marine deposits	Schleswig-Holstein	Penck, 1922	Yarmouth	Sand, clay, peat with twigs and bones of hare on top of tills	West Point, Iowa	Leverett, 1898a b	Mindel-Riss	Erosion step	"	"
Glacial	Elster	Glacial-Lacustrine	Central Germany	Keilhack, 1926	Kansan	Tills	NE Kansas	Geikie, 1896	Mindel	Younger cover gravel	"	"

SUPERCICLUL SAALIAN (după Kukla, 2005)

Superciclul Saalian (SC 3) include Interglaciul Holsteinian corelat cu partea de început a Stadiului Izotopic Marin (MIS) 11, Glaciul Saalian timpuriu care corespunde intervalului cuprins între ultima parte din MIS 11 și prima parte din MIS 6 și Pleniglaciul Saalian corelat cu perioada de avansare a gheții din cadrul Stadiului Izotopic Marin 6 (**Figura 5**). Această unitate este delimitată de Superterminațiile ST II și ST III, care coincid cu terminațiile T II și T V. Poziția stratigrafică a interglaciului Holsteinian între Elster și Saale este clară, deși poziția cronostratigrafică a acestuia și corelația cu stratigrafia obținută pe baza sedimentelor marine de adâncime au fost îndelung discutate. Pe baza încercărilor de a obține vârste absolute pe probe de turbă și moluște din siturile relevante identificate în zona Schleswig-Holstein (Germania) (**Linke și colab., 1985; Miller și Mangerud, 1985; Rowe și colab., 1997; Geyh și colab., 2003**), Holsteinian-ul a fost asociat fie cu MIS 7, fie cu MIS 9. Raportat la interglaciul Eemian, principala diferență între acesta și Holsteinian constă în existența polenului de *Pterocarya* în depozitele asociate Holsteinian-ului, acesta nefiind identificat în nici un alt depozit sedimentar mai recent (în Europa).

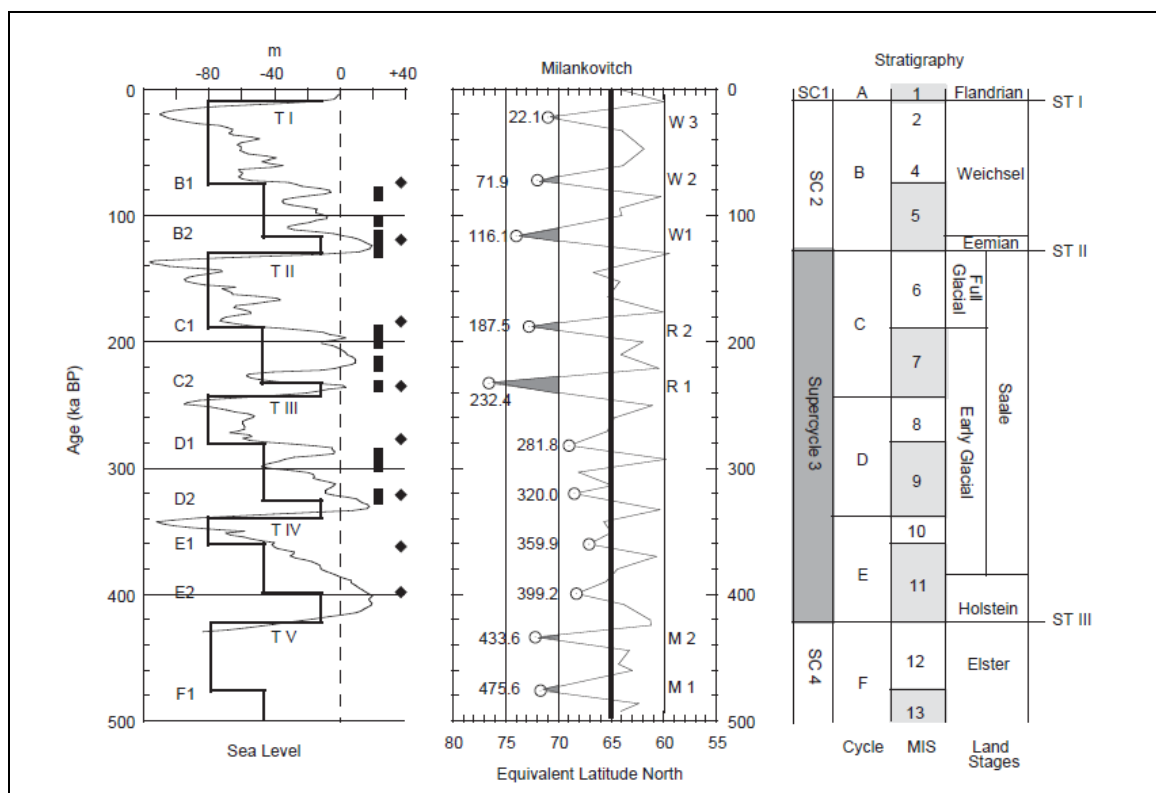


Figura 5. Stânga: intervalele în care formarea gheții și răcirea climatică s-au produs abrupt, notate de la B1 la F1 și identificate în reconstrucția nivelului relativ al mării pe durata ultimilor 500 000 de ani (**Waelbroeck și colab., 2002**). Cu pătrate și bare sunt marcate episoadele în care creșterea nivelului mărilor este stopată, evenimente datate pe baza recifilor fosili și stalagmitelor submerse. Romburile marchează mijlocul episoadelor de răcire abruptă identificate pe baza raportului izotopilor de oxigen ($\delta^{18}\text{O}$) în carbonați din peștera Devils Hole, Nevada (**Winograd și colab., 1997**); aceste episoade de răcire climatică au fost datate radiometric. Schema subdiviziunilor simplificate ale ciclurilor glaciare delimitate pe baza stadiilor izotopice marine identificate în carota marină SPECMAP. Stratigrafia obținută pe baza carotei SPECMAP este corelată cu ciclurile Milankovitch. Vârstele până la 300 ka au fost preluate din **Martinson și colab. (1987)** iar vârstele de la 300 ka la 500 ka din **Imbrie și colab. (1984)**.

Mijloc: echivalentul latitudinal pentru care radiația anuală pe care a primit-o Terra de-a lungul ultimilor 500 ka la latitudinea de 65°N egalează radiația solară absorbită la suprafața terestră în prezent. Minimele care depășesc 70° , respectiv 60° latitudine

nordică sunt corelate cu substadiile glaciațiunilor alpine Mindel (M), Riss (R) și Würm (W).

Dreapta: subdiviziunile climatostratigrafice stabilite pe baza investigațiilor efectuate pe depozite sedimentare complete, cu delimitarea superciclurilor (SC), superterminațiilor (ST), ciclurilor glaciare de la A la F, terminațiile de la T I to T V și stadiile izotopice marine (identificate pe baza izotopilor de oxigen din carota SPECMAP) de la 1 la 13 (Imbrie și colab., 1984). Acestea sunt comparate cu unitățile clasice ale sistemului Nord European.

În secvența lacustră extrasă din zona Tenaghi Philippon în nordul Greciei, acest eveniment a fost identificat la o adâncime de 70 m, în prima parte a complexului climatic de încălzire Lekanis (**Wijmstra și Groenhart, 1983; Kukla, 1989**). Modelul vârstă-adâncime (**Figura 6**) obținut este uniform pe toată adâncimea secvenței al cărei maxim marchează limita Brunhes/Matuyama (780 000 ani în urmă) și corelează ultima apariție a polenului de *Pterocarya* cu MIS 11 (**Kukla, 1989**). O altă secvență sedimentară reprezentativă din punct de vedere palinologic a fost extrasă dintr-un crater vulcanic de tip maars în zona platoului Velay (Franța), neafectat de glaciațiuni. Pe baza analizelor și investigațiilor efectuate pe această secvență au fost identificate două interglaciare denumite local Le Bouchet și Landos situate între glaciarii Costaros (echivalentul Pleniglaciului Saalian) și interglaciarii Praclaux (corelat cu secțiunea în care a fost identificat polenul de *Pterocarya*), echivalentul local al interglaciului Holstein (**Reille și colab., 2000**). Fiecare din aceste două interglaciare este urmat de două interstadiale temperate și un interval rece și arid de tip pleniglaciari. Acestea sunt glaciarele Bargette, corelat cu MIS 10 și Carboniers care corespunde intervalului MIS 8. În general, secvența Velay cuprinsă între baza Holstein-ului și începutul interglaciului Ribains (denumirea locală pentru Eem) se suprapune aproape perfect peste echivalentul din mediul oceanic al Superciclului Saalian. Datele obținute din secvențele sedimentare de la Tenaghi Philippon și Platoul Velay confirmă cu certitudine corespondența dintre Holsteinian și MIS 11 precum și faptul că Superciclul Saalian cuprinde trei cicluri glaciare complete.

Nouă mii de varve numărate în Munster-Brelah au permis estimarea unei durate de ~35 000 de ani pentru întreg Interglaciul Holsteinian (**Müller, 1974**). Limita Holsteinian/Saalian poate să fi avut loc cu cel mult 30 000-40 000 de mii de ani după ST III. Astfel, limita Holsteinian/Saalian corespunde primului substadiu (cald) al Stadiului Izotopic Marin 11, restul acestui stadiu fiind de vârstă Saaliană. Cu scopul de a menține continuitatea stratigrafică a sistemului, SC 2 coincide cu ciclul glaciatic B, iar SC 2 începe cu Holocenul.

Intervalul de timp care separă glaciațiunile Elster și Saale a fost anterior considerat ca reprezentând un megaciclu (**Kukla și Cilek, 1996**). S-a propus ca această unitate să înceapă cu Pleniglaciul Elsterian și să se încheie la finalul Glaciului Saalian timpuriu. Deoarece limitele dintre Glaciarele timpurii și Pleniglaciare sunt mai greu de recunoscut în arhivele sedimentare decât terminațiile și considerând discrepanțele față de subdiviziunile stabilite pe baza datelor obținute din carotele marine, conceptul de megaciclu nu a mai fost utilizat. Câteva megacicluri definite anterior pe baza secvențelor continue de loess din Platoul Chinezesc de Loess au fost redenumite supercicluri iar limitele au fost mutate de la bază la partea superioară a pleniglaciarelor terminale. Intervalul dintre cele două glaciațiuni, Elster și Saale este discutat ca fiind un glaciatic timpuriu, deși acesta ar putea fi considerat și un interglaciatic târziu date fiind cele două interglaciare și cel puțin patru interstadiale temperate cuprinse în acest interval. Oricum, limita inferioară a Saalianului este definită în mai multe situri pe baza dispariției pădurilor caracteristice Interglaciului Holsteinian.

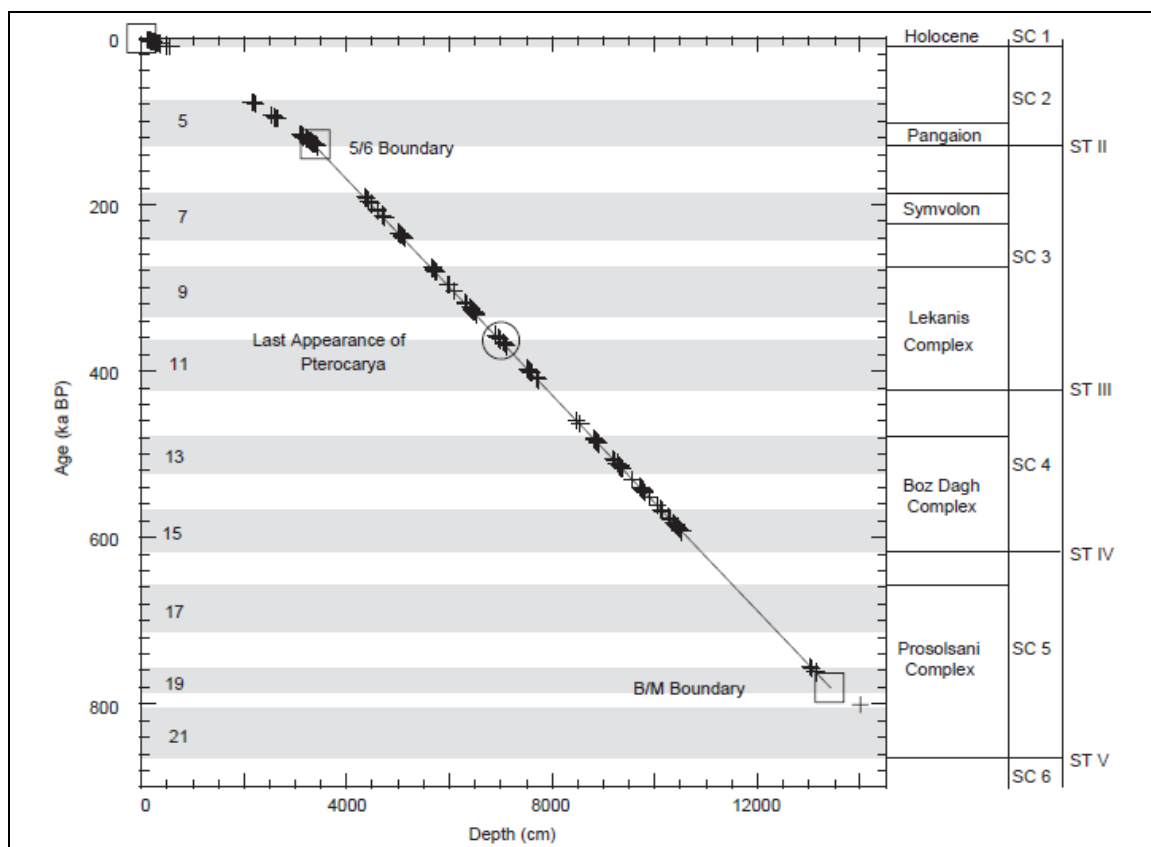


Figura 6. Reprezentarea grafică a abundenței polenului de stejar în funcție de modelul vârstă-adâncime obținut pentru carota extrasă de la Tenaghi Philippon. Sub formă de pătrate sunt reprezentate baza interglaciarului Pangaion (echivalentul local pentru Eemian) la 128 ka, respectiv limita Brunhes-Matuyama la 780 ka. Nivelele cu mai mult de 40% polen de stejar din totalul polenului de arbori sunt marcate cu semnul plus. Cu cerc este indicată ultima înregistrare a polenului de Pterocarya. Stadiile izotopice marine impare (Imbrie și colab., 1984; Martinson și colab., 1987; Shackleton și colab., 1990) sunt redată cu benzi gri.

Marele Interglaciuar

O mare parte a Superciclului Saalian, Holsteinianul și Glaciuarul Saalian timpuriu corespund Marelui Interglaciuar sau așa numitul Mindel-Riss al sistemului stratigrafic alpin. Milankovitch a corelat glaciațiunile alpine cu o anumită configurație orbitală care ar fi determinat o reducere drastică a radiației solare care ajunge la suprafața terestră la latitudinile ridicate din Emisfera Nordică (**Milankovitch, 1941**). Referitor la acest perioade, configurația orbitală a fost caracterizată de oblicitate minimă și vară în Emisfera Boreală când Pământul se afla la afeliu. Milankovitch a calculat că în aceste condiții, cantitatea de energie primită și absorbită la suprafața terestră la 65° latitudine nordică în timpul verii a fost mai redusă decât cea primită astăzi la latitudinea de 70°. Ulterior a corelat aceste episoade cu extinderea maximă a morenelor alpine în Würm 1, 2 și 3, Riss 1, 2 și Mindel 1 și 2. Acestea reprezintă picurile glaciațiunilor din stratigrafia Alpină (**Penck și Brückner, 1909; Eberl, 1930**). Ulterior s-a descoperit că cea mai mare extindere a gheții alpine a avut loc în perioade diferite de cele considerate de Milankovitch (**Kukla, 1975; Bowen, 1978**). În mod remarcabil, datarea radiometrică a modificărilor nivelului mărilor a evidențiat corelația dintre evenimentele de radiație solară scăzută și episoadele de la B1 la E2 de formare abruptă a calotelor de gheață la începutul glaciarelor și pleniglaciarelor. Cele 5 terminații din ultimii 500 ka au avut loc în condiții de oblicitate ridicată și vară în emisfera Boreală când Pământul se afla la periheliu.

Cauzele care au condus la formarea ghețarilor din zona polară implică descreșterea radiației solare primite la latitudini ridicate amplificată de feedback-ul produs de albedoul zăpezii, așa cum a considerat inițial Milankovitch. Însă, sub aspectul complexității cumulului de factori care au contribuit la formarea ghețarilor, o contribuție importantă a avut-o încălzirea oceanelor din zona tropicală, creșterea gradientului de temperatură de la ecuator la poli și transportul vaporilor de apă.

Conform calculelor efectuate de Milankovitch, intervalul care separă Mindel 2 (434 ka) de Riss 1 (232 ka) este de 202 000 ani (**Figura 3**). Un interval mai mare de timp a existat între finalul Pleniglaciuarului Elsterian și începutul Pleniglaciuarului Saalian. Acest episod include Interglaciuarul Holsteinian și Glaciuarul Saalian timpuriu și a început acum 432 000

de ani în urmă (T V sau ST III) și s-a încheiat acum ~188 ka, o data cu glaciațiunea Riss 2. Echivalentul acestui interval în depozitele marine se situează între limitele dintre MIS 12 /11 și MIS 7 /6 și are o durată de 235 ka.

SCHIMBĂRI CLIMATICE ABRUPTE PE DURATA ULTIMULUI CICLU GLACIAR (EEMIAN – WEICHSELIAN)

Interglaciuarul Eemian a fost deseori comparat cu interglaciuarul din prezent (Holocenul) prin prisma temperaturilor similare și a nivelului oceanului planetar, posibil puțin mai ridicat decât astăzi (ex., **Linsley, 1996**). Pe baza principiului similarității celor două perioade calde, Eemianul a constituit punctul de reper în estimarea duratei interglaciuarului din prezent și în evaluarea posibilității de apariție a unor schimbări climatice abrupte pe durata următoarelor sute sau mii de ani.

Începutul Eemianului a fost identificat în secvențele de vegetație printr-o scădere simultană în elementele stepice și o creștere a vegetației de arbori caracteristică zonei mediteraneene și eurosiberiene. Aceste modificări de vegetație coincid cu o creștere de 5°C a temperaturii apelor de suprafață, așa cum a reieșit din studiul alchenelor; acestea se sincronizează perfect cu schimbările observate în raportul izotopilor de oxigen din plancton (ceea ce indică tot o creștere a temperaturii apelor de suprafață). Baza acestui eveniment, așa cum se poate observa pe scara geocronologică considerată aici (**Figura 7**) se situează la 126 ka, semnificativ mai târziu comparativ cu “perioada de platou” obținută pentru MIS 5e pe baza izotopilor de oxigen din organisme bentonice. Aceasta implică faptul că cele mai importante calote de gheață s-au topit aproape în întregime înainte de instalarea condițiilor climatice interglaciare în nord-vestul Europei. În concluzie, începutul Eemianului acceptat pe baza acestor studii are loc mai târziu decât începutul Stadiului Izotopic Marin 5 (MIS 5) (definit ca punctul de mijloc al tranziției de la MIS 6 la MIS 5 obținut din studiile aplicate pe foraminifere bentonice) și cu 2000 de ani mai tarziu raportat la “perioada de platou” obținută pentru MIS 5e (**Shackleton și colab., 2003**).

Perioada de încălzire de la începutul stadiului 5e este, de asemenea, discutată. Studiile efectuate pe sedimente marine de adâncime (vezi, de exemplu, **Sarnthein și Tiedemann, 1990; Maslin și colab., 1998**) și corali (**Stirling și colab., 1995; Slowey și colab., 1996**) au indicat că încălzirea abruptă a avut loc la 132 ka, în timp ce rezultatele obținute pe crote de gheață din Vostok indică ecest eveniment la 134 ka (**Jouzel și colab., 1993**). Datarea prin metoda U-Th a unor sedimente carstice continentale în sus-vestul SUA (Devil's Hole; **Winograd și colab., 1988; 1992; 1997**) atribuie acestei perioade calde un punct de început la 140 ka. Conform rezultatelor obținute din studiile aplicate pe carotele marine, interglaciularul Eemian a sfârșit cu un eveniment de răcire bruscă acum aproximativ 110 ka (**Frenzel și Bludau, 1987; Martinson și colab., 1987**), moment care s-a observat și în datele obținute din carotele de gheață și studiile de polen din Euroasia. Și **Adkins și colab (1997)** au evidențiat că acest eveniment final de răcire a fost unul abrupt, cu o durată de mai puțin de 400 de ani.

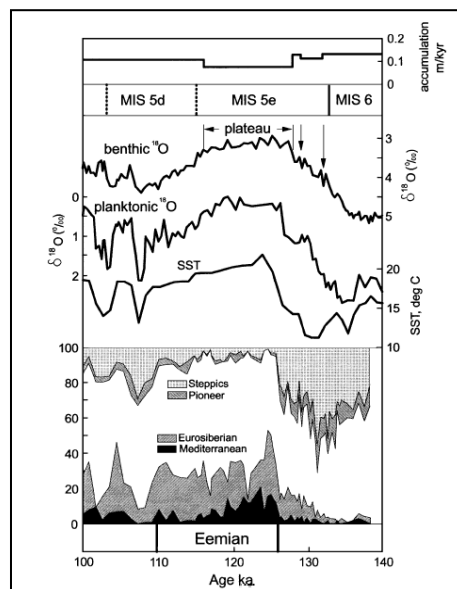


Figura 7. Datele obținute pentru ultimul interglaciular din studiile aplicate pe carota marină MD95-2042, reprezentate pe o scară cronologică bazată pe datarea radiometrică a episoadelor de ridicare a recifilor de corali. De sus în jos: rata de sedimentare indicată de parametrii de control ai vârstei; $\delta^{18}\text{O}$ în organisme benthice; $\delta^{18}\text{O}$ din plancton; temperatura apelor de suprafață rezultată din studiul alchenelor U_{37}^k ; polen ale grupelor majore de taxoni (după **Shackleton și colab., 2003**).

Ultimul Glaciar sau Weichselianul (Stadiile Izotopice Marine (MIS) 4, 3 și 2), încadrat temporal între 73.500-14.700 ani calendaristici s-a individualizat prin oscilații climatice aperiodice, cu durate de ordinul miilor de ani. Aceste oscilații au debutat abrupt, cu cea mai mare parte a schimbării climatice în intervalul 10-200 de ani (**Steffensen și colab., 2008**), fiind caracterizate de magnitudini semnificative (schimbări de temperatură între 8-15°C în Groenlanda) (**Huber și colab., 2006**). Pentru Ultimul Glaciar au fost descrise două tipuri de schimbări climatice abrupte: ciclurile Dansgaard-Oeschger (D-O) (**Dansgaard și colab., 1984**), asociate cu încălziri abrupte și răciri subsecvente (în Groenlanda) și fazele reci cunoscute sub denumirea de Evenimentele Heinrich, asociate cu formarea unor depozite (stratele Heinrich) în Atlanticul de Nord (IRD: ice-rafted debris) de către sedimentele încorporate în blocuri de gheață plutitoare și eliberate ulterior în mediul marin (Heinrich, 1988). Trebuie precizat că ciclurile Dansgaard-Oeschger au fost identificate și pe durata Stadiului Izotopic Marin 5 (MIS 5) în care se încadrează și ultimul interglaciar (Eemianul sau MIS 5e), însă dat fiind faptul că 19 din cele 25 de cicluri D-O s-au desfășurat de-a lungul ultimului glaciar, acestea vor fi abordate doar în cadrul Weichselianului.

Instabilitatea climatică pe durata Eemianului (după Adams și colab., 1999)

Deși scara cronologică a Eemianului este încă discutată, ceea ce prezintă un interes deosebit în comunitatea geologică este instabilitatea climatică observată aproximativ la jumătatea intervalului de timp care corespunde acestui interglaciar.

Primele rezultate din carota de gheață GRIP din Groenlanda (**Dansgaard și colab., 1993**) au indicat faptul că Eemianul a fost caracterizat de câteva evenimente reci de scurtă durată, așa cum reiese din măsurătorile de conductivitate electrică (un proxy pentru praful transportat de vânt) și din studiile izotopilor de oxigen (proxy pentru temperatura aerului) din gheață. Aceste perioade de răcire a climei par să fi durat câteva mii de ani, trecerea de la perioadele calde la cele reci fiind extrem de rapidă, probabil de doar câțiva zeci de ani sau chiar mai puțin. Existența acestor perioade reci pe durata Eemianului a fost

confirmată de datele obținute din studii aplicate pe arhive lacustre din Europa (**de Beaulieu și Reille, 1989; Guiot și colab., 1993**).

Datele furnizate de arhivele paleoclimatice din Mările Nordului indică o răcire a Oceanului Atlantic la mijlocul Eemianului, între 122 și 125 ka (**Cortijo și colab., 1994; Fronval și Jansen, 1996**). Acest eveniment de răcire bruscă se regăsește și în analizele polinice efectuate pe sedimente lacustre din Europa Centrală (**Field și colab., 1994**), în studiile de sedimentologie a loessului din zona centrală a Chinei (**Zhisheng și Porter, 1997**), precum și în recifii de corali din vestul Australiei. Datarea acestor corali prin intermediul dezechilibrelor din seria uraniului a evidențiat faptul că principalul episod de creștere a recifilor de corali pe durata ultimului glaciuar s-a limitat la câteva mii de ani, între 127-122 ka (**Stirling și colab., 1995**), oprindu-se la începutul perioadei reci intra-Eemiene, la aproximativ 122 ka.

Sumarizând, datele obținute din diversele surse confirmă existența unei perioade reci și uscate interpusă aproximativ la mijlocul interglaciuarului Eemian (122 ka), caracterizată de schimbări în circulația curenților Oceanului Atlantic de Nord, de scăderea cu câteva grade a temperaturilor apelor de suprafață ale Mărilor Nordice și ale Atlanticului și de evoluția pădurilor din Europa de Vest către o vegetație de stepă amestecată cu arbori. Această fază rece intra-Eemiană reprezintă o schimbare climatică majoră, deși nu a fost atât de drastică precum s-a considerat pe baza informațiilor obținute din carotele de gheață. Din arhiva paleoclimatică păstrată în carota marină ODP 658 (**Maslin și Tzedakis, 1996**), s-a obținut un interval de aproximativ 400 de ani pentru această fază rece intra-Eemiană, despre care se consideră că s-a produs în doar câțiva zeci de ani. Chiar dacă este un eveniment răspândit la scară largă, nu poate fi considerat global, întrucât nu se regăsește în toate carotele studiate (ex., **Oppo și colab., 1997**).

Ciclurile Dansgaard-Oeschger (D-O)

Datorită ratelor ridicate de acumulare, carotele de gheață din Groenlanda au fost utilizate în obținerea unei cronologii bazate pe înregistrarea și evaluarea depunerilor anuale de gheață pe durata ultimului ciclu glaciatic. Mai mult, carotele de gheață din Groenlanda reflectă cu acuratețe oscilațiile climatice abrupte din ultima perioadă glaciatică, și anume, evenimentele Dansgaard-Oeschger. De asemenea, în interiorul acestora s-au conservat mai multe orizonturi stratigrafice care permit compararea datelor obținute din carotele de gheață, cu cele din alte arhive paleoclimatice. Cea mai recentă carotă de gheață forată în Groenlanda – NGRIP- este considerată a fi punctul de referință pentru scalele stratigrafice, din două considerente. Primul rezidă în faptul că această carotă este completă și continuă pe durata a 123 ka , incluzând Holocenul, ultima perioadă glaciatică și ultimul interglaciatic (MIS 5e). În al doilea rând, aceasta dispune de cele mai complete studii de datare, pentru ultimii 60 ka pe baza parametrilor înregistrați în stratele de gheață depuse constant (**Svensson și colab., 2008**).

În cazul majorității ciclurilor D-O, răcirile produse la finalul acestora au fost inițial lente, apoi mai abrupte și, în cele din urmă, din nou lente. La această primă fază lentă a răcirii și la încălzirea abruptă de la începutul acestor cicluri se face referire ca fiind Interstadialul Groenlandez (GI: **Svensson și colab., 2006**). Faza finală a răcirii climatice din cadrul ciclurilor Dansgaard-Oeschger se găsește descrisă sub denumirea de Stadialul Groenlandez (GS: **Svensson și colab., 2006**). Tranziția între GI și GS este plasată în intervalul fazei abrupte a răcirii climatice (**Figura 8**). Această succesiune se poate observa în cadrul fiecărui ciclu, indiferent de durata acestuia, însă, evoluția evenimentelor care au avut loc mai devreme este oarecum mai complexă, incluzând cel puțin un Interstadial Groenlandez din care lipsește răcirea finală abruptă (GI 23). Durata acestor evenimente este variabilă, GI3 având o durată de 300 de ani (între stadiile reci), în timp ce GI12 a depășit 2500 de ani. Evenimentele GI21 și GI23 au, în mod particular o durată mai lungă. Și durata perioadelor reci intercalate între Interstadiile Groenlandeze variază semnificativ, de la sute la mii de ani. S-au evidențiat două perioade (între aproximativ 60-70 ka și 25-15 ka, în mare parte MIS 4 și 2) în care activitatea ciclurilor Dansgaard-Oeschger apare semnificativ diminuată. Ultimul Interstadial Groenlandez (GI1) este

considerat a fi echivalent cu perioada caldă Bølling-Allerød care a precedat stadialul Younger Dryas. Dar, pentru că dispune de caracteristici similare cu alte Interstadiale Groenlandeze, este considerat ca făcând parte din secvența generală. Existența unei faze de răcire bruscă bine marcată facilitează definirea limitei dintre GI și GS. Pentru ciclurile D-O în care tranziția dintre GI și GS este dificil de delimitat și subiectivă, aceasta poate fi definită ca interval când temperaturile echivalează nivelul de referință caracteristic glaciarelor (Wolff și colab., 2010).

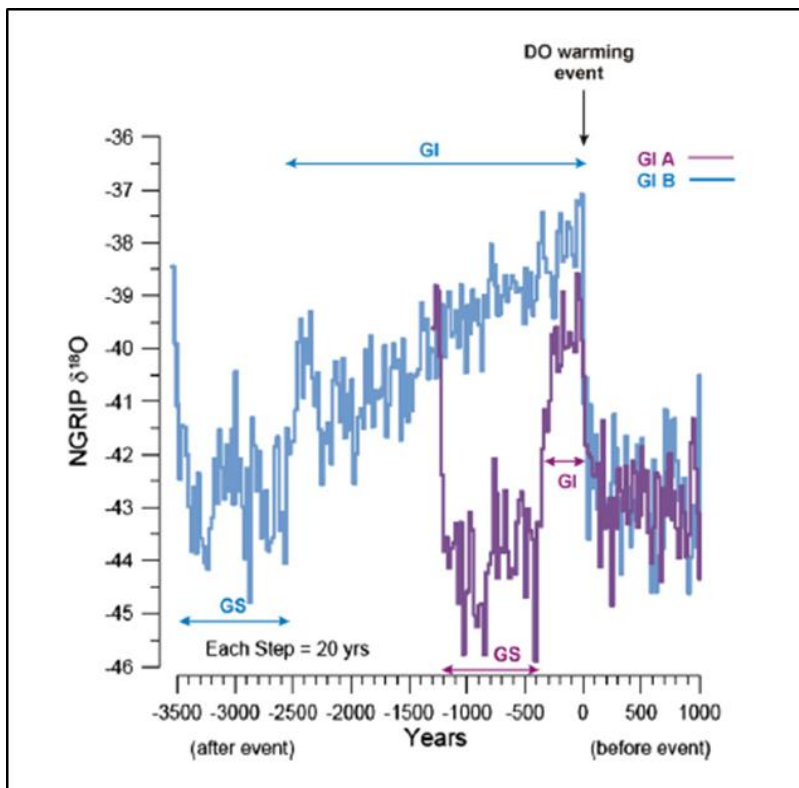


Figura 8. Structura unor cicluri Dansgaard-Oeschger tipice, indicând încălzirea abruptă și intervalele corespunzătoare Interstadialului Groenlandez (GI) și Stadialului Groenlandez (GS) (după Sanchez-Goñi și Harrison, 2010).

Termenul “stadial” corespunde intervalelor reci marcate de reavansarea gheții la scară locală și nu globală. Perioada interstadială a fost definită de către **Jessen și Milthers (1928)** ca fiind o perioadă caldă care a fost prea scurtă și cu temperaturi prea scăzute pentru a permite dezvoltarea pădurilor de foioase în zonele temperate, asemenea celor dezvoltate pe durata interglaciarelor (**West, 1972**). Acest termen și, prin extensie, cel de

stadial au fost utilizate ulterior cu scopul de a indica condiții climatice asociate cu dezvoltarea diferitelor tipuri de vegetație (ex., **Tzedakis și colab., 2002**). În cazul de față, s-a limitat utilizarea termenilor stadial și interstadial la a defini acele intervale de timp determinate de GI și GS – indiferent dacă aceste intervale cronostratigrafice au fost sau nu însoțite de modificări ale vegetației și indiferent de natura acestor modificări. Cu toate acestea, termenul interstadial este oarecum inadecvat, întrucât implică faptul că aceste intervale sunt sincrone cu retragerea ghețarilor.

Studiul izotopilor oxigenului din carota de gheață NGRIP (**Figura 9**) a permis identificarea și numerotarea a 25 de cicluri Dansgaard-Oeschger (**Dansgaard și colab., 1993**), dintre care 18 (numerotate de la 2 la 19) au avut loc în intervalul cuprins între MIS 2 și MIS 4. Există o anumită confuzie în literatură în ceea ce privește numerotarea stadiilor reci (GS) întrucât acestea pot fi indicate atât cu numărul interstadialului precedent, cât și cu al celui care a urmat respectivei perioade reci (**Rousseau și colab., 2006**). Pentru simplificare, se poate face referire la o perioadă rece ca fiind intervalul cuprins între GI_n și GI_(n+1), fără a mai fi necesară numerotarea acestora (**Wolff și colab., 2010**).

Unii autori au susținut ipoteza că ciclurile D-O apar sub formă de “mănunchi”, cu interstadiile puternice și extinse, urmate succesiv de alte interstadiile de durată mai scurtă și cu intensități mai reduse (**Bond și colab., 1993**). Această teorie corespunde și descrie secvența situată între GI₁₂-GI₉ și între GI₈-GI₅, dar nu se mai regăsește în nici o altă parte din secvență (**Wolff și colab., 2010**). Până în acest punct, s-a considerat că informațiile obținute din studiul izotopilor de oxigen reprezintă o arhivă cantitativă a temperaturii aerului din Groenlanda. Însă, studiile de termometrie aplicate de-a lungul găurilor de sondă arată foarte clar că schimbarea de temperatură de la începutul Tardiglaciului a fost considerabil mai mare față de cea calculată pe baza relației dintre izotopii de oxigen și temperatură (**Cuffey și colab., 1995; Johnsen și colab., 1995**). Se cunoaște cu certitudine faptul că factorul care traduce o schimbare în raportul izotopic într-o schimbare în temperatura aerului variază, cel mai probabil în funcție de schimbările în distribuția sezonieră a precipitațiilor (**Jouzel și colab., 2003; Krinner și colab., 2003**). Pentru că profilele studiate prin termometrie nu conservă suficiente informații pentru a

deduce modificările de temperatură de pe durata perioadelor calde din cadrul ciclurilor D-O, s-a aplicat o altă metodă, sumarizată recent de **Wolff și colab. (2010)**.

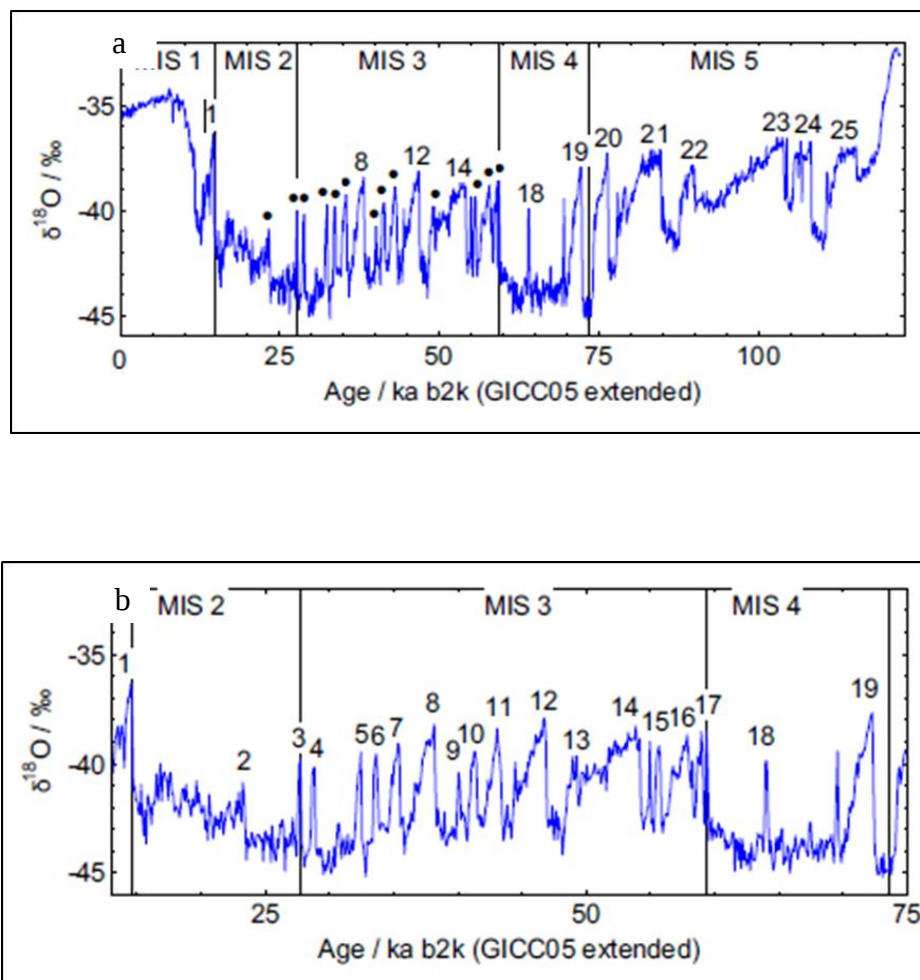


Figura 9. Ciclurile Dansgaard-Oeschger înregistrate într-o carotă de gheață (NGRIP) din Groenlanda. (a) Pentru perioada ultimilor 123 ka de ani; (b) Pentru intervalul cuprins între MIS 2 și MIS 4. Datele obținute în urma studierii izotopilor oxigenului (în cadrul proiectului North Greenland Ice Core Project Members, 2004) sunt mediate pe perioade de 100 de ani și reprezentate grafic pe scala GICC05 până la 60 ka de ani (**Svensson și colab., 2008**). Notăția b2k indică perioade de timp raportate la anul 2ka după Hristos. Numerele denotă notația standard a Interstadialelor Groenlandeze (GI) (după **Wolff și colab, 2010**).

Gazele din zona difuză a coloanei de zăpadă din cadrul unei carote de gheață fracționează datorită gradientilor de concentrare, gravitației și gradientilor termici. Pe durata unei încălziri sau răcirii abrupte, între partea superioară și cea inferioară a unei mase de zăpadă se stabilește un gradient de temperatură. Acesta cauzează fracționarea, deoarece gazele vor difuza mai repede decât căldura în masa de zăpadă. Astfel, N_2 se va îmbogăți în ^{15}N la partea inferioară a coloanei (unde temperaturile sunt mai scăzute), cu o cantitate raportată la magnitudinea schimbării de temperatură. $\delta^{15}N$ poate fi măsurat în bulele de aer (Severinghaus și Brook, 1999). Dacă se determină și $\delta^{40}Ar$, se pot estima schimbările în grosimea masei de zăpadă, care afectează ambii izotopi prin efectul gravitațional. În acest fel se pot calcula modificările de temperatură produse în urma oscilațiilor climatice abrupte. Deoarece metoda funcționează doar pentru modificările rapide de temperatură, este mai potrivită pentru perioadele de încălzire climatică din cadrul ciclurilor D-O, decât pentru cele de răcire. Pe baza acestei metode s-au efectuat diverse studii de estimare a temperaturilor pentru o serie de evenimente D-O de încălzire cum ar fi, de exemplu, temperatura de 11 ± 3 °C de la începutul Interstadialului Groenlandez 1 (în carota de gheață GISP2) (Grachev și Severinghaus, 2003) sau cea de 16 ± 2.5 °C de la începutul Interstadialului Groenlandez 19 (în carota de gheață NGRIP) (Landais și colab., 2004).

Cronologia stabilită pe baza carotelor de gheață din Groenlanda (The Greenland Ice Core Chronology 2005 - GICC05) (după Svensson și colab., 2008; Wolff și colab., 2010)

Pentru stabilirea succesiunii în timp a evenimentelor Dansgaard-Oeschger este importantă constituirea unui model de vârstă robust. Aceste modele s-au construit pe baza arhivelor climatice păstrate în carotele de gheață din Groenlanda. Ne vom referi aici doar la acele carote de gheață caracterizate de o rezoluție ridicată pe perioada ultimului glaciuar (Tabelul 3). Scările geocronologice utilizate pentru carota de gheață GRIP pentru perioada ultimului glaciuar s-au bazat pe modele pentru fluxul de gheață, cu calcularea ratelor de acumulare, utilizând o relație empirică, din datele redade de studiul izotopilor de oxigen. Scara pentru carota GISP2 s-a constituit pe baza identificării depunerilor anuale pentru unul până la trei parametri diferiți (Alley și colab., 1997; Meese și colab.,

1997). Scările cronologice pentru carotele GRIP și GISP2 sunt afectate de discrepanțe (Southon, 2004), mai ales în ceea ce privește durata relativă a interglaciarelor și glaciarelor groenlandeze.

Tabelul 3. Localizarea și caracteristicile carotele glaciare din Groenlanda în care au fost identificate ciclurile Dansgaard-Oeschger (după Wolff și colab., 2010).

Calota glaciară	Latitudine	Longitudine	Lungimea carotei (m)	Grosimea gheții care delimitează perioada glaciară (MIS 2-4) (m)
Camp Century	77.2°N	61.1°W	1387	100
DYE-3	65.2°N	43.8°W	2037	140
GISP2	72.6°N	38.5°W	3053	800
GRIP	72.6°N	37.6°W	3029	800
Renland	71.3°N	26.7°W	324	12
North GRIP	75.2°N	42.5°W	3085	900

Carota de gheață NorthGRIP acoperă ultimii 123 ka și conține cea mai extinsă și mai completă arhivă paleo-climatică pentru Groenlanda. S-a reușit construirea unei scări cronologice bazată pe depunerile anuale din această carotă de gheață. În **Figura 10** sunt reprezentate grosimea stratelor și rezultatele obținute în urma studiului izotopilor oxigenului din carota NGRIP pentru intervalul cuprins între 10 și 60 ka. Exceptând anumite critici (Skinner, 2008), este acceptat în mod general (vezi Lowe și colab, 2008) faptul că scara geocronologică cunoscută sub denumirea GICC05 reprezintă standardul de referință. Această scară stratigrafică (GICC05) a fost elaborată ca urmare a identificării și studierii mai multor parametri în stratele depuse anual în trei carote de gheață din Groenlanda. Intervalul 0-7.9 ka din scara stratigrafică s-a constituit pe baza studiului izotopilor oxigenului ($\delta^{18}\text{O}$) și hidrogenului (δD) din carotele de gheață DYE-3, GRIP și NGRIP (Vinther și colab., 2006). Următorul interval, 7.9-14.8 ka a fost determinat în urma măsurătorilor de conductivitate electrică (ECM) a gheții și analizelor

în flux continuu (CFA) pentru carotele GRIP și NGRIP (**Rasmussen și colab., 2006**). Pentru ultimele două intervale, 14.8-41.8 ka, respectiv 41.8-60.0 ka s-au efectuat măsurători de conductivitate electrică și analize în flux continuu pe carota NGRIP, luându-se, de asemenea, în considerare și datele de stratigrafie vizuală (**Andersen și colab, 2006; Svessen și colab., 2006**). Pentru intervalul cuprins între 60-123 ka, modelele cu privire la fluxul de gheață aplicate pentru carota NGRIP indică pentru perioada de timp de acum aproximativ 100 ka depuneri anuale de ordinul a 1 cm. Astfel, această carotă are potențialul necesar construirii scării geocronologice absolute pentru intervalul de timp din prezent până la interglaciul Eemian.

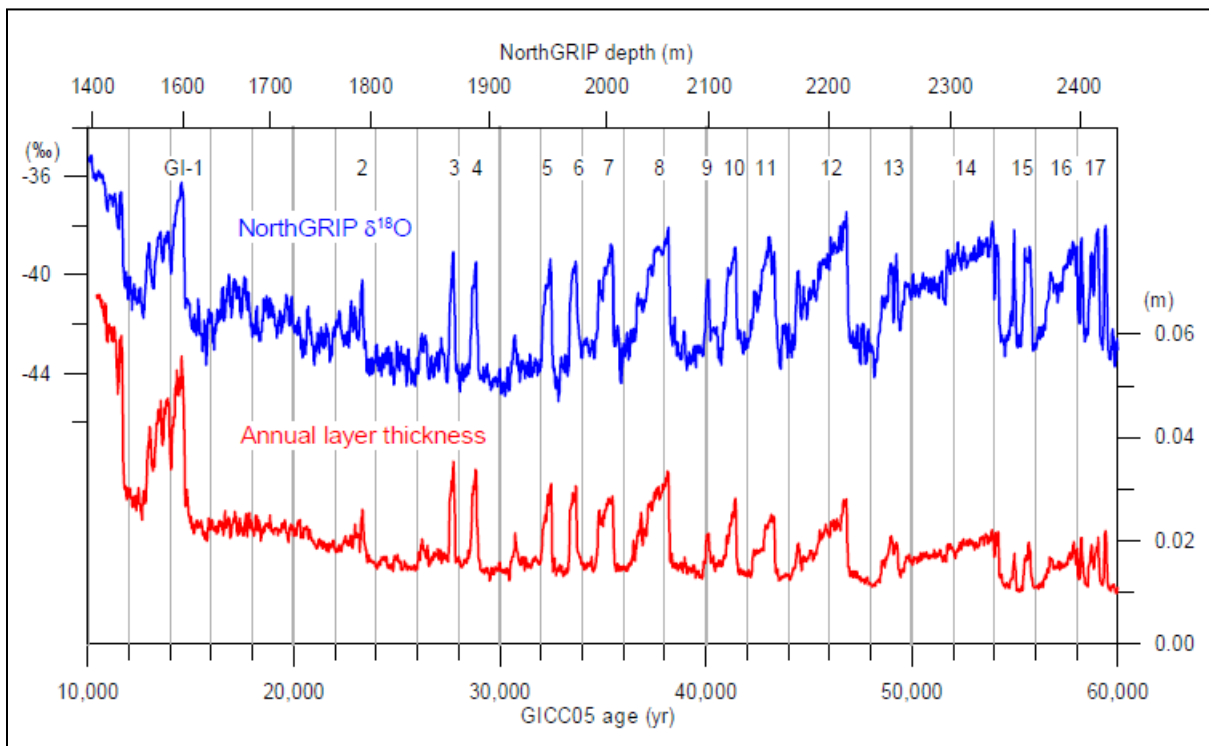


Figura 10. Studiul izotopilor oxigenului ($\delta^{18}\text{O}$) și grosimea profilelor care corespund depunerilor anuale în carota de gheață NGRIP. Cu numere sunt indicate interstadiile groenlandeze (GI) (după **Svensson și colab., 2008**).

Au fost observate schimbări importante în concentrațiile elementelor chimice măsurate în carotele de gheață pe perioada ciclurilor Dansgaard-Oeschger, cu valori mai ridicate în perioadele reci decât în cele calde (**Mayewski și colab, 1994; 1997**). Concentrația de praf (**Figura 11**) sau Ca^{2+} descrește repede și se menține la nivele reduse pe durata perioadelor calde (GI) din cadrul ciclurilor D-O, începând să crească încet în următoarea perioadă rece (GS). NH_4^+ (ionul amoniu) este considerat a fi un indicator al emisiilor provenite din vegetația și solurile din nordul Americii, indicând, de asemenea, concentrații scăzute pe durata perioadei glaciare, comparativ cu Holocenul. Aceasta se explică prin acoperirea ariei sursă de calota de gheață Laurentide (**Fuhrer și colab., 1996**). De asemenea, concentrația ionilor de amoniu crește moderat în perioadele de tranziție de la interstadiale (GI) la stadiale (GS), probabil datorită schimbărilor în mecanismele de transport și sedimentare. S-a dovedit (**Fuhrer și colab., 1996**) că valorile pentru ionii de amoniu tind să crească pe durata interstadialelor de lungă durată, cum este cazul interstadiului groenlandez 1 (GI1), când concentrațiile aproape s-au dublat. Această creștere în concentrația amoniului pe durata perioadelor calde reflectă existent biomasei în America de Nord, corelată cu retragerea stratului de gheață și creșterea temperaturilor.

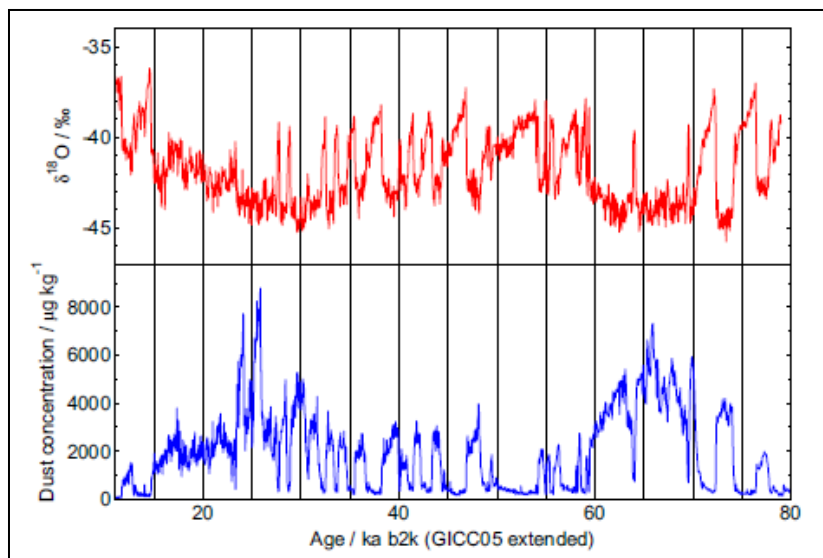


Figura 11. Variațiile în concentrația prafului (**Ruth și colab, 2007**) și în raportul izotopilor de oxigen ($\delta^{18}\text{O}$) pe durata ciclurilor D-O, înregistrate în carota de gheață NorthGrip din Groenlanda (după **Wolff și colab., 2010**).

Pentru identificarea stadialelor datarea se bazează pe parametrii care se pot distinge la rezoluții foarte bune, cum ar fi stratigrafia vizuală, ECM-ul și conductivitatea, în timp ce celelalte date sunt importante pentru perioadele mai calde, unde depunerile anuale sunt mai consistente iar parametrii care apar la rezoluții ridicate pot avea mai multe picuri anuale. Estimarea erorilor se face pe baza identificării depunerilor anuale “nesigure” care sunt considerate ca fiind $1/2 \pm 1/2$ ani (**Rasmussen și colab., 2006**). Eroarea acumulată obținută prin însumarea depunerilor anuale “nesigure” este denumită Eroarea Maximă de Numărare și, deși nu descrie neapărat o estimare Gaussiană, se consideră a fi echivalentul unei erori de 2σ pe scara geocronologică (**Andersen și colab., 2006**).

Ciclurile Heinrich

Intervalele reci asociate cu depunerea stratelor Heinrich în Nordul Atlanticului (**Heinrich, 1988**) reprezintă al doilea exemplu de schimbare climatică abruptă. Termenul de Eveniment Heinrich (HE) a fost definit inițial a fiind perioada sincronă cu depunerea stratelor Heinrich (ex., **Bond și Lotti, 1995**), dar a fost ulterior asociat cu întregul interval rece (**Bard și colab., 2000**).

În unele regiuni ale Atlanticului de Nord, intervalele de timp caracterizate de temperaturi scăzute sunt sincrone cu sedimentarea continuă a acestor strate, care în literatura de specialitate apar sub denumirea prescurtată IRD (ice-rafted debris). Totuși, spre sud, depozitarea stratelor IRD s-a produs într-un interval de timp mai scurt, către finalul fazei reci sau s-a produs cu o rată scăzută de-a lungul perioadei reci, atingând maximumul către sfârșitul fazei respective (ex., **Naughton și colab., 2009**). Ne vom referi aici (**Figura 10**) la Evenimentul Heinrich (HE) ca fiind intervalul de formarea a stratului Heinrich dintr-o regiune dată, iar la intervalul rece asociat acestuia ca fiind Stadialul Heinrich (HS) (HS: **Barker și colab., 2009**). Această terminologie corespunde celei utilizate de **Elliot și colab. (2002)** și de **Hemming (2004)**, care au folosit termenul de Eveniment Heinrich pentru a face referire la întreaga perioadă rece, întrucât au avut în vedere zona Atlanticului de Nord unde depozitarea stratelor IRD se întinde de-a lungul întregii faze

reci (**Figura 12**). Aici, termenul de Eveniment Heinrich este utilizat cu sens cronostatigrafic, definit ca lungimea maximă a intervalului de depozitare a stratelor IRD, pe baza unui complex de înregistrări din carotele marine din Atlanticul de Nord (**Eliot și colab., 1998; 2001, 2002; Hemming, 2004**). În unele regiuni, cum sunt, de exemplu, tropicele (**Hessler și colab., 2010**) Stadialele Heinrich sunt asociate cu perioadele de creștere a umidității disponibile pentru plante, și nu cu perioadele de răcire.

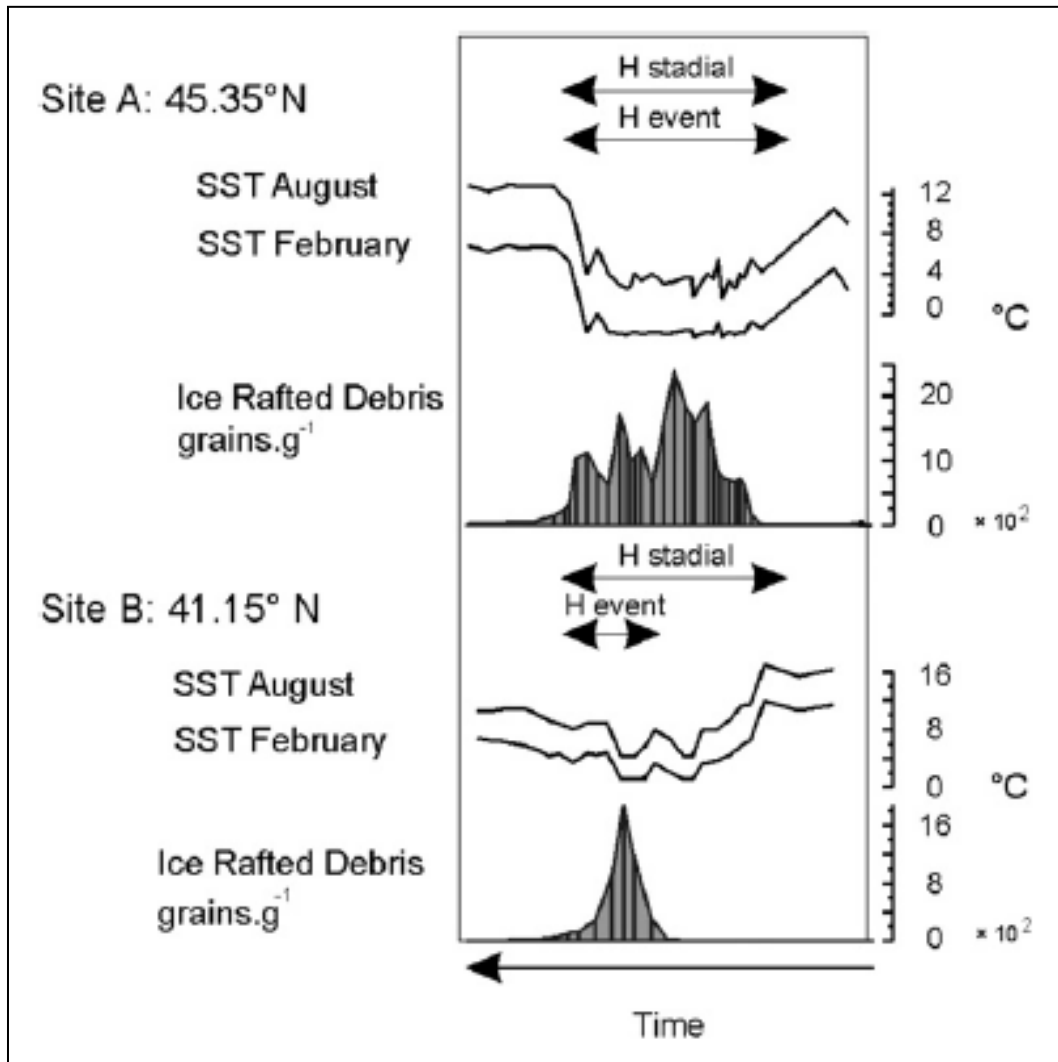


Figura 12. Structura unui stadial Heinrich, indicând relația dintre temperaturile apelor de suprafață ale mărilor și depunerea stralor Heinrich și comapararea Evenimentelor Heinrich (HE) cu Stadialele Heinrich (HS) la o latitudine nordică și la o latitudine sudică a Oceanului Atlantic de Nord (**Sanchez-Goñi și Harrison, 2010**).

Anumite depuneri ale stratelor Heinrich au putut fi corelate cu unele cicluri Dansgaard-Oeschger, cum este de exemplu Stadialul Heinrich 5 (HS5) cu faza rece din cadrul ciclului D-O 13 (adică Stadialul Groenlandez 12/13). În cele mai multe cazuri, stadiile Heinrich (definite de temperaturile scăzute ale apelor de suprafață din Nordul Atlanticului), au o durată mai redusă comparativ cu Stadiile Groenlandeze (definite pe baza studiilor izotopice). Pentru Stadialul Heinrich 4, perioada rece pare să fi avut aceeași durată ca și Stadialul Groenlandez cu care este corelat. Însă, nu toate ciclurile D-O sunt asociate cu Evenimente Heinrich.

Ultimul Eveniment Heinrich (H1) s-a produs exact după Ultimul Maxim Glaciar, marcând ariditatea și temperaturile scăzute care s-au instalat în mai multe regiuni ale lumii între 17-15 ka. Faza de răcire cunoscută sub denumirea de Dryass-ul recent, considerată ca fiind tot un eveniment Heinrich (H0) a putut fi studiată suficient de detaliat încât să permită realizarea unor modele generale valabile pentru evenimentele climatice Heinrich. Prin analogia cu Dryass-ul recent, e posibil ca evenimentele Heinrich să fi început și să fi sfârșit cu salturi climatice abrupte care au durat doar câțiva zeci de ani (**Adams și colab., 1999**). Principalele evenimente Heinrich sunt prezentate în **Tabelul 4**.

Evenimentul de răcire climatică (Dryass-ul recent) s-a produs în intervalul cuprins între aproximativ 12 900-11 500 de ani în urmă, având un debut și un final abrupt, studiate în detaliu în carotele de gheață, sedimentele continentale și în cele marine (vezi, de ex., **Hughen și colab., 1996**). Un studiu detaliat al carotelor de gheață din Groenlanda (**Taylor și colab., 1997**) a evidențiat că tranziția Dryass recent-Holocen a avut loc pe durata a câtorva decade în zona Arctică, dar că a fost marcată de mai mulți pași de încălzire, fiecare având o durată de aproximativ 5 ani. Aproape jumătate din încălzirea climatică a fost concentrată într-o singură perioadă, de mai puțin de 15 ani. Creșterea concentrațiilor de metan din atmosferă în acea perioadă a sugerat că ridicarea temperaturilor și creșterea umidității sunt sincronizate la nivel global (**Fuhrer și Legrand, 1997; Meeker și colab., 1997**). Conform datelor obținute din carotele de gheață temperaturile au fost mai scăzute decât în prezent pentru o anumită perioadă după

începerea Holocenului. Temperaturile ”normale” pentru Holocen au fost atinse după o perioadă de 1500 de ani de la finele Dryass-ului recent (acum aproximativ 10 ka).

Tabel 4. *Poziția în timp a evenimentelor Heinrich majore pe durata ultimilor 130 ka de ani (după **Bond și colab., 1997**, pentru H0-H3; **Bond și colab., 1993**, pentru H4-H6).*

Evenimentul climatic	Perioada (ka)
YD sau H0	12.2
H1	16.8
H2	24.1
H3	30.1
H4	35.9
H5	50.0
H6	66.0

Evenimentele Heinrich s-au produs atunci când pe continental Nord American o calotă de gheață suficient de mare s-a prăbușit brusc. Raymo și colab. (1998) au sugerat că aceste evenimente climatice abrupte nu sunt limitate la ultimele cicluri majore glaciari-interglaciari. Pe baza unei arhive paleoclimatice înregistrate într-o carotă forată în Oceanul Atlantic s-a indicat faptul că acest tip de evenimente climatice abrupte a avut loc de-a lungul perioadelor cu climat rece din cadrul ciclurilor care s-au produs în ultimii 1,5 milioane de ani. Acest fapt confirmă instabilitatea ca o componentă ”normală” a sistemului climatic evidențiind totodată că, această instabilitate nu este limitată la oscilațiile extreme glaciari-interglaciari care au acționat pe perioada ultimilor 900 ka.

Ultimul Maxim Glaciar (după Fitzsimmons și Hambach, 2013)

Ultimul Maxim Glaciar (LGM) este cunoscut ca cel mai rece episod climatic de pe durata ultimului ciclu glacial și este încadrat în intervalul 26.5-19 ka, cu punctul maxim către 20 ka (**Clark și colab., 2009**). În Europa, perioada Ultimului Maxim Glaciar a fost caracterizată de o reducere a temperaturilor cu 5-10 °C (**Strandberg și colab., 2011**) și o scădere a cantității de precipitații cu până la 60% (**Peyron și colab., 1998; Heyman și colab., 2013**). Aceste condiții au produs modificări considerabile în ecosistemele și geomorfologia continentului (**Figura 13**). Astfel, pe durata acestui episod climatic în Europa a avut loc expansiunea calotei Scandinave și a celei din zona Britanico-Irlandeză până la aproximativ 52 °N (**Svendsen și colab., 2004**), avansarea gheții în zonele de platou în Alpi, Pirinei, Carpați și Balcani (**Hughes și colab., 2011; Makos și colab., 2012**) și expansiunea zonei afectate de permafrost până la 45°N în vestul Europei (**Renssen și Vanderberghe, 2003; Bertran și Fabre, 2005**) și în Bazinul Panonic al Ungariei (**Fábián și colab., 2009**). Un număr important de studii există cu privire la modificările care s-au produs în timpul Ultimului Maxim Glaciar în vestul, centrul și sudul Europei (**Frechen și colab., 2003; Sima și colab., 2009; Antoine și colab., 2009**) comparativ cu numărul redus de investigații efectuate pe depozitele de loess din Europa de Est cu scopul de a identifica acest episod de răcire climatică accentuată.

Depozitele de loess din estul Europei au o extindere semnificativă, din Austria, de-a lungul Dunării și în Bazinul Panonic, până pe coasta Mării Negre în România și Bulgaria (**Haase și colab., 2007**). Depozitele de loess din această regiune reprezintă unele din cele mai complete arhive paleoclimatice terestre, cu extindere pe durata ultimului milion de ani (**Marković și colab., 2011**), și reflectă oscilațiile dintre fazele reci și uscate în care a avut loc depunerea loessului și perioadele calde și umede cu formare de paleosoluri. Deși investigațiile recente în această regiune au contribuit semnificativ la reconstrucția modificărilor paleoclimatice și paleoenvironmentale pe termen lung (ex. **Buggle și colab., 2009; Marković și colab., 2011**), puține informații redau impactul condițiilor din timpul Ultimului Maxim Glaciar în estul Europei.

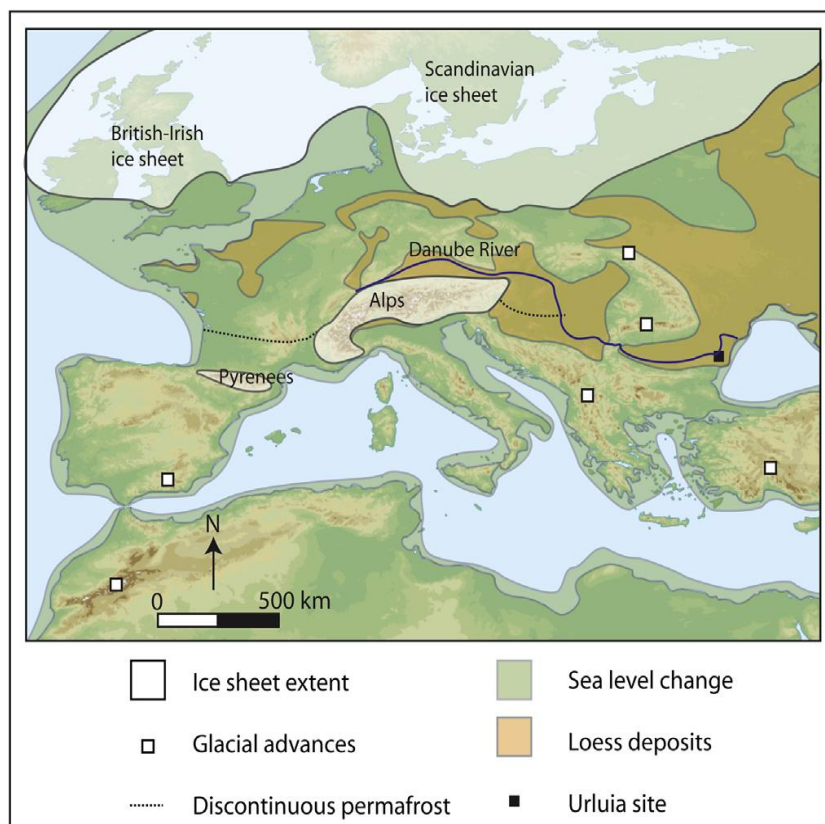


Figura 13. Sumarizarea modificărilor geomorfologice majore care au caracterizat Europa pe durata Ultimului Maxim Glaciar: avansarea gheții (**Svendsen și colab., 2004**), regiunile caracterizate de o avansare majoră a ghețarilor (**Ehlers și Gibbard, 2007; Kuhlemann și colab., 2009; Hughes și colab., 2011; Makos și colab., 2012**), scăderea nivelului mărilor (**Van Andel, 1989**), și depozitele de loess (**Haase și colab., 2007**).

Studiul realizat de **Fitzsimmons și Hambach (2013)** asupra unui depozit de loess la Urluia (sud-estul României) redă un model vârstă-adâncime a acestui profil cu extindere de la complexul loess-paleosol L1S1 (MIS 3) până la solul Holocen S0 cu scopul de a reconstitui condițiile din timpul Ultimului Maxim Glaciar în estul Europei. Cronologia a fost stabilită prin datare cu luminescență stimulată optic a granulelor de cuarț fin extrase din probele prelevate. Intensitatea procesului de pedogeneză a fost identificată pe baza măsurărilor de susceptibilitate magnetică. Magnetismul în loess se bazează pe

principiul îmbogățirii pe durata procesului de pedogeneză în minerale magnetice derivate din minerale silicate. Variațiile sunt controlate climatic și reflectă ciclurile glaciär-interglaciär și stadial-interstadial (**Hambach și colab., 2008**). Aplicarea celor două metode pentru unitatea stratigrafică L1L1 rezultă în prima evaluare directă a condițiilor de mediu și a ratei de acumulare a loessului în estul Europei pe durata Stadiului Izotopic Marin 2 și cu precădere pe durata Ultimului Maxim Glaciär. Rezultatele obținute au implicații semnificative pentru modelele depoziționale ale loessului pe durata perioadelor caracterizate de rate ridicate de acumulare.

Pentru cele nouă probe investigate prin luminescență stimulată optic, cu excepția primei probe de la suprafață, valorile obținute sunt reproductibile în limitele de eroare. Excluzând prima probă, vârstele obținute pentru celelalte opt se grupează în jurul unei medii de 21.6 ± 1.5 ka. Considerând că erorile asociate vârștelor reprezintă 1σ , aceasta implică rate de depunere ale loessului de până la 2.4 m/ky. Din punct de vedere statistic, pentru o eroare care reprezintă 2σ s-ar obține o rată de acumulare pentru loess de 0.6 m/ky. Rata ridicată de sedimentare de pe durata Ultimului Maxim Glaciär a fost urmată de o reducere semnificativă a ratei de depunere ce a caracterizat perioada cuprinsă între ~20 ka și 11 ka (aproximativ 1 m de loess). Această interval corespunde în linii mari perioadei calde Younger Dryas. Acumularea rapidă a loessului la Urluia în timpul Ultimului Maxim Glaciär coincide cu ratele ridicate de sedimentare observate pentru aceeași perioadă în alte profile de loess din bazinul inferior al Dunării (vezi **Novothy și colab., 2009**; **Fuchs și colab., 2008**; **Stevens și colab., 2011**). Oricum, faptul că această creștere a ratei de acumulare nu a fost observată și în cazul siturilor de la Stari Slankamen (**Schmidt și colab., 2010**), Mircea Vodă (**Buggle și colab., 2009**), Mostiștea (**Vasiliniuc și colab., 2011**) și Giurgiu Malu-Roșu (**Bălescu și colab., 2003**) din bazinul inferior al Dunării evidențiază lipsa înțelegerii depline a modelelor depoziționale pentru acumularea loessului în estul Europei. Rata ridicată de acumulare a loessului observată pentru profilul de loess de la Urluia evidențiază condiții climatice caracterizate de ariditate și vânt care au facilitat transportul eolian al sedimentelor, condiții cel mai probabil asociate unui climat rece care a predominat în Europa pe durata Ultimului Maxim Glaciär.

SCHIMBĂRI CLIMATICE ABRUPTE PE DURATA HOLOCENULUI

Începutului abrupt al interglaciarului care se desfășoară în prezent, Holocenul, i-au urmat o serie de schimbări climatice rapide și extinse înregistrate în diversele arhivele paleoclimatice din diferite zone ale Terrei. Aceste evenimente se regăsesc în mod clar în datele obținute din carotele de gheață din Groenlanda (**O' Brien și colab., 1996; Mayewski, 1997**), iar în regiunea Nord Atlantică acestea par să urmeze ciclurile de 1500 de ani care au fost identificate pentru perioada ultimului glaciuar (**Bond și colab., 1997; Campbell și colab., 1998**). În punctul cu temperaturile cele mai scăzute ale acestor cicluri, temperaturile apelor de suprafață ale Atlanticului de Nord erau cu 2 °C mai scăzute, comparativ cu cea mai caldă perioadă din cadrul ciclurilor. Nu se știe însă, dacă aceste cicluri s-au extins la nivel global sau dacă au fost limitate la zona din jurul Atlanticului de Nord.

Ceea ce se cunoaște cu certitudine este evenimentul de răcire climatică de la 8.2 ka care s-a produs la nivel global și, care s-a constituit în cea mai abruptă schimbare din timpul Holocenului. Temperaturile scăzute și ariditatea care au caracterizat această schimbare au fost urmate după aproximativ 200 de ani de revenirea la un climat cu temperaturi și umiditate mai ridicate decât astăzi. Nu se cunoaște cu certitudine durata de timp în care s-a produs această schimbare, însă intervalul redus caracteristic unor astfel de evenimente climatice corespunde unor schimbări care au avut loc în cel mult câteva decade (**Adams și colab., 1999**).

Această perioadă de răcire climatică a fost corelată cu condiții semnificativ mai aride pentru zona cuprinsă între Nordul Africii și Sudul Asiei, reflectate în scăderea precipitațiilor cauzate de musoni (ex., **Sirocko și colab., 1993**). **Mason și colab. (2001)** și **Andreev și Peteet (1997)** au semnalat scăderea nivelului de apă și un declin al pădurilor de molid din Fairbanks (Alaska, SUA), indicând probabil o scădere de temperatură pe durata evenimentului climatic de la 8.2 ka. Mai mult, **Mason și colab. (2001)** au evidențiat pentru acea perioadă o intensificare a proceselor de eroziune și deflație în regiunea amintită anterior. **Denton și Karlén (1973)** au indicat o avansare a gheții pe Muntele St. Elias (Alaska, USA) care a culminat cu evenimentul climatic de la 8 ka. Rezultatele analizelor polinice obținute pentru sedimente din Lacul TK-2 la

aproximativ 66 °N, 105 °W în Nunavut (Canada) indică o expansiune a tundrei în regiunile acoperite de arbori, pentru o perioadă de 200 de ani care a început cu 8 ka în urmă (**Seppä și colab., 2003**). Date colectate de **Menounos și colab. (2004)** în timpul unei mici avansări a ghețarilor în sudul Munților Coastei din Columbia Britanică (Canada) au indicat o anomalie climatică în același moment, la 8 ka. Unele din cele mai importante înregistrări ale acestui eveniment climatic sunt cele din vecinătatea zonelor de coastă din Venezuela (**Hughen și colab., 1996; Haug și colab., 2001**). Cele mai importante anomalii climatice corelate cu acest eveniment sunt prezentate în **Fig. 14 (Alley și colab., 2005)**.

Acest eveniment climatic este cel mai bine documentat caz de îmbogățire în apă dulce a Atlanticului de Nord. Un aport mare de apă dulce într-un timp scurt a indus schimbări imediate în apa de suprafață, determinând scăderea temperaturii acestora. Datele care indică o reducere temporară sau o eliminare a “apelor de adâncime” formate în Atlanticul de Nord sunt limitate. Anomaliile climatice observate în cea mai mare parte în emisfera nordică coincid cu cele presupuse pe baza modelelor climatice simulate ca răspuns la aportul de apă dulce în Atlanticul de Nord. Evenimentul climatic de la 8 ka se constituie poate în una din cele mai bune șanse pentru o evaluare riguroasă și precisă a modului în care sistemul terestru răspunde la perturbațiile ample și pentru o estimare corectă a sensibilității și preciziei modelelor aplicate în acest scop. Pentru ca o astfel de evaluare să funcționeze este necesară o documentare mai amplă a modificărilor paleoclimatice (**Alley și colab., 2005**).

Cea de-a doua schimbare climatică abruptă care s-a produs în Holocen este așa-numita “Mică Eră Glaciară”. Acest termen definește cea mai extinsă perioadă recentă de expansiune a ghețarilor montani, încadrată convențional între secolul 16 și mijlocul secolului 19. Această perioadă a debutat în direcția unor condiții glaciare intense în Europa, care au urmat Perioadei Calde Medievale și s-a finalizat cu o retragere bruscă a ghețarilor pe durata secolului 20 (**Mann, 2002**). Perioada Miciei Ere Glaciare a fost identificată la o rezoluție ridicată și în arhivele paleoclimatice marine din nordul Oceanului Atlantic (**Keigwin, 1996**) care au indicat răcirea climatului în zonele continentale din jurul Atlanticului în intervalul de timp cuprins între 200 și 700 de ani în

urmă (Adams și colab., 1999). Cu toate acestea, Mica Eră Glaciară a reprezentat o oscilație climatică de dimensiuni reduse comparativ cu alte evenimente climatice înregistrate în carotele de gheață și în sediment.

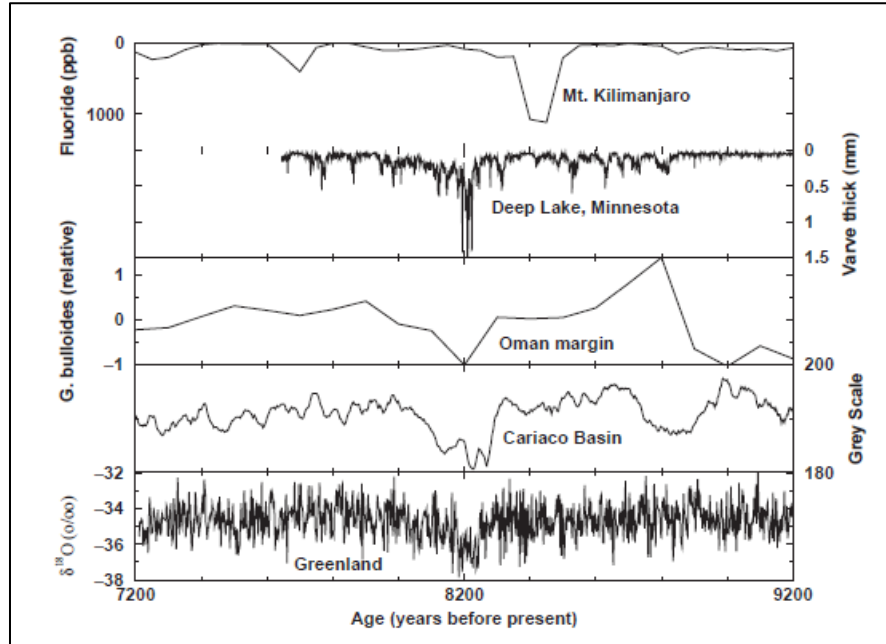


Fig.14. Raportarea la scară cronologică a diverselor anomalii corelate cu evenimentul climatic de la 8.2 ka. De sus în jos: media pentru o perioadă de 50 de ani a concentrației de fluoruri (ppb) din carota de gheață KNIF2 (Muntele Kilimanjaro) (Thompson și colab., 2002); înregistrările grosimilor stratelor de varve din Deep Lake, Minnesota (Hu și colab., 1997, 1999); abundența normalizată a foraminiferelor *G. bulloides*, valorile reduse indicând o scădere a intensității circulației musonice în zona Mării Arabiei (Gupta și colab., 2003); „gray scale” pentru carota pc56 din Bazinul Cariaco, Venezuela, cu sedimentele mai închise la culoare orientate în sus (Hughen și colab., 1996, 1998a,b); $\delta^{18}\text{O}$ din carota de gheață GISP2 (Stuiver și colab., 1995).

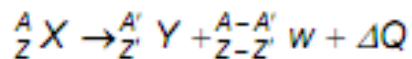
Date preluate de la IGBP PAGES/World Data Center-A for Paleoclimatology Data Contribution Series, NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, Boulder, CO, USA, include Gupta, A.K. și colab., 2003, #2003-041; Hu, F.S. și colab., 2000, #2000-013; Hughen, K., 1999, #97-027; Thompson, L.G. și colab., 2002, #2002-071.

Alte schimbări climatice cu intensități mai reduse, dar totuși abrupte și extinse au fost identificate în mai multe regiuni pentru a doua parte a Holocenului. Acestea implică treceri de la condiții aride la condiții de umiditate sau invers și s-au produs cu aproximativ 5000 de ani în urmă (ex., **Dorale și colab., 1992**). Pe lângă acestea, s-au mai observat o serie de modificări în carotele de gheață din Groenlanda, dar nu toate oscilațiile abrupte înregistrate în gheața Groenlandei corespund unor schimbări semnificative la nivel global.

Radioactivitatea naturală si metodele experimentale folosite în geocronologie

RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Radioactivitatea reprezintă proprietatea anumitor nuclee, numite nuclee radioactive sau radionuclizi, de a-și modifica spontan structura prin emiterea unor particule elementare sau grupuri de particule componente ale acestora transformându-se astfel în nuclee de alt tip prin modificarea compoziției nucleonice. Acest proces reprezintă dezintegrarea radioactivă. Radioactivitatea se datorează instabilității nucleelor radioactive ce au astfel tendința de a ajunge la o configurație stabilă fie prin transformarea unui proton într-un neutron (dezintegrarea beta +) sau a unui neutron într-un proton (dezintegrarea beta -), fie prin emiterea unui nucleu de heliu (dezintegrarea alfa), fie în cazul nucleului de ^{238}U prin fisiune spontană. În urma unui proces de dezintegrare radioactivă, din nucleul ce se dezintegrează este emisă o radiație corpusculară ce aparține unuia din tipurile mai sus enumerate, iar nucleul rezultat, numit și nucleu fiică se află de cele mai multe ori într-o stare energetică excitată. Relația de mai jos, numită și legea de deplasare descrie relația ce există între numerele de masă, cele de ordine și energia implicată într-o dezintegrare radioactivă.



Cum asemenea stări sunt foarte instabile, la un interval de timp de ordinul 10^{-15}s după procesul de dezintegrare radioactivă are loc un proces de dezexcitare al nucleului fiică prin emiterea uneia sau a mai multor cuante de radiație electromagnetică, fără masa de repaus, radiația gama. Radiația gama astfel emisă are un spectru energetic monocromatic

și strict individualizat pentru fiecare specie de nuclee fiică, astfel încât din analiza acestuia pot fi identificate în mod univoc nucleele fiică și deci și nucleele părinte (**Figura 15**).

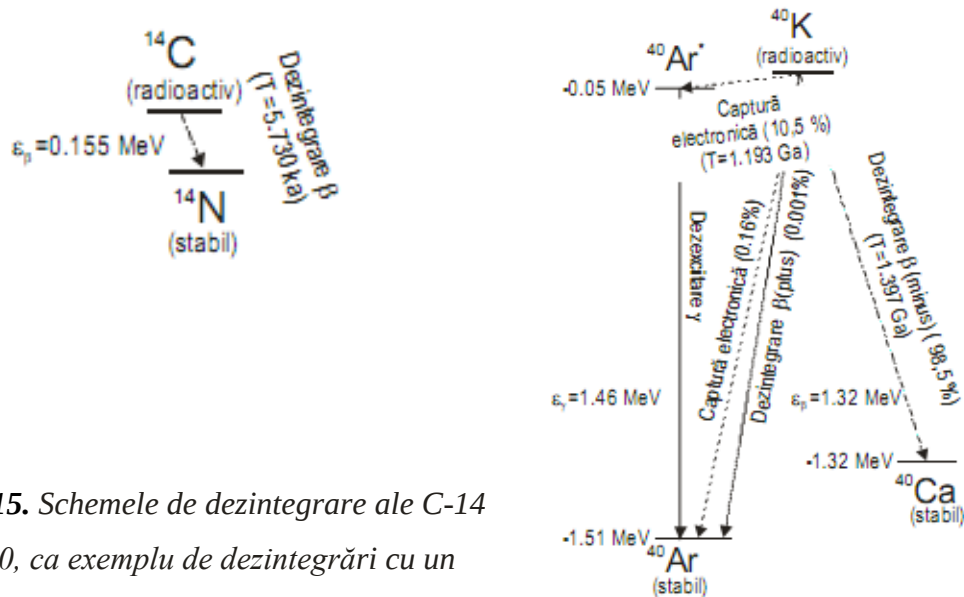


Figura 15. Schemele de dezintegrare ale C-14 și K-40, ca exemplu de dezintegrări cu un singur canal (C-14: beta-minus) și cu patru canale (K-40: captura electronică, beta minus și betaplus). În al doilea caz apare și radiația gama de dezexcitare.

Deoarece toate nucleele aparținând aceleiași specii sunt identice și indiscernabile unele față de altele iar dezintegrarea radioactivă fiind un proces stochastic, descrierea sa este făcută de legi probabilistice, ce operează cu probabilități și valori medii. În felul acesta, pentru fiecare specie de nuclee radioactive se definește probabilitatea λ ca un nucleu aparținând acelei specii să se dezintegreze în unitatea de timp, astfel încât numărul de nuclee radioactive care se dezintegrează în unitatea de timp este descris de relația:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

unde N reprezintă numărul de nuclee radioactive existente la momentul t . În cazul în care dezintegrarea se face pe mai multe căi (canale), fiecare caracterizată de constanta proprie de dezintegrare, atunci relația devine:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda_1 N - \lambda_2 N - \dots$$

Unde

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots$$

Prin integrarea acestor relații se ajunge la legea dezintegrării radioactive:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

De unde rezultă imediat vârsta în funcție de numerele de nuclee inițiale și existente la momentul t :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N}$$

Nucleele ce participă la un proces de dezintegrare radioactivă se împart în nuclee părinte (nucleele radioactive ce se dezintegrează) și nuclee fiică (nucleele rezultate din dezintegrarea nucleelor părinte), relațiile anterioare referindu-se numai la nucleele părinte. Numărul de nuclee fiică N_f este dat de relația:

$$N_f(t) = N_{f0} + N_0(1 - e^{-\lambda t})$$

$$N_f(t) = N_{f0} + N_f(t)(e^{\lambda t} - 1)$$

Iar în cazul existenței mai multor canale de dezintegrare:

$$N_{f,1}(t) = N_{f0,1} + \frac{\lambda_1}{\lambda} N_f(t)(e^{\lambda t} - 1)$$

Rezolvând relațiile (în raport cu timpul t , se obțin expresiile matematice ce permit determinarea vârstelor:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{N_f(t) - N_{f0}}{N(t)} \right]$$

Iar pentru mai multe canale de dezintegrare:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda}{\lambda_1} \frac{N_f(t) - N_{f0}}{N(t)} \right]$$

De multe ori, pentru ca datele numerice să fie ușor de interpretat, în locul constantei de dezintegrare λ se folosește timpul de înjumătățire $T_{1/2}$ definit ca intervalul de timp în care numărul inițial de nuclee radioactive se reduce la jumătate. În acest fel, între λ și $T_{1/2}$ există relația:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Prezența elementelor radioactive naturale în roci are o mare importanță atât în ceea ce privește aplicațiile practice cât și din punct de vedere al cercetării științifice fundamentale întrucât permite determinarea vârstelor absolute, a fluxurilor termice de natură radiogenă ca și a migrației diferitelor elemente și componente minerale atât în scoarța terestră cât și în straturile profunde ale planetei.

Relațiile de mai sus reprezintă relațiile fundamentale ale geocronologiei radiometrice. Conform acestor relații, vârsta unei probe poate fi calculată dacă se pot determina simultan fie numărul inițial și final de nuclee părinte, conform relației, fie numerele actuale de nuclee părinte și fiică. Deoarece ambele tipuri de relații se bazează pe existența unui proces fizic natural (dezintegrare radioactivă, proces neinfluențat de nici un fel de condiții exterioare), determinarea intervalului de timp de la momentul acumulării izotopului radioactiv se face în mod absolut. Cu alte cuvinte, metodele geocronologice radiometrice sunt absolute. Ambele proceduri sunt intens folosite în geocronologia actuală, însă presupun câteva condiții restrictive dintre care cea mai importantă se referă la faptul că în intervalul de timp scurs de la momentul considerat inițial și până în momentul determinării vârstei, sistemul este considerat închis, adică atât elementele

radioactive cât și produșii de dezintegrare ai acestora nu pătrund și nici nu părăsesc sistemul.

Radioactivitatea naturală a rocilor terestre ca și a biosferei presupune două categorii mari de radionuclizi: cosmogeni și terigeni.

RADIONUCLIZII TERIGENI

Radionuclizii terigeni reprezintă acea categorie de radionuclizi componenți ai Pământului din momentul formării sale.

Radionuclizii terigeni se pot clasifica în radionuclizi primari și radionuclizi secundari. Din prima categorie (**Tabelul 5**) fac parte acei radionuclizi al căror timp de înjumătățire este mai mare sau comparabil cu vârsta Pământului, pe când a doua categorie conține radionuclizii cu vârste mult mai mici dar care există în natura, fiind descendenții unor radionuclizi primari cu care se află în echilibru secular (**Tabelul 6**). În categoria radionuclizilor primari sunt incluși radionuclizii ^{232}Th , ^{235}U și ^{238}U , aceștia fiind capetele de serie ale seriilor radioactive omonime, în timp ce din a doua categorie fac parte toți descendenții acestora (**Figura 16**).

Radionuclizii terigeni sunt răspândiți în proporții variate în toate rocile terestre, prezența lor fiind detectată prin intermediul radiațiilor emise. Cei mai importanți dintre aceștia, atât din punct de vedere al concentrațiilor cât și din punct de vedere al contribuției lor la radioactivitatea globală pot fi considerați ^{40}K , ^{87}Rb , ^{232}Th , ^{235}U și ^{238}U . Ceilalți radionuclizi enumerați în **tabelul 5**, datorită concentrațiilor scăzute în rocile terestre cât și datorită unor timpi de înjumătățire sensibili mai mari decât vârsta Pământului, au o contribuție nesemnificativă la radioactivitatea naturală a rocilor. Cu toate acestea, din punct de vedere geocronologic ca și din punct de vedere al geologiei izotopice, aceștia din urmă reprezintă trasori de primă importanță. Trebuie remarcat că pentru orice metodă geocronologică radiometrică există un interval optim al vârstelor geologice pentru care aceasta poate fi folosită, acest interval situându-se de regulă în jurul timpului de

înjumătățire. Cu anumite precauții experimentale, acest interval poate fi extins de la 0,05 $T_{1/2}$ pâna la maximul 10 $T_{1/2}$.

Tabelul 5. Valorile numerice ale timpilor de înjumătățire și ale constantelor de dezintegrare ale principalilor radionuclizi terigeni folosiți în geocronologia radiometrică (Blum, 1999).

Sistemul	Tipul de dezintegrare	$T_{1/2}$ (Ga)	λ (10^{-10} y^{-1})
$^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$	CE	1,193*	5.810
$^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ca}$	β^+	1,397*	4.962
$^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$	β^+	48,8*	0,142
$^{138}\text{La} - ^{138}\text{Ba}$	CE	310.0	0,0441
$^{138}\text{La} - ^{138}\text{Ce}$	β^+	3.59	0,0224
$^{147}\text{Sm} - ^{143}\text{Nd}$	α	106,0	0,06539
$^{176}\text{Lu} - ^{176}\text{Hf}$	β^+	35.90	0,193
$^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$	α	42.30	0,164
$^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$	6 α + 4 β^+	14.01*	0,4948
$^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$	7 α + 4 β^+	0,7038*	98,485
$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$	8 α + 4 β^+	4,4683*	1,2213

* valori de referință recomandate de IUGS-SOG în anul 1977 (Steiger & Jäger, 1977)

Tabelul 6. Principalele etape ale serilor radioactive naturale ilustrate în Figura 14. Toate cele trei serii radioactive se termină cu un izotop stabil al plumbului și trec printr-o fază intermediară gazoasă datorată unui izotop al radonului, ce poate părăsi rețeaua cristalină a mineralului gazdă.

²³² Th					²³⁵ U					²³⁸ U				
Etap a	Izotopul părinte	T½	Tipul de dezintegrare	Izotopul fiică	Etapa	Izotopul părinte	T½	Tipul de dezintegrare	Izotopul fiică	Etapa	Izotopul părinte	T½	Tipul de dezintegrare	Izotopul fiică
I	²³² Th	14.0 Ga	α	²²⁸ Ra	I	²³⁵ U	0.704 Ga	α	²³¹ Th	I	²³⁸ U	4.47 Ga	α	²³⁴ Th
II	²²⁸ Ra	5.75 y	β	²²⁸ Ac	II	²³¹ Th	25.52 h	β	²³¹ Pa	II	²³⁴ Th	24.1 d	β	²³⁴ Pa
III	²²⁸ Ac	6.13 h	β	²²⁸ Th	III	²³¹ Pa	32.8 ka	α	²²⁷ Ac	III	²³⁴ Pa	1.17 m	β	²³⁴ U
IV	²²⁸ Th	1.913 y	α	²²⁴ Ra	IV	²²⁷ Ac	21.77 y	β	²²⁷ Th	IV	²³⁴ U	224.0 ka	α	²³⁰ Th
V	²²⁴ Ra	3.66 d	α	²²⁰ Rn	V	²²⁷ Th	18.72 d	α	²²³ Ra	V	²³⁰ Th	77.0 ka	α	²²⁶ Ra
VI	²²⁰ Rn	55.6 s	α	²¹⁶ Po	VI	²²³ Ra	11.43 d	α	²¹⁹ Rn	VI	²²⁶ Ra	1.6 ka	α	²²² Rn
VII	²¹⁶ Po	0.15 s	α	²¹² Pb	VII	²¹⁹ Rn	3.96 s	α	²¹⁵ Po	VII	²²² Rn	3.82 d	α	²¹⁸ Po
VIII	²¹² Pb	10.64 h	β	²¹² Bi	VIII	²¹⁵ Po	1.78 ms	α	²¹¹ Pb	VIII	²¹⁸ Po	3.05 m	α	²¹⁴ Pb
IX	²¹² Bi	60.6 m	α (36%)	²⁰⁸ Tl	IX	²¹¹ Pb	36.1 m	β	²¹¹ Bi	IX	²¹⁴ Pb	26.8 m	β	²¹⁴ Bi
		60.6 m	β (64%)	²¹² Po	X	²¹¹ Bi	2.41 m	α	²⁰⁷ Tl	X	²¹⁴ Bi	19.8 m	β	²¹⁴ Po
X	²⁰⁸ Tl	3.053 m	β	²⁰⁸ Pb	XI	²⁰⁷ Tl	4.77 m	α	²⁰⁷ Pb	XI	²¹⁴ Po	0.164 ms	α	²¹⁰ Pb
	²¹² Po	29.87 μs	α							XII	²¹⁰ Pb	22.3 a	β	²¹⁰ Bi
										XIII	²¹⁰ Bi	5.01 d	β	²¹⁰ Po
										XIV	²¹⁰ Po	138.4 d	α	²⁰⁶ Pb

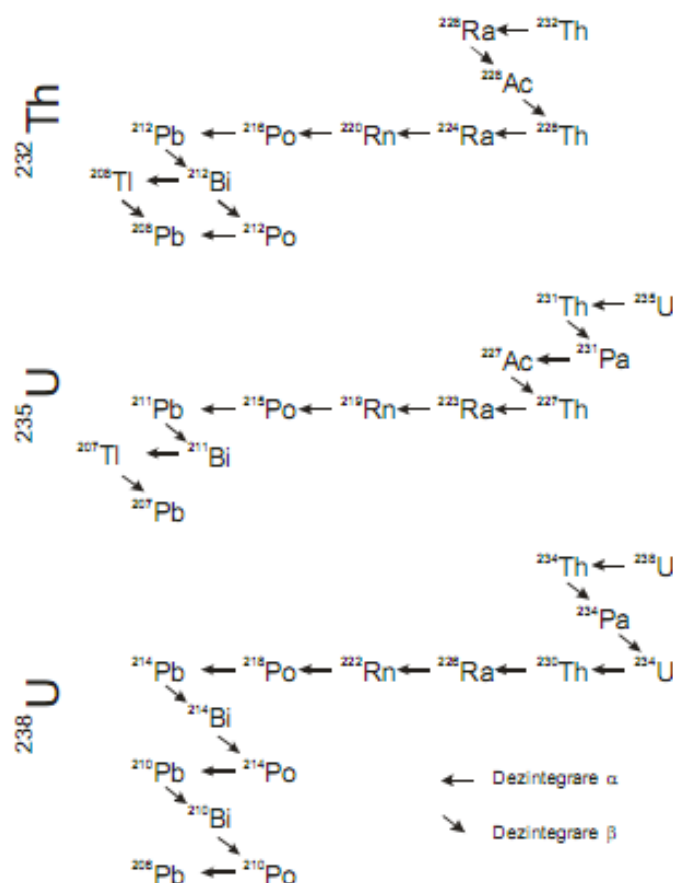


Figura 16. Succesiunea de dezintegrări ce leagă elementele din cadrul celor trei serii radioactive naturale. Au fost omise ramificațiile nesemnificative. În urma unei dezintegrări α , numărul de ordine scade cu două unități iar numărul de masă scade cu patru unități, în timp ce în urma unei dezintegrări β - numărul de masă rămâne nemodificat iar numărul de ordine crește cu o unitate.

Potasiul este un element major răspândit în majoritatea rocilor terestre în concentrații de ordinul procentelor. K are trei izotopi naturali cu numerele de masă 39 (93,26%), 40 (0,001167%) și 41 (6.73%) (**Garner și colab., 1976**). Împreună cu celelalte elemente alcaline (Li, Na, Rb și Cs), potasiul face parte din categoria elementelor litofile. Datorită razei sale ionice de circa 0,16 nm, potasiul este un element litofil cu rază ionica mare, și are tendința de a se concentra în rocile ce alcătuiesc scoarța terestră, fiind unul din

componentele principale ale unor minerale constituențe. Din cei trei izotopi naturali ai potasiului numai izotopul ^{40}K este radioactiv, dezintegrându-se prin captura electronică în ^{40}Ar și prin dezintegrare β^- în ^{40}Ca .

Toriul face parte din grupa actinidelor și apare în principal sub forma izotopului ^{232}Th . Pe lângă acest cel mai abundent izotop al toriului mai există cinci izotopi radioactivi de viață scurtă ca produși intermediari rezultați din dezintegrarea ^{238}U , ^{235}U și ^{232}Th . În natură este prezent numai ca ioni tetravalenți, cu raza ionică de 0,105 nm. Extrem de puțin solubil în medii apoase, poate fi folosit ca element de referință în raport cu elementele mai solubile.

Uraniul face parte tot din grupa actinidelor, dar prezintă mai multe stări de valență dintre care stările de valență IV, V și VI sunt stabile în stare naturală. Din acest motiv, razele ionice sunt diferite, scăzând corespunzător de la 0,1 nm la 0,088 nm și, respectiv 0,086 nm. Uraniul tetravalent, ca și toriul tetravalent are o solubilitate extrem de scăzută, spre deosebire de UO_2^{2+} care este solubil. Din acest motiv, atât speciile minerale proprii cât și mineralele metamictice au tendința de a pierde ușor uraniul în condiții oxidante. În același timp, există și o diferențiere între izotopii ^{234}U și ^{238}U privind starea de valență predominantă în natură. Astfel, ^{234}U apare în mod predominant în stare hexavalentă, formând complecși hidrosolubili, în timp ce ^{238}U există predominant ca ion tetravalent insolubil (**Cerdyntsev, 1969**). Din acest motiv timpul mediu de rezidență al uraniului în apa marină (în principal sub forma UO_2CO_3) este de circa 250 ka, în timp ce toriul, protactiniul și radiul au un timp mediu de rezidență de ordinul deceniilor, fiind absorbite de plancton sau depunându-se în sedimente. În mediile acvatice actuale raportul izotopic $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ este supraunitar, departe de starea de echilibru secular și cu implicații deosebite asupra metodelor geocronologice radiometrice de dezechilibru. Toate cele trei serii radioactive naturale se termină printr-un izotop al plumbului, element cu proprietăți chimice foarte diferite de cele ale capetelor de serie, acest lucru având implicații deosebite în geochimia sa. Plumbul se află în stare bivalentă, raza ionică fiind în această stare egală cu 0,129 nm, mult mai mare decât cea a elementelor substituite de toriu și uraniu în mineralele gazdă. Din acest motiv, plumbul are tendința de a părăsi aceste minerale.

În lanțul dezintegrărilor genetic legate ale toriului și uraniului până la izotopii stabili ai plumbului, se formează elemente radioactive cu număr de ordine din ce în ce mai mic. Unele din acestea au timpi de înjumătățire, raze ionice și proprietăți chimice suficient de diferite de cele ale elementelor capete de serii pentru a migra diferențiat și a forma subserii radioactive de sine stătătoare. Cel mai reprezentativ din acest punct de vedere este ^{222}Rn din seria radioactivă a ^{238}U . Radonul are în general rază ionică foarte mare, de 0,214 nm, astfel încât are tendința certă de a părăsi ușor rețelele cristaline. Aceeași tendință cauzată, însă, de reculul consecutiv emiterii unei radiații alfa, o au și izotopii fiică rezultați în urma dezintegrărilor alfa de energie mare cum sunt ^{234}Th și ^{226}Ra . Aceasta conduce la o sărăcire a mineralelor gazdă în acești radioizotopi, sărăcire cu atât mai accentuată cu cât dimensiunile cristalitelor sunt mai mici. Atunci când dimensiunile acestora scad sub lungimea medie a reculului, de circa 20 nm, sărăcirea este totală, ceea ce face ca sistemul să nu mai poată fi considerat închis, devenind deci inaptnu pentru măsurători geocronologice radiometrice. Părăsirea rețelei minerale gazdă de către elementele radioactive și descendenții acestora reprezintă o sursă majoră de erori sistematice ce trebuie analizate și luate în considerație cu toată atenția posibilă.

RADIONUCLIZII COSMOGENI

Radionuclizii cosmogeni sunt reprezentați de elementele radioactive care se formează atât în atmosferă cât și în scoarța terestră în urma reacțiilor nucleare determinate de radiația

cosmică, care la rândul său este reprezentată de vântul solar și de radiația cosmică din afara sistemului solar. Radiația cosmică este compusă din particule de foarte mare energie, atât cu sarcină (protoni, miuoni), cât și fără (fotoni gama). În urma interacției cu atmosfera terestră și în prezența câmpului magnetic terestru, aceasta interacționează cu nucleele elementelor ce compun atmosfera, producând reacții nucleare de spalație prin care sunt generate atât particule secundare ușoare cât și izotopi ai unor elemente existente în scoarța terestră. Reacțiile nucleare de spalație sunt reacțiile produse de particule proiectil cu energii mai mari de 50 MeV care determină emisia din nucleul țintă a unui

număr mare de particule ușoare în final rezultând un nucleu cu masa atomică corespunzător mai mică decât cea a nucleului original. Particulele ușoare emise pot fi neutroni, protoni, deuteroni, particule alfa, sau izotopi ai litiului. La rândul lor, particulele ușoare produc noi reacții nucleare cu nucleele elementelor atmosferice, procesul putându-se repeta, în funcție de energia particulelor primare de foarte multe ori, generând astfel cascade de reacții nucleare. Reacțiile de spalație pot avea loc pe orice nucleu din atmosferă ca și din scoarța terestră, dar cele mai multe au loc pe nucleele de azot, oxigen, carbon, aluminiu, siliciu, argon și fier. În **tabelul 7** sunt prezentați principalii radionuclizi cosmogeni ca și unele din caracteristicile lor importante pentru determinările geocronologice.

Tabelul 7. Caracteristicile principalilor radionuclizi cosmogeni folosiți în geocronologia radiometrică.

Radionuclidul	Reacția de formare	T _½	Observații
³ H	Spalație pe oxigen	12,46 y	Tritiul cosmogen este în prezentă mascat de cel antropogen produs de centralele nucleare
⁷ Be	Ambii izotopi ai beriliului sunt produși de protonii și neutronii primari sau secundari ai radiației cosmice prin reacții de spalație	53 d	¹⁰ Be are un timp de rezidență în atmosferă de circa 1 an în timp ce ⁷ Be persistă mai multe decenii
¹⁰ Be		1,51 Ma	
¹⁴ C	¹⁴ N+n → ¹⁴ C+p	5730 y	Concentrația ¹⁴ C a fost la începutul secolului XX mai mică decât cea înregistrată înainte de revoluția industrială datorită îmbogățirii atmosferei cu bioxid de carbon produs prin arderea cărbunilor fosili (efectul Suess, 1955)
²⁶ Al	Spalație pe argon	0,716 Ma	³⁰ Cl este perfect solubil în med apoase și nu se fixează pe nici un fel de substrat mineral natural.
³⁰ Cl	Spalație pe argon	0,3 Ma	

METODE ANALITICE FOLOSITE ÎN GEOCROLOGIE

Una din problemele majore ale geocronologiei radiometrice o constituie determinarea cu mare precizie atât a concentrațiilor radionuclizilor din probă cât și a produșilor lor de dezintegrare. De la început trebuie afirmat că exceptând ^{40}K , ^{87}Rb , ^{232}Th și ^{238}U , a căror concentrație este de ordinul ppm, toate celelalte elemente radioactive folosite în geocronologie au concentrații cu câteva ordine de mărime mai mici, ceea ce presupune folosirea unor metode analitice extrem de sensibile, ca spectrometria de masă cu ionizare termică, cu plasmă cuplată inductiv sau de particule accelerate. Numai în cazul ^{14}C se mai folosește ca metodă alternativă dozarea radiometrică folosind scintilatori organici. Deși în toate metodele geocronologice radiometrice sunt implicate elemente radioactive, dozarea lor se face, cu excepția ^{14}C și a unor radionuclizi emițători de radiații alfa din seriile radioactive naturale, prin diferite variante de spectrometrie de masă. Numai în situația în care se dispune de cantități de probă de ordinul sutelor de grame, ^{40}K , ^{232}Th și ^{238}U pot fi dozați radiometric folosind spectroscopia gama sau, după separare radiochimică, spectroscopia alfa. Aceasta din urmă se poate aplica pentru majoritatea elementelor ce formează seriile radioactive naturale, cu excepția izotopilor radonului.

Spectroscopia nucleară

Spectroscopia nucleară este folosită pentru a detecta și doza elementele radioactive măsurând activitatea acestora datorată emisiei de radiații alfa, beta, gama și chiar a fragmentelor de fisiune. Trebuie remarcat faptul că radiațiile alfa și gama au spectre energetice discrete, în timp ce radiațiile beta au spectre energetice continue cu energia variind între zero și o valoare maximă, egală cu energia de dezintegrare. Din acest motiv, elementele radioactive beta-minus active nu pot fi dozate radiometric decât după o separare radiochimică prealabilă și completă. În situația elementelor alfa active este, de asemenea, necesară separarea radiochimică, dar de data aceasta pentru a obține probe mult mai subțiri decât parcursul maxim al radiației alfa cu scopul de a evita deformarea spectrelor energetice alfa, inherentă probelor groase.

Pentru spectrometria radiațiilor gama se folosesc lanțuri spectrometrice specializate prevăzute cu detectori cu semiconductori din germaniu hiperpur (HPGe) sau cu germaniu dopat cu ioni de litiu (GeLi) în cazul modelelor mai vechi. Schema generală a unui astfel de lanț spectrometric este reprodusă în **figura 17**. Având în vedere că activitățile detectate folosind acest lanț spectrometric sunt de regulă extrem de scăzute, sunt necesare precauții deosebite pentru reducerea zgomotului de fond datorat elementelor radioactive naturale existente în materialele de construcție ale laboratorului sau ale detectorului însuși, radionuclizilor naturali formați în aer în urma dezintegrării radonului atmosferic ca și radiației cosmice. Pentru aceasta, cele mai performante laboratoare pentru activități slabe se amenajează în vechi mine de cărbuni ieșite din exploatare sau în peșteri din masive calcaroase. În același timp, detectorii sunt ecranați prin straturi de plumb placat în interior cu cupru și aluminiu. Plumbul folosit a fost recuperat din clădirile construite înainte de anii '40 ai secolului XX, iar aluminiul și cuprul sunt de înaltă puritate. Periodic, spațiul dintre detector și ecran este purjat cu azot. Detectorii folosiți trebuie să aibă eficacitatea cât mai mare, acest lucru realizându-se atât prin creșterea volumului detectorilor (se poate ajunge până la volume de 1 litru) ca și prin folosirea detectorilor cu puț, proba de dimensiuni reduse fiind introdusă astfel chiar în centrul detectorului. Dacă se folosesc ferestre din beriliu, acești detectori pot fi folosiți cu succes la detectarea radiațiilor gama moi, ca cele emise de ^{210}Pb , cu energia de 46,52 keV.

Același tip de lanț spectrometric este folosit și la analiza spectrelor alfa (**Figura 18**), cu deosebirea că în locul detectorilor de germaniu sunt folosiți detectorii din siliciu cu strat barieră. Măsurătorile sunt efectuate în vid pentru a reduce atenuarea radiațiilor alfa în aer și la temperatura camerei, spre deosebire de spectroscopia radiațiilor gama care este efectuată răcind detectorii la temperatura azotului lichid. Pentru exemplificare, în **figura 19** este reprodus spectrul alfa experimental al uraniului natural extras din corali fosili într-un experiment vizând determinarea vârstei acestora printr-o metodă de dezechilibru radioactiv (**Văsar și Cosma, 1998**).

Deoarece spectrul radiației beta este continuu, dispare necesitatea folosirii unor detectori proporționali, ceea ce contează fiind obținerea unei eficacități de detecție cât mai apropiată de unitate. Pentru aceasta, probele ce conțin izotopii beta-minus activi suferă,

asa cum s-a afirmat anterior, o separare chimică astfel încât probele să nu conțină nici un alt element radioactiv cu excepția celui de interes. Apoi preparatul este dizolvat într-un scintilator lichid înconjurat de mai mulți fotomultiplicatori pentru a obține o eficacitate de detecție cât mai apropiată de unitate. În vederea reducerii zgomotului de fond datorat radiației cosmice, întregul ansamblu de măsură (scintilator + fotomultiplicatori) este înconjurat de o baterie de contori Geiger-Müller montați în anticoincidență, astfel încât să fie înregistrate numai scintilațiile luminoase generate în detector de radiația beta emisă de probă. Performanțele dozării radiometrice prin spectroscopie nucleară depind în primul rând de rezoluția și eficacitatea detectorilor folosiți, precum și de timpul de măsură. În cazul dozării radiometrice a potasiului, toriului sau a uraniului, probe de câteva zeci de grame trebuiesc măsurate circa 24 de ore folosind un detector cu eficacitatea de 15%. În cazul ^{14}C sunt necesare, de asemenea, probe care să conțină minimum 5 g de carbon iar timpul de măsură poate varia între 10 și 24 h. În ambele situații, eroarea este în jur de 1%.

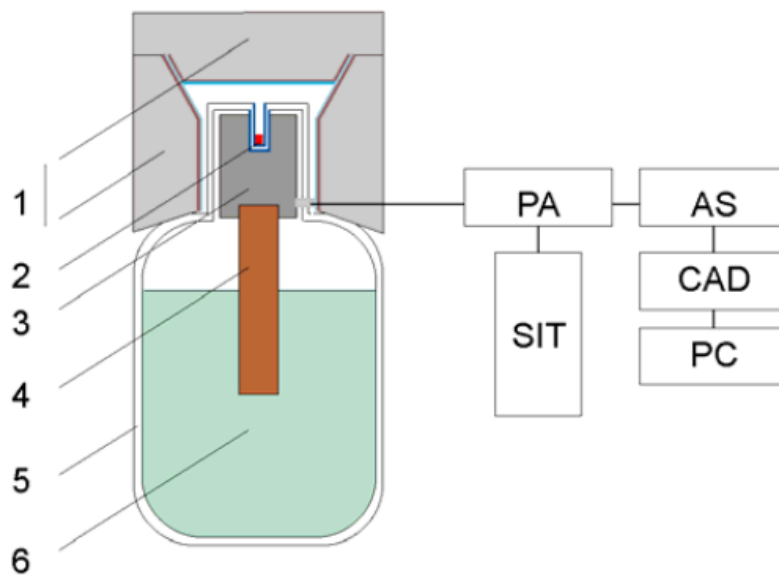


Figura 17. Schema unui lanț spectrometric cu detector de semiconductori folosit pentru măsurarea spectrelor gama.

1-ecran din plumb; 2-proba; 3detector (HPGe sau GeLi); conductor de căldură din cupru masiv; vas Dewar metalic; 6-azot lichid. SIT sursă de înaltă tensiune, PA-(SIT), pre-amplificator sensibil la sarcină, CAD-converter analog-digital, PC-calculator.

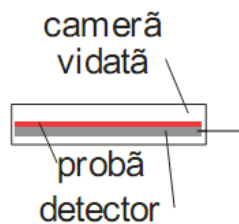


Figura 18. Geometria de măsură în cadrul spectroscopiei alfa folosind detectori de siliciu cu strat barieră.

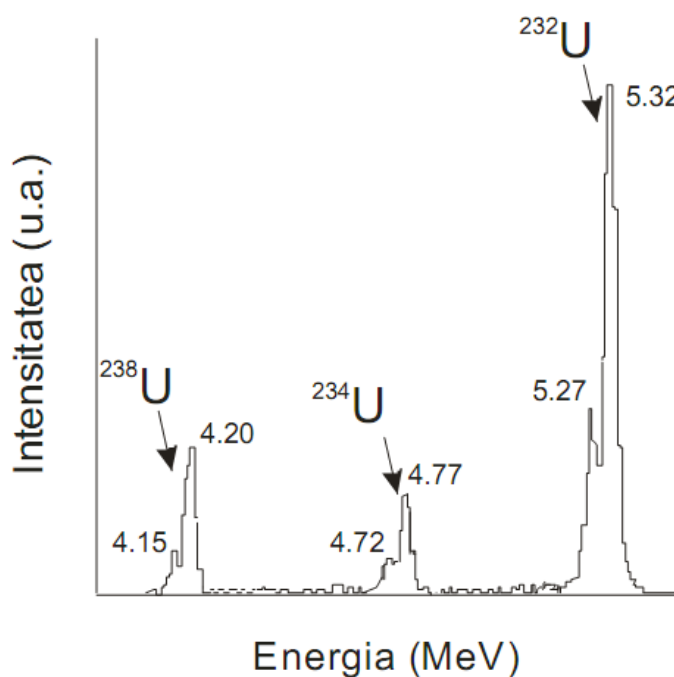
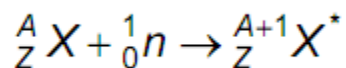


Figura 19. Spectrul energetic al radiației alfa emisă de uraniul natural extras din corali fosili cu vârsta de circa 120 000 ani. Iztotopul ^{232}U , inexistent în natură este folosit ca trasor. Spectrul a fost obținut folosind un detector de Si cu strat barieră, ceea ce a permis evidențierea celor două linii din spectrul radiației alfa a ^{232}U (Văsară și Cosma, 1998).

Analiza prin activare cu neutroni

Analiza prin activare cu neutroni este o metodă de înaltă precizie folosită la determinarea concentrațiilor unui număr de circa 42 de elemente din care fac parte Ar, K, majoritatea pământurilor rare, toriul și uraniul. Sensibilitatea pentru K, Th și U este de circa 1 ppm, iar eroarea sub 1%. Analiza prin Activare cu Neutroni (AAN) nu necesită decât în situații speciale o separare radiochimică prealabilă. În mod normal, mojararea și omogenizarea probei sunt suficiente, cantitățile necesare de probă fiind de ordinul a 25 – 50 mg. Cea mai sensibilă este activarea cu neuroni termici, dar și neutronii epitermici pot fi folosiți cu succes. Ca sursă de neutroni sunt folosite reactoarele nucleare, în regim staționar sau pulsate, capabile să furnizeze neutroni termici și epitermici la debite ale fluențelor de 10^{13} - 10^{14} n/cm²/s, ceea ce face însă ca accesibilitatea metodei să se reducă la mai puțin de 50 de laboratoare din America de Nord, Europa, India, Pakistan, Coreea și Japonia.

AAN se bazează pe generarea de izotopi radioactivi ai elementelor investigate în urma iradierii cu neutroni, conform relației:



Cu extrem de puține excepții, izotopul ${}_Z^{A+1}X^*$ este radioactiv, dezintegrându-se într-un element stabil cu emisia unor radiații gama de dezexcitare, caracteristice. Măsurând cu un lanț spectrometric cu detectori cu semiconductori radiația gama caracteristică și printr-o calibrare prealabilă folosind probe standard se pot determina din analiza spectrului gama concentrațiile elementelor de interes.

Spectrometria de masă

Spectrometria de masă este una din cele mai importante metode pentru măsurătorile geocronologice. Față de metodele prezentate anterior, aceasta prezintă pe lângă avantajul unei înalte sensibilități (sub ppm) și avantajul de a permite determinarea directă și cu

mare precizie (sub 0,05%) a rapoartelor abundențelor izotopice ale elementelor investigate, ceea ce măsurătorile radiometrice sau prin activare cu neutroni nu pot face. Trebuie remarcat că, spre deosebire de măsurătorile radiometrice unde cantitatea de element radioactiv era determinată prin intermediul activității acestuia, în cadrul spectrometriei de masă concentrațiile sunt determinate măsurând atomii individuali, ceea ce, evident, aduce un spor de precizie. De asemenea, timpul de măsură este mult scurtat, în schimb prepararea probelor este considerabil mai laborioasă și consumatoare de timp. Componentele principale ale unui spectrometru de masă sunt sursa de ioni și sistemul analizor compus din magneții de deflexie (bi sau cuadrupolari) și colectorul de ioni care îndeplinește funcția de detector (**Figura 20**). Pentru obținerea unei precizii de 0,1% este necesară colectarea unui număr de 10^6 ioni. Sensibilitatea spectrometrelor de masă este în jur de 1 ppb și, în plus, prezintă avantajul de a permite determinarea rapoartelor abundențelor relative a mai multor izotopi ai aceluiași element. În schimb, prepararea probelor este laborioasă, acestea necesitând o separare chimică de obicei efectuată folosind rășini schimbătoare de ioni sau alte procedee chimice înainte de a fi introduse în sursa de ioni. După separare, elementele de interes sunt fie depuse pe filamentul sursei de ioni în cazul spectrometrelor de masă cu ionizare termică, fie dizolvate în amestec de acizi ultrapuri și atomizate în camera de ionizare în cazul surselor de ioni cu plasmă cuplată inductivă. Ionii sunt apoi accelerați sub o diferență de potențial de ordinul a 10 kV și injectați în magnetul analizor. Întregul traseu al ionilor de la sursa de ioni și până la detectori se face în vid ultraînalt ($10^{-7} - 10^{-9}$ torr). În geocronologie, spectrometria de masă este folosită în metodele K-Ar, Rb-Sr, Re-Os, Lu-Hf, Sm-Nd, Th-Pb, U-Pb, Pb-Pb, U-Th, etc.

În cazul metodelor K-Ar și Ar-Ar, argonul trebuie extras din probă și purificat înainte de a fi introdus în camera de ionizare a spectrometrului de masă. Pentru aceasta se folosește o instalație de degazare și purificare în care proba este încălzită în trepte folosind un cuptor cu inducție iar argonul eliminat este separat de celelalte componente gazoase folosind capcane cu azot lichid, CuO, Ti metalic și site moleculare (**Figura 22**). Această tehnică de extragere și purificare este puternic favorizată de faptul că argonul este un gaz inert.

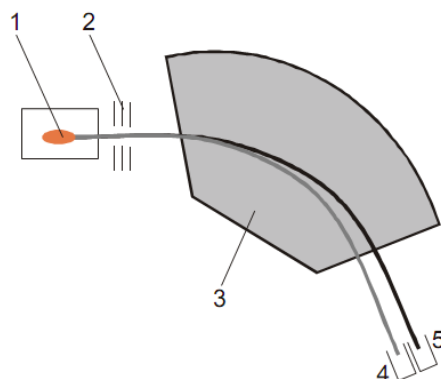


Figura 20. Schema unui spectrometru de masă cu magnet bipolar. Proba este ionizată în sursa de ioni 1 (ionizare termică sau generator de plasmă cuplată inductiv), iar ionii pozitivi sunt accelerați și focalizați prin intermediul electrozilor de accelerare și focalizare (2) într-un fascicul ce conține numai ioni cu aceeași viteză. Acesta trece apoi prin interfierul magnetului analizor (3) unde are loc separarea lor după masă. Detectarea lor se face folosind colectorii de ioni (4 și 5).

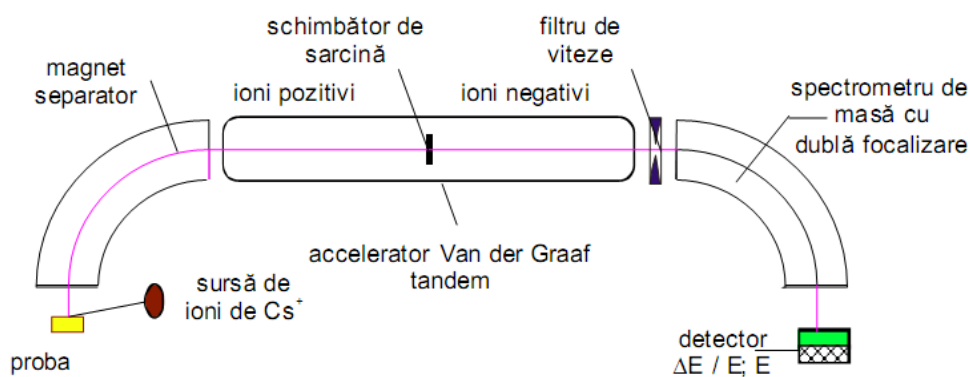


Figura 21. Schema unui spectrometru de masă de particule accelerate. În urma bombardării probei cu un fascicul de ioni de cesiu accelerați la 400 kV, din probă sunt emiși ioni pozitivi cu sarcină multiplă ce sunt preaccelerați și introduși într-un prim spectrometru de masă care la rândul său selectează ionii având

aceeași sarcină specifică q/m . Ioni pozitivi selectați sunt accelerați în prima secțiune a acceleratorului electrostatic la o energie maximă de 7 MeV, după care trec printr-o foiță foarte subțire de carbon unde are loc schimbarea sarcinii lor (din ioni multiplu pozitivi devin ioni multiplu negativi) iar ionii moleculari sunt disociați. Urmează a doua accelerare la același potențial accelerator în urma căreia ionii ajung la o energie dublă, apoi aceștia trec printr-un filtru de viteze și sunt introduși în al doilea spectrometru de masă cu dublă focalizare și sunt detectați printr-un sistem de detectori care măsoară simultan energia și pierderea liniară de energie pe o distanță de ordinul centimetrilor. Detectorul folosit este o camera de ionizare de construcție specială având mai mulți electrozi intermediari, care furnizează un prim semnal a cărei amplitudine este proporțională cu pierderea de energie și un al doilea semnal proporțional cu energia totală a particulei. Discriminarea dublă după acești doi parametri permite discriminarea ^{14}N de ^{14}C .

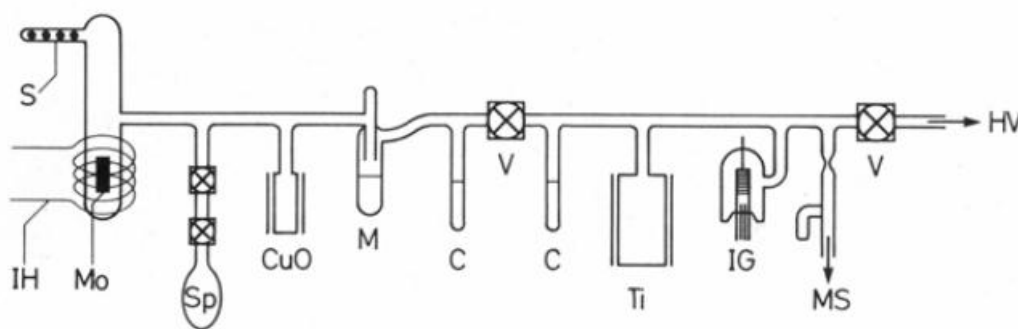


Figura 22. Schema instalației folosite pentru extragerea argonului din roci în cadrul metodelor K/Ar și Ar/Ar. Probele (1) sunt introduse secvențial într-un creuzet de molibden (2) plasat într-un cuptor cu inducție (3) și încălzite până la topirea completă.

Gazele astfel eliminate sunt amestecate cu o cantitate bine determinată de ^{36}Ar folosit ca trasor și aflată în rezervor (4), după care sunt trecute printr-un cuptor cu CuO (5), prin site moleculare (6), filtre de carbune activ (7,8) și, în final, un cuptor cu Ti pentru reținerea hidrogenului. Argonul astfel purificat este trimis spre spectrometrul de masă. Vidul înalt menținut tot timpul funcționării este monitorizat prin intermediul joi cu ionizare (10) (după Dalrymple și Lanpherne, 1969).

Spectrometrele de masă clasice, remarcabile prin sensibilitatea lor, nu pot separa însă izobarii, elemente care au aceeași masă atomică. Acest lucru se datorează faptului că deviația în câmp magnetic este invers proporțională cu masa atomică a ionilor. Cum în majoritatea metodelor geocronologice radiometrice elementele părinte și fiica sunt legate printr-o dezintegrare beta minus, acestea sunt elemente izobare. Din acest motiv, înainte de a fi dozați prin spectroscopie de masă, este necesară separarea lor prin diferite metode. Acest lucru, datorită proprietăților chimice diferite ale izobarilor poate introduce erori sistematice printr-o separare incompletă. Prezența izobarilor este extrem de supărătoare în cazul metodelor radiometrice ce folosesc radionuclizi cosmogeni ai căror produși de dezintegrare sunt elemente stabile fiind în același timp și componente ale scoarței sau ale atmosferei terestre. Pentru a depăși acest obstacol experimental major, a fost elaborată varianta spectroscopiei de masă de particule accelerate (**vezi figura 21**). Această metodă este considerată la ora actuală a fi cea mai sensibilă tehnică analitică. În cazul spectroscopiei de masă de particule accelerate este utilizată pentru diferențierea izobarilor dependența de masă a pierderii lineare de energie care pentru energii ce depășesc 10 MeV depinde de masa atomică, ceea ce face ca diferențele mai mici de 0,1% dintre masa izobarilor să poată fi evidențiate. Pentru aceasta este necesar ca ionii elementelor investigate să fie accelerați la energii de ordinul a 14 MeV, lucru realizabil numai folosind acceleratoare electrostatice de particule în tandem, cum este acceleratorul Van der Graaf. Deoarece accelerarea într-un accelerator Van der Graaf tandem se face la potențial constant, dispersia în energie a particulelor accelerate este foarte mică, ceea ce cuplat cu discriminarea după pierderea liniară de energie dE/dx , permite diferențierea izobarilor ^{14}C de ^{14}N , lucru imposibil de realizat cu spectrometrele de masă clasice. Spectrometrele de masă de particule accelerate sunt folosite la determinarea concentrațiilor radionuclizilor cosmogeni. Datorită sensibilității extrem de ridicate, pentru analiză sunt necesare cantități reduse de probă care în cazul ^{14}C sunt de ordinul fracțiunilor de gram, spre deosebire de metoda clasică ce folosește scintilatori lichizi unde probele trebuie să conțină minimum 4-5 grame de carbon. O altă procedură folosită pentru eliminarea izobarilor constă în ionizarea completă a atomilor, astfel încât datorită numerelor de ordine diferite și sarcinile lor în stare complet ionizată vor fi diferite cu cel puțin o unitate, ceea ce face ca separarea lor magnetică să nu ridice probleme deosebite.

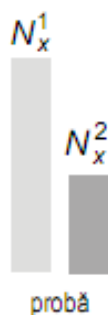
Diluția izotopică

Diluția izotopică este o tehnică auxiliară spectrometriei de masă ce permite determinarea cu mare precizie a unor cantități extrem de mici (de ordinul microgramelor) de elemente individuale, indiferent de starea lor. Metoda diluției izotopice se aplică cu deosebit succes în cazul elementelor ce sunt compuse din doi izotopi, dar poate fi aplicată și în cazul elementelor ce sunt constituite dintr-unu sau mai mulți izotopi.

Pentru a determina o cantitate necunoscută N dintr-un element (exprimată prin numărul de atomi) dintr-o probă, acesteia îi este adăugată, înainte de a fi măsurată cu ajutorul spectroscopiei de masă, o cantitate N_x bine determinată (numită traser) din același element ce conține doi izotopi pentru care raportul abundențelor izotopice R_t diferă de cel al abundențelor R_p din probă. După ce proba și traserul sunt amestecate prin dizolvare simultană în acizi dacă sunt în stare solidă sau pur și simplu amestecate dacă sunt în faza lichidă sau gazoasă, noua probă va conține un număr final N_F de atomi:

$$N_F = N_x + N_t$$

Proba rezultată va fi caracterizată de o nouă valoare R_m a abundențelor, valoare determinată cu ajutorul spectrometrului de masă.



În felul acesta, numărul de atomi N_x este legat de numărul de atomi N_t din trasor și de rapoartele R_p și R_m determinate experimental înainte și după introducerea trasorului:

$$N_x = N_t \frac{(R_m - R_t)(1 + R_p)}{(R_p - R_m)(1 + R_t)}$$

În situația în care mărimile R_p și R_t sunt determinate experimental iar cantitățile N_t și R_m sunt cunoscute aprioric, numărul N poate fi determinat cu o precizie de sub 1%.

Diluția izotopică prezintă mai multe avantaje ce fac din aceasta o metodă preferențială pentru determinările cantitative efectuate folosind spectrometria de masă:

- este extrem de sensibilă, nefiind necesare măsurători absolute; prepararea probelor trebuie să conducă numai la separarea și purificarea elementelor, după care este necesară numai determinarea abundențelor izotopice relative. Deoarece acest lucru este făcut folosind spectrometrul de masă, precizia determinării acestor rapoarte este maximă.
- se pot analiza simultan două elemente cu condiția ca un element să nu conțină izobarii celui alt.

Spectroscopia optică

Spectroscopia optică desemnează titulatura generală sub care se regăsesc două metode de analiză, cu sensibilitate de până la 1 ppm, dar care în geocronologie sunt utilizate în special la dozarea potasiului pentru metoda K/Ar și la analiza preliminară a probelor. Spectroscopia optică poate fi de emisie sau de absorbție, în ambele cazuri elementele fiind dozate după intensitățile liniilor spectrale proprii din domeniul vizibil. În cazul variantei de emisie, este analizat spectrul emis de proba adusă într-o stare de temperatură foarte ridicată (peste 4000° C cu sursele obișnuite, 8000° C pentru plasma cuplată inductiv), fie prin injectarea într-o flacără oxiacetilenică, fie folosind un arc electric, fie

folosind o sursă de plasmă cuplată inductiv. Spectrul de emisie din domeniul optic este descompus folosind rețele de difracție cu mare putere dispersivă și înregistrat de regulă folosind lanțuri de fotodiode plasate pe zona de interes a spectrului. În acest caz, proba dizolvată într-un amestec de acizi este pulverizată în flacără sau introdusă în camera cu plasmă unde are loc procesul de excitare termică și emisie în domeniul optic. În varianta de absorbție numită **Absorbție Atomică**, proba este încălzită la temperaturi înalte la care, ca și în cazul variantei emiseive, elementele componente sunt ionizate. Apoi, prin plasma astfel formată este trimisă o radiație luminoasă astfel încât, după trecerea prin plasma, aceasta conține spectrul de absorbție al elementelor ce alcătuiesc proba. Pentru ionizarea termică se folosesc ca surse alternative cuptoare de grafit iar detecția se face fie folosind lanțuri de fotodiode, fie folosind un fotomultiplicator. În ambele variante, precizia determinărilor este de 1%-2%, etalonarea fiind făcută cu probe standard, care, pentru a crește precizia, este necesar a fi cât mai apropiate ca structură mineralogică de probele investigate. Cea mai mare sensibilitate este atinsă în cazul în care pentru ionizare este folosită plasma cuplată inductiv, situație în care datorită temperaturii înalte (circa a 800° C) elementele cu mare afinitate pentru oxigen nu mai pot forma radicali oxidici sau hidroxidici. În felul acesta pot fi dozate cu precizie pământurile rare, elementele alcalino-pământoase, borul, siliciul, tantalul, uraniul, toriul etc.

Fluorescența de raze X

Fluorescența de raze X este o tehnică spectroscopică restrânsă la domeniul radiației X, dar intens utilizată în geochimie pentru determinarea concentrațiilor elementelor având numărul de ordine mai mare de 22. Această metodă constă în analiza radiației de fluorescență, numită și radiație X caracteristică, emisă de atomii elementelor investigate atunci când în urma excitării cu radiații beta-minus, raze X sau gama moi (energia mai mica de 100 keV) sunt excitați electronii de pe paturile K sau L. În acest caz, energia radiației de fluorescență emisă este în domeniul razelor X cu energii de maximum 90 keV (cazul uraniului). Avantajul major al fluorescenței de raze X (FRX) față de spectroscopia optică constă în extrema simplitate a spectrelor de fluorescență, specifice fiecărui element. Cu mici fluctuații, energie radiației FRX depinde pătratic de numărul de ordine

al elementului emițător, ceea ce face ca liniile radiației X caracteristice să nu se suprapună. Pe de altă parte, datorită absorbției și reemisiai de către elementele din probă, intensitatea radiației de fluorescență depinde liniar numai într-o primă aproximație de concentrația elementului, pentru dozări mai precise fiind absolut necesară efectuarea de corecții suplimentare pentru compensarea influenței celorlalte elemente din probă (corecția efectelor de matrice). Pentru obținerea spectrelor FRX se folosesc ca surse de excitație atât tuburi de raze X cu anod extins confecționat de obicei din scandium, cât și surse izotopice de ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , $^{147}\text{Pm}/\text{Al}$, ^{241}Am . Analiza radiației de fluorescență se face folosind detectori dispersivi cu gaz, din siliciu cu strat barieră sau cristale subțiri de NaI(Tl) (**Figura 23**). Sensibilitatea FRX variază între zeci și sute de ppm iar erorile în determinarea concentrațiilor nu scad sub 5%. Din acest motiv, în geocronologie, în ciuda existenței unor lanțuri spectrometrice dedicate, FRX este folosită numai pentru a afla compoziția elementală a probelor analizate în vederea stabilirii condițiilor optime de analiză prin spectrometrie de masă. Ca și în cazul celorlalte metode analitice prezentate, este permanent necesară folosirea de probe standard, atât pentru determinarea concentrațiilor necunoscute, cât și pentru verificarea acurateții măsurătorilor.

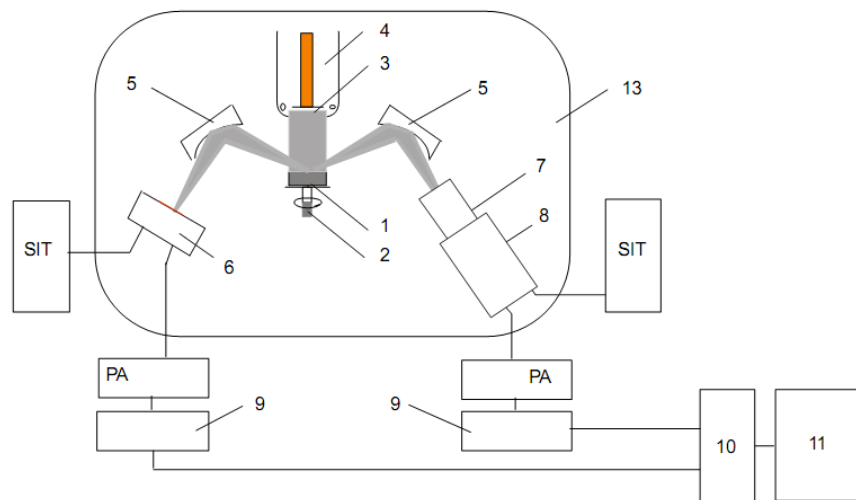


Figura 23. Schema bloc a unei instalații pentru analize de rutină secvențială prin fluorescență de raze X. Proba (1) se află fixată pe un suport rotitor (2) pentru a media efectele datorate neomogenităților acesteia. Radiația X de excitație emisă de anodul (3) al tubului de raze X (4) cade pe probă excitând radiația de fluorescență a elementelor ce

intră în compoziția sa. După emisie, această radiație este analizată prin difracție pe cristale curbe de LIF (5) și detectată folosind fie contoare proporționale cu gaz (6), fie cristale subțiri de NaI(Tl) (7) cuplate optic cu fotomultiplicatori (8). Semnalele electrice produse de acești detectori sunt colectate după amplificare (9) de o interfață (10) și trimise printr-o magistrală de date la un calculator (11) unde are loc prelucrarea finală a acestora. Întreg ansamblul compus din sursa de raze X, probe, cristale analizoare și detectori se află în interiorul unei incinte vidate (13). Detectorii sunt alimentați cu tensiune înaltă de la Surse de Înaltă Tensiune (SIT) iar semnalele produse de aceștia, înainte de a ajunge la amplificatoare (9), sunt preamplificate prin intermediul unor Preamplificatoare (PA) (Duliu, 1993, modificat).

Fotometria optică

Fotometria optică este o metodă adiacentă folosită pentru măsurarea fluxului de fotoni emiși fie în urma încălzirii controlate, fie în urma iradierii cu radiație luminoasă din domeniul verde sau albastru al spectrului vizibil a unor probe constând din fragmente de cuarț, feldspat și, mai rar, calcit sau aragonite. Este utilizată în cadrul a două metode geocronologice bazate pe determinarea cantitativă a numărului de defecte de iradiere produse în mineralele mai sus enumerate sub acțiunea radiațiilor ionizante emise de elementele radioactive naturale aflate ca impurități în acestea. Este vorba de metodele de termoluminescență și luminescență stimulată optic, intens folosite în geocronologia Pleistocenului și a Holocenului.

Principiul metodei ca și realizarea practică sunt extrem de simple, probele investigate fiind plasate în imediata vecinătate a fotocatodului unui fotomultiplicator sensibil la radiația din domeniul vizibil. Radiația luminoasă de termoluminescență (TL) sau de luminescență stimulată optic (OSL) emisă fie prin încălzire cu viteză constantă, fie prin iradierea cu radiație laser este colectată și amplificată de un fotomultiplicator după care este trimisă la un calculator ce conține o placă de achiziție de date ce în final determină fluxul total al radiației luminoase emise de fiecare probă (**figura 24**).

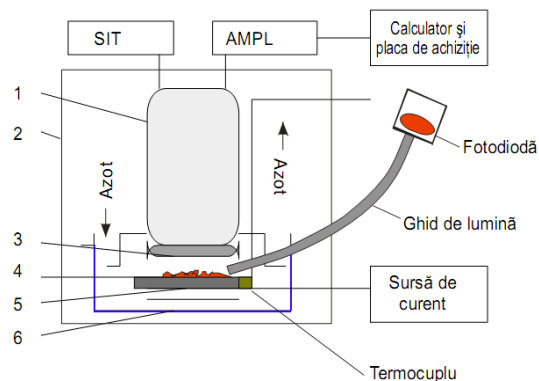


Figura 24. Schema unui fotometru folosit la măsurarea radiației TL sau OSL 1 – fotomultiplicator, 2 - incintă obscură, 3 – filtru optic, 4 – proba, 5– cuptor, 6– izolație termică. SIT – sursă de înaltă tensiune pentru alimentarea fotomultiplicatorului, AMPL – amplificator de curent continuu. În cazul măsurărilor de OSL, radiația luminoasă excitatoare emisă de o fotodiodă este condusă la probă printr-un ghid de lumină.

Rezonanță electronică paramagnetică

Rezonanța electronică paramagnetică este, de asemenea, o metodă spectroscopică de analiză, de înaltă sensibilitate și în același timp specifică, în sensul că prin această metodă spectroscopică pot fi investigați numai centrii paramagnetici reprezentați prin atomi, ioni, ioni moleculari sau molecule care conțin cel puțin un electron cu spinul necuplat. Din categoria ionilor moleculari fac parte radicalii liberi, o parte importantă din aceștia fiind generați de radiația ionizantă (**Ikeya, 1993**). Practic, orice corp solid care este supus acțiunii radiației emise de radionuclizii naturali existenți în componența sa va acumula în timp radicali liberi, numărul acestora fiind proporțional cu doza absorbită. În situația în care sistemul este închis, atunci debitul anual al dozei absorbite poate fi calculat cu destulă precizie, la fel ca și doza absorbită în toată existența probei, astfel încât din compararea dozei finale cu debitul anual al dozei se poate stabili, cu un anumit grad de precizie vârsta probei. În felul acesta, rezonanța electronică paramagnetică (REP) este folosită la determinarea vârstelor unei categorii nu foarte largi de obiecte, dar cu vârste geologice cuprinse între câteva zeci de mii de ani și peste un Ma.

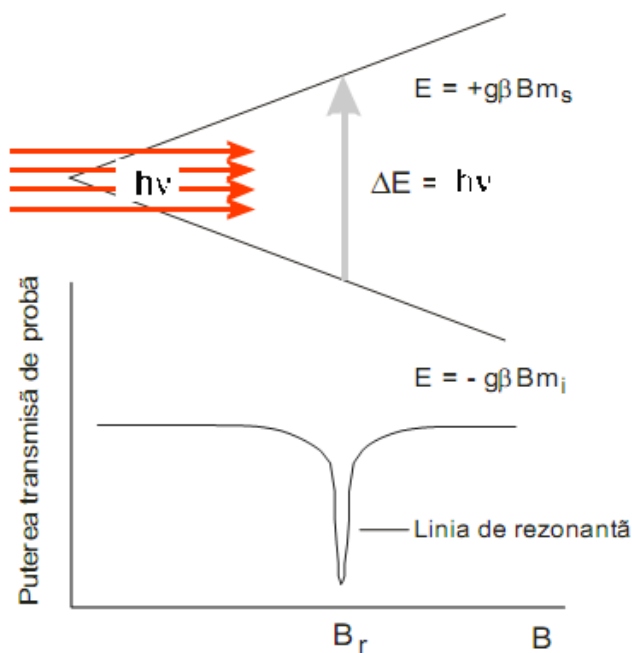


Figura 25. Modul de formare al semnalului de REP staționară al unei probe constând din CM cu spinul $\frac{1}{2}$. Semnalul de rezonanță apare menținând fixă frecvența câmpului electro-magnetic și variind lent în timp valoarea inducției câmpului magnetic static. Aria curbei de absorbție este proporțională cu numărul de centri paramagnetici din probă.

Detectarea prezenței radicalilor liberi se face prin absorbția unui fascicul de radiații electromagnetice având lungimi de undă centimetrice sau milimetrice cu frecvențe cuprinse între 9 și 35 GHz transmis de proba investigată plasată într-un câmp magnetic omogen al cărui scop este de a despica prin efect Zeeman nivelele energetice ale centrilor paramagnetici în subnivele energetice între care au loc tranzițiile de absorbție (**figura 25**). Spectrometrele REP actuale (**figura 26**) sunt dispozitive foarte performante ajungând la o sensibilitate de circa 10^{14} centri pe probă, ceea ce pentru un eșantion de calcit cu masa de 50 mg revine la circa 1 ppm.

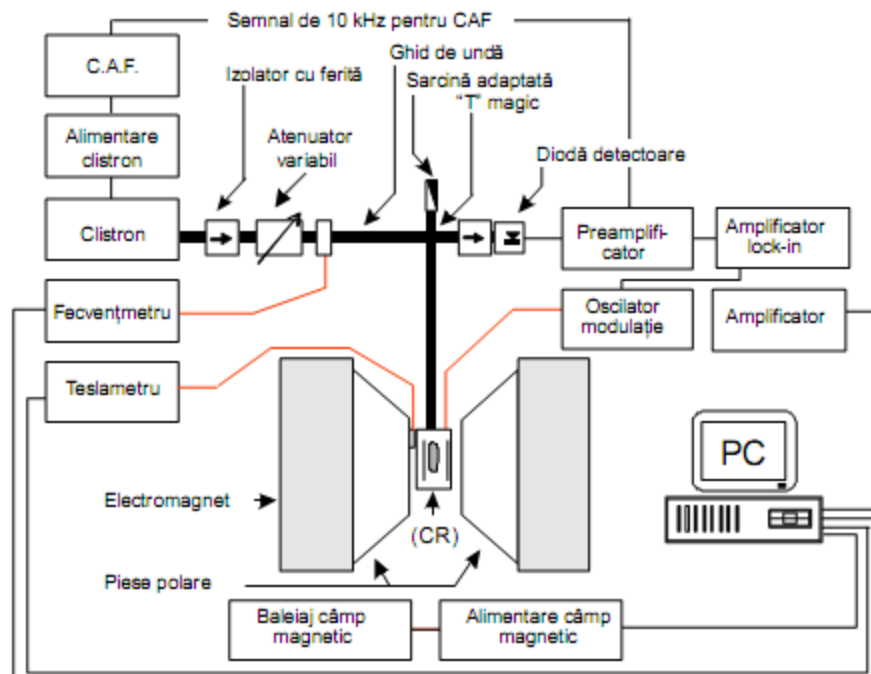


Figura 26. Schema bloc a unui spectrometru REP homodină în regim staționar cu modulație a câmpului magnetic static. Proba se află în centrul unei Cavități Rezonante (CR). Câmpul electro-magnetic de înaltă frecvență este generat de un clistron reflex acordat și meținut în permanență pe frecvența proprie a cavității rezonante de către dispozitivul de Control Automat al Frecvenței (CAF). Spectrometrul prezentat în această schemă este prevăzut cu o punte de microunde ("T" magic), deși poate fi folosit la fel de bine și un circulator. Clistronul și dioda detectoare sunt izolate de acțiunea undelor reflectate prin intermediul unor izolatoare cu ferită, iar nivelul puterii la nivelul probei din cavitatea rezonantă este ajustat cu ajutorul unui atenuator reglabil. Deoarece spectrometrul funcționează la frecvență constantă, condiția de rezonanță este realizată prin variația în timp a inducției câmpului magnetic static. Frecvența electro-magnetică și inducția câmpului magnetic static sunt monitorizate de către un frecvențmetru și un teslametru. Toate instrumentele de măsură sunt conectate la un PC care asigură achiziția și prelucrarea spectrelor experimentale. Pentru măsurătorile efectuate la temperatura azotului sau a heliului lichid, cavitatea rezonantă este introdusă într-un criostat. În locul clistronului poate fi folosită o dioda Gunn.

Detectorii solizi de urme

Detectorii solizi de urme reprezintă un sistem de detecție adecvat numai radiației nucleare puternic ionizante, cum sunt fragmentele de fisiune, dar total insensibil la radiațiile beta și gama și, chiar pentru o largă categorie de minerale naturale, la radiațiile alfa. Detectorii solizi de urme sunt constituiți din materiale dielectrice ce pot fi naturale (muscovit, biotit, sfen, apatita, zircon, epidot, granat, allanit) (**Fleischer și colab., 1975; McDougal, 1976; Price și Walker, 1963**) sau sintetice (sticle, acetat de celuloză, emulsii nucleare, etc.). În momentul în care o radiație puternic ionizantă străbate un material solid, datorită interacțiilor cu atomii mediului străbătut, aceștia sunt deplasați din pozițiile lor de echilibru din rețeaua cristalină, revenirea lor la pozițiile inițiale făcându-se cu atât mai greu cu cât materialul are proprietăți electrice izolatoare mai marcante. În felul acesta, în lungul traiectoriei particulei în material se formează un canal cu un diametru de ordinul a $0,01\ \mu\text{m}$ și lungimea variind între 10 și $20\ \mu\text{m}$. Durata de conservare a acestor urme este, la temperatura camerei, de ordinul a 10^{16} ani. Evidențierea lor poate fi făcută numai după ce materialul iradiat a fost expus atacului unor medii corosive cum sunt acidul fluorhidric sau hidroxizi de sodiu sau de potasiu. În acel moment, zona de intersecție a urmelor cu suprafața materialului devine un centru de unde începe atacul corosiv, pe suprafață apărând o adâncitură ce reprezintă "urma" particulei și a cărei formă depinde de structura cristalină a materialului considerat (**Figura 27**).

În final, pe suprafața detectorului apar o serie de urme a căror număr este proporțional cu numărul particulelor ionizante a căror traiectorie a intersectat suprafața detectorului și care pot fi observate și fotografiate folosind un microscop optic obișnuit sau prevăzut cu o cameră de luat vederi. Densitatea urmelor astfel produse este proporțională cu numărul de particule ionizante (particule alfa, fragmente de fisiune) emise din interiorul detectorului într-un strat adiacent suprafeței. Suprafețele detectorului pe care sunt evidențiate urmele pot fi suprafețele naturale de clivaj ca în cazul micelor, obținute prin laminare sau turnare ca în cazul detectorilor produși industrial cum sunt detectorii de acetat de celuloză, emulsiile nucleare sau sticlele detectoare și, de asemenea, pot fi produse prin șlefuire cu materiale abrazive fine ca în cazul mineralelor naturale ce nu prezintă suprafețe perfecte de clivaj cum sunt apatita, sfenul, etc. Trebuie menționat că

sursa radiațiilor ionizante poate fi atât în interiorul detectorului cât și în afara lui, în primul caz detectorul fiind folosit la punerea în evidență a elementelor radioactive existente în interiorul său. În ambele cazuri, detectorul va pune în evidență numai radiațiile a căror traiectorii au intersectat suprafața acestuia.

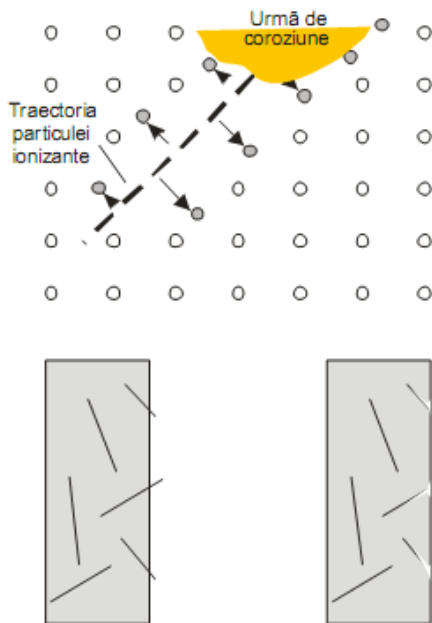


Figura 27. Formarea urmelor în detectorii de urme. Particula ionizantă ce poate proveni din exteriorul sau din interiorul detectorului generează datorită interacțiunilor coulombiene un canal format din atomii materialului detectorului ce au fost deplasați din pozițiile lor de echilibru. În cazul în care acesta intersectează suprafața detectorului, la imersia într-o soluție corosivă, suprafața acestuia este corodată chimic, atacul începând din acest punct. În final apare o adâncitură având diametrul de ordinul zecilor de microni, ușor vizibilă la microscop. (Dimensiunile urmei sunt mult mai mari decât cele figurate pe desen).

Metode geocronologice absolute I

Radionuclizi terigeni – radionuclizi primari

Metoda Potasiu/Argon (K/Ar) și varianta sa Argon/Argon (Ar/Ar) fac parte împreună cu metodele Rubidiu/Stronțiu (Rb/Sr), Thorium/Plumb (Th/Pb), Uraniu/Plumb (U/Pb) și, într-o anumită măsură, metoda derivată Plumb/Plumb (Pb/Pb) din categoria metodelor geocronologice absolute prin intermediul cărora vârsta unei probe este determinată măsurând simultan atât numărul de nuclee radioactive părinte, cât și numărul de nuclee fiică existente la momentul actual în probă. Dintre toți radionuclizii terigeni primari, radioizotopii uraniului și, într-o oarecare măsură, radioizotopul ^{232}Th au timpii de înjumătățire cei mai reduși, ceea ce face ca aceste metode să poată fi aplicate și la roci de vârstă neogenă. Cele mai mici vârste determinate sunt de ordinul zecilor de mii de ani, deși rezultate de încredere au putut fi obținute folosind și metoda Rb/Sr (**Radicati di Brozolo și colab., 1981; Kirschner și colab., 2003**). Pe de altă parte fiecare din aceste metode prezintă, atât datorită naturii rocilor pentru care pot fi aplicate, particularităților geochemiei acestora, cât și compoziției lor izotopice diferențe remarcabile privind modul de achiziție al datelor și de prelucrare al acestora, ceea ce se reflectă evident și asupra informației furnizate.

Metoda Potasiu/Argon

Metoda Potasiu/Argon a fost propusă de Von **Weiszäker (1937)** și realizată experimental de **Aldrich și Nier (1948)**. Se poate folosi la datarea tuturor tipurilor de roci magmatice, metamorfice și sedimentare având un conținut bogat de potasiu, cum sunt feldspații (sanidin, anortoclaz, plagioclaz), feldspatoizii (leucit, nefelin), micle (muscovit, biotit,

flogopit, lepidolit), amfibolii (hornblenda), glauconitul și ilitul. Unele minerale fenocristice ca sanidinul, hornblenda și biotitul sau autigene ca feldspații potasici existenți în tufuri vulcanice sau bentonite reprezintă importanți markeri stratigrafici, în timp ce feldspații potasici sau unele minerale argiloase existente în zonele de silicifiere sau în intruziunile minerale permit determinarea vârstelor depozitelor hidrotermale. Precizia în determinarea vârstelor prin metoda K/Ar este de circa 1-2%, cu condiția ca vârsta determinată să fie apoi corect atribuită momentului cristalizării, răcirii, sedimentării sau diagenezei. Față de toate celelalte metode geocronologice din această categorie, metoda K/Ar prezintă mai multe avantaje ce fac din aceasta o metodă extrem de atractivă și de utilizată:

- este singura metodă pentru care elementul fiică este un gaz inert și din această cauză nu intră în compoziția nici unui mineral. În felul acesta, tot argonul din rocă este de natură radiogenă;
- datorită razei sale atomice mari (0,19 nm), argonul este reținut și acumulat de majoritatea mineralelor ce formează rocile;
- din cauza numărului atomic mare ($A = 40$), coeficientul de difuzie prin roci al argonului la temperaturile medii ale rocilor terestre de suprafață este suficient de mic pentru a considera practic că acesta nu părăsește niciodată roca în care a fost generat;
- argonul natural are trei izotopi (^{40}Ar : 99,6%; ^{34}Ar : 0,337%, ^{36}Ar : 0,063%) dintre care numai ^{40}Ar este de natură radiogenă, ceea ce face posibilă determinarea gradului de contaminare accidentală cu argon atmosferic și efectuarea corecțiilor necesare;
- potasiul este un element extrem de răspândit în majoritatea rocilor și în special în rocile magmatice și metamorfice, ceea ce extinde extrem de mult domeniul de aplicabilitate;
- timpul de înjumătățire al ^{40}K de 1,25 Ga face posibilă determinarea vârstelor cuprinse între câteva zeci de mii de ani și vârstele rocilor arhaice de ordinul Ga.

Pe de altă parte, tot datorită naturii sale gazoase, metoda K/Ar este extrem de sensibilă la creșterea temperaturii sistemului investigat astfel încât dacă temperatura mineralului

depășește temperatura de recristalizare sau pe cea de închidere, argonul radiogen poate părăsi parțial sau total mineralul.

Această particularitate însă atent exploatată poate permite reconstituirea istoriei termice a unei formațiuni geologice. În acest caz este vorba de roci eruptive compuse din mai multe minerale cum sunt feldspatii, biotitul și hornblenda ale căror temperaturi de închidere diferă. Din determinarea vârstelor acestora, și cunoscând temperaturile lor de închidere se poate determina viteza de răcire a formațiunii. Evident că aceste considerente se referă la formațiuni masive de roci eruptive cum sunt batoliții la care răcirea este un proces lent, întins pe durata mai multor milioane de ani (**Harrison și Mac Dougal, 1980**). În cazul unui proces rapid cum este vulcanismul, durata răcirii este neglijabil de mică și în acest caz vârsta determinată indică momentul evenimentului geologic respectiv. În cazul în care pe parcursul existenței sale, formațiunea geologică suferă un proces de încălzire la o temperatură apropiată de cea de închidere, atunci va avea loc o pierdere parțială de argon iar vârsta determinată va fi în mod eronat mai mică decât cea reală. De altfel, problema interpretării vârstelor determinate experimental este cea mai importantă problemă în geocronologia radiometrică deoarece mecanismele prin care sistemul investigat s-a închis pot fi extrem de variate. De aceea, este întotdeauna recomandat ca aceeași probă să fie datată prin mai multe metode iar rezultatele astfel obținute să fie interpretate ținând cont de particularitățile acestora.

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

Dezintegrarea izotopului natural ^{40}K în izotopul stabil ^{40}Ar are loc prin captură de electroni și emisie de pozitroni (β^+) cu o energie de dezintegrare de 1.51 MeV. 11% din atomii de ^{40}K sunt dezintegrați prin captură de electroni în ^{40}Ar aflat pe o stare excitată, care revine la starea fundamentală prin emisia unei cuante gamma cu o energie de 1.46 MeV. Un alt procent de 0.16 din dezintegrare are loc prin captură de electroni, direct în ^{40}Ar aflat în stare fundamentală. Emisia de pozitroni are loc doar 0.001% din timp, cu o energie maxima de 0.49 MeV și fiind urmată de două cuante gamma de anihilare cu o energie totală de 1.02 MeV. 88.8% din atomii de ^{40}K se dezintegrează în ^{40}Ca prin emisie

de electroni și cu o energie de dezintegrare de 1.32 MeV. Astfel, doar 11.2% din atomii de ^{40}K se dezintegrează în ^{40}Ar . Schema de dezintegrare a ^{40}K este reprodusă în **figura 15**.

Pentru calculul vârstelor prin metoda K/Ar, relația matematică ce leagă vârsta probei de numerele actuale de nuclee de ^{40}Ar și ^{40}K este reprezentată astfel:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\beta^+} + \lambda_{CE}} \ln \left[1 + \frac{\lambda_{\beta^-} + \lambda_{CE}}{\lambda_{CE}} \frac{N_{^{40}\text{Ar}}}{N_{^{40}\text{K}}} \right]$$

unde: $N_{^{40}\text{Ar}}$ este numărul actual de nuclee de ^{40}Ar , $N_{^{40}\text{K}}$ este numărul actual de atomi de ^{40}K , parametrii λ fiind probabilitate de dezintegrare.

Relația permite, de asemenea, o estimare cantitativă a domeniului de valori al vârstelor geologice determinate prin metoda K/Ar pentru care precizia în determinarea acestora este maximă. Considerând imprecizia în determinarea numerelor de nuclee $N_{^{40}\text{K}}$ și $N_{^{40}\text{Ar}}$ ca sursă principală de erori în determinarea vârstelor, acestea, datorită distribuției de tip Poisson, sunt egale cu radical din numerele respective:

$$\sigma_{N_{^{40}\text{Ar}}} = \sqrt{N_{^{40}\text{Ar}}}$$

$$\sigma_{N_{^{40}\text{K}}} = \sqrt{N_{^{40}\text{K}}}$$

Se poate defini eroarea relativă asupra vârstei $\varepsilon(t)$ ca fiind egală cu:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{t}$$

Unde $\sigma(t)$ reprezintă eroarea pătratică medie asupra vârstei t și are expresia (Bevington, 1969):

$$\sigma(t) = \sqrt{\left(\frac{\partial t}{\partial N_{40Ar}}\right)^2 \sigma^2(N_{40Ar}) + \left(\frac{\partial t}{\partial N_{40K}}\right)^2 \sigma^2(N_{40K})}$$

De unde rezultă:

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{t k N_{40K}} \sqrt{\frac{1 - e^{-\lambda_{40K}t} + k e^{-\lambda_{40K}t} (e^{-\lambda_{40K}t} - 1)^2}{\lambda_{40K}}}$$

Unde:

$$\lambda_{40K} = \lambda_{CE} + \lambda_{\beta^-}$$

$$k = \frac{\lambda_{CE} + \lambda_{\beta^-}}{\lambda_{CE}}$$

Reprezentată grafic, relația are aspectul unei curbe concave, cu minimum larg în jurul valorii 1,15 Ga (**Figura 28**), aceasta reprezentând vârstei probei pentru care precizia metodei K/Ar este maximă. Vârsta optimă coincide momentului în care numerele de nuclee N_{40K} și N_{40Ar} sunt aproximativ egale.

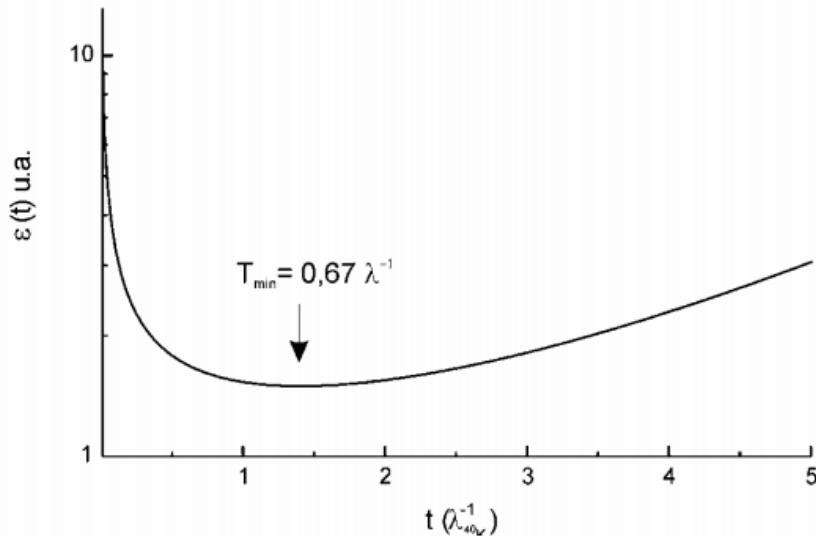


Figura 28. *Dependența erorii relative în determinarea vârstelor prin metoda K/Ar de vârsta probei. Eroarea relativă prezintă un minimum larg în jurul vârstei de 1.15 Ga, aceasta reprezentând vârsta geologică pentru care metoda K/Ar are precizia maximă (Duliu și Ursu, 1997).*

Din analiza acestui grafic se poate constata că pe măsură ce vârsta se micșorează, eroarea relativă în determinarea vârstelor crește datorită scăderii numărului de nuclee. Pe de altă parte, măsurătorile experimentale efectuate cu deosebită acuratețe și folosind o cantitate suficient de mare de probă pentru ca numărul de nuclee detectate și numărate să fie suficient de mare (peste 10 000), au făcut posibilă datarea unor roci de vârstă pleistocenă (Gillot, 1985; Jäger, 1985; Gillot și Cornette, 1986).

Valoarea obținută pentru t reflectă cu acuratețe vârsta (momentul solidificării rocii) în condițiile în care:

- nu au existat pierderi de argon radiogenic de-a lungul timpului;
- mineralele analizate au devenit sisteme închise pentru argon imediat după formarea lor, ceea ce înseamnă că acestea trebuie să se fi răcit rapid după cristalizare, în cazul în care formarea lor nu a avut loc la temperaturi relativ joase;

- mineralele analizate nu au fost contaminate cu Ar-40 în timpul unui eveniment metamorfic ulterior formării;
- se fac corecțiile necesare pentru existența argonului atmosferic la momentul formării mineralului (**Figura 29**);
- mineralele analizate sunt sisteme închise pentru potasiu;
- compoziția izotopică a potasiului este normală și nu a suferit modificări prin procese de fracționare sau alte procese;
- concentrațiile de K-40 și Ar-40 sunt determinate experimental cu acuratețe;

Mineralele care urmează să fie datate prin metoda K-Ar trebuie să fi reținut tot ^{40}Ar radiogenic produs din dezintegrarea ^{40}K și nu trebuie să conțină vreun exces de argon. În general, pierderile de argon pot fi atribuite următoarelor cauze:

- incapacitatea mineralelor cu structură cristalină de a reține argonul chiar și la temperatură scăzută și presiune atmosferică;
- atât topirea parțială cât și completă a rocilor urmată de cristalizarea de noi minerale din topirea rezultată;
- metamorfismul la temperaturi și presiuni ridicate rezultă în pierderi complete sau parțiale de argon, depinzând de temperatură și de durata evenimentului;
- creșterea temperaturii cauzată de adâncimea la care se află sau metamorfismul de contact cauzează pierderi de argon din majoritatea mineralelor fără să se producă alte modificări fizice sau chimice în rocă;
- dezagregarea chimică și alterarea de către fluide apoase care duc nu numai la pierderi de argon dar și la modificări ale conținutului de potasiu în minerale;
- redepunerea mineralelor solubile în apă, cum ar fi silvina;
- descompunerea mecanică a mineralelor, unde de șoc și deteriorarea prin radiații;

Metamorfismul de contact cauzează pierderi sistematice de argon radiogenic, hornblenda reținând argonul radiogenic mai bine decât biotitele, în condiții fizice și chimice identice.

Feldspatii de potasiu nu sunt potriviți pentru metoda de datare K-Ar pentru că pierd ușor argon chiar și în condiții de temperaturi relativ scăzute (**Hart, 1964**).

Pentru a fi folosite la datarea prin metoda K-Ar, mineralele și rocile trebuie să rețină cantitativ argon (deși toate mineralele încep să piardă argon odata cu creșterea temperaturii), trebuie să fie rezistente la alterarea chimică și trebuie să conțină potasiu (deși nu neapărat ca și constituent major). Mai mult, trebuie să fie suficient de comune pentru a fi folositoare în investigațiile geologice. De mare interes este datarea rocilor vulcanice în ansamblu (ex. bazalt).

Corecțiile necesare pentru existența argonului atmosferic la momentul formării mineralului:

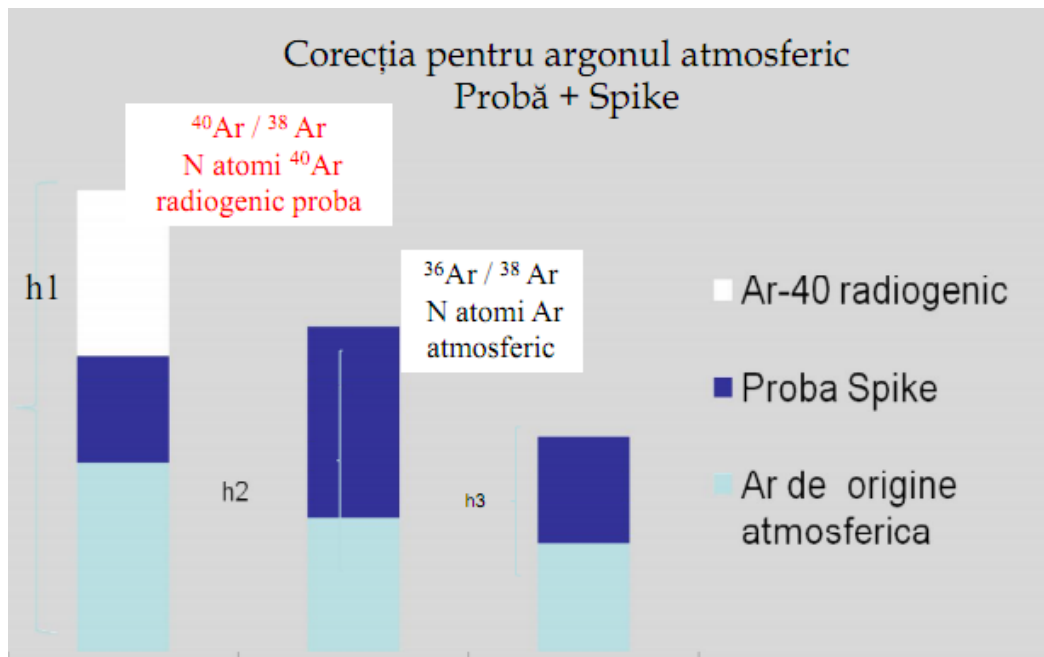


Figura 29. Principiul corectiei pentru contaminarea cu argon atmosferic.

METODA IZOCRONELOR (după Faure, 1986)

Cantitatea de ^{40}Ar pe unitatea de masă a unui mineral sau a unei roci care conține potasiu de vârstă t este exprimată în ecuațiile astfel:

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_i + \left(\frac{\lambda e}{\lambda}\right) ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)$$

În această ecuație $^{40}\text{Ar}_i$ reprezintă numărul de atomi de ^{40}Ar pe unitatea de masă a probei, care nu s-au format prin dezintegrarea ^{40}K din momentul închiderii mineralului sau rocii. Componentul non-radiogenic poate fi constituit de argon provenit de la una sau mai multe surse, incluzând: (1) argon dizolvat în magmă și care ar fi putut proveni din mantaua Pământului sau din degazarea mineralelor vechi cu conținut de potasiu din crustă; (2) argon care s-a emis pe durata metamorfismului termal târziu al rocilor și care s-a răspândit în minerale pe durata acelui eveniment; (3) argon atmosferic absorbit de granulele de la suprafață și de microfisuri în timp ce roca era expusă la atmosferă, atât în mediu cât și în laborator. În datarea K-Ar convențională se admite faptul că tot ^{40}Ar inițial este de origine atmosferică și se scade din totalul de ^{40}Ar din probă pe baza raportului $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ de 295.5. Dacă mineralele conțin argon "magmatic" sau "metamorfic" (sursele 1 și 2), atunci vârsta calculată cu K-Ar este mai mare decât vârsta mineralelor despre care se spune că au "excess" de ^{40}Ar . Metoda de datare cu izocrone poate evita această problemă. Se poate modifica ecuația anterioară prin împărțirea fiecărui termen prin numărul de atomi de ^{36}Ar pe unitatea de masă a probei. Rezultă următoarea ecuație:

$$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_i + \left(\frac{\lambda e}{\lambda}\right) \frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Aceasta exprimă raportul măsurat $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ca o sumă de doi termeni. Primul termen reprezintă argonul din contribuția surselor eruptive, metamorfice și atmosferice iar al doilea reprezintă componenta radiogenică care s-a acumulat din momentul închiderii mineralului. Mineralele cu potasiu care coexistă în același eșantion de rocă pot avea rapoarte identice de $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_i$, sau cel puțin similare. Mai mult, aceste minerale care

coexistă la aceeași vârstă t . Prin compararea acestei ecuații cu o ecuație liniară de forma ecuația dreptei ($y = b + mx$), vedem că ordonata la origine este:

$$b = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_i$$

și panta dreptei este:

$$m = \left(\frac{\lambda e}{\lambda}\right) (e^{\lambda t} - 1)$$

Mineralele care coexistă în aceeași rocă și care au același raport inițial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ și aceeași vârstă sunt reprezentate de puncte care definesc linii drepte de coordonatele rapoartelor măsurate $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ și $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$. O astfel de linie dreaptă se numește izocronă (**Figura 30**) pentru că toate punctele de pe această linie au aceeași vârstă. Panta dreptei izocrone, m poate fi folosită pentru a calcula vârsta:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[m \left(\frac{\lambda}{\lambda e} \right) + 1 \right]$$

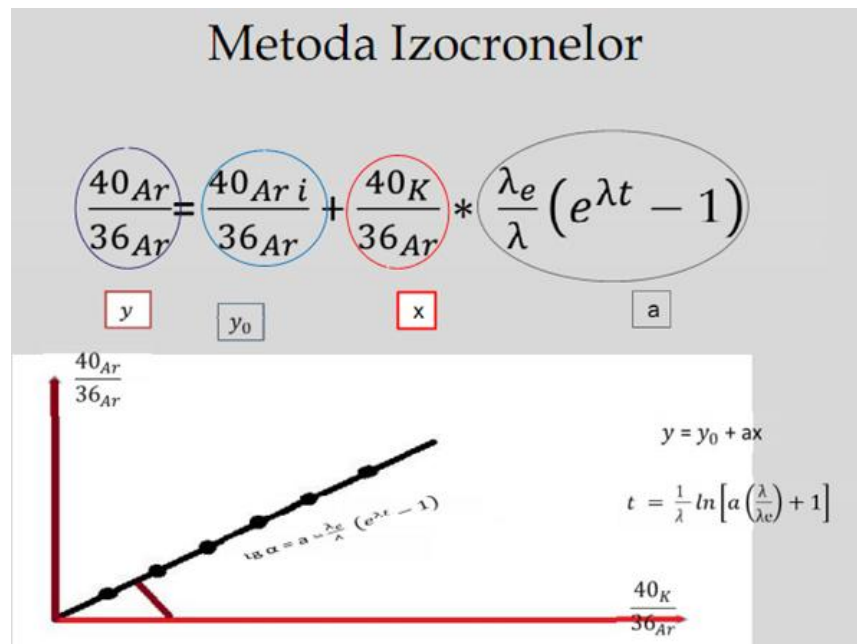


Figura 30. Izocrona $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$.

Mai mult, toate probele trebuie să aibă același raport inițial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dar concentrații diferite de potasiu și diferite rapoarte de $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$. Metoda izocronelor K-Ar pare să ofere anumite avantaje în plus față de metoda convențională K-Ar, în sensul că buna potrivire a datelor pe o dreaptă poate fi considerată ca o dovadă că probele au rămas închise pentru K și Ar și că au avut rapoartele $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ identice sau măcar similare.

În metoda de datare cu izocronele K-Ar un dezavantaj este constituit de faptul că diferite minerale ce conțin potasiu dintr-o probă de rocă pot avea diferite rapoarte inițiale $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ din cauza contaminării atmosferice variabile cu argon. Această problemă poate fi redusă, dacă nu complet evitată prin eliminarea sau absorbția argonului atmosferic, înainte ca argonul să fie extras din probă. Acest lucru se poate realiza prin preîncălzirea probelor sub vid sau prin spălare rapidă cu acid fluorhidric (**Hayatsu și Carmichael, 1977**).

Metoda izocronelor K-Ar poate fi utilizată pentru datarea mineralelor sau eșantioanelor de rocă întregă potrivite pentru acest tip de datare, dacă acestea îndeplinesc una din următoarele două condiții: (1) toate mineralele sau rocile care se datează au încorporat inițial argon cu compoziție izotopică identică, indiferent de sursa acestui argon; (2) mineralele sau rocile sunt foarte bogate în ^{40}Ar radiogenic, încât nici o diferență din raportul inițial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ nu este importantă.

În cazul în care sunt analizate simultan mai multe fracțiuni minerale diferite ale aceleiași probe, datele privind vârsta radiometrică a probelor pot fi reprezentate și analizate sub forma unor drepte izocrone (**Figura 30**).

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Pentru determinarea vârstelor este necesară determinarea concentrațiilor de potasiu ^{40}K și argon ^{40}Ar radiogen. Fiind izobari, aceste elemente nu pot fi dozate simultan prin spectrometrie de masă. Se pot folosi fragmente de rocă sau minerale separate. Pentru omogenizare, probele trebuie să fie măcinate dar la dimensiuni de minimum 100 μm , pentru a evita pierderea argonului. Cantitatea de ^{40}K poate fi determinată prin mai multe

metode analitice, în funcție de concentrația acestuia în probele investigate. În mod current, sunt folosite fluorescența de raze X, spectroscopia de emisie și cea de absorbție, dar și analiza prin activare cu neutroni. Pentru concentrații mai mici de 0,1% poate fi folosită spectrometria de masă cuplată cu diluția izotopică folosind ^{41}K ca traser. În general, cu oricare din aceste metode, prin folosirea unor probe etalon, eroarea în determinarea concentrației de potasiu este sub 1%.

Concentrația de ^{40}Ar este în mod uzual determinată prin spectrometrie de masă și diluție izotopică, folosind ca traser ^{38}Ar cu puritatea de 99,9997%. Pentru argonul atmosferic este considerat un raport al abundențelor izotopice $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ egal cu 295,5. Orice valoare ce depășește acest prag indică apariția argonului radiogen. Contaminarea cu argon atmosferic este extrem de supărătoare pentru probele tinere, cu vârste mai mici de 5 Ma, în timp ce pentru probele cu vârste mai mari de 300 Ma, aportul contaminării este neglijabil. Vârsta probelor foarte vechi, de peste 1 Ga poate fi determinată folosind minerale izolate. Înainte de a fi introdus în spectrometrul de masă pentru a fi analizat, argonul este extras și purificat folosind o instalație de topire în vid și purificare, similară cu cea descrisă în capitolul precedent. Există și o metodă alternativă de determinare a cantității de argon prin extracție în vid, adsorbție pe cărbune activ și dozare prin activare cu neutroni termici, dar precizia atinsă este inferioară celeia obținute prin diluție izotopică. În tot cazul, exceptând dozarea potasiului prin spectroscopie optică cu plasmă cuplată inductiv, prepararea probelor este relativ simplă, ea reducându-se la mojarare, cernere și eventual spălare cu apă dublu distilată.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Metoda K/Ar este metoda geocronologică radiometrică cu cel mai mare potențial de aplicabilitate privind atât vârstele cât și diversitatea rocilor și mineralelor ce pot fi investigate.

Rocile vulcanice și metamorfice reprezintă categoria cea mai importantă de specimene ce se pretează datării prin această metodă. Adesea sunt folosite eşantioane din întreaga rocă, însă în rocile ce au suferit un metamorfism multiplu sunt preferate miclele, în special

muscovitul rezultat prin recristalizarea ilitului. În general, datorită faptului că diferite fracțiuni minerale au temperaturi de închidere diferite, în situația în care în timpul metamorfismului, progresiv sau retrograd, temperatura rocii sau a mineralelor componente nu depășește temperatura de închidere, vârsta determinată va fi cea a procesului primar de cristalizare și nu cea a metamorfismului ulterior (**Hänney și colab., 1975**).

Rocile mafice tinere cum sunt bazaltul și doleritul pot fi ușor datate prin metoda K/Ar, altfel imposibil de datat prin metodele alternative Rb/Sr sau U/Pb. Probele de bazalt trebuie să fie pe cât posibil nealterate, deoarece procesul de devitrificare conduce la pierderea atât a potasiului cât și a argonului. Conținutul de apă care nu trebuie să depășească 1% fiind un bun indicator al măsurii în care vârstele determinate nu sunt afectate de aceste procese de alterare (**Kaneoka, 1972**).

Rocile piroclastice cum sunt tufurile vulcanice sau bentonitele pot fi datate numai prin intermediul mineralelor phenocriste ca mica, sanidinul sau hornblenda. Interpretarea rezultatelor obținute prin metoda K/Ar pe această categorie de roci trebuie făcută cu prudență datorită alterabilității lor ridicate manifestată prin remobilizarea elementelor alcaline (**Cerling și colab., 1985**).

Sedimentele și rocile sedimentare pot fi datate, de asemenea, prin metoda K/Ar, informația în acest caz putând privi fie vârsta rocilor componente și, deci, a locului lor de proveniență, fie vârsta mineralelor argiloase și în acest caz este vorba de vârsta sedimentării sau a diagenzei (**Bonhomme, 1982**). În acest al doilea caz pot fi folosite minerale argiloase din grupul glauconit-montmorillonit, cel mai indicat fiind glauconitul cu un conținut de KO_2 mai mare de 7% în fracțiunea granulometrică mai mare de 200 μm (**Odin, 1982**). **Evaporitele** bogate în potasiu, deși au fost primele minerale datate prin K/Ar, s-au dovedit a fi destul de dificil de investigat deoarece, pe de o parte prezintă o slabă retenție a argonului iar, pe de alta parte sărurile sunt roci polimetamorfice, datorită recristalizărilor ce se pot desfășura și la temperaturi sub temperatura de închidere. Au fost datate prin această metoda silvina, carnalitul, cianitul, etc. (**Lippolt, 1977**).

Depozitele minerale și evenimentele tectonice pot fi bine datate prin intermediul mineralelor argiloase (ilit și calcedonie) și a micelor a căror geneză epitermală poate fi dovedită. Astfel, vârsta acestor minerale coincide cu vârsta evenimentelor hidrotermale ce le-au generat. Adularia și muscovitul formați hidrotermal în zonele de silicificare ca și în fracțiunea filitică din zonele de fractură au permis datarea evenimentelor tectonice cu care acestea au fost asociate (**Kralik și Reidmüller, 1985**).

LIMITE

Deși metoda K/Ar și-a demonstrat valabilitatea printr-un număr remarcabil de intercomparări cu alte metode geocronologice absolute ca Rb/Sr sau U/Pb iar contribuția acestei metode la stabilirea unei scale a timpului geologic absolut este semnificativă, există și vor exista situații în care vârstele astfel determinate sunt eronate sau chiar neinterpretabile. Cauza acestor anomalii constă în principal în modificarea accidentală a conținutului de argon radiogen fie prin difuzia acestuia din rocă, fie printr-un proces de contaminare.

Semnificative pentru această situație sunt procesele metamorfice ulterioare cristalizării mineralelor, procese în urma cărora temperatura rocii nu ajunge la o valoare suficient de mare pentru a permite difuzia completă a argonului radiogen, mai ales că pierderea argonului este dependentă atât de temperatură cât și de timpul cât aceasta se apropie sau depășește temperatura de închidere (**Freer, 1981**).

Argonul în exces poate pătrunde în fragmentul investigat fie printr-o contaminare atmosferică, fie prin migrația argonului datorită unei suprapresiuni apărute în rocă. Dacă în primul caz, contaminarea atmosferică poate fi pusă în evidență prin existența celorlalți izotopi neradiogeni ai argonului, contaminarea internă poate fi evidențiată numai măsurând mai multe eșantioane prelevate din regiuni diferite ale rocii investigate, situate uneori la distanțe apreciabile între ele. În general, excesul de argon este mai ușor de evidențiat în mineralele cu un conținut redus de potasiu, cum sunt unii feldspați plagioclazici sau piroxenul.

De asemenea, în cazul rocilor metamorfice sau a xenoliților, excesul de argon poate proveni fie dintr-o degazare incompletă în timpul procesului metamorfic, fie poate fi transportat de fragmente incomplet degazate de magmă. Metoda izocronelor poate da indicații cu privire la un eventual proces de contaminare sau de sărăcire dacă este aplicat mai multor fracțiuni minerale ale rocii investigate.

Singura metodă ce permite în mare măsură înțelegerea proceselor de contaminare sau de pierdere a argonului radiogen este metoda Ar/Ar ce permite o degazare progresivă la temperaturi controlate, metodă ce va fi prezentată în următorul subcapitol.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Este absolut necesar de remarcat faptul că determinările geocronologice nu trebuie să fie un scop în sine, ci o parte integrantă a unor studii complexe privind evoluția unor unități geologice mari astfel încât informațiile obținute să poată contribui semnificativ la înțelegerea evenimentelor geologice respective.

Un astfel de studiu a fost făcut asupra sistemul de roci eruptive din grupul bazaltelor și andezitelor magneziene de vârstă miocenă, pliocenă și pleistocenă ce apar în regiunea centrală a peninsulei California ca urmare a unui proces de subducție la contactul plăcilor continentale Pacifică și Nord-Americana (**Calmus și colab., 2003**). Sistemul vulcanic astfel format se compune din cinci subdiviziuni aliniate paralel cu golful California în vecinătatea unui arc vulcanic miocen. Vârsta acestora, determinată prin metoda K/Ar din analiza a circa 50 de eșantioane, a fost cuprinsă între 0,20 Ma și 11, 20 Ma. Pe de altă parte, rocile analizate prezintă caracteristici specifice: un conținut ridicat de SiO și MgO cuprins între 50% și 58%, respectiv între 3,64% și 9,14%, un raport FeO*/MgO mai mic de 1,5, o funcție de distribuție anormală a pământurilor rare cu minime pentru ytriu și fracțiunea grea a acestora, precum și conținuturi neobisnuit de ridicate de stronțiu (între 2000 și 3000 ppm) și bariu (până la 2300 ppm).

Analiza elementelor minore și cea a vârstelor absolute a acestor probe indică mai degrabă o neomogenitate crescută a surselor din manta decât un efect al separării datorită unei

topiri incomplete, unei cristalizări fracționate sau a unei contaminări cu roci de altă vârstă. De altfel, această neomogenitate se accentuează în lungul peninsulei pe aliniamentul nord-vest-sud-est. În felul acesta, din analiza corelată a datelor geochimice cu cele geocronologice s-a putut stabili faptul că atât bazalturile cât și andezitele magneziene provin prin metasomatizarea peridotitelor printr-un proces de topire determinat de deschiderea unei ferestre astenosferice. Acest proces a avut loc la începutul Miocenului în partea nordică a golfului California pentru a se deplasa la finele Miocenului în partea sudică. Topirea a fost determinată de generarea de căldură din procesul de subducție ca și de deschiderea la limita Pliocen-Pleistocen a golfului California. Același proces de subducție a plăcii Pacifice sub cea Nord-Americană este responsabilă de formarea în Cenozoic a două arcuri vulcanice situate în nord-vestul Mexicului: provincia vulcanică Siera Madre Occidental și centura vulcanică Trans-Mexicană. Tranziția de la prima la cea de a doua provincie a avut loc între Miocenul de mijloc și cel târziu, fiind acompaniată de o rotație în sens antiorar (**Ferrari și colab., 2000**).

Determinările de vârstă efectuate prin metoda K/Ar au evidențiat două etape distincte ale vulcanismului neogen, unul cu o vârstă cuprinsă între 7,6 Ma și 11 Ma în extremitatea sud-vestică a masivului Siera Madre Occidental și celălalt de vârstă pleistocenă (0,9 – 1,3 Ma) situat la sud-est. În același timp, distribuția elementelor minore, inclusiv a pământurilor rare indică o diferențiere între extremitățile vestică și estică a bazaltelor, sugerând o diminuare a rezistenței crustei, ceea ce a permis infiltrarea magmei fără însă a sugera existența unei zone fierbinți în manta. Cel mai probabil, compoziția diferită a bazaltelor este datorată unei mișcări pasive de ridicare a unor fragmente de astenosferă care au interacționat atât cu magma eliberată în procesul de subducție, cât și cu unele fragmente din litosfera implicate în procesul de subducție (**Ferrari și colab., 2000**).

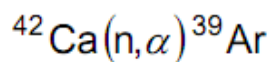
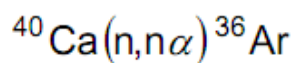
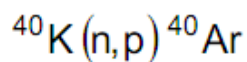
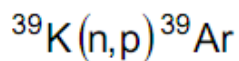
Metoda Argon/Argon

Metoda Argon/Argon reprezintă o variantă a metodei K/Ar, realizată de **Sigurgeirsson (1962)**. Față de varianta clasică, metoda Ar/Ar prezintă avantajul unei mai mari simplități în determinarea concentrațiilor de ^{40}K . Metoda Ar/Ar se aplică rocilor bogate în potasiu dar sărace în calciu ca micelle (biotit, muscovit, flogopit), feldspații alcalini (sanidin, microclin), amfibolii, alunitul, etc. Secvențele sedimentare pot fi datate prin intermediul rocilor vulcanice sinergetice sau a fenocristelor provenite din acestea. Limitele vârstelor ce pot fi datate prin această metodă sunt extrem de largi, variind de la 4.5 Ga până la câteva de zeci de mii de ani.

Precizia în determinarea vârstelor este mai mare decât cea a metodei K/Ar ajungând la sub 1 %, iar concentrația minimă a potasiului din roci pentru care metoda încă mai poate fi aplicată este de 10 ppm.

Față de metoda K/Ar clasică, metoda Ar/Ar prezintă avantajul simplității (concentrațiile de ^{40}Ar și ^{40}K se determină simultan prin spectroscopie de masă, fără a folosi tehnica diluției izotopice), precum și pe cel al reconstituirii istoriei termice a rocilor investigate.

Ca și în cazul K/Ar, vârsta rocilor este calculată pe baza determinării simultane a concentrațiilor actuale de ^{40}Ar și ^{40}K . Concentrația de ^{40}K se determină prin intermediul unei variante a analizei prin activare cu neutroni, în sensul că proba este iradiată cu neutroni rapizi.



$$N_{39Ar} = N_{39K} t_{irad} \int_0^{E_{n,max}} \varphi(E) \sigma(E) dE$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{total}} \ln \left[1 + \frac{\lambda_{total}}{\lambda_{CE}} \frac{i_{40K}}{i_{39K}} \frac{N_{40Ar}}{N_{39Ar}} t_{irad} \int_0^{E_{n,max}} \varphi(E) \sigma(E) dE \right]$$

Datorită variației semnificative a spectrului energetic al debitului fluenței de neutroni, integrala:

$$J = \int_0^{E_{n,max}} \varphi(E) \sigma(E) dE$$

nu poate fi determinată decât experimental, iradiind în aceleași condiții o probă etalon cu vârsta K/Ar t_{etalon} predeterminată. În felul acesta, pentru proba etalon, relația devine:

$$\frac{\lambda_{total}}{\lambda_{CE}} \frac{i_{40K}}{i_{39K}} t_{irad} \int_0^{E_{n,max}} \varphi(E) \sigma(E) dE = \frac{e^{t_{etalon} \lambda_{total}} - 1}{\left. \frac{N_{40Ar}}{N_{39Ar}} \right|_{etalon}}$$

Iar vârsta necunoscută se calculează cu relația:

$$t = \frac{1}{\lambda_{total}} \ln \left[1 + \frac{\frac{N_{40}Ar}{N_{39}Ar}}{\frac{N_{40}Ar}{N_{39}Ar}_{etalon}} (e^{\lambda_{total} t_{etalon}} + 1) \right]$$

Pe lângă avantajul determinării concentrațiilor numerelor de nuclee părinte și fiică simultan prin aceeași metodă analitică, ceea ce simplifică mult măsurătorile reducând sensibil erorile sistematice, metoda Ar/Ar permite, așa cum s-a afirmat mai sus, obținerea de informații privind istoria termică a rocii, aceasta realizându-se prin degazarea treptată și controlată a probei, până la topirea completă a acesteia.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Selectarea și prepararea probelor pentru datarea prin Ar/Ar se aseamănă foarte mult cu cele utilizate la metoda K/Ar, după care probele, înainte de a fi degazate în vid, sunt introduse în tuburi de cuarț și iradiate împreună cu probe etalon în canalul de reacție cu neutroni rapizi ai unui reactor nuclear. O fluență de 10^{18} neutroni cm^{-2} este de obicei suficientă. După iradiere, probele sunt menținute 2-4 săptămâni, până când izotopii radioactivi de viață scurtă formați prin iradierea cu neutroni se dezintegrează. În ultima etapă, probele sunt introduse într-o instalație de degazare în vid înalt conectată la un spectrometru de masă, după schema folosită la metoda K/Ar.

Particularitatea metodei Ar/Ar constă în încălzirea și degazarea fracționată, prin menținerea pe paliere de temperatură constantă a probei până la eliminarea completă a argonului. Dacă încălzirea se face prin inducție, atunci treptele de încălzire sunt, de regulă, de 50°C sau 100°C . Dacă încălzirea se realizează cu laser, atunci treptele pot fi mai mici, de până la 20°C . Pentru fiecare treaptă de încălzire, din raportul măsurat experimental $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ se determină vârsta corespunzătoare, după care acestea sunt reprezentate pe același graphic, în funcție de temperatura de degazare (**Figura 31**).

Această tehnică a extracției treptate a argonului permite, așa cum s-a afirmat anterior, reconstituirea parțială a istoriei termice a rocii investigate, deoarece orice eveniment tectonometamorfic produs după cristalizarea primară a rocii va determina remobilizarea ^{40}Ar , în timp ce potasiul își va păstra pozițiile în rețea. Vârstele Ar/Ar aparente sunt exprimate în funcție de fracțiunea de ^{39}Ar eliberată, acest izotop fiind generat în urma activării cu neutroni a nucleelor imobile de ^{40}K , nefiind influențat de istoria termică a probei.

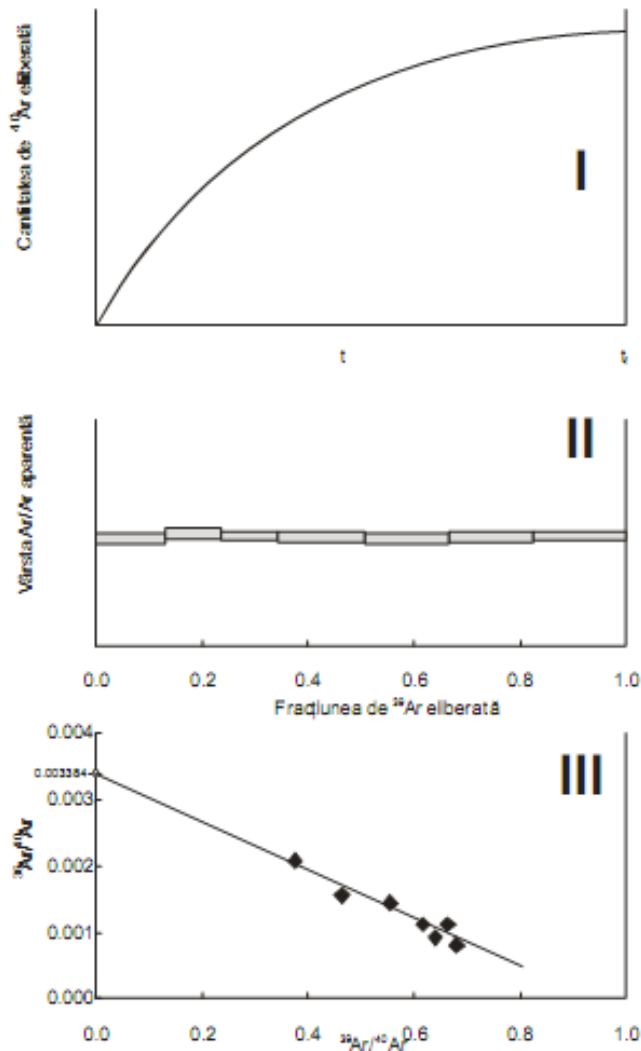


Figura 31. Dependența de temperatura de degazare a cantității de Ar va fi diferențiată în funcție de temperaturile de degazare ale fazelor existente; curba de degazare va avea mai multe paliere ale căror vârste vor indica momentele eventualelor evenimente tectonometamorfice. Dacă palierul de degazare, în limita erorilor experimentale, este suficient de întins, atunci vârsta corespunzătoare acestuia poartă numele de "vârsta de platou" și de cele mai multe ori este atribuită probei.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Metoda Ar/Ar este o metodă geocronologică excelentă pentru a pune în evidență evenimentele tectonometamorfice ce au perturbat sistemul K/Ar după închiderea primară. De asemenea, este extrem de utilă în a rezolva discrepanțele ce apar la determinarea vârstelor diferitelor minerale componente ale aceleiași probe prin metoda K/Ar.

Rocile vulcanice bazaltice tinere se pretează foarte bine datării prin metoda Ar/Ar, mai ales dacă probele sunt proaspăt colectate. Tefra și bentonitele pot fi, de asemenea, datate prin metoda Ar/Ar, dacă este aplicată fenocristelor primare de sanidin sau feldspaților potasici autigenici. Importanța unei astfel de datări este cu atât mai mare cu cât tefra este răspândită pe suprafețe foarte mari, constituind astfel markeri izocroni, mai ales pentru geologia pleistocenului (**Fuhrmann și Lippolt, 1986**).

Minerale bogate în potasiu ca sanidinul, muscovitul și flogopitul pot fi datate excelent prin metoda Ar/Ar. Biotitul, de asemenea, poate fi datat prin această metodă, cu condiția de a nu fi alterat. Hornblenda, datorită temperaturii de închidere ridicată (circa 620°C - 750°) permite determinarea vârstelor primare, mai ales dacă nu a fost supusă ulterior unui metamorfism intens (**Harrison și McDougal, 1980**). Rezultate foarte bune au fost obținute în datarea rocilor lunare (**Turner, 1971**).

Evenimentele tectonice pot fi datate din analiza vârstelor de platou, de altfel, metoda Ar/Ar fiind, împreună cu metoda U/Pb în varianta diagramei Concordia, sigurele metode geocronologice ce pot data evenimente metamorfice ulterioare cristalizării.

LIMITE

Un factor care limitează precizia acestei metode este legat de posibila pierdere a ^{39}Ar din cauza reculului nucleului. Un al doilea factor de limitare al preciziei îl constituie incertitudinea în determinarea vârstelor probelor etalon folosite pentru determinarea valorii integralei J din ecuația de activare.

EXEMPLE REPRESENTATIVE

Având în vedere înrudirea cu metoda K/Ar, metoda Ar/Ar este foarte des folosită în conjuncție cu aceasta, putând însă furniza în plus, direct sau indirect, date privind istoria termică a rocilor. În același timp, din diferența de vârstă a mineralelor componente, se poate calcula viteza de răcire a formației geologice investigate.

Această tehnică a fost folosită la determinarea vârstelor unor probe de gneis pelitic și de șist cu un gard înalt de metamorfism recoltate din marea Alborana în cadrul programului de foraj oceanic (Ocean Drilling Program) (**Kelly și Platt, 1999**). Folosind degazarea cu laser (Nd-YAG) și măsurând minerale individuale (muscovit și biotit), s-au determinat vârste de răcire grupate în jurul valorilor de 18,2 Ma și 20 Ma respectiv, diferența vârstelor de închidere fiind astfel de $0,8 \pm 0,5$ Ma. Considerând că temperaturile de închidere ale celor două tipuri de mîce variază între 426°C și 330°C, din diferența vârstelor de închidere s-a estimat o viteză de răcire cuprinsă între $75^{\circ}\text{C Ma}^{-1}$ și $330^{\circ}\text{C Ma}^{-1}$, răcirea fiind situată la începutul Miocenului, în Burdigalian. Datele astfel obținute au fost în bună concordanță cu vârstele determinate prin metoda urmelor de fisiune pe apatite recoltate din aceleași roci metamorfice și care au indicat o viteză de răcire de $150^{\circ}\text{C Ma}^{-1}$. Pornind de la aceste valori ale vitezelor de răcire s-a putut estima viteza minimă de exhumare de 2,5 km Ma. Față de vârsta Cordiliei Betice din sud-estul Spaniei aflată în vecinătate, vârsta medie a muscovitului este mai mare cu circa 1 Ma, ceea ce sugerează existența unui eveniment tectonic ce a generat Marea Alborană și care a precedat cu puțin timp formarea Cordiliei Betice.

Ciclostratigrafia sau studiul oscilațiilor climatice ciclice determinate de variațiile periodice ale parametrilor orbitei terestre ca și ale înclinării axei terestre pe ecliptică și reflectate în variația cvasiperiodică a structurii sedimentelor reprezintă, așa cum s-a afirmat în capitolul introductiv, una din metodele geocronologice relative care, aplicate la sedimentele neogene, și nu numai, tinde să devină cea mai precisă metodă de datare. Atât sedimentele marine, cât și cele lacustre, dacă nu sunt perturbate, reprezintă din acest punct de vedere obiecte de studiu ideale. Cum sedimentele neogene sunt cele mai recente, pot fi datate cu mare precizie folosind ciclurile astronomice. Secvențe sedimentare întregi pot fi mai departe folosite ca etaloane pentru celelalte metode geocronologice și reciproc.

Din această ultimă categorie fac parte secvența sedimentară lacustră din Pliocenul inferior din bazinul Ptolemais, Macedonia de vest. Existența unor cariere de lignit exploatare la zi le face extrem de accesibile și existența unor straturi intercalate de cenușă vulcanică pe toată suprafața bazinului reprezintă markeri excelenți pentru determinări de vârstă prin metoda Ar/Ar. Vârstele astfel determinate pot fi corelate cu cele identificate prin analiza ciclurilor climatice, acești markeri putând fi apoi utilizați pentru corelații (**Hilgen, 1991; Hilgen și colab., 1995**). Structura geologică a bazinului Ptolemais constă din alternanțe lignit/marne cu intercalări de cenușă vulcanică, ceea ce se constituie într-un mediu adecvat pentru astfel de corelații (**Steenbrink și colab., 1999**). În zona bazinului Ptolemais sedimentele au o grosime circa 600 m, formațiunea cea mai interesantă, numită tot Ptolemais, întinzându-se între limitele Miocen-Pliocen și Pliocen-Pleistocen. Trei lamine de cenușă vulcanică au fost identificate în această formațiune din care au fost separate și purificate pentru geodatărea prin metoda Ar/Ar circa 52 fragmente de sanidin cu dimensiuni mai mari de 0,125 mm. Vârstele absolute determinate prin metoda Ar/Ar au fost apoi corelate cu vârstele rezultate din analiza ciclostratigrafică a alternanțelor lignit-marne din această formațiune, indicând pentru această alternanță o periodicitate de $21,8 \pm 0,8$ ka, în foarte bună concordanță cu valoarea de 21,7 ka pentru precesia astronomică. Pe de altă parte, între vârstele absolute determinate prin metoda Ar/Ar și cele determinate ciclostratigrafic există o discrepanță de circa 200 ka care, până la urmă, nu a putut fi explicată nici prin inacuratețea datelor astronomice, nici prin existența unor erori sistematice legate de constantele de dezintegrare a ^{40}K .

Pentru a explica această discrepanță, corelațiile ciclostratigrafice Ar/Ar au fost reluate pentru alte două secvențe stratigrafice din bazinul Mării Mediterane, prin măsurători de vârste efectuate tot prin metoda Ar/Ar pe sanidin și biotit extrase din straturile de cenușă vulcanică intercalate în secvențele sedimentare miocene (Tortonian și Mesinian) din sudul insulei Creta și din insula Gavdos ca și cele pliocene din depresiunea Ptolemais (Macedonia de vest). Ca și în cazul precedent, vârstele Ar/Ar au fost comparate cu valorile exacte ale vârstelor acelorași formațiuni determinate exact din analiza ciclurilor astronomice reflectate în prezența straturilor bogate în sapropel (**Kuiper și colab., 2004**) sau lignit (**Steenbrink și colab., 1999**). Folosind un model mai realist de propagare a erorilor, vârsta sanidinului din cenușile vulcanice din Creta și Gavdos a putut fi pusă în

concordanță cu vârstele determinate astronomic, în timp ce pentru cenușile din depresiunea Ptolemais, această discrepanță raportată de **Steenbrink și colab. (1999)** a persistat, fapt atribuit unei calibrări astronomice incorecte a sedimentelor, cel mai probabil datorată absenței produsă de eroziune unei secvențe stratigrafice.

Vârstele "de platou" determinate prin metoda Ar/Ar au fost folosite la stabilirea momentului manifestării vulcanismului din platoul Altiplano, ce se întinde din Chile până în Bolivia pe o distanță de circa 800 km și care este compus din material detritial cu grosimea de câțiva km, format în mare parte la sfârșitul Oligocenului și începutul Miocenului (**Fornari și colab., 2002**). Pentru a crește precizia, a fost folosită tehnica degazării cu laser iar criteriul de acceptare al vârstei de platou ca vârstă a probei a fost legat de întinderea acestuia care trebuia să cuprindă minimum 70% din intervalul de degazare, iar în acest interval, diferitele vârste de degazare să se suprapună în limita a două erori medii. Vârstele au fost determinate pe granule de sanidin și biotit extrase prin sfărâmarea unor fragmente mari de rocă, iar în cazul bazaltelor lipsite de fenocriste, măsurătorile au fost efectuate pe fragmente de rocă. Rezultatele astfel obținute au indicat o cădere a vârstei vulcanismului de la 28 Ma – 29 Ma (finele Oligocenului) în nordul platoului Altiplano la 21 Ma-24 Ma (Miocenul inferior) în sudul acestuia. Vulcanismului din această perioadă coincide cu o perioadă de deformări structurale și modificări ale scoarței din zona Pacificului de Sud ce au urmat scindării plăcii tectonice Farallon și reorganizării plăcilor tectonice din această regiune.

VÂRSTA CELEI MAI RECENTE ERUPȚII DE LA TOBA STABILITĂ PE BAZA METODELOR DE DATARE K-Ar ȘI ^{40}Ar - ^{39}Ar (Williams, 2011).

Vulcanul Toba este situat în nordul Sumatrei, în una din cele mai active regiuni seismice din lume iar caldera vulcanului Toba se află la joncțiunea a două aliniamente tectonice majore: zona de falie a Sumatrei aliniată SE-NV și zona de fractură aliniată pe direcția N-S (**Crow, 2005**). Caldera existentă în prezent reflectă impactul exploziv a celei mai recente erupții datate la ~ 73.000 ani. Această erupție a acoperit o arie de ~ 20.000 km² în jurul calderii cu un strat mai gros de 100 m de piatra ponce și cenușă (YTT- Youngest

Toba Tuff) denumit ”cel mai recent tuf vulcanic de la Toba”. În urmă cu mai mult de 30 de ani **Ninkovich și colab., (1978a,b)** și **Ninkovich (1979)** au semnalat prezența unui strat foarte răspândit de cenușă vulcanică extras din carote în nord-estul Oceanului Indian și Golful Bengal. Analizele geochimice ale cenușii au indicat că aceasta provine de la vulcanul Toba iar prin datarea potasiu-argon a cenușii s-a stabilit că are o vârstă de ~75.000 ani și că s-a depus aproape de tranziția de la Stadiul Izotopic Marin 5 (MIS 5) la MIS 4. Acest fapt indică o schimbare de la condiții de interglaciar la glaciuar la scală globală.

În ceea ce privește vârstele stabilite pentru ”cel mai recent tuf vulcanic de la Toba”, **Ninkovich și colab. (1978b)** a obținut pentru un eșantion de biotit din tuf vulcanic o vârstă potasiu-argon de 74.9 ± 12 ka. Această probă (Id680) a fost prelevată din Si Gura Gura, de-a lungul râului Asahan, pe flancul de sud-est al calderei. Un eșantion de sanidin (un feldspat potasic) din tuf vulcanic din marginea central estică a calderei a fost datat prin metoda K-Ar cu 73.5 ± 3 ka. Compoziția chimică și mineralogică a probei Id680 prelevată aproape de vârful tufului vulcanic de la Toba a fost similară cu aceea a eșantionului de cenușă de 15 cm grosime dintr-o carotă marină localizată la 950 km vest de centrul calderei vulcanului Toba. Pe baza acestor date s-a mai sugerat faptul că vârsta de 73.5 ± 3 ka a eșantionului de sanidin ar putea fi folosită ca o verificare independentă a limitei dintre MIS 5 (ultimul interglaciar) și MIS 4 (glaciar), din moment ce cenușa din carota marină amintită anterior se situează la această limită sau aproape de aceasta. De asemenea, au mai concluzionat că ceea ce au numit erupția de acum ~ 75 ka a fost singura erupție explozivă majoră a Tobei în ultimii 0.5 Ma.

Vârstele $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obținute pentru un fenocristal sanidin din YYT și pentru unul din MTT au fost de 73.5 ± 4 ka și 501 ± 5 ka (**Chesner și colab., 1991**). Cele două vârste de 73.5 ± 4 și 73.5 ± 3 obținute pentru ”cel mai recent tuf vulcanic de la Toba” sunt considerate a fi, pe baza datării exacte, cele mai bune estimări de vârstă ale tufului vulcanic de la Toba, până în prezent.

Metoda Rubidiu/Stronțiu

Metoda Rubidiu/Stronțiu a fost propusă de **Hahn și Walling (1937)** și, deși este destul de laborioasă în ceea ce privește pregătirea probelor este folosită ca o metodă standard pentru determinarea vârstelor de peste 10 Ma. Interpretarea vârstelor astfel determinate ca fiind vârsta de răcire, intruzie, diagenază sau metamorfism trebuie făcută în funcție de particularitățile rocii sau formațiunii studiate. Metoda Rb/Sr poate fi folosită la determinarea vârstelor mineralelor bogate în rubidiu și sărace în stronțiu (biotit, muscovit, fengit, adularia, feldspați potasici, flogopit, leucit, lepidolit), precum și a mineralelor cogenetice sărace în rubidiu (plagioclay, apatit, epidot, ilmenit, granat, etc.). Pot fi datate, de asemenea, mineralele bogate în rubidiu (carnalit, langbeinit, rinneit, etc.) și mineralele argiloase autigene (glaucunit, ilit sau smectit).

Precizia în determinarea vârstelor prin metoda Rb/Sr este de circa 1-5%, cu condiția ca vârsta determinată să fie apoi corect atribuită momentului răcirii, cristalizării, diagenzei sau al sedimentării. Particularitățile acestei metode care fac din aceasta una din metodele de rutină în geocronologie pot fi astfel enumerate:

- rubidiul și stronțitul, fără a fi elemente majore, au concentrații apreciabile în scoarța terestră, astfel încât această metodă poate fi aplicată la o mare varietate de roci și minerale;
- rubidiul și potasiul sunt elemente alcaline având razele ionice apropiate (0,148 nm pentru Rb^+ și 0,133 nm pentru K^+), ceea ce face ca rubidiul să poată substitui ușor potasiul în mineralele acestuia (feldspați potasici, biotit, muscovit, etc.), în condițiile în care rubidiul practic nu formează minerale proprii. Din această cauză, rubidiul se va afla în minerale majore ale rocilor, ceea ce constituie un avantaj în obținerea dreptelor izocrone;
- stronțitul și calciul sunt elemente alcalino-pământoase, având, de asemenea, raze ionice apropiate (0,113 nm pentru Sr^{2+} și 0,099 nm pentru Ca^{2+}), astfel încât stronțitul poate substitui ușor calciul în mineralele calcice cum sunt feldspații plagioclazici, ceea ce face ca rezultatele geodatării prin metoda Rb/Sr să poată fi interpretate în strânsă corelație cu geochimia elementelor majore potasiu și calciu;

- aparținând unor grupe diferite, rubidiul și stronțiul vor avea și comportament chimic diferit, având din această cauză tendințe de migrare diferite în cursul proceselor de metamorfism ce pot apărea după cristalizarea rocilor, fapt ce permite o analiză detaliată a acestor procese.

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

$$N_{87Sr}(t) = N_{87Sr_0} + N_{87Sr}^* = N_{87Sr_0} + N_{87Rb_0} (1 - e^{-\lambda_{Rb} t})$$

N_{87Rb_0} este numărul inițial de nuclee de ^{87}Rb .

N_{87Sr} este numărul actual de nuclee de ^{87}Sr rezultate în urma dezintegrării ^{87}Rb , însumate cu numărul inițial de nuclee care au existat în momentul formării rocii.

λ_{Rb} este constanta de dezintegrare a izotopului ^{87}Rb

Izotopii rubidiului și stronțiului sunt redați în **tabelul 8**:

Tabelul 8. Compoziția izotopică a rubidiului și stronțiului.

Compoziția izotopică a rubidiului și a stronțiului	
Izotopul	Abundența relativă (%)
^{85}Rb	72,17
^{87}Rb	9,86
^{84}Sr	0,56
^{86}Sr	9,86
^{87}Sr	7,00
^{88}Sr	82,58

Izotopul ^{87}Sr reprezintă o componentă naturală și neradiogenă a stronțiului existent în roci, astfel încât, ^{87}Sr generat prin dezintegrarea Rb se va adăuga acestuia. Din această cauză, determinarea vârstelor prin metoda Rb/Sr se face numai prin tehnica izocronelor (**Figura 32**), acestea fiind determinate prin intermediul a cel puțin 4 componente minerale diferite a rocii investigate la care se adaugă și roca întreagă (**Allsopp, 1961**). Ecuația izocronelor în cazul metodei Rb/Sr se obține într-un mod similar metodei K/Ar împărțind ambii membri ai relației la numărul de nuclee $N_{^{86}\text{Sr}}$, ceea ce conduce la o relație de tipul:

$$\frac{N_{^{87}\text{Sr}}(t)}{N_{^{86}\text{Sr}}} = \frac{N_{^{87}\text{Sr}_0}}{N_{^{86}\text{Sr}}} + \frac{N_{^{87}\text{Rb}}}{N_{^{86}\text{Sr}}} (e^{-\lambda_{\text{Rb}} t} - 1)$$

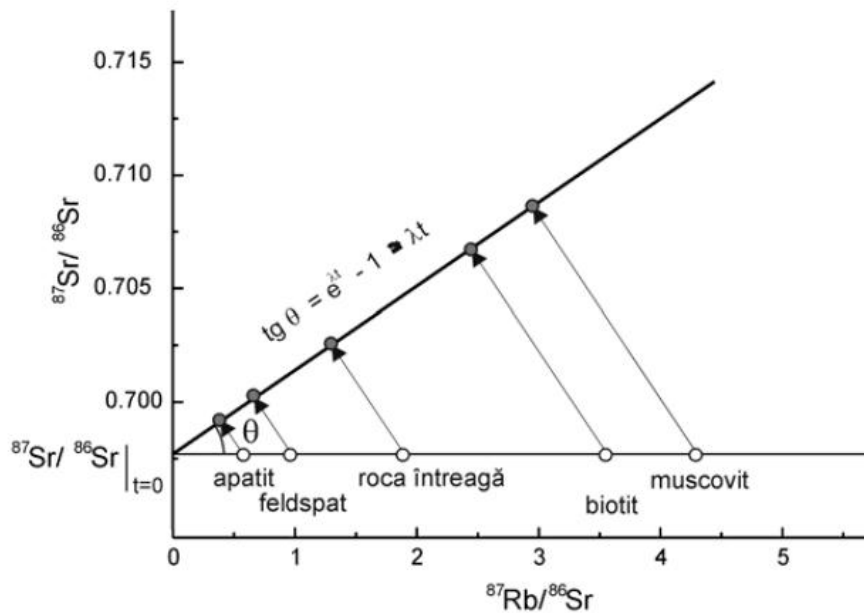


Figura 32. Izocrona Rb-Sr. Izocrona este construită din datele obținute pe mai mulți constituenți minerali ai rocii, inclusiv roca totală. Deși la momentul inițial t (ultima omogenizare izotopică) rapoartele $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ale diferiților constituenți erau diferite, pe măsură ce vârsta rocii crește, punctele corespunzătoare se aliniază pe aceeași izocronă corespunzătoare vârstei t a rocii. Intersecția izocronului cu ordonata va indica raportul $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ la momentul $t=0$ (**Nicolaysen, 1961**).

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Deoarece determinarea vârstelor prin metoda Rb/Sr se face numai prin metoda izocronelor, alegerea și prepararea probelor este esențială pentru corectitudinea rezultatelor finale. Sunt preferate eșantioane mari, de circa 15 kg, nealterate, fără urme de contact sau intruziuni, astfel încât să poată fi extrase atât mineralele componente, cât și să se obțină o proba din roca întreagă. Mineralele individuale extrase folosind soluții dense și microscop binocular, precum și roca întreagă sunt dizolvate în soluții hiperpure de acid fluorhidric și acid percloric în bombe de teflon, apoi sunt impurificate controlat cu markeri de ^{87}Rb și ^{84}Sr . ^{77}Rb și ^{87}Sr fiind izobari, este necesară dozarea lor separată, prin spectrometrie de masă și diluție izotopică. Înainte de a fi dozate, cele două elemente sunt separate de regulă prin adsorbție pe rășini schimbătoare de ioni sau, în cazul rubidiului, prin adsorbție pe Zr_3PO_4 sau precipitare ca perclorat. Concentrațiile finale se raportează la concentrația izotopului neradiogen ^{86}Sr și sunt reprezentate sub forma dreptelor izocrone. Față de metodele K/Ar și Ar/Ar, prepararea probelor este mult mai laborioasă și consumatoare de timp și resurse.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Datorită asemănării chimice dintre rubidiu și potasiu, metoda Rb/Sr este folosită în special în datarea rocilor granitice și pentru obținerea vârstei de recrystalizare a rocilor metamorfice. Ca și în cazul celorlalte metode geocronologice radiometrice, pentru ca vârstele determinate să aibă o semnificație geologică este necesar ca perioada de cristalizare să fie scurtă în raport cu vârsta iar după răcire să nu existe nici un fel de schimb de elemente cu zonele învecinate formațiunii studiate (condiția de închidere). Aceasta presupune absența totală a circulației fluidelor în formațiunea respectivă, din momentul cristalizării și până la momentul actual.

Rocile vulcanice reprezintă o categorie importantă de roci a căror vârstă de răcire sau de închidere poate fi determinată prin metoda Rb/Sr. În interpretarea datelor obținute pentru mineralele individuale ce sunt figurate pe izocronă trebuie luat în considerare și faptul că temperaturile de închidere pentru sistemul Rb/Sr au valori diferite pentru diferitele

minerale, ceea ce poate face ca punctele corespunzătoare acestora să nu formeze o izocronă. În cazul mineralelor trebuie luat în considerare faptul că temperaturile lor de cristalizare sunt mai mici decât cele ale rocii întregi, în procesul de cristalizare mai întâi cristalizând minerale individuale și apoi roca solidă în care acestea sunt conținute. Din această cauză, minerale indică vârsta de răcire și numai în cazuri speciale, atunci când viteza de răcire este foarte mare, acestea pot indica vârsta de intruziune. În acest caz, vârsta mineralelor cogenetice trebuie să fie aceeași iar pe izocronă punctele corespunzătoare trebuie să fie aliniate pe aceeași dreaptă.

Evenimentele metamorfice pot fi datate, datorită tehnicii izocronelor, cu destulă precizie, pornind de la analiza comparată a izocronei rocii întregi și a mineralelor componente. Această particularitate este ușor de explicat prin faptul că în urma unui eveniment metamorfic, atunci când temperatura rocii depășește cea mai înaltă temperatură de închidere, are loc omogenizarea la nivelul mineralelor constituate, dar nu și la nivelul întregii roci. Astfel, izocrona întregii roci va indica vârsta de formare, în timp ce izocrona mineralelor componente vor indica vârsta ultimei omogenizări, adică vârsta ultimului eveniment metamorfic.

Resetarea sistemului Rb/Sr a fost observată și pentru temperaturi sub 250°C, resetarea având loc, în special, datorită circulației fluidelor. Aceasta, ca și în cazul metamorfismului de temperatură înaltă, permite datarea evenimentului metamorfic (Hickman și Glassely, 1984; André și Deutsch, 1985; Piaseki, 1985).

Sedimentele pot fi datate prin determinarea vârstelor mineralelor argiloase autigene formate în procesul de diagenază sau de sedimentare. Pot fi folosite galconitul, smectitul, ilitul (Clauer, 1982).

Secvențe stratigrafice sunt databile, ca și în cazul metodei Ar/Ar, prin intermediul mineralelor individuale din rocilor piroclastice (Baadsgaard și Lerbekmo, 1982).

LIMITE

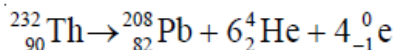
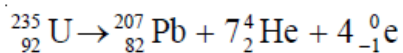
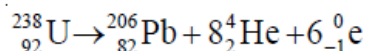
Principala limitare a folosirii metodei Rb/Sr este legată de timpul mare de înjumătățire al rubidiului, ceea ce face ca această metodă să fie aplicată în special rocilor bogate în rubidiu și sărace în strontium, cum sunt biotitul, muscovitul, sanidinel și leucitul.

Neogenul inferior se află la limita sensibilității metodei, motiv pentru care metoda Rb/Sr este extrem de rar folosită în geocronologia formațiunilor neogene și, de regula, pentru a verifica printr-o metodă alternativă rezultatele obținute prin metodele K/Ar sau Ar/Ar.

Metodele Toriu/Plumb, Uraniu/Plumb și Plumb/Plumb

Metodele geocronologice Th/Pb, U/Pb și Pb/Pb se numără printre primele metode radiometrice, fiind propuse în 1907 de **Boltwood (1907)** și în 1911 de **Holmes (1911)**. La ora actuală, se numără printre cele mai răspândite metode folosite în geocronologia rocilor eruptive și metamorfice prin intermediul mineralelor bogate în toriu și în uraniu (zircon, monazit, pechblendă, uraninite, allanit, perovskit, rutil, thorit, etc.). Dintre toate acestea, cel mai folosit este zirconul care, în momentul formării, nu conține plumb dar conține uraniu și toriu în cantități apreciabile. În cazul rocilor tinere este folosit monazitul, datorită conținutului bogat în uraniu al acestuia.

Precizia în determinarea vârstelor prin aceste metode ajunge până la 0,3%, cu condiția de atribuire corectă a vârstelor astfel determinate (cristalizare primară, metamorfism, diageneză, etc.). Izotopii ^{238}U , ^{235}U și ^{232}Th se dezintegrează până la izotopi stabili ai plumbului. Seriile de dezintegrare sunt complexe (conțin izotopi radioactivi intermediari) și se realizează cu eliberare de particule α și electroni. Izotopul final de Pb este stabil în fiecare caz.



Timpii de înjumătățire pentru aceste serii sunt de 4.47, 0.704, respectiv 14.1 mld. ani. Uraniul și thoriul sunt elemente similare din punct de vedere chimic, care apar sub formă de ppm în roci precum granitul sau minerale ca zirconul (ZrSiO_4) sau pehblendă (UO_2). Sistemul de izotopi ai plumbului a fost primul sistem utilizat pentru determinarea vârstei Pământului. Plumbul are patru izotopi stabili: ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb și ^{204}Pb , cel din urmă nefiind de origine radiogenică. Deoarece doi dintre izotopii Uraniului (^{238}U , ^{235}U) se dezintegrează până la ^{206}Pb , respectiv ^{207}Pb , sistemul U-Pb este un sistem cuplat aplicat cu succes în multe aplicații: determinarea vârstei Pământului, izocrone Pb-Pb, determinarea vârstei formațiunilor de zircon, etc. Metoda U-Pb este folosită pentru un interval de 1 mil. ani – 4.5 mld. ani, cu o precizie de 0.1-1%. Plecând de la legea dezintegrării, cantitatea de ^{206}Pb dintr-un volum de rocă, la un timp t , după ce sistemul a fost închis (nu au existat pierderi sau câștig de Pb/U), va fi dată de relația:

$$^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}_i + ^{238}\text{U}(e^{\lambda t} - 1)$$

unde $^{206}\text{Pb}_i$ reprezintă cantitatea inițială a izotopului, iar λ este constanta de dezintegrare. Prin împărțirea ecuației la numărul de atomi ai izotopului non-radiogenic ^{204}Pb , se obține:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda t} - 1)$$

Astfel, putem afla timpul t din momentul în care sistemul a fost închis:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i}{\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}} + 1 \right]$$

Același set de ecuații poate fi scris și pentru izotopii ${}^{207}\text{Pb}$ și ${}^{208}\text{Pb}$, rezultând trei seturi independente de date pe baza celor trei serii de dezintegrare. Aceste date vor fi în concordanță și vor reda mineralului în următoarele condiții (**Faure, 1986**):

- mineralul este un sistem închis pentru U, Th și Pb, precum și pentru toți produșii de dezintegrare ai acestora;
- valorile folosite pentru rapoartele inițiale ale izotopilor plumbului sunt corecte;
- constantele de dezintegrare pentru ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ și ${}^{232}\text{Th}$ se cunosc cu exactitate;
- compoziția izotopică a uraniului nu a fost modificată prin fracționări izotopice sau de existența unor reacții în lanț bazate pe fisiunea ${}^{235}\text{U}$;
- rezultatele analitice au o precizie bună și nu sunt afectate de erori sistematice.

U-Pb CONCORDIA

În condițiile în care sistemul a fost unul de tip închis (zircon), vârsta poate fi determinată independent, Pb* fiind de natură radiogenică:

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}} = e^{\lambda t} - 1 = \frac{\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i}{\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}}$$

unde λ reprezintă constanta de dezintegrare ${}^{238}\text{U}$.

O ecuație similară este folosită în cazul dezintegrării ${}^{235}\text{U}$ în ${}^{207}\text{Pb}$:

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{235}\text{U}} = e^{\lambda_{235}t} - 1$$

Dacă mineralul a fost un sistem închis și dacă se aplică corecțiile necesare pentru plumbul încorporat în mineral în momentul formării acestuia, trebuie să obținem aceeași vârstă atât prin metoda ${}^{238}\text{U}$ - ${}^{206}\text{Pb}$, cât și prin metoda ${}^{235}\text{U}$ - ${}^{207}\text{Pb}$. Dacă reprezentăm cele două rapoarte pe un grafic, vom obține o curbă (Concordia) (**Figura 33**) cu punctele în care rezultatele obținute prin cele două metode sunt identice.

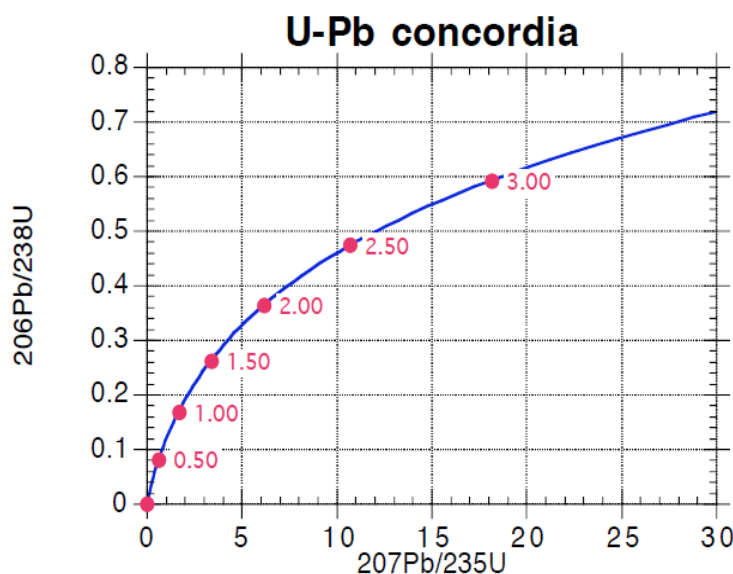


Figura 33. U-Pb Concordia (www.colorado.edu/geolsci/courses/GEOL5690/U-PbNotes.pdf).

Metoda U-Pb reprezintă un cronometru de referință deoarece prezintă mai multe avantaje:

- cele două cronometre, ${}^{238}\text{U}$ - ${}^{206}\text{Pb}$ și ${}^{235}\text{U}$ - ${}^{207}\text{Pb}$, sunt caracterizate de constante de dezintegrare diferite, însă prezintă același comportament chimic. Astfel, se poate deduce dacă evoluția U-Pb a avut loc într-un sistem închis, sau a fost afectată de anumite perturbări;
- utilizând metoda combinată Pb-Pb, se poate obține un răspuns precis cu o singură măsurătoare prin spectrometrie de masă.

DATAREA Pb-Pb

Metoda de datare Pb-Pb este derivată din metoda U-Pb astfel:

$$\begin{aligned}\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_p - \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i &= \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_{235}t} - 1) \\ \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_p - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i &= \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_{238}t} - 1)\end{aligned}$$

Dacă aceste două ecuații se referă la același sistem, ele se pot divide, obținându-se ecuația simplificată:

$$\frac{\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_p - \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i}{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_p - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i} = \frac{1}{137.88} \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}$$

unde raportul 1/137.88 este valoarea constantă pentru ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$. Avantajul acestei metode constă în faptul că dacă roca supusă datării a suferit în perioada recentă pierderi de uraniu din cauza unor procese de alterare, rapoartele izotopilor de Pb din sistemul în cauza vor reflecta concentrația de U anterioară proceselor de alterare.

IZOCRONA Pb-Pb (GEOCRONA)

Claire Patterson a elaborat pentru prima dată geocrona în 1956 utilizând metoda Pb-Pb în datarea meteoriților. El a măsurat rapoartele izotopilor de Pb în trei meteoriți de piatră și doi de fier, determinând nu doar vârsta meteoriților, dar și momentul formării Pământului. Patterson a ținut cont de modelul evoluției chimice a Pământului conform căruia crusta continentală este “extrasă” din manta, proces care duce la acumularea de elemente în crustă în timp ce în mantaua superioară concentrația acestor elemente va scădea, formându-se “mantaua săracită”. Astfel, s-a ajuns la concluzia că raportul U/Pb din crusta continentală este îmbogățit în comparație cu raportul din manta. (**Allegre și**

colab., 1995). Considerând că procesul de diferențiere izotopică de pe Pământ este identic cu cel de pe alte planete, Patterson a stabilit că nucleul acestor corpuri meteoritice este săracit în uraniu și thoriu, în timp ce crusta va conține un raport U/Pb mai ridicat. În momentul coliziunii, aceste corpuri cerești s-au fragmentat, meteoriții de fier fiind identificați ca bucăți din nucleu, în timp ce meteoriții pietroși sunt fragmente din crustă. Cea mai exactă vârstă a Pământului se obține plecând de la demonstrarea faptului că sistemul U-Pb al Pământului este identic cu sistemul U-Pb al meteoriților. Patterson a luat în considerare următoarele premise referitoare la meteoriți: s-au format în același timp; au existat ca sisteme închise și izolate; au conținut uraniu în aceeași compoziție izotopică cu cea de pe Pământ (**Patterson, 1956**). Compoziția izotopică a plumbului din cei cinci meteoriți utilizați în datele de către Patterson este redată în tabelul de mai jos:

Meteorite	Pb Composition		
	206/204	207/204	208/204
Nuevo Laredo, Mexico	50.28	34.86	67.97
Forest City, Iowa	19.27	15.95	39.05
Modoc, Kansas	19.48	15.76	38.21
Henbury, Australia	9.55	10.38	29.54
Canyon Diablo, Arizona	9.46	10.34	29.44

Tabel 9. Compoziția izotopică a plumbului în meteoriții utilizați în datele de Patterson (**Patterson, 1956**)

Probele din meteoritul de fier (FeS) Canyon Diablo (Meteor Crater) Arizona au cea mai scăzută compoziție radiogenică comparativ cu orice material din sistemul solar. Raportul U/Pb măsurat pentru această probă (0,025) a fost atât de mic încât Patterson a concluzionat că nici o schimbare semnificativă în compoziția izotopică a plumbului rezultată prin dezintegrare radioactivă nu a intervenit după ce meteoritul s-a format. Astfel, proba de FeS din Canyon Diablo reprezintă compoziția izotopică primordială a Pb în sistemul solar. Pe baza compoziției izotopice a celor cinci meteoriți, Patterson a arătat

că rapoartele $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ și $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ se aliniază pe o linie dreaptă a cărei pantă corespunde unei vârste de $4.55 \pm 0.07 \cdot 10^9$ ani (Figura 34) (Dickin, 2005).

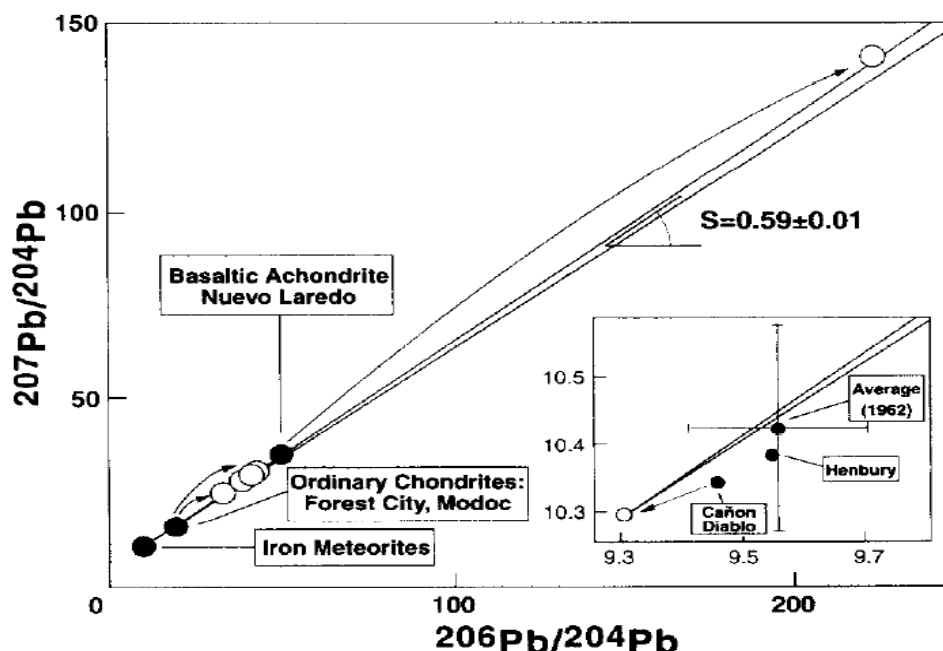


Figura 34. Investigațiile lui Patterson asupra meteoriților.

În grafic se observă că Patterson a utilizat pentru elaborarea izocronei cei cinci meteoriți: doi de fier – Canyon Diablo și Henbury; doi meteoriti litici (chondrit)¹ – Forest City și Modoc; un meteorit litic bazaltic (achondrit)² – Nuevo Laredo. Datele obținute de Patterson se aliniază pe o dreaptă a cărei pantă de 0.59 ± 0.01 corespunde unei vârste de $4.55 \pm 0.07 \cdot 10^9$ ani dacă sunt folosite constantele de dezintegrare ale lui Fleming. (Allegre și colab., 1995). Următorul pas făcut de Patterson în determinarea vârstei Pământului a fost să suprapună datele obținute prin analiza unei probe de sediment oceanic (reprezentativ pentru compoziția izotopică de Pb a Pământului) peste izocrona meteorităilor (Figura 35). El a observat că datele se aliniaza pe aceeași dreaptă,

¹ **chondrit**, (engl. = **chondrite**) meteorit litic („pietros”) alcătuit din olivină (40%), piroxenit (30%), plagioclazi (10%), aliaj Fe-Ni (10-20%) și troilit (5-15%). Olivina și piroxenii se individualizează uneori sub formă de corpusculi sferici cu diametrul de 1 mm și structură fibros-radiară, denumiți *chondrule*. C. au o structură microcristalină și constituie mai mult de 80% din meteoriții căzuți pe Pământ.

² **achondrit**, (engl. = **achondrite**) meteorit litic format preponderent din silicați larg cristalizați și lipsit de $\rightarrow$ *chondrule*, nichel și fier. Se aseamănă cu unele roci terestre; reprezintă cca. 8% din totalul meteoriților.

concentrațiile de U și Pb fiind foarte apropiate de cele ale meteoriților. Această descoperire evidențiază faptul că Pământul are aceeași vârstă și aceeași origine cu a meteoriților, motiv pentru care izocrona meteoriților se mai numește și geocronă.

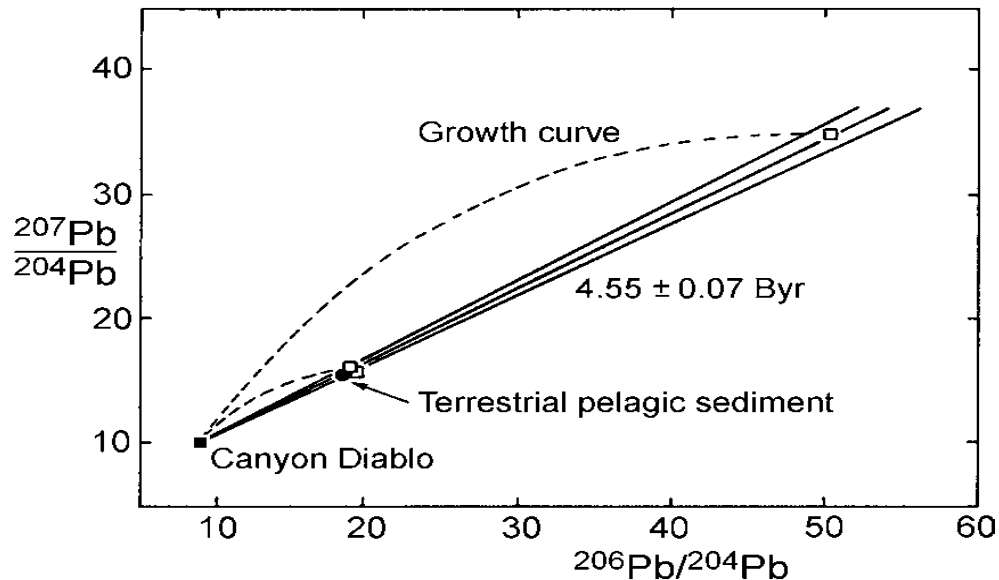


Figura 35. Izocrona Pb-Pb pentru meteoriții de fier și cei pietroși (■□) și o probă de sediment oceanic - Bulk Earth- (●) arată că Pământul se situează pe izocrona meteoriților, motiv pentru care aceasta se mai numește și Geocronă. (Dickin, 2005)

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Toriul și uraniul, datorită razei ionice mari și a unui grad ridicat de coordinare au o capacitate limitată de substituție, ceea ce face ca aceste elemente să se gasească în cantități suficient de mari pentru a fi folosite în datare într-un număr redus de minerale accesorii, dintre care cele mai importante sunt zirconul și monazitul. Pentru aceasta, în general se folosesc cantități de ordinul zecilor de kilograme de rocă nealterată. După concasare, fracțiunea compusă din zircon este separată prin cernere, prin separare magnetică și cu lichide dense și, în final, selectată manual folosind microscopul. Deoarece monocristalele de zircon se formează prin cristalizare gradată, selectarea finală se face folosind catodoluminiscența și chiar microtomografia computerizată.

În final, cristalele selecționate sunt dizolvate în HF concentrat într-o bomba de teflon, soluția rezultată este marcată cu ^{235}U pentru dozarea uraniului și cu ^{208}Pb , ^{205}Pb și, mai recent, cu ^{202}Pb pentru dozarea plumbului, după care toriul, uraniul și plumbul sunt separați folosind rășini schimbătoare de ioni. Determinarea cantităților finale se face prin spectrometrie de masă și diluție izotopică. Tehnici ultrasensibile ca SHRIMP (sensitive high mass resolution ion microprobe) sunt folosite pentru a determina concentrațiile zonale ale microcristalelor de zircon în Th, U și Pb.

EXEMPLE REPREZENTATIVE PENTRU GEOCRONOLOGIA NEOGENULUI

Metoda $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ este una din cele mai fiabile metode geocronologie pentru datarea zirconului de vârstă recentă. Deși aplicată rocilor mai tinere de 1 Ma, necesită efectuarea de corecții datorită faptului că, pentru aceste vârste, nu se ajunge încă la echilibrul radioactiv. Cu ^{230}Th , metoda dă rezultate remarcabile în geocronologia rocilor vulcanice. În felul acesta, determinarea vârstelor tufurilor vulcanice din caldera vulcanului Yellowstone a cărei ultimă erupție a avut loc acum 600 ka, a condus la vârste mai mari decât cea a ultimei erupții. În același timp, variația radială în cadrul aceluiasi cristal de zircon a fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ indică un proces de retopire și de recirculare a lavei acumulate cu ocazie erupțiilor anterioare. Acest mecanism de recirculare a lavei provenite din erupțiile anterioare ce se datorează, în parte prăbușirii în vatra vulcanului a unor fragmente importante din caldera anterioară, în parte apariției de cratere secundare în însuși corpul calderei, reprezintă un mecanism nou de formare a rocilor vulcanice a cărei existență trebuie luată în considerare la orice determinare radiometrică a vârstelor rocilor eruptive (**Bindeman și colab., 2001**).

Metode geocronologice absolute II

Radionuclizi terigeni – dezechilibru radioactiv

Metodele $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ și $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$

Aceste metode au fost propuse de **Boltwood (1907)**, **Petterson (1937)**, **Piggot și Urry (1939, 1942)** și pot fi aplicate oricăror roci sau sisteme geologice pentru care fracționarea uraniului a avut loc cu mai puțin de 300 ka în urmă, moment în care sistemul a devenit închis, astfel încât refacerea echilibrului radioactiv să fie făcută numai pe seama uraniului existent. Folosind această metodă au fost datate roci vulcanice tinere (**Lowenstern și colab., 2000**; **Condomines și colab., 2003**), corali fosili (**Goldstein și colab., 2001**), sedimente marine (**Dominik și Mangini, 1979**; **Frank și colab., 1996**), noduli de mangan (**Bollhöfer și colab., 1996**) și speleoteme (**Spötl și colab., 2002**). Datorită timpului mai mare de viață și abundenței relative de circa 138 de ori mai mare, izotopul ^{238}U este cel mai folosit în metodele de dezechilibru. Pe de altă parte, existența a încă unui cronometru radiometric bazat pe izotopul ^{235}U reprezintă un avantaj în plus, deoarece pentru determinarea vârstelor aceluiași obiect pot fi folosite două metode diferite. Perfecționarea continuă a spectrometrelor de masă (cu ionizare termică sau cu sursă de plasmă cuplată inductiv), a făcut ca precizia acestor metode să o egaleze pe cea a metodei ^{14}C , eroarea în determinarea vârstelor holocene și din Pleistocenul superior ajungând sub 1%.

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

Uraniul natural este constituit din doi izotopi cu timp lung de viață, amândoi fiind capete de serii radioactive omonime. În momentul în care, într-un sistem fizic are loc fracționarea uraniului, acesta se va afla complet separat de descendenții săi, restabilirea echilibrului radioactiv depinzând în foarte mare măsură de timpii de înjumătățire a acestora, timpul de restabilire fiind cu atât mai mare cu cât timpii de înjumătățire sunt mai mari. Mediile în care fracționarea are loc sunt, de regulă, magma și mediul acvatic, în al doilea caz datorită diferenței mari de solubilitate dintre uraniu (solubil) și toriu (insolubil). În mediul acvatic toriul se depune pe măsură ce se formează din dezintegrarea uraniului, fiind înglobat în sedimente și în nodulii și crustele de mangan, în timp ce uraniul, solubil, este absorbit și înglobat în exoscheletul calcaros al nevertebratelor marine, unde încep să se acumuleze descendenții uraniului, izotopul ^{231}Pa în cazul seriei radioactive a ^{235}U și ^{230}Th în cazul seriei radioactive a ^{238}U (**Figura 36**). Cum timpul de refacere a echilibrului radioactiv de ordinul sutelor de ka este mult mai mare decât viața medie a organismelor marine, aceasta nu mai contează la stabilirea vârstelor.

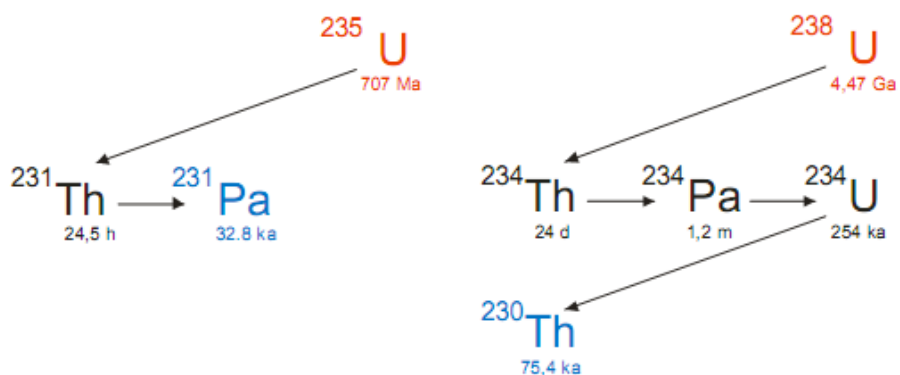
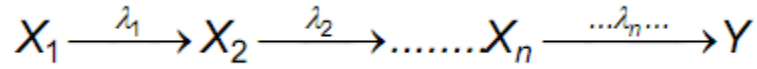


Figura 36. Primele secvențe ale seriilor radioactive ale ^{235}U și ^{238}U ilustrând formarea radionuclizilor ^{231}Pa și ^{230}Th

Pentru o serie radioactivă compusă din $n+1$ termeni, dintre care primii n termeni sunt radioactivi, având constantele de dezintegrare $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_n$, conform schemei:



variația în timp a numărului de nuclee din fiecare specie de radioizotopi este descrisă de un sistem de ecuații de forma:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2$$

.....

$$\frac{dN_n}{dt} = \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n$$

Integrând sistemul de ecuații în ipoteza că la momentul inițial numărul de nuclee de ^{238}U și ^{234}U este diferit de zero iar numărul de nuclee de ^{230}Th este egal cu zero, și luând în considerare faptul că activitatea unui radionuclid este egală cu produsul numărul de nuclee și constanta sa de dezintegrare, se obțin pentru activitatea ^{230}Th și ^{231}Pa expresiile:

$$\begin{aligned} A_{^{230}\text{Th}}(t) = A_{^{238}\text{U}} \Big|_0 & \left(1 - \frac{\lambda_{^{230}\text{Th}} e^{-\lambda_{^{234}\text{U}} t} - \lambda_{^{234}\text{U}} e^{-\lambda_{^{230}\text{Th}} t}}{\lambda_{^{230}\text{Th}} - \lambda_{^{234}\text{U}}} \right) \\ & + A_{^{234}\text{U}} \Big|_0 \frac{\lambda_{^{230}\text{Th}}}{\lambda_{^{230}\text{Th}} - \lambda_{^{234}\text{U}}} \left(e^{-\lambda_{^{234}\text{U}} t} - e^{-\lambda_{^{230}\text{Th}} t} \right) \end{aligned}$$

$$A_{^{231}\text{Pa}}(t) = A_{^{235}\text{U}} \Big|_0 \left(1 - e^{-\lambda_{^{231}\text{Pa}} t} \right)$$

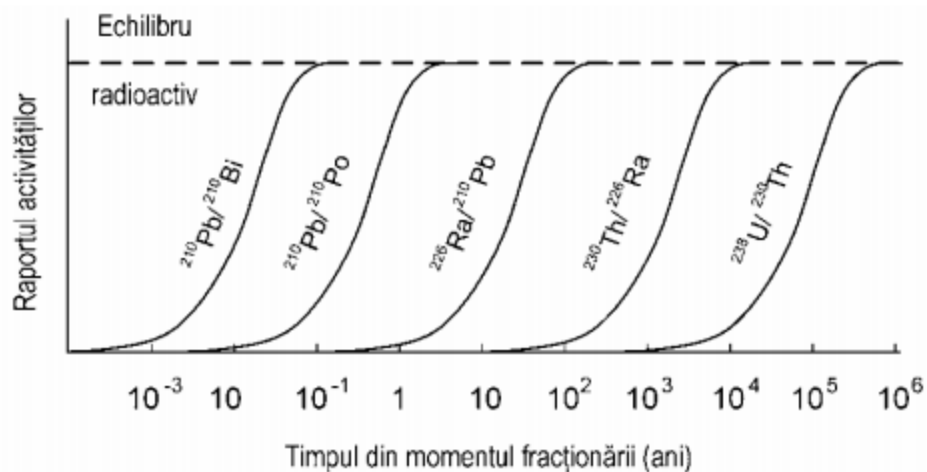


Figura 37. Restabilirea echilibrului radioactiv în cazul seriei radioactive ^{238}U în situația în care prin diferite procese naturale unul din membrii seriei este separat.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Cele mai folosite metode pentru determinarea cantităților de ^{238}U , ^{234}U și ^{230}Th sau de ^{231}Pa sunt spectrometria alfa și spectrometria de masă. În ambele cazuri se folosesc cantități de probă de ordinul miligramelor sau chiar al microgramelor. Rezultate bune se obțin folosind spectrometria de masă cu sursă de plasmă cuplată inductiv, dar cele mai bune rezultate se obțin dacă se folosește în locul plasmă cuplate inductiv ionizarea termică. În primul caz, după măcinare și calcinare pentru eliminarea oricărui material organic, probele sunt dizolvate într-un amestec de acid clorhidric și acid azotic. Soluția astfel obținută este marcată cu ^{228}Th și ^{232}U . În final, ionii de U și Th sunt separați folosind rășini schimbătoare de ioni extrase din soluție de carbonat de sodiu și, respectiv, amoniac. După o nouă purificare, sunt depuse prin electroliză pe plăci de argint pentru a fi, în final, măsurate prin spectroscopie de particule alfa folosind detectori cu semiconductori (Si cu strat barieră) sau Zn(Ag). În cazul folosirii spectrometriei de masă și a sursei cu plasmă cuplată inductiv, sunt măsurate soluțiile rezultate în urma separării prin adsorbție pe rășini schimbătoare de ioni și a eluției cu reactivi specifici. În cazul ionizării termice, atât uraniul, cât și toriul sunt extrași electrolitic și depuși pe filamentul de reniu al spectrometrului.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Datorită timpului relativ mare pentru restabilirea echilibrului radioactiv, metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ este una din metodele de rutină pentru datarea carbonaților, a depozitelor de fosfor organic, sulfurilor și oxizilor depuși hidrotermal, a speleotemelor, a coralilor și cochiliilor fosile de moluște, a sedimentelor marine, a nodulilor de mangan, a fragmentelor de lemn sau de turba, toate de vârstă de până la 350 ka. Datarea platformelor coraligene fosile din Insula Barbados sau din Papua-Noua Guinee au permis determinarea vitezei de ridicare eustatică a uscatului. De asemenea, metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ este folosită cu succes în determinarea momentului fracționării uraniului în magma, de aici rezultând și posibilitatea de datare a momentului erupțiilor vulcanice (**Condomines și colab., 2003**).

LIMITĂRI

Așa cum s-a menționat anterior, factorul care limitează aplicarea acestei metode este condiția ca sistemul studiat să fie închis. De multe ori, în sistemele marine există o contaminare secundară cu ^{230}Th , a cărei sursă nu este foarte bine determinată și care conduce la vârste mai mici decât cele reale sau poate să apară chiar și o componentă terestră ce conține ^{230}Th și care nu poate fi separată de componenta exclusiv marină (**Mangini și Dominik, 1978**). De asemenea, recristalizarea carbonaților naturali de origine organică poate conduce la eliminarea parțială a uraniului, ceea ce influențează negativ corectitudinea determinărilor. De asemenea, în rocile terestre poroase, cum sunt tufurile vulcanice sau travertinul, poate avea loc un proces de sărăcire în uraniu datorită solubilizării acestuia în fluide, cu același efect de a indica o vârstă mai mare decât cea reală.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Trebuie remarcat că determinările geocronologice nu reprezintă un scop în sine ci permit localizarea în timp a diferitelor evenimente geologice și climaterice, lucru absolut indispensabil în interpretarea și înțelegerea acestora.

Studiul distribuției fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ în lungul unui fragment de speleotemă recoltat de pe podeaua peșterii Spannagel din Alpii Zillertal din Austria, în concordanță cu vârstele determinate prin metoda $^{230}\text{Th}/^{230}\text{U}$ pentru o perioadă de peste 210 ka a pus în evidență existența a trei momente în care au avut loc depuneri de calcit. Aceste momente au fost datate 204 ± 3 ka, 135.6 ± 1.2 ka și 122 ka, sugerând că în acele perioade temperatura medie nu a diferit de cea actuală decât prin maximum 1.5 °C (**Spötl și colab., 2002**). În același timp, din analiza datelor privind variația în timp a $\delta^{18}\text{O}$ din speleotema investigată a putut fi evidențiat faptul că al doilea episod de depunere al calcitului, început acum circa 135 ka, se corelează foarte bine cu începutul ultimului interglaciar, cu momentul nivelului maxim al Oceanului Atlantic determinat din terasele de corali din insula Barbados, cu perioadele de formare a speleotemelor din peșterile din Oman (**Burns și colab., 2001**), cu variația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ măsurată în carotele de gheață din Antarctica, stațiunea Vostok (**Petit și colab., 1999**) și cu variația insolației de vară la latitudinea de 65 °N. Corelarea acestora reprezintă o perfectă localizare în timp a sfârșitului penultimei glaciațiuni din Europa.

Mediul carstic s-a dovedit a fi un mediu extrem de favorabil conservării diferiților markeri (proxi) ai modificărilor climatice din perioada glaciațiunilor, acest tip de informații putând fi colectate și din analiza combinată a distribuției fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ în lungul stalagmitelor cu măsurători de vârstă efectuate prin metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Distribuția verticală a $\delta^{18}\text{O}$ într-o stalagmită colectată din peștera Kleegruben din Alpii Zillertal (Tirol, Austria) în apropierea peșterii Spannagel mai sus amintite a arătat că aceasta s-a format continuu între 57 ka și 46 ka BP. Acest interval de timp, localizat în Pleistocenul superior, corespunde stadiului izotopic 3. O serie de teste privind izotopii oxigenului au arătat că în punctele situate pe centrul stalagmitei nu a avut loc nici o fracționare izotopică ulterioară cristalizării calcitului din apa pluvială, astfel încât compoziția izotopică a carbonului și a oxigenului din stalagmită este practic identică cu cea din apa meteorică. În aceste condiții, variația fracționării izotopice în perioada investigată a pus în evidență evenimentele interstadiale Dansgaard-Oeschger 15 (a și b), 14 și 12 identificate în carotele de gheață colectate din Groenlanda. Interstadialul 15b a început acum 55,6 ka și a durat aproximativ 300 de ani, 15a a avut un maximum de circa 100 ani acum 54,2 ka iar interstadialul 12 care a durat 300 de ani în Alpi a atins apogeul

acum 54,2 ka. În felul acesta s-a putut demonstra că și stalagmitele pot înregistra cu deosebită acuratețe evenimentele climatice petrecute în perioada formării lor (**Spötl și Mangini, 2002**). Paleoclimatologia Holocenului este un alt domeniu imposibil de abordat fără determinări geocronologice de precizie ridicată. Este cazul unei stalagmite din peștera Venado din Costa-Rica a cărei vârstă a fost determinată prin metoda $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ folosind atât determinări punctuale, cât și măsurători utilizând izocrone. Acestea au fost folosite pentru a stabili caracterul continuu al creșterii stalagmitei într-o perioadă cuprinsă între 9 ka și 5 ka BP. Vârstele astfel determinate au fost folosite pentru datarea detaliată a fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ în lungul stalagmitei. În felul acesta, a fost pusă în evidență o anomalie pozitivă a distribuției ce a avut loc într-o perioadă cuprinsă între 8 ka și 8,3 ka BP, anomalie interpretată ca un episod de climă uscată produs înainte de apariția musonului stabil din America centrală, eveniment datat la circa 7,6 ka BP (**Lachniet și colab., 2004**).

Metodele $^{230}\text{Th}_{\text{exces}}$ și $^{241}\text{Pa}_{\text{exces}}$

Petterson (1937) și **Piggot și Urry (1942)** au propus aceste metode ca variante ale metodelor de dezechilibru prezentate anterior. Datorită diferențelor mari de solubilitate ale uraniului și toriului, după separarea lor în mediul acvatic, protactiniul și toriul se depun la scurt timp, fiind astfel adsorbiți de particulele minerale ce formează sedimentele. Trebuie subliniat că în sedimente există două categorii de atomi de Pa și Th, unii depuși din coloana de apă existentă deasupra sedimentelor și unii formați în urma dezintegrării ^{234}U existent în sedimente. Primii formează "excesul" de protactiniu și toriu, în raport cu cei din a doua categorie ce formează activitatea "suportului" (sedimentului). Datorită faptului că activitatea excesului de protactiniu și toriu este cu circa două ordine de mărime mai mare decât activitatea acelorași radionuclizi generați în sediment, variația activității primilor cu adâncimea sedimentelor sau cu deplasarea spre centrul nodurilor polimetaliți, maschează variația similară a activității suportului, astfel încât din variația activității "excesului" de protactiniu sau toriu se pot determina vârstele sedimentelor

pelagice (**Müller și Mangini, 1980**) și vitezele de creștere a nodulilor sau a crustelor de mangan (**Ku și colab., 1979**) .

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

Deoarece procesul de fracționare al descendenților uraniului conduce la apariția ^{231}Pa și a ^{230}Th fără nici un fel de precursori, variația activității acestora în timp este identică cu cea a radionuclizilor cosmogeni. În cazul în care se urmărește a se determina viteza de sedimentare, atunci, pornind de la presupunerea simplificatoare a unei viteze de sedimentare constante în timp, acest lucru implicând constanta fluxurilor de ^{231}Pa sau ^{230}Th , activitatea specifică a acestor radionuclizi "în exces" variază cu adâncimea h după legea:

$$\Lambda(h) = \Lambda(h)_{|h=0} - \lambda_{^{231}\text{Pa}} \frac{h}{r}$$

$$\Lambda(h) = \Lambda(h)_{|h=0} - \lambda_{^{230}\text{Th}} \frac{h}{r}$$

Unde r este viteza de sedimentare exprimată în cm/an iar $\Lambda(h)_{|h=0}$ este activitatea la suprafața sedimentelor.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Determinarea activităților specifice ale ^{231}Th sau ^{230}Pa poate fi făcută atât prin separare radiochimică, cât și prin spectroscopie alfa sau prin spectrometrie de masă folosind ionizarea termică, așa cum a fost descrisă în subcapitolul anterior. În plus față de aceste metode care sunt destul de laborioase, pentru determinarea variației radiale a concentrației, au fost folosiți cu succes detectorii solizi de particule încărcate, cum sunt emulsiile nucleare (**Heye, 1975**) și detectorii solizi de urme (**Andersen și Macdougall, 1977; Vlasova, 1995; Szobotka, 1999**). În acest caz, fragmente sau secțiuni ecuatoriale

prin noduli, după polisare au fost fixate pe detectorii solizi de urme și menținuți în această poziție timp de circa 6 luni, pentru ca un număr semnificativ de particule alfa emise de nucleele radioactive existente să impresioneze detectorii, după care aceștia au fost developați și examinați la microscop.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Datorită faptului că segregarea toriului și a protactiniului față de uraniu are loc numai în mediu acvatic, aplicațiile metodelor $^{231}\text{Pa}_{\text{exces}}$ sau $^{230}\text{Th}_{\text{exces}}$ sunt reduse la formațiunile sedimentare marine, informațiile obținute în acest mod referindu-se în special la vitezele de sedimentare (**Kuznetsov și colab., 2002**) și la cele de creștere a nodulilor de mangan (**Ku și colab., 1979**). În plus, faptul că viteza de creștere a nodulilor este puternic influențată de chimismul mediului marin în care aceștia se formează, nodulii de mangan pot fi folosiți ca proxy pentru reconstituiri paleoenvironmentale (**Bollhöfer și colab., 1996**).

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Un studiu comparativ (^{14}C pe foraminifere și ^{230}Th pe sedimente) privind dependența de adâncime a vârstei sedimentelor pelagice dintr-o zonă hidrotermală activă a dorsalei Atlantice situată la o latitudine nordică de 14.5° a demonstrat că distribuția verticală a sedimentelor nu a fost disturbată în timpul depunerii acestora (**Kuznetsov și colab., 2002**), ceea ce a condus la concluzia că în ultimii 300 ka activitatea hidrotermală din zona investigată nu s-a modificat sensibil. În același timp, vitezele de sedimentare, 1.47 ± 0.03 și, respectiv 1.35 ± 0.15 cm/ka, determinate folosind cele două metode au fost coincidente în limita erorilor experimentale. Valorile vârstelor astfel determinate și valorile numerice corespunzătoare ale fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}_{\text{exces}}$ au permis încadrarea sedimentelor investigate în stadiul izotopic marin 5 (MIS 5).

Metode geocronologice absolute III

Radionuclizi cosmogeni

Determinarea vârstelor absolute prin intermediul radionuclizilor naturali poate fi efectuată prin determinarea simultană fie a concentrației actuale a radionuclizilor părinte și fiică, fie a concentrației inițiale a radionuclidului părinte și celei actuale a radionuclidului fiică. Din prima categorie fac parte metodele geocronologice ce folosesc radionuclizii terigeni, în timp ce în a doua categorie sunt utilizați numai radionuclizii cosmogeni, presupunând că rata de generare a acestora în stratosferă este constantă pe un interval de timp mult mai mare decât timpul de înjumătățire al acestora. Dintre aceștia, ^{14}C și ^{10}Be sunt cel mai des utilizați, radionuclizii ^{27}Al și ^{36}Cl fiind mai puțin utilizați. Datorită valorilor timpilor de înjumătățire ai acestora, utilizarea lor se reduce la formațiuni holocene și pleistocene.

Metoda ^{14}C

Această metodă geocronologică, propusă și realizată experimental de **Libby (1946)** și **Anderson și colab., (1947)** a devenit, datorită vastului domeniu de aplicabilitate, o metodă de rutină pentru geodatărea probelor ce conțin carbon și a căror vârstă variază de la câteva sute de ani până la maximum 50 ka – 60 ka. Metoda ^{14}C este folosită cu succes la datarea sedimentelor lacustre din perioada de tranziție dintre Holocen și Pleistocen (**Bennike și Björck, 2002; Slowey și colab., 2002**), a sedimentelor aluviale holocene (**Lang și Nolte, 1999**), a sedimentelor și a fragmentelor de cărbune cavernicole din Pleistocenul superior (**Bird și colab., 2003**), a coralilor fosili de adâncime (**Goldstein și colab., 2001**). Trebuie menționat că metoda ^{14}C , datorită intervalului de timp pe care îl acoperă și faptului că se referă la carbonul fosil de origine animală sau vegetală este una

din metodele cronologice de rutină în arheologie. Pentru a asigura intercomparația, foarte necesară în cazul oricăror determinări geocronologice, metoda ^{14}C este foarte des folosită simultan cu alte metode geocronologice absolute sau relative, cum sunt metodele de dezechilibru (Ivanovich și Harmond, 1982), rezonanță electronică paramagnetică (Ikeya, 1993), termoluminescență (Aitken, 1985), luminescență stimulată optic (Schokker și colab., 2004) și dendrocronologie (Cook și Kairiukstis 1990). De altfel, cele mai fine corecții ale vârstelor determinate prin metoda ^{14}C au fost făcute pentru o perioadă de până la 3500 ani BP. numai prin comparație cu vârstele determinate dendrocronologic (Stuiver și Kra, 1986). Izotopul ^{14}C are o schemă de dezintegrare simplă, dezintegrarea făcându-se prin emisia unei radiații β^- pe nivelul fundamental al ^{14}N . Absența emisiei unei radiații gama de dezexcitare face ca determinarea concentrației de ^{14}C să se facă fie prin spectroscopie de radiații beta cu scintilatori lichizi, fie prin spectroscopie de masă de particule accelerate (SMPA). În primul caz, sunt necesare probe cu masă de până la 50-80 g, în timp ce în cazul SMPA probe având câteva zeci de miligrame sunt suficiente. Precizia în determinarea vârstelor prin metoda ^{14}C este de circa 40 de ani, dar în cazul probelor tinere aceasta poate atinge și 12 ani.

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

Specific metodelor geocronologice ce folosesc radionuclizii cosmogeni este presupunerea cunoașterii *a priori* a concentrației inițiale a radionuclidului, presupunere bazată pe constanta fondului radiației cosmice. Pe de altă parte, datorită schemei de dezintegrare simple a ^{14}C , vârsta probei poate fi determinată folosind relația:

$$t = \frac{1}{\lambda_{^{14}\text{C}}} \ln \left[\frac{N_{^{14}\text{C}}^0}{N_{^{14}\text{C}}} \right]$$

Relația permite estimarea domeniului optim de valori al vârstelor geologice determinate prin metoda ^{14}C pentru care precizia metodei este maximă. Având în vedere că la

determinarea vârstelor în cazul folosirii scintilatorilor lichizi, ceea ce se măsoară experimental este activitatea actuală a probei, în relația de mai sus, numerele de nucleu sunt înlocuite cu vitezele de numărare corespunzătoare $R_0^{14}C$ și, respectiv $R^{14}C$:

$$t = \frac{1}{\lambda_{14}C} \ln \left[\frac{R_0^{14}C}{R^{14}C} \right]$$

Vârsta astfel determinată poartă numele de **vârstă conventională** iar pentru a se putea calcula vârsta reală sunt necesare mai multe corecții (**Figura 38**).

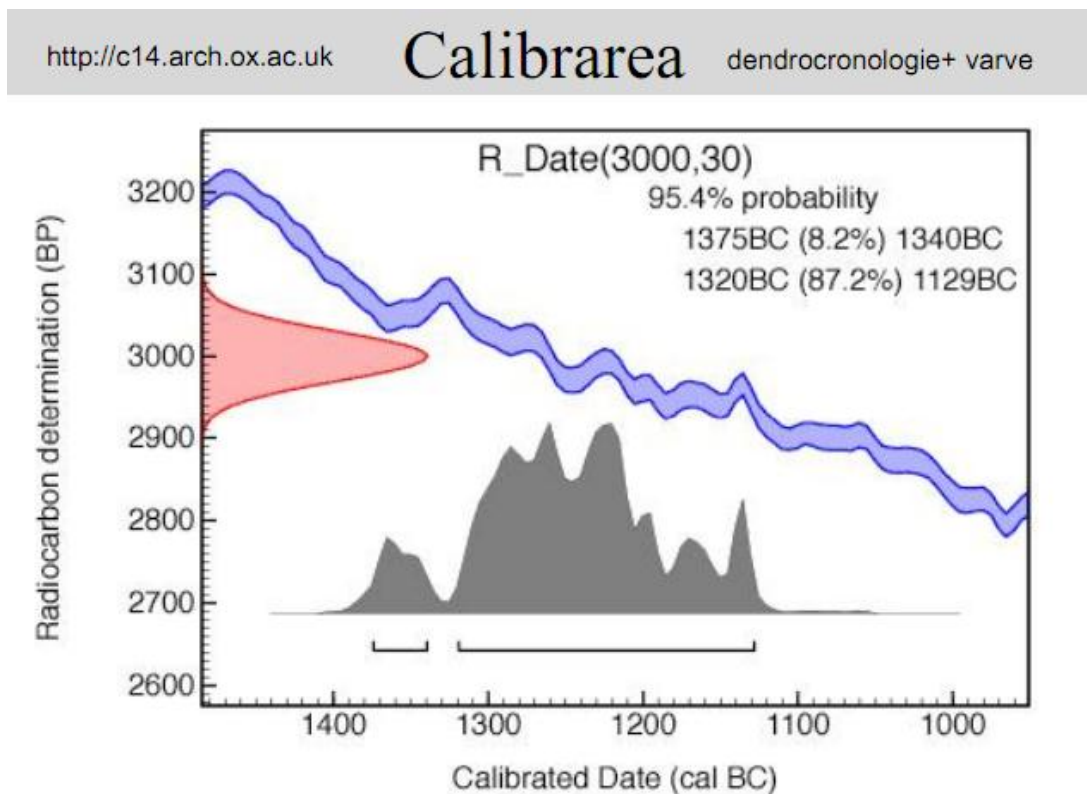


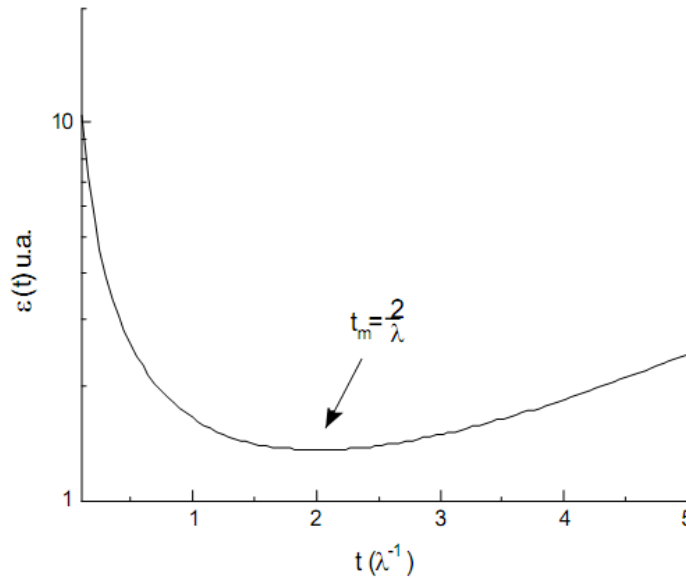
Figura 38. Calibrarea vârstelor radiocarbon convenționale.

Deoarece viteza de numărare R_0 corespunzătoare unui gram de carbon actual, pentru o eficacitate de detecție de 100%, este egală cu $13,56 \pm 0,07 \text{ imp min}^{-1}$, singura sursă de erori în determinarea vârstei constând în viteza de numărare corespunzătoare probei fosile. În acest caz, datorită distribuției de tip Poisson, eroarea pătratică medie asupra vitezei de numărare devine:

$$\sigma_{R_{14C}} = \sqrt{R_{14C}}$$

$$\sigma(t) = \frac{dt}{dR_{14C}} \sigma_{R_{14C}}$$

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{\lambda_{14C} R_{14C}^0} \frac{e^{\frac{\lambda_{14C} t}{2}}}{t}$$



Punând condiția de minim ,

$$\frac{d}{dt} \varepsilon(t) = 0$$

varsta probei pentru care eroarea este minima este:

$$t_m = \frac{2}{\lambda_{14C}}$$

Figura 39. Dependența erorii relative în determinarea vârstelor prin metoda ^{14}C .

Eroarea relativă prezintă un minimum larg în jurul vârstei de 16,6 ka, vârsta geologica pentru care precizia metodei ^{14}C este maximă (Duliu și Ursu, 1997).

CORECȚIILE ADUSE VÂRSTELOR CONVENȚIONALE

Izotopul ^{14}C se formează în stratosferă în urma reacției neutronilor produși de radiația cosmică și nucleele de azot atmosferic, după care, sub forma de $^{14}\text{CO}_2$ este antrenat de precipitații sau de aerosoli și pătrunde în troposferă. Aici, împreună cu bioxidul de carbon al izotopilor neradioactivi ^{12}C și ^{13}C , este asimilat de plante și apoi, în urma consumului acestora de către animale ajunge și se fixează în țesuturile vii ale tuturor organismelor terestre. Existența unei diferențe a masei atomice între izotopii ^{12}C și ^{14}C determină o fracționare a izotopului ^{14}C astfel încât apare o deplasare inițială a concentrației acestui izotop, ceea ce se manifestă prin apariția unei prime diferențe între vârsta convențională și cea reală.

Corecția fracționării izotopice este făcută pornind de la fracționarea izotopică $\delta^{13}\text{C}$ a izotopului ^{13}C , definită prin relația:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{probă}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}}$$

drept probă standard fiind folosit fie un fragment de belemnit din formațiunea Pee Dee din Statele Unite, fie carbonatul natural din Solnhofen (Germania).

Deoarece fracționarea izotopică a izotopului ^{14}C față de izotopul ^{12}C este proporțională cu fracționarea izotopului ^{13}C față de izotopul ^{12}C , vârsta corectată A_{cor} este legată de cea convențională A prin relația (**Stuiver și Polach, 1977**):

$$A_{\text{cor}} = A \left[1 - \frac{2}{1000} (\delta^{13}\text{C} + 25) \right]$$

Pe lângă aceste corecții, la stabilirea vârstelor reale, vârstele convenționale trebuie corectate pentru variațiile ciclice de perioadă mare și medie a producției de ^{14}C în stratosferă, variații datorate modulării fluxului de radiații cosmice la nivelul Pământului de către câmpul magnetic terestru cu o periodicitate de aproximativ 11,3 ka și 2,28 ka, de

către câmpul magnetic solar cu o periodicitate de circa 90 ani și de ciclul petelor solare cu o periodicitate de circa 22 – 25 ani. Pe lângă aceste variații ce contribuie cu câteva zecimi de procent la vârsta convențională, mai există două efecte importante care trebuie luate în considerare.

În primul rând trebuie menționat efectul **Suess (1955)** manifestat prin îmbogățirea atmosferei terestre cu carbon fosil, lipsit de izotopul ^{14}C , carbon generat prin arderea combustibililor fosili începând cu perioada revoluției industriale. În același timp, testele nucleare atmosferice al căror maximum a fost atins în anul 1963 au contaminat atmosfera terestră cu ^{14}C , mai întâi emisfera nordică, și apoi emisfera sudică, cu consecințe opuse efectului Suess.

Al doilea efect ce are consecințe asemănătoare cu efectul Suess este efectul de rezervor datorat existenței unor sisteme cu timpi de rezidență mult mai mari decât timpul de înjumătățire al radiocarbonului sau contaminării cu carbon fosil din rocile înconjurătoare. Un exemplu tipic de efect de rezervor îl constituie asimetria dintre vârstele obiectelor provenite din emisfera nordică și cea sudică, cele din emisfera sudică având o vârstă convențională cu circa 30 de ani mai mare. Această particularitate poate fi explicată prin preponderența în emisfera sudică a suprafeței oceanice, ceea ce la rândul său determină un schimb mai rapid de bioxid de carbon între ocean și atmosfera terestră (**Stuiver și Kra, 1986**). Din același motiv, concentrația de ^{14}C actual în probele recoltate din insule este mai mică decât cea din interiorul continentelor (**Olsson, 1983**). Pe lângă acestea, o sursă de erori sistematice o constituie contaminarea probelor cu material din imediata lor vecinătate. Contaminarea poate fi făcută cu material recent, situație în care vârsta aparentă este mai mare decât cea reală sau cu material fosil, caz în care rezultă o vârstă mai mică. Toate aceste fapte ilustrează cât de atentă trebuie făcută recalibrarea datelor privind vârstele convenționale pentru a se obține în final vârste cât mai apropiate de cele reale.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Pentru determinarea vârstelor este necesară numai determinarea numărului sau concentrația de nuclee de radiocarbon din probă. Pentru aceasta se folosesc două tehnici diferite, ambele presupunând calcinarea probei (în cazul fragmentelor vegetale) sau dizolvarea lor în acizi hiperpuri în cazul probelor minerale (exoschelete de corali sau moluște, fragmente de os). Apa freatică este datată prin intermediul carbonului insolubil total, care este extras din reziduul rămas după evaporarea a circa 100 l de apă prin dizolvarea acestuia în acizi. Bioxidul de carbon astfel rezultat este purificat și apoi barbotat într-un scintilator lichid sau convertit, folosind catalizatori adecvați, în grafit. În primul caz, măsurătorile sunt efectuate folosind scintilatori lichizi, în al doilea caz este folosită SMPA. Folosind scintilatori lichizi, timpul de măsură este de până la 48 de ore pentru o probă, în timp ce în al doilea caz o măsurătoare durează circa 15 minute.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Pentru Holocen și Pleistocenul superior, metoda ^{14}C este metoda geocronologică radiometrică cea mai adecvată, dar cu mențiunea că poate fi aplicată numai probelor ce conțin carbon organic. Din acest motiv, domeniile de aplicabilitate sunt enumerate mai degrabă pe discipline științifice decât pe tipuri de probe. **Paleoclimatologia și glaciologia** fac apel simultan la concentrațiile de ^{14}C din bioxidul de carbon existent în gheața fosilă pentru reconstituirea paleoclimei în corelație cu scala de timp (**Dansgaard, 1981; André și Deutsch, 1984**). **Arheologia și paleobotanica** sunt printre principalii beneficiari ai metodei de geodatăre prin ^{14}C . Sunt datate astfel fragmentele de lemn, cărbune, turbă, os, cochilii de gasteropode și lamelibranhiate, fragmente de țesături, etc. **Pedologia** beneficiază, de asemenea, de avantajele oferite de această metodă, datarea făcându-se fie prin intermediul fragmentelor de vegetație, fie al fragmentelor de calise rezultate prin evaporarea lentă a apelor freatice. Datorită timpului lung de formare al acestor formațiuni, vârstele determinate astfel sunt afectate de erori sistematice. **Ocenografia** este unul din beneficiarii importanți ai acestei metode. ^{14}C este folosit ca trasor în studiul proceselor pe termen lung ce se desfășoară în mediul marin cum sunt curenții, amestecul

hidrodinamic al apelor, lanțurile alimentare, formarea unor minerale ca apatitul, formarea sedimentelor pelagice, mai ales că prin SMPA pot fi datate foraminifere individuale.

LIMITE

Pe lângă limitarea la vârste de maximum 50 ka – 80 ka determinată de timpul de înjumătățire al ^{14}C , această metodă de datare este afectată de existența unor corecții ce trebuie să ia în considerare mai mulți factori, majoritatea enumerați mai sus și faptul că poate fi aplicată numai formațiunilor ce conțin majoritar carbon de origine organică. Indiferent însă de aceste limitări, metoda ^{14}C rămâne una din cele mai folosite metode în geocronologia Holocenului și a Pleistocenului superior.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Metoda ^{14}C este folosită ca un auxiliar de primă categorie în interpretarea diferitelor procese geologice ce s-au desfășurat la finele Pleistocenului și aproape pe întreaga durată a Holocenului. Din acest punct de vedere, cele mai importante studii sunt legate de ultima fază a glaciațiunii Pleistocene. Determinarea prin SMPA a vârstelor aparente a fragmentelor fosile de crustacee, bivalve și plante din carote colectate din mai multe lacuri de mică adâncime din sudul Groenlandei, toate aflate la altitudini cuprinse între 30 și 40 de metri, au permis reconstituirea variației nivelului mării începând cu un moment datat cu aproximativ 14 ka BP. În felul acesta a fost pusă în evidență o scădere rapidă a nivelului mării în perioada cuprinsă între 11,9 ka și 10,2 ka BP, ca o consecință a ridicării scoarței în urma topirii calotei glaciare ce a avut loc între 14 ka și 12 ka BP. În ansamblu, modificarea izostatică a crustei terestre în sudul Groenlandei ca urmare a încetării ultimei glaciațiuni a fost estimată la 110 m. A fost pusă în evidență și o avansarea a calotei glaciare circa 4 ka BP ca rezultat al neoglaciațiunii holocene (**Bennike și colab., 2002**). Tot în domeniul paleoclimatologiei, vârstele determinate prin ^{14}C au fost folosite la sincronizarea depozitelor detritice transportate în Marea Nordului de ghețari la finele Pleistocenului, într-o perioadă cuprinsă între 50 ka BP și 10 ka BP. Măsurătorile

geocronologice au fost corelate cu măsurători de susceptibilitate magnetică ale fragmentelor de sediment, fracționare izotopică $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^{13}\text{C}$ efectuate pe diatomee din specia *Neogloboquadrina pachyderma* (Elliot și colab., 2001). În felul acesta a fost pusă în evidență o depunere masivă de material detritic determinată de circulația aisbergurilor în Marea Nordului și în nordul Oceanului Atlantic ca urmare a avansării și retragerii calotelor glaciare în această perioadă. A putut fi evidențiată și datată existența unei corelații între minimul susceptibilității magnetice și maximul fracțiunii litice grosiere ($> 150 \mu\text{m}$) din sedimente, fracțiune asociată cu transportul de material detritic. Acest eveniment s-a repetat cu o periodicitate de circa 5 ka în perioada cuprinsă între 10 ka BP și 50 ka BP. Geodatărea prin ^{14}C a fost folosită în tandem cu geodatărea prin REP pentru studiul a 21 de probe de carbon colectate din peștera Border din Africa de Sud, o peșteră pe fundul căreia se află un strat de sedimente gros de 4 m și care constă dintr-o alternanță de cenușă și nisip. Locația prezintă o importanță deosebită, deoarece în partea superioară a sedimentelor cu o vârstă de 200 ka au fost descoperite resturi atestând prezența unor hominizi, inclusiv o mandibulă de hominid. Măsurătorile efectuate prin SMPA au permis identificarea unor probe cu vârstă maximă de $59.2 \pm 3.4/-2.4$ ka BP, vârstă considerabil mai mică decât cea a mandibulei (Bird și colab., 2003). Efectul de rezervor, manifestat prin vârste determinate prin ^{14}C mai mari decât cele reale, poate fi pus în evidență prin compararea vârstelor determinate prin această metodă cu vârstele aceleiași formațiuni geologice determinate prin alte metode, complet diferite și insensibile la acest tip de efecte. Existența acestui efect a fost demonstrată pentru două lacuri din Antarctica, lacul Vida și lacul Trowbridge din Dry Valleys, comparând vârstele determinate prin metoda ^{14}C cu cele determinate prin metoda de dezechilibru U/Th pe sedimente carbonatice. În cazul primului lac, efectul de rezervor s-a manifestat printr-o vârstă aparentă cu 3,6 ka mai mare, lucru explicabil prin stratificarea termică a apei în acest lac și, în consecință, relativa izolare a acesteia față de atmosferă. În cazul celui de al doilea lac, diferența a fost mult mai mare, de circa 18 ka, efect explicabil printr-un alt mecanism, și anume, alimentarea acestui lac cu apă provenită din topirea banchizei din Marea Ross (Hall și Henderson, 2001). Măsurătorile de vârstă facute pe fragmente de turbă (Shotyk și colab., 2002) colectate dintr-o mlastină din Munții Jura, Elveția, în corelație cu determinarea concentrației elementelor Cu, Zn, As, Cd, Sb, Au și Sc (acesta din urmă ca

element de referință) și urmărirea variației rapoartelor concentrațiilor acestora față de staniu au pus în evidență un proces de îmbogățire în raport cu concentrația aceluiași evenimente în Crusta Continentală Superioară. Acest eveniment a avut loc la finele perioadei de răcire Dryas (10,59 ka ^{14}C BP), moment în care vegetația a suferit o regresie marcantă. Asemenea episoade de creștere a concentrației metalelor grele au fost evidențiate în mai multe orizonturi cuprinse între orizontul inferior și suprafață, toate puse în concordanță cu momentele de răcire din Holocen dar și cu evoluția societății umane din Europa, inclusiv scăderea consumului de plumb legată de prăbușirea Imperiului Roman de Apus și de începutul metalurgiei argintului în Germania.

Deși reduse ca număr, aceste exemple ilustrează plenitudinea de date ce pot fi obținute din reconstituirea corelată cu determinările de vârstă a diferitelor evenimente paleoclimatice sau istorice. În același timp, este evident că cele mai exacte datări sunt cele făcute simultan prin cel puțin două metode geocronologice independente.

Metoda ^{10}Be

^{10}Be este produs în stratosferă sub acțiunea razelor cosmice printr-un proces de spalație al nucleelor de oxigen și azot, rezultând o fluentă anuală de $1,2 \pm 0,3 \cdot 10^6$ atomi $\text{cm}^{-2}\text{an}^{-1}$ (Monaghan și colab., 1985/1986; Brown și colab., 1989). Din cauza puternicei afinități a berilului pentru aerosolii atmosferici, o parte importantă a acestuia este reținută de sol, în final concentrația sa depinzând de mai mulți factori locali, dintre care cei mai importanți sunt durata expunerii la fluxul de particule, natura solului și factorii de natură extraterestră ca activitatea solară sau variația seculară a câmpului magnetic terestru. Același lucru se petrece și cu beriliul depus pe fundul oceanelor unde fie este încorporat în sediment, fie în formațiunile sedimentare cum sunt nodulii sau crustele de mangan.

În atmosferă, ^{10}Be are un timp de rezidență de circa 1 an, ceea ce face ca variația concentrației sale în sedimente sau în gheață să fie sensibilă chiar și la ciclul solar de 11 ani (Beer și colab., 1988a,b). Deși variația sezonieră a ^{10}Be în precipitații este de circa 400%, trebuie remarcat că variația pe termen lung a fost de circa 6% în ultimul 1 Ma și

poate fi considerată constantă pe durata a circa 10 timpi de înjumătățire (**Ku și colab., 1982**).

Având origini diferite, raportul izotopilor ^9Be (stabil) și ^{10}Be (radioactiv) nu este constant, și din acest motiv ^{10}Be nu poate fi folosit la determinarea vârstelor absolute, dar datorită variației globale a concentrației sale în atmosferă, ^{10}Be reprezintă un trasor excelent pentru paleoclimatologie (**Beer și colab., 1987**), pentru sedimentologia marină (**Mangini și colab., 1984**) sau pentru studiul paleomagnetismului (**Sapota, 2004**), în acest din urma caz, fluxul de ^{10}Be crescând în momentele schimbării polarității câmpului magnetic terestru.

Datarea cu radionuclizi de origine cosmogenică formați in situ la suprafața terestră (TCN-terrestrial in situ cosmogenic nuclides)

INTRODUCERE

Geocronologia permite cuantificarea ratei de schimbare a peisajului, precum și identificarea calendarului schimbărilor geomorfologice, reducând decalajul dintre dovezile geomorfologice și variabilitatea în timp a climei și a mediului.

Analiza nuclizilor cosmogenici implică măsurarea unor izotopi, care se formează pe o perioadă îndelungată de timp în mineralele rocilor, datorită bombardamentului razelor cosmice exercitat în imediata apropiere a suprafeței scoarței terestre. În acest mod, pot fi evaluate expunerea, îngroparea și schimbarea altimetrică a rocilor superficiale, precum și a sedimentelor. Spre deosebire de alte tehnici, analiza nuclizilor cosmogenici poate fi aplicată direct asupra rocii sau a sedimentului țintă, fără a fi nevoie de alte informații adiționale.

Cei mai utilizați izotopi cosmogenici, ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{14}C , ^3He și ^{21}Ne , au permis datarea pe o scală temporală cuprinsă între sute și milioane de ani, putând fi aplicați pentru identificarea unei multitudini de aspecte geomorfologice datorită ocurenței lor în

minerale comune (**Dunai, 2010**). Astfel, prin măsurarea directă fie a unui singur nuclid, fie a mai multor nuclizi dintr-o rocă pot fi determinate ratele de eroziune la suprafață a blocurilor de rocă stâncoasă și a rocii de bază, ratele de eroziune fluvială, ratele de denudare a formelor de relief individuale sau a întregului bazin hidrografic, istoricul îngropării rocii superficiale sau a sedimentelor, retragerea costieră, ratele de alunecare a deplasărilor de teren, precum și aspecte ce țin de paleoseismologie și paleoaltimetrie (**Gosse și Phillips, 2001**).

Trecând în revistă aceste aplicații, se poate concluziona că această metodă poate fi utilizată pentru studiul proceselor superficiale pe întreaga plajă climatică (**Brook și Kurz, 1993; Brook și colab., 1993; Brown și colab., 1995a, b, 1988**) și care sunt caracterizate de litologii și mineralogii (cuart, plagioclaz, piroxen, amfibol, olivin etc) extrem de variate. În funcție de gradul de conservare al suprafeței scoarței terestre și de istoricul expunerii, această tehnică de datare acoperă un interval temporal care începe cu Pliocenul (> 2,65 Ma) (**Nishiizumi și colab., 1991a; Brook și colab., 1995b; Ivy-Ochs și colab., 1995; Schaefer și colab., 1999**) și continuă până în Holocenul târziu (< 10 ka) (**Kurz și colab., 1990; Cerling și Craig, 1994; Laughlin și colab., 1994; Ballantyne și colab., 1998; Van der Woerd și colab., 1998; Cerling și colab., 1999**).

PRODUCEREA NUCLIZILOR COSMOGENICI

Nuclizii cosmogenici tereștri se produc în urma interacțiunii dintre radiația cosmică secundară și nucleele țintă din materialele structurale ale suprafeței terestre. Acești nuclizi cosmogenici, care se produc in situ în minerale, trebuie diferențiați atât de cei care se produc în atmosferă și apoi sunt incorporați în sedimente sau roci (absorbiți în sol din apa meteorică sau incluși în rocile magmatice din apele oceanice), cât și de cei care se formează in situ în minerale în urma reacțiilor nucleare provocate de elemente radioactive. Deși produșii de reacție rezultați în urma interacțiunii radiațiilor cosmice sunt numeroși și variați, în aplicațiile geologice cei mai utilizați nuclizi cosmogenici tereștri sunt, așa cum am menționat anterior, gazele nobile stabile ^3He și ^{21}Ne , precum și radionuclizii ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al și ^{36}Cl .

Așadar, în producerea nuclizilor cosmogenici tereștri intervin trei etape: (i) producerea radiației cosmice primare; (ii) producerea radiației cosmice secundare; (iii) producerea nuclizilor prin reacții de spalație induse de neutroni, reacții de spalație induse de muoni și prin captură de neutroni cu energii joase (neutroni termici).

(i) *Producerea radiației cosmice primare*

Pământul este constant bombardat de radiații cosmice, numite radiații cosmice primare. Majoritatea acestora au origine galactică și sunt formate din particule cu energii foarte ridicate (0.1-10 GeV) precum protoni (87%), particule alfa (12%) și nuclee grele (1%) (**Masarik și Beer, 1999**). O parte din radiația cosmică primară provine și de la Soare, însă are energii mai reduse (< 100 MeV) și este responsabilă de producerea nuclizilor cosmogenici în partea superioară a atmosferei sau în timpul activității solare intense (**Masarik și Reedy, 1995**). Radiația galactică primară este afectată de câmpul magnetic al Pământului, și de activitatea solară, într-o măsură mai mică (**Lifton și colab., 2005**). Rigiditatea radiațiilor incidente depinde de gradul în care momentumul lor este deflectat de câmpul magnetic al Pământului, trebuind să depășească o rigiditate limită pentru a pătrunde în atmosferă. Rigiditatea, fiind influențată de unghiul de incidență al razelor și de locația lor față de liniile câmpului geomagnetic, variază cu latitudinea. Pentru particulele primare, rigiditatea este maximă la ecuator (puține radiații pătrund în atmosferă) și minimă la poli (numeroase radiații pătrund în atmosferă) (**Dunai, 2010; Figura 40**). Variațiile semnificative în producerea radiației cosmice primare pe termen lung (1000-100000 ani) afectează fluxul cosmic radiativ care ajunge la suprafața terestră și sunt influențate de câmpul magnetic al Pământului (cu precădere dipolul geocentric axial, dar și componentele non-dipole; **Dunai, 2001; Dunai, 2010**), dar și de ciclurile corespunzătoare activității solare (10-100 ani) în cazul radiațiilor cosmice primare cu energie redusă. Această modulare afectează, în general, fluxul radiativ primar doar la altitudini înalte, unde rigiditatea magnetică este redusă, dar are implicații în modele de scalare.

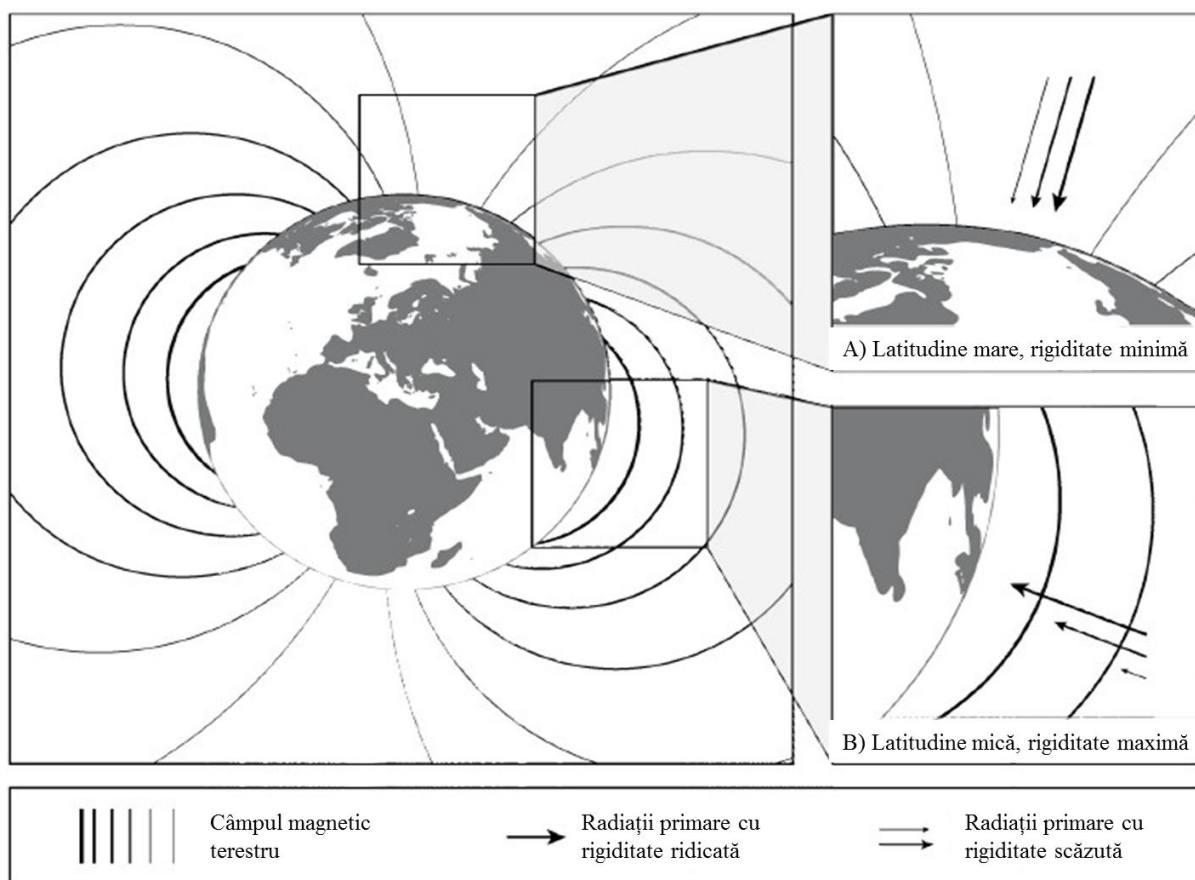


Figura 40. Câmpul geomagnetic al Pământului și influența acestuia asupra radiației cosmice primare. Toate radiațiile trebuie să depășească rigiditatea limită, specifică unei anumite latitudini (A și B) și care este mai ridicată spre ecuator (B) și mai redusă spre poli (A). Doar radiațiile care au rigiditatea mai mare decât cea limită pot pătrunde în atmosferă la ecuator, în timp ce la poli, datorită convergenței liniilor magnetice, pot pătrunde aproape toate radiațiile. Ca și consecință, la latitudini înalte sunt produși mai mulți nuclizi cosmogenici (preluat după **Darvil, 2013**).

(ii) *Producerea radiației cosmice secundare*

Radiația cosmică primară care străpunge câmpul magnetic terestru interacționează cu nuclee gazelor care compun atmosfera și generează o serie de radiații cosmice secundare compuse din nucleoni cu energie ridicată (protoni și neutroni) și mezoni (kaoni, pioni, muoni) (**Figura 41; Gosse și Phillips, 2001**). Întrucât prin producerea radiației secundare sunt declanșate în continuare coliziuni și interacțiuni, care duc la împrăștierea și absorbția

energiei, intensitatea radiației secundare scade pe măsură ce înaintează în atmosferă. Acest fenomen se numește atenuare și variază cu densitatea materialului pe care radiația cosmică secundară îl străbate. Gradul de atenuare (lungimea atenuării) variază cu energia de intrare a radiației cosmice, așadar se modifică cu latitudinea. La latitudini joase, razele au energii mai mari, astfel că trebuie să străbată un strat mai gros de atmosferă pentru a reduce fluxul radiativ. În consecință, gradul de atenuare variază între aproximativ 130 g cm^{-2} la latitudini înalte și 150 g cm^{-2} la latitudini joase (Dunai, 2000).

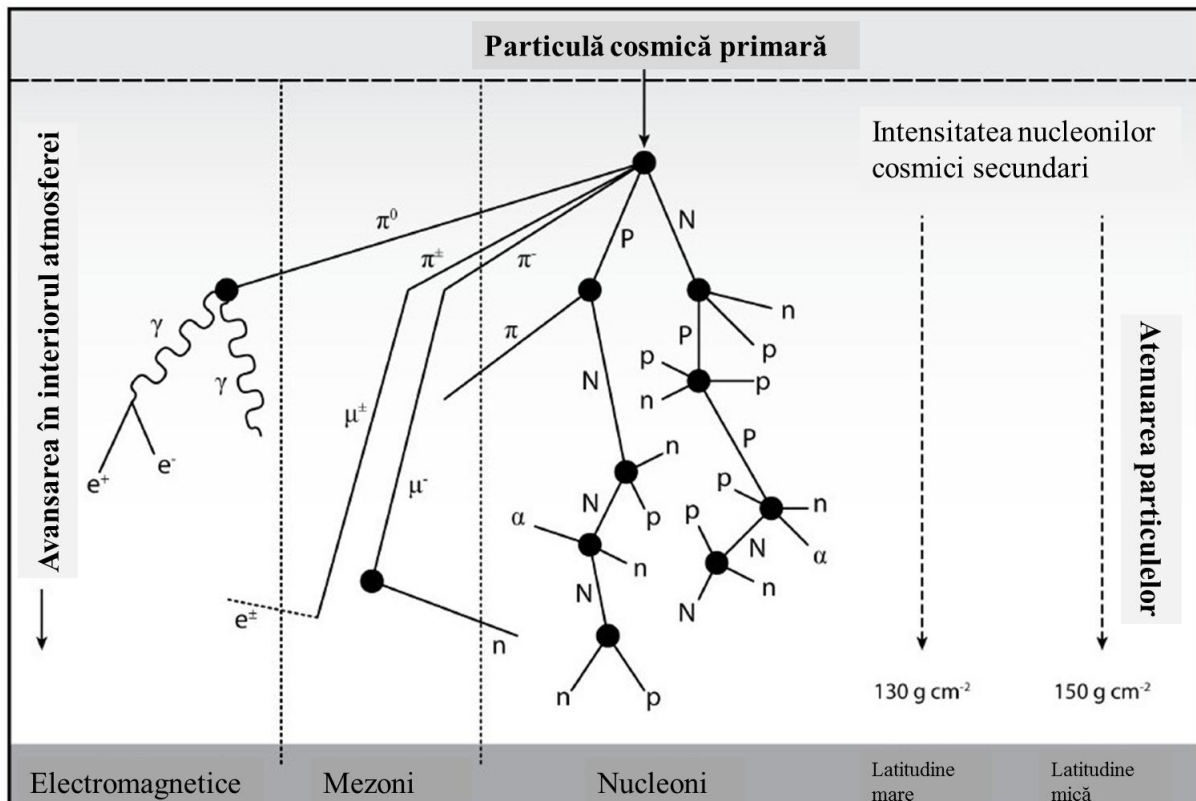


Figura 41. Cascada de particule cosmice secundare produse prin pătrunderea radiațiilor cosmice primare în atmosferă (Adaptat după Dunai, 2010). Radiația cosmică are grade de atenuare mai mari la ecuator (150 g cm^{-2}) decât la poli (130 g cm^{-2}).

Așadar, înainte ca radiația cosmică să interacționeze cu suprafața terestră, aceasta a fost deja influențată de câmpul geomagnetic al Pământului (radiația cosmică primară), de latitudine (radiația cosmică primară și secundară) și de altitudine (radiația cosmică secundară).

(iii) *Spalație, captură de neutroni și reacții muonice*

La întâlnirea cu suprafața terestră, radiația cosmică secundară este, de asemenea, atenuată cu adâncimea în funcție de densitatea rocii străbătute și de lungimea de atenuare a razei. Aceste particule declanșează o serie de reacții în mineralele țintă, care pot avea ca rezultat producerea de nuclizi cosmogenici (vezi **Tabel 10** și **Figura 44**). Reacțiile de spalație, care implică neutroni rapizi cu energii ridicate, sunt responsabile pentru producerea majorității nuclizilor cosmogenici (^3He , ^{21}Ne , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{14}C , ^{36}Cl), însă trebuie ținut cont de faptul că fluxul de neutroni este atenuat la $<1\%$ când se depășește adâncimea de 3 m (**Figura 42**).

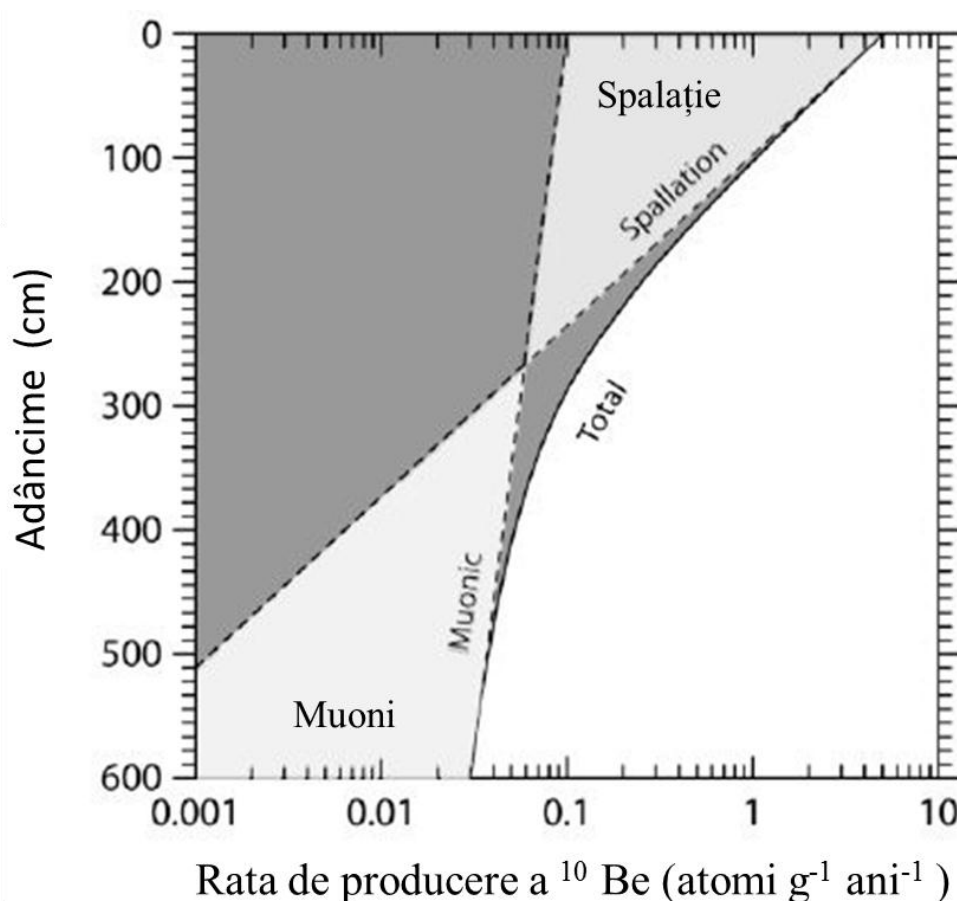


Figura 42. Rata de producere a ^{10}Be în funcție de adâncime în arenitul cuarțos (adaptat după Gosse și Phillips, 2001). Cu cât se avansează în rocă, reacțiile muonice joacă un rol mai mare în producția totală de nuclizi cosmogenici decât reacțiile de spalație.

Reacțiile nucleare de spalație sunt reacțiile produse de particule proiectil cu energii mai mari de 50 MeV, care determină emisia din nucleul țintă a unui număr mare de particule ușoare în final rezultând un nucleu cu masa atomică corespunzător mai mică decât cea a nucleului original. Particulele ușoare emise pot fi neutroni, protoni, deuteroni, particule alfa sau izotopi ai litiului. Reacțiile de spalație pot avea loc pe orice nucleu din atmosferă, ca și din scoarța terestră, dar cele mai multe au loc pe nucleele de azot, oxigen, carbon, aluminiu, siliciu, argon și fier. La rândul lor, particulele ușoare produc noi reacții nucleare cu nucleele elementelor atmosferice, procesul putându-se repeta, în funcție de energia particulelor primare de foarte multe ori, generând astfel cascade de reacții nucleare. Neutronii termici, care rezultă în urma încetinirii unor neutroni în timpul cascadelor de reacții nucleare, declanșează reacții de captură, care pot fi importante pentru producerea, în special, a ^{36}Cl , dacă Cl natural este disponibil. Deoarece acești neutroni cu energie redusă pot scăpa din rocă, vârful fluxului de neutroni este atins la o adâncime de 20 cm de la suprafață. Această caracteristică este importantă pentru colectarea probelor în vederea determinării conținutului de ^{36}Cl . Muonii au masa mai redusă decât cea a neutronilor și sunt mai slab reactivi, putând astfel să pătrundă mai adânc în rocă. Prin urmare, muonii sunt responsabili pentru aproximativ 2.5% din reacțiile cosmogenice care au loc la suprafața rocii, însă la o adâncime de aproximativ 3 m (1000 g cm^{-2}), când reacțiile de spalație scad, muonii sunt responsabili de 100% din reacțiile cosmogenice (**Heisinger și colab., 2002a,b; Braucher și colab., 2013**).

Tabel 10. *Principalii nuclizi cosmogenici tereștri utilizați în aplicațiile geomorfologice, alături de elementele țintă și reacțiile prin care se formează (adaptat după Ivy-Ochs și Kober, (2008) și Dunai (2010)).*

Izotop	Elemente țintă	Reacții
^3He	Numeroase, inclusiv Li	Spalație (100%)
^{21}Ne	Mg, Al, Si	Captură neutron termic (pe Li via ^3He)
^{10}Be	O, Si	Spalație (>96.4%) Muoni (3.6%)
^{26}Al	Si	Spalație (95.4%) Muoni (4.6%)
^{36}Cl	K, Ca, Cl (Fe, Ti)	Spalație (95.4% din K; 86.6% din Ca; 100% din Fe și Ti) Captură neutron termic (din Cl și K) Muoni (4.6% din K; 13.4% din Ca)
^{14}C	O, Si	Spalație (82%) Muoni (18%)

METODE ANALITICE ȘI DETERMINAREA VÂRSTEI

Procedura

Rocile și sedimentele care conțin mineralul țintă dorit sunt colectate în teren folosind protocolul descris în **Tabelul 11**. După prelevare, probele sunt sfărmate mecanic și tratate fizico-chimic pentru a izola mai întâi mineralul țintă și apoi nuclidul de interes din acel mineral (**Wilson și colab., 2008**). Această etapă reprezintă un proces complex și consumator de timp, ale cărui costuri ridicate limitează numărul de analize realizabile. Concentrația nuclidului este apoi măsurată sub forma unui raport (ex. $^9\text{Be}/^{10}\text{Be}$) folosind un spectrometru de masă, pentru determinarea ulterioară a cantității de nuclid din probă. Cantitatea de nuclid din probă poate fi convertită într-o concentrație, care apoi este folosită pentru calcularea vârstei (**Gosse și Phillips, 2001; Dunai, 2010**).

Nuclizii cosmogeni (atom/g) se acumulează în suprafața de rocă după următoarea ecuație:

$$C(t) = \frac{P_{(0)}}{\lambda + \frac{\rho\varepsilon}{\Lambda}} \left(1 - e^{-\left(\lambda + \frac{\rho\varepsilon}{\Lambda}\right)t} \right) + C_{\text{in}} e^{-\lambda t}$$

unde $P_{(0)}$ [(atomi $\text{g}^{-1} \text{a}^{-1}$) – viteza de producere la suprafață

t (a) – durata expunerii

λ (a^{-1}) – constanta de dezintegrare

ρ (g cm^{-3}) – denistatea materialului iradiat

ε (cm a^{-1}) – rata de eroziune

Λ (g cm^{-2}) – lungimea de atenuare

C_{in} [atoms g^{-1}] – concentrația inițială de nuclizi, înainte de iradiere (**Ivy-Ochs și Kober, 2008**).

Tabel 11. Listă pentru prelevarea probelor pentru analiza nucleizilor cosmogenici tereștri
(adaptat după **Darvill, 2013**)

1. Echipament	• Markere • GPS • Camera digitală • Ruletă • Saci de pânză pentru probe	• Ciocan și daltă / burgiu / discuri diamantate de piatră (roca de bază, bolovani) • Balanțe (cântărire probe) • Lopată/târâncop/mistrie • Boloboc	• Hărți/fotografii aeriene ale zonei • Busolă
2. Considerații	Context	Contextul geomorfologic al probelor trebuie înțeles. Pentru probele individuale, trebuie evitate situațiile în care stabilitatea blocului stâncos sau a suprafeței fost afectată. Pentru profilele de adâncime, asigurați-vă că suprafața este geomorfologic stabilă și că este suprafața originală.	
	Istoricul probei	Probele au fost afectate de?	
		• Acoperire cu sol • Acoperire cu zăpadă • Acoperire cu gheață /ghețari	• Vegetație • Acoperire cu cenușă • Acoperire cu apă
	Aspecte etice	Minimizați efectele pe care prelevarea probelor le-ar putea avea asupra mediului înconjurător.	
3a. Probe individuale	1. Litologia rocii trebuie să conțină mineralul țintă necesar pentru nuclidul cosmogenic utilizat; 2. Datați cel puțin trei probe per formă de relief/secvență; 3. Dacă prelevați bolovani ca probe, alegeți-i pe cei mai înalți; 4. Nu prelevați margini sau colțuri; 5. Dacă este posibil, evitați semne de eroziune post-depozițională; 6. Proba trebuie prelevată până la o adâncime de aproximativ 5 cm, cu excepția analizelor de ³⁶Cl, pentru care un eșantion cu o grosime mai		

	mare va înregistra mai bine nuclizii produși prin captură de neutroni; 7. Greutatea probei va depinde de litologie și de vârstă, astfel încât raportul dimensiune/greutate va fi estimat. Prin urmare, este mai bine să se urmărească un eșantion mai mare decât este probabil să fie necesar.	
3b. Profil în adâncime	1. Profilul trebuie să aibă 1.5-2.5 m grosime, măsurat de la nivelul suprafeței regionale; 2. Excavați o suprafață relativ plană, curată și descrieți stratigrafia secțiunii 3. Măsurați grosimea solului de la suprafață, dacă este necesar; 4. Prelevați probe de la șase adâncimi diferite, distanțate cu 10-50 cm; în partea superioară a profilului prelevați probe cât mai apropiate una de cealaltă; prelevați cel puțin o probă adâncă (> 3 m, dacă e posibil); 5. Prelevați cel puțin 1 kg de roci clastice sau de nisip; 6. Colectați clastele sau sedimentele care conțin mineralul țintă; 7. Măsurați sau estimați grosimea probei; 8. Dacă e posibil, măsurați densitatea medie a fiecărei unități sedimentare;	
4. Înregistrare	Timp	Notați data și timpul.
	Locație	Notați longitudinea, latitudinea și altitudinea
	Context	Descrieți situl de unde ați prelevat proba și cum se integrează în contextul geomorfologic al zonei.
	Etichetare	Etichetați probele cu: • Numele probei; • Linia de submersie (dacă proba a fost parțial îngropată)
	Fotografii	Fotografați: • Situl de prelevare al probei din cât mai multe unghiuri posibile; • Roca înainte și după prelevare (probe individuale)/ fața sedimentului (profil în adâncime); • Panoramă 360° a sitului de prelevare a probei.
	Caracteristici	Descrieți și fotografați următoarele:

	fizice	• Dimensiune • Formă • Litologie • Culoare • Frațiune granulară • Acoperire cu licheni • Striații • Șlefuire glaiară	• Crăpături vizibile • Filoane emergente • Urme de eroziune eoliană • Urme de “rugină deșertică” • Alte caracteristici relevante.
	Ecranare topografică	Măsurăți elevația angulară a orizontului din situl de prelevare la intervale echidistante, totalizând 360°.	
	Grosime și fragmente	Înregistrați grosimea probei individuale sau a fragmentelor pentru a ușura reconstrucția în laborator. Măsurăți sau estimați grosimea profilului vizat.	

În calcularea vârstei, trebuie ținut cont atât de contextul geomorfologic al probei (ecranare, eroziune, expunere primară), cât și de diferiții parametri care intervin în rata de producere a nuclizilor cosmogeni tereștri.

Contextul geomorfologic

Alegerea nuclidului cosmogen utilizat pentru datare este determinată de intervalul de timp vizat (timpul de înjumătățire al nuclidului) și de tipurile de roci disponibile (mineralele țintă; **Ivy-Ochs și Kober, 2008**). Este important să se demonstreze că eșantionul de rocă sau sediment ales este caracteristic pentru procesul geomorfologic sau evenimentul studiat, fapt care se poate realiza printr-o cunoaștere inițială a mediului și a evoluției acestuia. Deoarece modificările mediului care au loc în timp pot influența modul în care nuclizii sunt acumulați în probe, este de asemenea necesar să se ia în considerare influența ecranării, a eroziunii, a expunerii primare și a schimbărilor altitudinale de-a lungul timpului (**Gosse și Phillips, 2001**).

a) Ecranarea

Fluxul razelor cosmice în anumite zone poate fi atenuat de către obstacolele locale precum, topografia înconjurătoare, panta terenului și formațiunile locale de rocă (**Gosse și colab., 1995; Dunne și colab., 1999**).

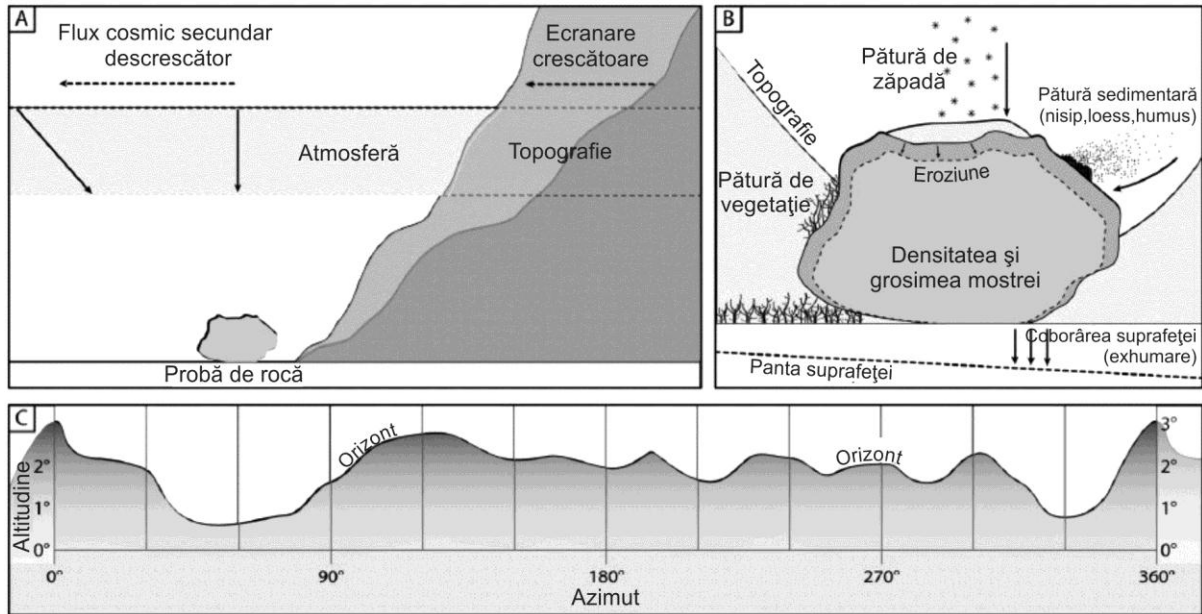


Figura 43. Ilustrarea factorilor care afectează ecranarea. (A) Fluxul radiativ cosmic scade dacă străbate o porțiune mai mare din atmosferă (adică la un unghi de incidență mai mic) și topografia locală caracterizată de pante abrupte va reduce din fluxul cosmic incident la fața locului. (B) Diverși factori locali care vor influența ecranarea probelor. Trebuie luat în considerare faptul că acești factori se vor modifica de-a lungul timpului. (C) Ecranarea topografică este calculată prin determinarea gradului la care situl de prelevare al probelor este expus la o topografie plană. O metodă este de a măsura 360° în toate direcțiile altitudinea orizontului la intervale regulate și apoi să se calculeze expunerea (**Balco și colab., 2008**).

Ecranarea topografică blochează o parte din razele incidente, modificând rata locală de producție, iar dacă nu este corectată, pot rezulta vârste eronate, care ar indica un substrat mai tânăr. Incidența razelor cosmice are o dependență nonlineară cu unghiul față de

orizontală, modificarea semnificativă a fluxului necesitând o ecranare foarte pronunțată. Cu toate acestea, ecranarea este importantă pentru determinarea vârstei geologice și este măsurabilă la fața locului (**Figura 43**). În plus, probele preluate din obstacolele proeminente pot pierde neutroni cu energie ridicată înapoi în atmosferă, rezultând într-o rată de spalație redusă (**Masarik și Wieler, 2003**). Acesta este motivul pentru care sunt evitate formațiunile de rocă solitare ascuțite (**Gosse și Phillips, 2001**). De asemenea, trebuie luată în considerare și ecranarea post depozitională, ca și zăpada anuală sau semipermanentă, nisipul, loessul, humusul sau stratul de vegetație, factori greu de încorporat într-o calculare a vârstei, fiind recomandabil să se evite probele care prezintă semne ale acestui tip de ecranare.

b) Eroziunea

De-a lungul timpului, suprafața rocii sau a unității sedimentare vor fi erodate. Acest fapt are două consecințe: în primul rând, stratul superior, în care nuclizii cosmogeni sunt produși, va fi eliminat progresiv și în al doilea rând, suprafața acestora la momentul prelevării s-ar putea să fi fost expusă mai târziu decât momentul datării (**Gosse și Phillips, 2001**). Acești doi factori combinați vor determina o subestimare a vârstei reale a probei. Această subestimare poate fi parțial contracarată prin măsurarea protruziunii benzilor de minerale mai rezistente (filoanele de cuarț) sau a adâncimii scobiturilor de pe suprafața rocilor ca indicatori ai ratei de eroziune (**Gosse și Phillips, 2001**). Alternativ, un profil de adâncime prin sediment poate fi utilizat pentru a modela rata de eroziune (a se vedea secțiunea “Probe individuale vs. profile de adâncime”; și **Hein și colab., 2009**). În prezent, există puține măsurători independente ale ratei de eroziune, prin urmare, ca și compromis, sunt oferite două estimări de vârstă pentru aceeași probă – una presupunând că nicio eroziune nu a avut loc și cea de-a doua care ține cont de o estimativă rată constantă de eroziune. Această abordare trebuie privită cu precauție, deoarece prima estimare de vârstă, oferă o vârstă minimă pentru depozit, indiferent de gradul de eroziune, pe când vârstele corelate cu expuneri mai îndelungate devin din ce în ce mai susceptibile la rata de eroziune.

c) Expunerea primară

O altă ipoteză a analizei nuclizilor cosmogeni tereștri formați in situ este că proba nu a fost expusă radiației cosmice anterior datării și, prin urmare, nu poartă semnătura nuclizilor cosmogeni anteriori (**Anderson și colab., 1996**). Cu toate acestea, o expunere primară la radiația cosmică sau lipsa eroziunii pe o grosime suficient de mare a rocii pot să eșueze în resetarea “ceasului” cosmogenic (**Guido și colab., 2007**). Prezența unei componente cosmogene primare va oferi o vârstă anormal de mare a probei (probe bătrâne). În analizele care utilizează un singur nuclid, valorile extreme pot fi identificate cu ajutorul testelor statistice precum distribuția probabilităților sau chi pătrat, dar va fi necesară prelevarea unui număr impresionant de probe (**Barrows și colab., 2002**). În profilele de adâncime, concentrația unui nuclid dintr-o probă prelevată de la o adâncime de peste 3 m se datorează doar expunerii primare și poate fi luată în calcul pentru estimarea vârstei (vezi secțiunea “Probe individuale vs. profile de adâncime; **Repka și colab., 1997**; **Hancock și colab., 1999**). Vârsta, considerând expunerea primară ca fiind zero și neexistând eroziune, se calculează după formula:

$$C_{(t)} = \frac{P_{(0)}}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$$

unde $P_{(0)}$ [(atomi $g^{-1} a^{-1}$) – viteza de producere la suprafață

t (a) – durata expunerii

λ (a^{-1}) – constanta de dezintegrare

Când există dovezi cum conform cărora zona a suferit eroziuni semnificative, vârsta se calculează folosind o rată de eroziune presupusă sau calculată, utilizînd următoarea formulă:

$$C_{(t)} = \frac{P_{(0)}}{\lambda + \frac{\rho \varepsilon}{\Lambda}} \left(1 - e^{-\left(\lambda + \frac{\rho \varepsilon}{\Lambda}\right)t} \right)$$

unde $P_{(0)}$ [(atomi g⁻¹ a⁻¹) – viteza de producere la suprafață

t (a) – durata expunerii

λ (a⁻¹) – constanta de dezintegrare

ρ (g cm⁻³) – denistatea materialului iradiat

ε (cm a⁻¹) – rata de eroziune

Λ (g cm⁻²) – lungimea de atenuare

Unele aplicații utilizează mai mulți nuclizi atât pentru a identifica expunerea primară, cât și pentru a cuantifica ratele de eroziune.

Analize cu nuclizi multipli

Deoarece nuclizi cosmogeni radioactivi se dezintegrează în timp, aceștia au potențialul de a furniza informații atât despre expunerea în timp (cantitatea de izotopi acumulată), cât și gradul de acoperire, eroziune și ecranare ale suprafeței (cantitatea acumulată de izotopi care s-au dezintegrat; **Dehnert și Schlüchter, 2008**). În consecință, această tehnică este deosebit de puternică atunci când se folosesc izotopi multipli, care prezintă diferențe semnificative între ratele de producere și timpii de înjumătățire (**Figura 44; Lal, 1991; Gosse și Phillips, 2001**). De exemplu, o combinație de ¹⁰Be ($T_{1/2}=1389\pm14$ ka) și ²⁶Al ($T_{1/2}=708\pm17$ ka) poate demonstra dacă o rocă a suferit o expunere simplă sau complexă de-a lungul timpului, deoarece în timpul unei perioade de ecranare se va dezintegra aproape de două ori mai mult ²⁶Al decât ¹⁰Be, ceea ce va rezulta în estimări de vârstă discordante (**Lal, 1991; Balco și colab., 2005; Dehnert și Schlüchter, 2008**).

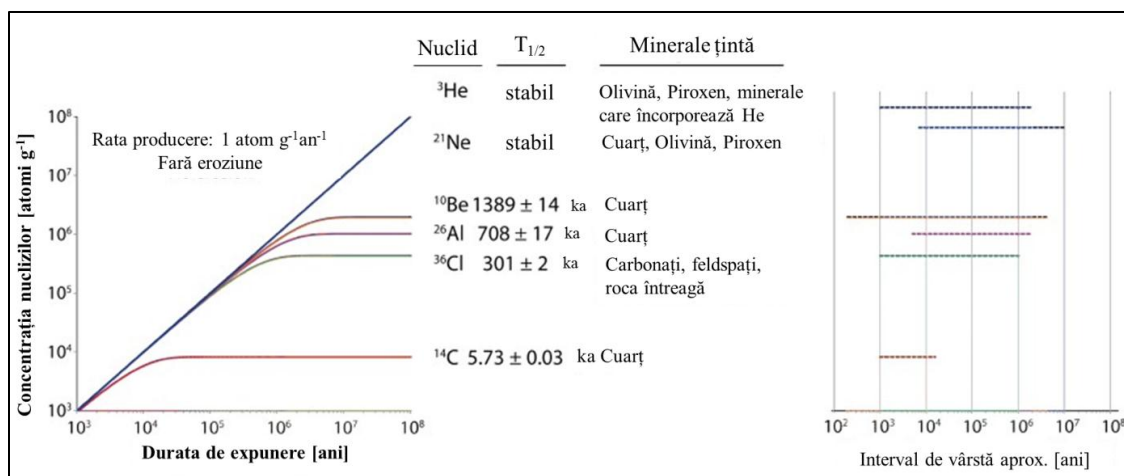


Figura 44. Un rezumat al proprietăților celor mai uzitați șase nuclizi cosmogeni. Intervalele de vârstă sunt approximate și dificil controlate de metodologia laboratoarelor sau de factorii locali, precum eroziunea. Graficul ilustrează că ^{14}C are cel mai scurt utilizabil interval de vârstă datorită timpului său scurt de înjumătățire, în timp ce radionuclizii cu timp de înjumătățire mai mare (de ex. ^{10}Be) pot fi utilizați pentru intervale mai largi (adaptat după **Darvill, 2013**).

Probe individuale vs. profile de adâncime

În scopul datării, probele individuale sunt mai des utilizate decât profilele de adâncime. Acestea prezintă potențialul de a oferi o vârstă per analiză și sunt mult mai ușor de prelevat. Cu toate acestea, cuantficarea efectelor provocate de ecranare, eroziune și expunere primară este dificil de realizat, generându-se astfel o împrăștiere a valorilor în seturile de date pornind doar de la o singură caracteristică geomorfologică care crește cu vârsta forme de relief (**Balco, 2011**). Spre deosebire de probele individuale, profilele de adâncime oferă numeroase informații adiționale vârstei. Întrucât probele se prelevează de la diferite adâncimi dintr-o unitate sedimentară, se obține o distribuție a concentrației nucleizilor de-a lungul stratului de sedimente – concentrația de la suprafață corepsunde vârstei sedimentului, iar pe măsură ce se avansează în interiorul profilului, probele se caracterizează prin concentrații ale nucleizilor care scad progresiv cu atenuarea normală a radiațiilor cosmice (**Anderson și colab., 1996; Repka și colab., 1997**). Prin modelarea

datelor privind concentrația de nuclid cu ajutorul testului chi pătrat, se pot obține pe lângă vârsta sedimentului și informații despre media expunerii primare, eroziunea/deflația suprafeței geomorfologice sau despre modificările în sedimentare. Utilizarea izotopilor multipli în analiza unui profil poate de asemenea să determine vârstele expunerii sau ale depozitării (**Granger și Muzikar, 2001; Häuselmann și colab., 2007; Balco și Rovey, 2008; Hein și colab., 2009**). Cu toate acestea, profilul de adâncime impune efectuarea unui număr ridicat de analize (peste 5) pentru a obține o singură estimare a vârstei și poate ridica probleme când se utilizează fracțiuni mai mari decât granulele de nisip (**Hidy și colab., 2010**). Astfel, profilul de adâncime tinde să fie ales în locul probelor individuale atunci când sedimentul care se dorește datat este de tip fluvial, glacio-fluvial sau aluvionar și/sau când procesele post-depoziționale pot determina o subestimare a vârstei probelor individuale (**Hein și colab., 2009, 2011**).

ESTIMAREA RATEI DE PRODUCȚIE A NUCLIZILOR COSMOGENICI ȘI FACTORII DE SCALARE

Pentru a determina vârsta corepsunzătoare acumulării unui anumit nuclid cosmogen, trebuie estimată rata la care acel nuclid este produs la locul de prelevare al probelor, având în vedere că producția in situ a uclizilor cosmogeni variază în funcție de altitudine, latitudine, grosimea și densitatea probei (**Lal, 1991; Dunai, 2000; Stone, 2000**) și va fi afectată de ecranare.

Ratele de producție au fost determinate prin trei metode generale: (i) calibrare geologică, prin măsurarea concentrației nuclidului din suprafața unei roci a cărei expunere este cunoscută (stabilă, neafectată de eroziune și neecranată). În esență, această procedură presupune calibrarea scării temporale a unui nuclid particular cu o altă scală temporală, precum cea a radiocarbonului, a U-Th, sau apelând la dendrologie. O alternativă la această metodă este reprezentată fie de efectuarea măsurătorilor de calibrare pe suprafețe stabile, care se știe că au fost expuse suficient de mult timp ca să ajungă la saturație (până la atingerea echilibrului secular fără eroziune), fie de efectuarea măsurătorilor asupra nuclizilor cosmogenici tereștri formați in situ de viață lungă sau apelând la date geologice

independente (**Nishiizumi și colab., 1990; Jull și colab., 1992; Brook și colab., 1995b**).

(ii) Ratele de producție pot fi determinate experimental, prin măsurarea în laborator a concentrației nuclidului în plăci cu compoziție cunoscută, care sunt plasate, în cadrul unui accelerator nuclear, într-un flux linear de particule a cărei energie poate fi extrapolată la fluxul radiativ secundar pe Pământ sau prin expunerea materialelor țintă, pe perioada mai multor ani, la radiația cosmică corespunzătoare altitudinilor ridicate (**Nishiizumi și colab., 1996**); și prin (iii) simulări numerice ale interacțiunilor nucleare și a altor procese fizice care ar fi responsabile de producerea nuclizilor (**Masarik și Reedy, 1995**). Deși toate aceste metode s-au dovedit a fi folositoare, ratele de producere a nuclizilor prin spalație, utilizate predominant în aplicațiile geocronologice, au fost deduse din calibrarea geologică (**Gosse și Phillips, 2001**). După obținerea ratelor de producție, acestea trebuie normalizate la nivelul mării și la latitudinea înaltă (Sea-Level and High Latitude, abreviat SLHL). Apoi, fie se aplică direct cea mai adecvată rată de producere regională, fie se folosește o rată de producere de referință, care se calculează ca media acestor diferite studii regionale (**Balco și colab., 2008**). Indiferent de metoda adoptată, trebuie luați în considerare factorii de scalare pentru a ajusta adecvat rata de producere de la rata regională sau globală (dată în condiții SLHL) la cea locală, a sitului de unde a fost prelevată proba, ținând cont de producerile variabile la latitudini și altitudini diferite (**Lal, 1991**). În prezent, se utilizează șase modele principale de scalare care tratează în diferite moduri variațiile ratelor de producere a nuclizilor (**Lal, 1991; Stone, 2000; Dunai, 2001; Desilets și Zreda, 2003; Lifton și colab., 2005; Desilets și colab., 2006**). Nu există o diferență semnificativă între modelele de scalare; în principiu, acestea manipulează efectele presiunii atmosferice, ale câmpului geomagnetic și ale variabilității activității solare, iar softurile utilizate în calculul vârstelor oferă un interval de vârste pentru a ilustra efectele fiecărui model.

INTERVALUL DE VÂRSTE ȘI APLICAȚII

Nuclizii stabili se acumulează în timp în funcție de rata lor de producție și vor ajunge în cele din urmă la echilibru cu rata de eroziune a suprafeței geomorfologice. În schimb, producerea nuclizilor radioactivi va egala în cele din urmă atât rata de eroziune, cât și

cantitatea de nuclizi pierduți prin dezintegrare. Starea de echilibru se numește saturație și limitează intervalul de vârste pe care nuclizii pot fi aplicați până în prezent (vezi **Figura 44**). Limita vârstei minime este determinată prin procedeul de măsurare ales (**Ivy-Ochs și Kober, 2008**).

Seletarea celui mai potrivit nuclid pentru diferite aplicații este condiționată de durata de expunere estimată a suprafeței de interes, altitudinea acesteia, precum și de natura studiului. În schimb, alegerea litologiilor poate restricționa utilizarea unor anumiți nuclizi.

Intervalele de vârstă efective, corepsunzătoare diferiților nuclizi, depind de timpul de înjumătățire și de rata lor de producere, precum și de limitele de detecție ale spectrometrului de masă utilizat. În cazul în care o suprafață geomorfologică a fost expusă în mod continuu și e neglijabil erodată, este posibilă datarea pre-cuaternară a formelor de relief cu ajutorul nuclizilor stabili și cu timp de înjumătățire mare (^3He , ^{10}Be , ^{21}Ne , ^{26}Al). De exemplu, suprafețele rocilor bine conservate din Dry Valleys, Antarctica au generat vârste minime de expunere de peste 2 Ma, cu rate de eroziune sub 1 mm/ka (**Brown și colab., 1991; Nishiizumi și colab., 1991a; Brook și colab., 1993, 1995a; Ivy-Ochs și colab., 1995; Schaefer și colab., 1999**). Suprafețele rocilor din alte climate pot suferi procese de eroziune mai ridicate, astfel că limita superioară a intervalului de vârstă aplicabil se datorează exclusiv proceselor geomorfologice. Nuclizii cu timp de înjumătățire mai scurt, precum ^{14}C și ^{36}Cl , ajung la saturație după 20 ka și respectiv 1 Ma, putând astfel oferi estimări ale vârstei minime și informații valoroase cu privire la eroziunea suprafețelor geomorfologice. Limita inferioară a intervalului de vârstă este controlată în principal prin combinarea ratei de producere a nuclizilor și limita de detecție analitică (adică este în funcție de nuclid și de locul de prelevare al probei). De exemplu, ^3He este ideal pentru datarea lavelor tinere pentru că are cea mai mare rată de producere ($P_3 \sim 116 \text{ atomi g}^{-1} \text{ olivină a}^{-1}$), iar concentrația de ^3H nucleogenic nu a devenit încă semnificativă (**Kurz, 1986; Cerling și Craig, 1994**). Inclusiv ^{10}Be ($P_{10\text{Be,s.l.}} \sim 6 \text{ atomi g}^{-1} \text{ cuarț a}^{-1}$) a fost folosit pentru datarea cu succes a morenelor glaciare din Holocenul târziu (**Gosse, 1994**) la altitudini mari (P_{10} la 3500 m $\sim 60 \text{ atomi g}^{-1} \text{ cuarț a}^{-1}$). Nuclizii cu timp de înjumătățire redus, precum ^{14}C și ^{36}Cl , vor avea, de asemenea, o retenție mai scurtă a

concentrațiilor aferente expunerii primare, fiind astfel mai adecvați pentru datarea rocilor care se presupune că au fost expuse anterior.

Utilizările nuclizilor cosmogenici formați în situ la suprafața terestră se dovedesc a fi vaste și complexe, putând fi aplicate în diferite medii/suprafețe geomorfologice: glaciar, versant, fluvial, de coastă/lacustru, vulcanic, deșertic, carstic, extraterestru, tectonic. O enumerare a acestor aplicații, însoțită de principalele publicații aferente, este oferită în **Tabelul 12.**

Tabel 12. Listă rezumativă a aplicațiilor în care s-a utilizat datarea cu nuclizi cosmogeni formați în situ a suprafața terestră (adaptat după **Darvill, 2013**).

Mediu/suprafață geomorfologică	Obiectul studiului	Exemple de publicații
Glaciar	Morene	Phillips și colab., (1990); Brown și colab., (1991); Brook și colab., (1993); Gosse și colab., (1995); Phillips și colab., (1996); Jackson și colab., (1997); Owen și colab., (2001); Briner și colab., (2002); Kaplan și colab., (2004); Schaefer și colab., (2006); Barrows și colab., (2007); Putnam și colab., (2010); Ballantyne (2012).
	Caracteristici rocă de bază	Nishiizumi și colab., (1991a); Bierman și colab. (1999); Fabel și colab., (2002); Marquette și colab., (2004); Harbor și colab., (2006); McCormack și colab., (2011); Hippe și colab., (2013).
	Grosimea stratului de gheață	Stone și colab., (2003); Bentley și colab., (2006); Todd și colab., (2010);
	Caracteristici glacio-fluviale	Hein și colab., (2009); Hein și colab., (2011)
	Ablație	Lal și colab., (1987); Jull și colab., (1994)

Versant	Alunecare teren	Ballantyne și colab., (1998); Barnard și colab., (2001); Sanchez și colab., (2010); Akçar și colab., (2012a)
	Translocare pantă	Small și colab., (1999); Heimsath și colab., (2005); Nichols și colab., (2007)
	Denudație suprafață	Brown și colab., (1995b); Heimsath și colab., (2000, 2001); Aguilar și colab. (2013)
Fluvial	Terase aluvionare	Molnar și colab., (1994); Hetzel și colab., (2002); Darling și colab., (2012)
	Inundații	Cerling și colab., (1994); Margerison și colab., (2005); Amidon și Farley (2011)
Costier/lacustru	Depozite de țărm	Trull și colab., (1995); Matmon și colab., (2003); Kurth și colab., (2011).
	Sedimente lacustre	Kong și colab., (2009); Davis și colab., (2011)
Vulcanic	Forme de relief vulcanice	Kurz și colab., (1990); Licciardi și colab., (1999); Goethals și colab., (2009); Medynski și colab., (2013)
Deșert/eolian	Eroziune eoliană și denudație	Bierman și Caffee (2001); Vermeesch și colab., (2010); Fujioka și Chappell (2011);
Carstic	Depuneri sedimente în peșteri	Granger și colab., (1997); Stock și colab., (2006); Matmon și colab., (2012)
Extraterstru	Impact meteoric	Nishiizumi și colab., (1991b); Phillips și colab., (1991)
Tectonic	Modificare elevație	Gosse și Stone (2001); Riihimaki și Libarkin (2007)
	Apariție falie	Zreda și Noller (1998); Palumbo și colab. (2004); Akçar și colab. (2012b)

Metode geocronologice absolute IV

Acumularea defectelor de iradiere

Pentru determinarea vârstelor absolute a obiectelor geologice, pe lângă metodele bazate pe urmărirea evoluției în timp a unei largi categorii de radionuclizi terigeni (primari și secundari) sau cosmogeni, au fost dezvoltate metode bazate pe acumularea în mineralele cu proprietăți electrice izolatoare a diferitelor tipuri de defecte de iradiere produse sub acțiunea radiațiilor ionizante emise tot de radionuclizii existenți în obiectele investigate. În felul acesta, din determinarea prin metode specifice a fiecărui tip de defecte, vârstele absolute pot fi calculate din compararea concentrației actuale a acestor tipuri de defecte cu viteza de formare a lor, viteză de formare la rândul ei proporțională cu concentrațiile celor mai importanți radionuclizi terigeni:

^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U și ^{238}U .

Ca și în cazul celorlalte metode geocronologice, metodele bazate pe acumularea defectelor de iradiere presupun îndeplinirea simultană a două condiții:

- Defectele de iradiere sunt stabile în tot intervalul considerat din momentul generării și până la momentul măsurării lor;
- Rata de producere a defectelor de iradiere trebuie să fie constantă pe toată durata existenței acestora.

Odată aceste condiții îndeplinite, este necesară determinarea a două mărimi în mod experimental:

- Doza totală absorbită sau concentrația totală de defecte de iradiere.
- Valoarea numerică a debitului dozei sau a ratei de producere a defectelor de iradiere.

În aceste condiții, vârsta absolută se calculează împărțind doză totală la debitul acesteia. La ora actuală, din această categorie de tehnici geocronologice fac parte metoda urmelor de fisiune, rezonanța electronică paramagnetică, termoluminescența și luminescența stimulată optic.

Metoda urmelor de fisiune

Metoda urmelor de fisiune este de dată relativ recentă, fiind propusă de **Fleisher și colab., 1975; McDougal, 1976; Naeser și Naeser, 1984** și se bazează pe evidențierea defectelor de iradiere generate în rețeaua cristalină a mineralelor cu proprietăți electrice izolatoare și bogate în uraniu. Deoarece limitele de aplicabilitate ale metodei sunt puternic dependente de conținutul de uraniu al mineralelor componente, vârstele determinate prin metoda urmelor de fisiune variază între câțiva ka și câțiva Ga (**Naeser și Naeser, 1984**). Au fost raportate determinări de vârste pe apatita, zircon, sfen, allanit, epidot, mice, granați sau obsidian. Precizia în determinarea vârstelor prin această metodă variază între 5% și 10%, în aceste cifre fiind inclusă și imprecizia determinată de erorile de calibrare. Existența unor temperaturi de recombinație termică a urmelor face ca vârstele astfel determinate să se refere la momentul ultimului episod metamorfic (dacă acesta a avut loc) din istoria rocii investigate. Pe lângă existența unui interval al temperaturilor de recombinație termică, recombinația este de asemenea determinată și de durata încălzirii.

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

Dintre toți izotopii radioactivi naturali existenți, numai ^{238}U are o constantă de dezintegrare suficient de mare pentru ca numărul dezintegrărilor prin fisiune spontană să genereze suficiente defecte pentru a putea fi evidențiate.

Din cauza probabilității mici de dezintegrare prin fisiune spontană, constanta de dezintegrare corespunzătoare a ^{238}U variază în funcție de autorii măsurărilor între $6,85 \cdot 10^{-17} \text{ an}^{-1}$ și $8,57 \cdot 10^{-17} \text{ an}^{-1}$.

În urma procesului de fisiune (spontană sau indusă) sunt generate două nuclee a căror masă este aproximativ egală cu jumătate din masa atomică a nucleului de uraniu, fiecare având o sarcină pozitivă, energia lor totală fiind de circa 200 MeV. Din acest motiv fragmentele de fisiune sunt considerate particule puternic ionizante, fiind capabile să distrugă rețeaua cristalină a mineralului gazdă pe o lungime de câțiva microni, lucru pe care particulele alfa, având masa și sarcina mult mai mici, nu o pot face, acestea trecând prin rețeaua cristalină practic fără o deteriora. În felul acesta, în mineral vor fi înregistrate numai dezintegrările ce au loc prin fisiune spontană sau indusă.

Pentru determinarea vârstei unei probe este necesară determinarea simultană atât a numerelor de nuclee dezintegrate, cât și numărul nucleelor rămase nedezintegrate. În cazul metodei urmelor de fisiune, fiecare din aceste două numere este determinat în mod diferit, dar pe aceeași probă, ceea ce reprezintă un avantaj deosebit.

Numărul de nuclee de ^{238}U dezintegrate prin fisiune spontană se determină numărând urmele apărute pe suprafața șlefuită și decapată a mineralului, în timp ce numărul de nuclee de ^{238}U rămase nedezintegrate se determină iradiind cu neutroni termici proba decapată și decapând-o încă o dată în același condiții. În urma iradierii cu neutroni termici, izotopul ^{235}U ce însoțește izotopul ^{238}U suferă fenomenul de fisiune indusă, în probă fiind generate urme de fisiune identice cu cele apărute prin fisiunea spontană a ^{238}U . Datorită structurii diferite, nucleele de ^{238}U și ^{235}U se comportă fundamental diferit la iradierea cu neutroni termici, cele ale izotopului ^{238}U nefizionând deloc. Presupunând o distribuție uniformă pentru cele două categorii de nuclee, densitățile urmelor pe suprafața mineralului vor fi proporționale cu numărul de nuclee existente într-un volum adiacent suprafeței investigate pe o adâncime egală cu lungimea parcursului maxim al fragmentelor de fisiune (volumul sensibil) și care au suferit fenomenul de fisiune spontană sau indusă.

În felul acesta, densitatea urmelor de fisiune indusă (ρ_{fs}) va fi descrisă de relația:

$$\rho_{fs} = \lambda_{fs} i_{238} N_t (1 - e^{-\lambda_{238} t})$$

unde: λ_{fs} este constanta de dezintegrare a ^{238}U prin fisiune spontană, i_{238} este abundența izotopică relativă a ^{238}U , N_t este numărul total de nuclee de uraniu existente la momentul actual în volumul sensibil al probei, $\lambda_{238}=1.55125 \cdot 10^{-10}$ este constanta de dezintegrarea totală a ^{238}U , t este vârsta probei.

Densitatea urmelor de fisiune induse în urma iradierii cu neutroni termici (ρ_i) are expresia:

$$\rho_i = \Phi \sigma_{235} i_{235} N_t$$

Unde Φ este fluența neutronilor termici, σ_{235} este secțiunea eficace de fisiune indusă a ^{235}U , i_{235} este abundența relativă a ^{235}U .

De aici rezultă ecuația de determinare a vârstei:

$$t = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left[1 + \Phi \sigma \frac{\rho_{fs}}{\rho_i} \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{fs}} \frac{i_{235}}{i_{238}} \right]$$

$$\frac{i_{235}}{i_{238}} = 1/137,88$$

unde

Pentru a evita determinarea valorilor experimentale a fluenței de neutroni termici, se folosesc de regulă probe standard de vârstă t_s bine determinată și care, iradiată împreună cu probele investigate, permit determinarea vârstelor necunoscute prin intermediul relațiilor:

$$t = t_s \frac{\frac{\rho_{fs}}{\rho_i}}{\frac{\rho_{fs}}{\rho_i} \Big|_s} = \xi \frac{\rho_{fs}}{\rho_i} \Big|_s, \quad \text{unde} \quad \xi = \frac{t_s}{\rho_{fs} \Big|_s}$$

În cazul unor probelor puternic eterogene cum este cazul cristalelor zonale de zircon, pentru determinarea vârstelor pot fi folosite drepte izocrone obținute reprezentând grafic densitatea urmelor fosile în funcție de densitatea urmelor induse, panta izocronei fiind, ca și în varianta clasică, proporțională cu vârsta probei (**Burkhard & Kral, 1982**).

Dependența concentrației și chiar a dimensiunilor urmelor de fisiune de istoria termică a rocii reprezintă o sursă suplimentară de informație privind sistemul investigat. Pentru a corecta într-o anumită măsură erorile introduse de unul sau mai multe episoade de încălzire a rocii, determinarea numărului de urme fosile este însoțită de determinarea, în special în mineralele în care urmele au o formă puternic alungită cum este cazul apatitei, a lungimii acestora, rezultatele fiind apoi prezentate sub forma unei histograme. Prezența unui singur maxim indică de obicei o răcire lentă a mineralului sub temperatura de recombinație, în timp ce prezența a unui al doilea maxim pentru lungimi mai mici este legată de obicei cu existența unui moment de încălzire parțială ulterior momentului răcirii inițiale.

Pentru compensarea efectelor eventualelor erori generate de încălzirea rocii după cristalizarea acesteia, s-au imaginat două tehnici diferite, bazate fie pe recoacerea treptată a mineralelor investigate urmată de iradierea și determinarea dependenței lungimii urmelor de temperatură de recoacere (**Storzer & Wagner, 1969; Vasaru & Cosma, 1998**), fie prin recoacerea în palier (**Storzer & Wagner, 1982; Vasaru & Cosma, 1998**). Ambele tipuri de tratamente permit, dacă sunt corect aplicate, reducerea incertitudinii în determinarea vârstelor până la o valoare de 5%-10%.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Un avantaj major al metodei urmelor de fisiune constă în faptul că mineralele ce sunt datate nu trebuie să fie de înaltă puritate, cum este cazul pentru restul metodelor.

Mineralele ce trebuiesc datate sunt selectate din roca investigată, șlefuite cu pulbere de diamant, suprafețele astfel rezultate sunt decapate cu acid fluorhidric (pentru sticle și mice), acid azotic (pentru apatit), hidroxid de sodiu sau potasiu (pentru sfen și zircon)

pentru a evidenția urmele fosile care apoi sunt numărate sub microscop. Pentru a menține erorile statistice în limite rezonabile, densitatea urmelor fosile trebuie să depășească un minimum de 10 urme/cm.

Probele sunt apoi iradiate cu neutroni termici într-un reactor nuclear, în prezența unor probe standard pentru monitorizarea fluenței de neutroni. Probele astfel iradiate sunt din nou decapate pentru a evidenția urmele de fisiune indusă. Dubla decapare face ca urmele de fisiune fosilă să aibă dimensiuni mult mai mari decât cele induse astfel încât diferențierea lor este foarte ușor de făcut.

Datorită formei lor regulate, determinarea densității atât a urmelor fosile cât și a celor induse poate fi ușor automatizată folosind softuri specializate în analiza de imagini.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Datorită simplității sale, metoda urmelor de fisiune a devenit una din metodele standard pentru determinarea vârstelor absolute a rocilor vulcanice și metamorfice. De asemenea, poate fi folosită la datarea rocilor tinere dar bogate în uraniu cum este zirconul, dar și la datarea rocilor precambriene sărace în uraniu cum este muscovitul.

Datorită faptului că majoritatea mineralelor pentru care poate fi folosită pot fi datate și prin metodele convenționale K/Ar, Ar/Ar, U/Pb, Th/Pb sau U/Th, metoda urmelor de fisiune este foarte indicată ca metodă alternativă pentru verificarea rezultatelor obținute cu aceste metode.

LIMITĂRI

Principala limitare a metodei urmelor de fisiune este datorată impreciziei de circa 10-20% în determinarea constantei de dezintegrare a ^{238}U pentru fisiunea spontană. În același timp, ca și în cazul celorlalte metode, încălzirea mineralelor conduce la ștergerea treptată până la dispariția totală a urmelor, ceea ce conduce la vârste mai mici decât cele reale. Pentru a compensa parțial acest dezavantaj au fost elaborate proceduri speciale ce au în

vedere tratamente termice suplimentare ale mineralelor investigate (Stortzer & Wagner, 1969; 1982; Vasaru & Cosma, 1998). În același timp, trebuie luat în considerare conținutul de uraniu al mineralelor pentru a le alege pe cele mai adecvate pentru vârsta prezumtivă a rocii sau a formațiunii investigate.

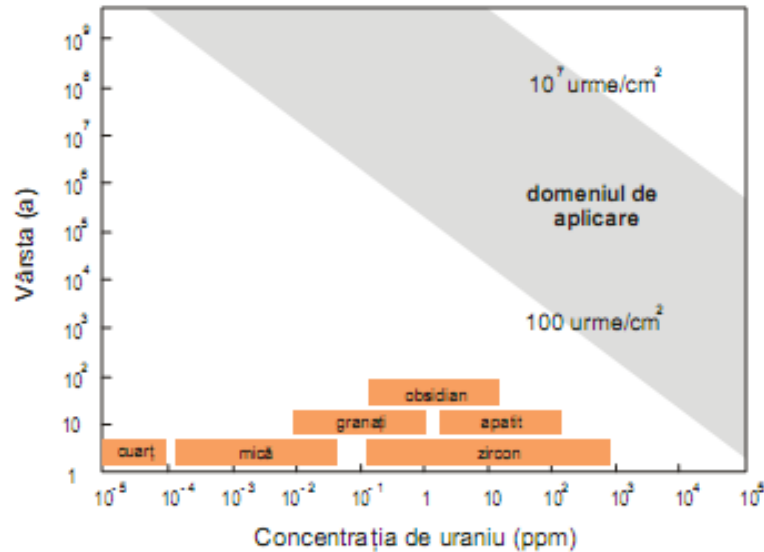


Figura 45. Domeniul de aplicare al metodelor fragmentelor de fisiune în funcție de concentrațiile de uraniu din mineralele utilizate (după Kaufhold & Herr, 1967).

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Metoda urmelor de fisiune a fost folosită pentru datarea a 13 probe de roci metamorfice, eruptive (gnais pelitic, granit, migmatit, șist cu înalt grad de metamorfism) și calco-silicice recoltate în cadrul programului Ocean Drilling (Hole 976B) de pe fundul mării Alboran. Analiza distribuției lungimilor urmelor de fisiune și omogenitatea vârstelor determinate pe apatite au indicat un proces de răcire rapidă până la o temperatură sub 60° C ce a avut loc acum 18-19 Ma. Datele acestea au indicat un proces de exhumare ce a început la o adâncime de câțiva kilometri și care cel mai probabil este responsabil pentru morfologia actuală a fundului mării Alboran. Vârsta de răcire astfel determinată este în foarte bună concordanță cu vârsta rocilor de pe fundul Mării Alboran determinate prin

metoda Ar/Ar, ceea ce confirmă legătura dintre procesul de exhumarea al fundamentului cristalin și formarea Mării Alboran (**Hurford și colab., 1999**).

Insula Corsica ocupă o poziție unică în Marea Mediterană de Vest deoarece pe insulă se regăsesc atât vestigii ale orogenezei Alpine cenozoice, cât și ale extinderii și a colapsului bazinului Mării Mediterane ce a urmat acesteia. Deoarece urmele de fisiune permit atât datarea diferitelor formațiuni geologice, cât și reconstituirea istoriei termice a formațiunii investigate, această metodă a fost folosită pentru a elucida evoluția termică și morfologică a insulei. Rezultatele obținute pe 41 de fragmente de apatit prin metoda urmelor de fisiune au condus la valori ale vârstelor cuprinse între $10,5 \pm 0,5$ Ma și $53,8 \pm 0,8$ Ma, având o distribuție anizotropă, cele cu o vârstă mai mică de 20 Ma fiind răspândite în jumătatea vestică a insulei, zona centrală muntoasă a insulei corespunzând vârstelor intermediare cuprinse între 20 Ma și 30 Ma, în timp ce vârstele cele mai mari de până la 53,8 Ma fiind întâlnite în partea sud-vestică a insulei. Probele colectate de-a lungul coastelor vestice și nord-vestice confirmă un proces de denudație erozională la scară kilometrică legat de formarea riftului Ligurio-Provençal și de formarea bazinului mării Tirenene. Probele mai tinere de pe latura estică a insulei sugerează o migrație a procesului de eroziune din partea vestică în cea estică, cel mai probabil datorită migrării locului de extensie a scoarței (**Zarki-Jakni și colab., 2004**).

Metoda urmelor de fisiune în combinație cu metoda de dezechilibru U/Th au fost folosite pentru reconstituirea istoriei termice și tectonice a Munților Sandia și a formațiunii Hagan ce flanchează flancul estic al riftului Rio Grande din statul New Mexico, SUA. Ambele metode geocronologice au confirmat existența unui prim proces de răcire a Munților Sandia ce a avut loc în primă parte a Miocenului, între 22 Ma și 17 Ma, urmată de o reducere semnificativă a vitezei de răcire la mijlocul Miocenului, între 16 Ma și 14 Ma, perioadă corespunzătoare unui hiatus în formarea bazinului Albuquerque, urmat de o creștere momentană a vitezei de răcire datată acum 14 Ma, urmată din nou de o răcire lentă ce durează până în prezent. Comparând aceste viteze de răcire cu cele din gresiile permiane și jurasice măsurate în formațiunea Hagan la nord-est de munții Sandia, a fost posibilă calibrarea fluxurilor termice din zona Munților Sandia, ajungându-se la concluzia că acesta au fost cu circa 5 mW/m^2 mai mari în Oligocen decât cele din

Neogen. Măsurătorile efectuate pe teren în conexiune cu datele de vârstă au indicat faptul că cel puțin 3,1 km de material au fost exhumați din Munții Sandia și alți 2,4 km au fost ridicați datorită mișcărilor orogenetice începute în Miocenul inferior și extinse până în prezent (**House și colab., 2003**).

Stratigrafia Cenozoicului superior din Noua Zeelandă a fost stabilită pe baza celor mai importante evenimente marine, marea majoritate vizând microfauna locală, ceea ce a făcut relativ dificilă corelarea acesteia cu stratigrafia corespunzătoare din emisfera nordică. Existența a mai multor straturi de tefra riolitica intercalate între nivelele fosilifere a făcut posibilă stabilirea unei cronologii absolute a acestora și în final corelarea sincronă cu GTS2004. Folosind metoda urmelor de fisiune a fost datat un strat de tefra aflat la 6 metri adâncime în albia râului Mangapoike River, din regiunea Gisborne din Insula de Nord a Noii Zeelande, pentru care a fost determinată o vârstă de 5.74 ± 0.34 Ma, corespundență limitei Messinian-Zanclean (Miocen-Pliocen) din regiunea Mării Mediterane. Este interesat de remarcat că orizontul așa datat corespunde unei discontinuități a faunei de foraminifere, ceea ce poate fi explicat printr-o scădere eustatică a nivelului mării ce a marcat cel mai tânăr final de perioadă glaciară din Miocen (**Shane, 1998**).

Mai multe fragmente de tefra produse în timpul erupțiilor vulcanice de la finele Pliocenului ale vulcanilor din Câmpul Vulcanic Wrangell și din arcul vulcanic Aleutin, peninsula Alaska au fost folosite pentru a data sedimentele din districtul aurifer Klondike din peninsula Yukon, Alaska. Vârstele astfel determinate au variat între 2,6 Ma și 3,3 Ma, plasând formațiunea cunoscută sub numele de White Channel Gravel la finele Pliocenului, în bună concordanță cu măsurătorile efectuate prin metoda Ar/Ar, care au indicat o vârstă de 2,62 Ma, acest exemplu ilustrând capacitatea metodei de a determina vârste mici folosind nu apatită ci sticlă vulcanică (**Westgate și colab., 2003**).

Metoda urmelor de fisiune, corect aplicată, reprezintă una din cele mai simple și în același timp exacte metode geocronologice, a cărei câmp de aplicabilitate se întinde de la finele Cenozoicului la mijlocul Proterozoicului. În plus, prin analiza distribuției lungimilor urmelor de fisiune se poate reconstitui cu o precizie acceptabilă istoria ultimelor etape de răcire a formațiuni geologice investigate.

Datarea prin termoluminescență și luminescență stimulată optic

Termenul de luminescență este utilizat pentru a defini radiația electromagnetică (în general, cu lungimi de undă în domeniul vizibil) emisă ca urmare a excitării non-termice a atomilor sau moleculelor. Materialele luminescente au, în general, structură cristalină și sunt caracterizate de capacitatea de a absorbi energie, de a înmagazina o parte din această energie și de a o emite sub formă de fotoni în momentul stimulării.

Fenomenele luminescente sunt generate de o categorie amplă de procese fizice. În ce privește datarea însă, doar procesele de luminescență stimulată optic (OSL) și termoluminescență (TL) sunt de interes (**Bøtter-Jensen și colab., 2003**).

Ne referim la luminescență stimulată optic atunci când stimularea semnalului luminescent se efectuează cu o sursă de lumină. În literatură sunt întâlniți uneori și termeni mai specifici, în funcție de lungimea de undă a radiației folosite: IRSL (infrared stimulated luminescence) - stimulare cu lungime de undă în infraroșu, GLSL (green light stimulated luminescence) - stimulare cu lungime de undă în domeniul vizibil, respectiv verde, sau BLSL (blue light stimulated luminescence) - stimulare cu lungime de undă în domeniul vizibil, respectiv albastru. Datarea prin luminescență stimulată optic se aplică, în marea majoritate a cazurilor, pe cristale de cuarț și feldspat.

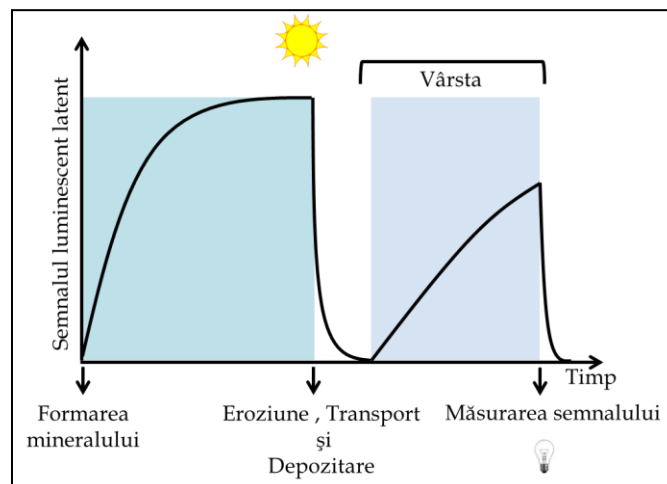


Figura 46. Reprezentare schematică a datării prin luminescență stimulată optic a sedimentelor.

Momentul care este datat prin tehnica luminescenței stimulate optice este un moment de zero, când semnalul luminescent latent acumulat de minerale în trecut este resetat. În cazul sedimentelor, momentul resetării semnalului apare odată cu expunerea acestora la lumina solară, pe durata proceselor de eroziune, transport și depozitare. Odată eliberată energia stocată anterior în minerale și adus „cronometrul luminescent” la zero, semnalul luminescent latent începe să se acumuleze din nou prin expunere la fluxul natural de radiații nucleare (de exemplu, când mineralele deja depozitate sunt protejate față de expunerea la lumina solară prin depunerea la suprafață a altor granule). În momentul datării, semnalul acumulat este îndepărtat în laborator prin expunerea granulelor minerale la același agent de resetare a informației, în cazul nostru, lumina. Ceea ce face diferența este faptul că, de această dată, semnalul luminescent este măsurat și utilizat în determinarea timpului care a trecut între cele două momente în care semnalul a fost resetat. În cazul în care semnalul nu a fost complet resetat, vârsta OSL va supraestima vârsta reală (vezi **Olley și colab., 1998**). Acest principiu este ilustrat în **figura 46**, pentru cazul particular al datării sedimentelor prin metoda luminescenței stimulate optice.

Deși procesele care generează fenomenele de luminescență în cristalele naturale caracterizate de goluri energetice semnificative sunt complicate și nu au fost încă complet înțelese, acest fenomen poate fi utilizat pentru datare (vezi **Aitken, 1985, 1998**). Punctul de plecare în înțelegerea mecanismului de producere a fenomenului luminescent și al modului în care acesta poate fi utilizat pentru datare îl reprezintă următorul model simplificat (**Figura 47**), numit modelul general al unei capcane.

Luminescența este caracteristică substanțelor cu o structură ordonată, precum cristalele și unele materialele vitroase. Existența unei ordini în structură, chiar și doar localizată, permite o abordare din punct de vedere al stărilor energetice delocalizate (benzi). Materialele luminescente pot aparține semiconductorilor sau izolatorilor. Aceasta implică separarea benzilor energetice principale delocalizate printr-o bandă interzisă. Într-un cristal perfect, în această bandă interzisă nu există nivele de energie. Însă, cristalele formate în natură conțin defecte cum ar fi impurități și ioni sau atomi lipsă, care dau naștere stărilor localizate sau a nivelelor de energie intermediare în interiorul benzii interzise.

Informația latentă acumulată în urma expunerii mineralelor la radiațiile nucleare emise de radionuclizii care există în mod natural în mediu și care au un timp de înjumătățire mare apare sub forma electronilor capturați în urma interacțiunii radiației ionizante cu cristalul. Electronii din banda de valență primesc un surplus de energie și pot părăsi această bandă, urcând în banda de conducție. Pentru fiecare electron urcat în banda de conducție rămâne în urmă un gol (privit ca o sarcină pozitivă) în banda de valență. Dar, în această stare delocalizată nu este permisă acumularea electronilor, concentrația lor din această bandă trebuind să fie cvasistaționară. Prin urmare, o parte dintre aceștia vor cădea înapoi în banda de valență, în timp ce o altă parte pot fi capturați de către defectele de tip T (capcane de electroni), respectiv L (centri de luminescență), localizate în banda interzisă. Același fenomen este suferit și de golurile din banda de valență, care pot fi la rândul lor capturate.

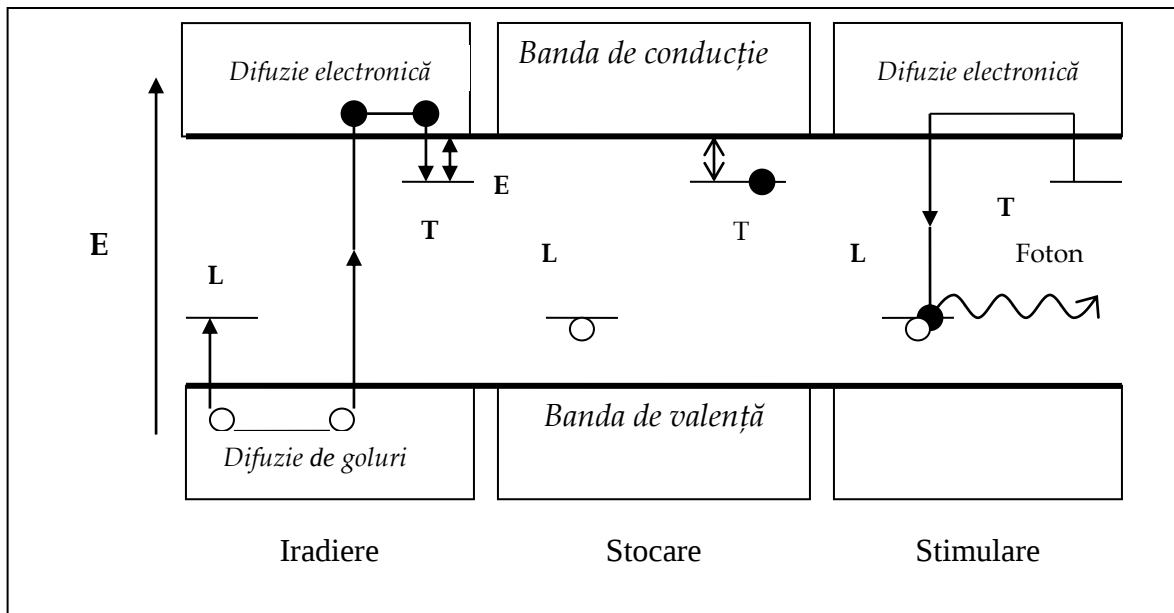


Figura 47. Mecanismul fenomenului de luminescență (redesenat după Aitken (1985)). *T* reprezintă capcanele de electroni, în timp ce *L* reprezintă centrii de luminescență.

Timpul de viață al electronilor stocați într-un anumit tip de capcană este determinat de energia E , care reprezintă diferența în termeni energetici dintre partea inferioară a benzii de conducție și nivelul localizat. Cu alte cuvinte, E , în general, reprezintă adâncimea capcanei. Electronii din aceste capcane se supun unei distribuții de tip Maxwell-Boltzmann, astfel încât probabilitatea de a părăsi capcanele datorită agitației termice este dată de adâncimea lor (E). Astfel, în cazul datării prin luminescență, interesul este îndreptat asupra capcanelor suficient de adânci (1.6 eV sau mai mult), în care viața medie a electronilor este de ordinul milioanelor de ani.

Prin stimularea mineralelor cu lumină de o anumită lungime de undă, electronii sunt eliberați din capcane și o parte din aceștia se pot recombină cu golurile în așa-numiții centri de recombinare. Aceste recombinații pot fi acompaniate de emisia unui fonon (care este absorbit de rețea) sau de emisia unui foton. Aceasta din urmă este numită luminescență, iar centrul de recombinare este numit centru de luminescență. Luminescența emisă este proporțională cu numărul de electroni capturați, și astfel cu energia acumulată din fluxul de radiații ionizante.

Modelul redat anterior (GOT – General One Trap Model) reprezintă cea mai simplificată formă a mecanismului de producere a fenomenului luminescent, întrucât complexitatea mineralelor naturale impune considerarea mai multor tipuri de capcane și centri de recombinare care pot intra în competiție.

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

În datarea prin luminescență, vârsta se obține din următoarea ecuație:

$$Vârsta = \frac{Paleodoza}{Debitul dozei}$$

Paleodoza sau arheodoza redă energia absorbită din fluxul de radiații nucleare de către minerale din momentul în care acestea au fost ultima dată expuse la lumina solară. Unitatea de măsură pentru doza totală absorbită este reprezentată de Gray (Gy), aceasta

fiind definită ca 1 Joule per kg. Paleodoza nu poate fi determinată direct, întrucât este o doză combinată, rezultată în urma expunerii la radiații α , β și γ . Astfel, paleodoza este determinată experimental ca o doză echivalentă, adică doza indusă artificial în urma iradierii probei în laborator, care să producă un răspuns luminescent egal cu cel natural.

Debitul dozei redă cantitatea de energie care este absorbită per unitate de masă într-o anumită perioadă de timp și se calculează pe baza concentrației radionuclizilor dintr-o probă. Unitatea de măsură tipică utilizată pentru debitul dozei este Gray per 1000 de ani (Gy ka^{-1}), iar când unitatea de timp este 1 an, vorbim de doză anuală (Gy a^{-1}). Astfel, putem rescrie ecuația vârstei ca fiind:

$$\text{Vârsta} = \frac{\text{Doza echivalentă}}{\text{Doza anuală}}$$

Doza echivalentă reprezintă semnalul luminescent natural corectat pentru schimbări în sensibilitate, iar sensibilitatea luminescentă este o măsură a semnalului luminescent care rezultă din absorbția unei doze date. În acest caz, ecuația vârstei devine:

$$\text{Vârsta} = \frac{\text{Semnalul OSL}}{\text{Sensibilitatea OSL} \times \text{Doza anuală}}$$

Determinarea dozei echivalente folosind protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR)

Protocolul uni alicotă regenerativ (SAR) a fost dezvoltat de **Murray și Wintle (2000)** și completat ulterior (**Murray și Wintle, 2003**), fiind considerat astăzi cea mai robustă tehnică de datare luminescentă disponibilă pentru exploatarea semnalelor OSL din cuarț, în scopul obținerii de doze echivalente pentru sedimente (**Murray și Olley, 2002; Wintle și Murray, 2006**). Estimarea cu acuratețe a dozei echivalente are loc doar dacă se îndeplinesc următoarele condiții (**Murray și Wintle, 2000**):

- a) competiția pentru sarcini pe durata umplerii capcanelor trebuie să fie aceeași de-a lungul iradierii în laborator, precum și a iradierii naturale;

- b) răspunsul OSL este menținut neschimbat (luminescență per unitate de sarcini capturate) în timpul măsurării atât a semnalului natural, cât și a celui indus în laborator;
- c) semnalul selectat pentru datare trebuie să provină din capcane stabile în timp geologic (semnalul trebuie selectat cu atenție, iar componentele nedorite trebuie îndepărtate).

Procedura începe cu măsurarea dozei naturale (D_0) pe care a primit-o proba până în momentul colectării, după ce alicota este preîncălzită. Proba este apoi iradiată cu o doză test, încălzită și este măsurat semnalul luminescent la doza test (D_t), încheindu-se primul ciclu de măsurare. Următorul ciclu începe cu iradierea probei cu o doză regenerată (D_1), urmând apoi preîncălzirea și măsurarea semnalului luminescent OSL în aceleași condiții ca și în primul ciclu de măsurare. Alicota este iradiată din nou cu aceeași doză test, încălzită și măsurat din nou răspunsul luminescent la doza test. Acest ciclu regenerativ se poate repeta de câte ori este necesar, modificându-se doar valoarea dozei regenerate astfel încât să se obțină o curbă de creștere a semnalului, pe care valoarea semnalului luminescent natural poate fi interpolată pentru a se obține doza echivalentă.

Tabelul 13. *Secvență tipică a protocolului SAR generalizat pentru cuarț (după Murray și Wintle, 2000, 2003).*

Pas	Tratament	Semnal măsurat
1.	Iradierea, doză D_i	-
2.	Preîncălzire (160-300°C timp de 10 s)	-
3.	Stimulare timp de ~ 40 s la 125°C	L_i
4.	Iradiere, doză test D_t	-
5.	Încălzire (cutheat) la $T^\circ\text{C} < T$ Preîncălzire	-
6.	Stimulare timp de 40 s la 125°C	T_i
7.	Întoarcere la pasul 1	-

Corecția în sensibilitate se realizează utilizând răspunsul luminescent generat de expunerea la o doză test, imediat după determinarea semnalului luminescent natural și după măsurarea fiecărei doze regenerative. Valorile dozelor regenerative se aleg astfel încât valorile răspunsului luminescent artificial (regenerat), corectat în sensibilitate, (L_i/T_i), să încadreze valoarea răspunsului luminescent natural (L_0/T_0).

Pentru evaluarea protocolului SAR ca metodă adecvată în determinarea dozei echivalente pentru o anumită probă, au fost propuse trei teste intrinseci (**Wintle și Murray, 2006**). Repetarea măsurătorii pentru o doză identică cu prima doză regenerată din ciclul de măsurători este utilizată în cadrul testului raportului de repetare (*recycling ratio test*). Valoarea raportului dintre cele două puncte corectate în sensibilitate (răspunsul la prima doză regenerată și la aceeași doză repetată la finalul ciclurilor de măsurare) nu trebuie să devieze cu mai mult de 10% față de unitate. În aceste condiții se consideră că protocolul SAR oferă corecții acceptabile pentru schimbările de sensibilitate care au loc de-a lungul ciclurilor de măsurare (**Wintle și Murray, 2000**). În cadrul celui de-al doilea test, cel de recuperare a semnalului (*recuperation test*), măsurarea răspunsului luminescent pentru o doză regenerativă nulă ar trebui să înregistreze un semnal 0, verificând astfel existența semnalelor reziduale. Însă, transferul de sarcini din capcanele mai adânci, ca urmare a iradierilor, stimulărilor optice și preîncălzirilor repetate determină apariția unui semnal nenul. Acest semnal este cunoscut în literatura de specialitate ca semnal recuperat (*recuperation signal*) (**Aitken și Smith, 1988**). **Murray și Wintle (2000)** au sugerat că valoarea acestui semnal nu ar trebui să depășească 5%. Testul de recuperare a dozei (*dose recovery test*) (**Murray și Wintle, 2003; Wintle și Murray, 2006**) reprezintă cel de-al treilea test intrinsec protocolului SAR. În cadrul acestui test, o anumită alicotă este iradiată în laborator cu o doză cunoscută, subsecvent resetării prin stimulare optică a semnalului luminescent natural. Această doză este măsurată apoi ca o doză necunoscută, iar raportul dintre doza măsurată și doza dată trebuie să fie egal cu unitatea. Orice protocol robust trebuie să poată recupera cu precizie o astfel de doză cunoscută, acesta fiind un test stringent, deși nu unul complet. Cel mai complet test disponibil pentru o probă constă în întrunirea tuturor condițiilor din laborator și în concordanța datelor obținute cu datele independente de control, în cazul în care acestea sunt disponibile.

Determinarea dozei anuale

Alături de doza echivalentă, pentru determinarea vârstelor prin metoda luminescenței, este necesară cunoașterea dozei anuale, aceasta reprezentând debitul cu care granulele minerale absorb energia din fluxul radiațiilor nucleare existente în mod natural în mediu.

Tipurile de radiație care provin din elementele radioactive naturale și care sunt relevante pentru datarea prin luminescență sunt radiațiile alfa, beta și gamma; de asemenea, acestora li se adaugă și o anumită contribuție a radiației cosmice. Astfel, debitul dozei se constituie din componenta internă, externă și cea cosmică. Rata dozei interne își are originea în elementele radioactive care pot fi prezente în rețeaua mineralului. În cuarț contribuția debitului dozei interne din totalul debitului dozei este considerat a fi neglijabilă. Rata dozei externe se compune din toate radiațiile care acționează asupra granulelor luminescente din sedimentele înconjurătoare și provine din ^{40}K , abundent în unii feldspați, mice sau minerale argiloase și din radionuclizii naturali cu viață lungă din serile de dezintegrare ale ^{238}U , ^{235}U și ^{232}Th . O contribuție minoră la rata dozei totale este dată de prezența ^{37}Rb (de obicei $< 1\%$). În calcularea ratei dozei externe, de mare importanță este umiditatea sedimentelor deoarece atenuarea radiației ionizante este mai mare dacă porii din sedimente sunt umpluți cu apă, puterea de oprire (pierderea energiei) a radiațiilor fiind mai mare în cazul apei decât în cazul cuarțului. Relevanță pentru datarea prin luminescență prezintă doar componenta dură a radiației cosmice, formată în principal din miuoni. În literatura de specialitate sunt disponibile formule de calcul a debitelor dozelor cosmice pentru orice adâncime, altitudine, latitudine geomagnetică (**Prescott și Hutton, 1994**).

În timp ce particulele alfa pătrund în materiale, cum ar fi sedimentele, până la 0,025 mm (25 μm), particulele beta și gamma pătrund mai mult: câțiva milimetri, respectiv câteva zecimi dintr-un metru. Datorită dimensiunilor mici în comparație cu adâncimea de penetrare a radiațiilor alfa, particulele fine sunt complet penetrate de toate cele trei tipuri de radiație. Totodată, particulele alfa induc mai puțin semnal luminescent cu privire la energia absorbită, între 5-20% în comparație cu radiația beta și gamma (**Aitken, 1998**). Deoarece doza echivalentă este determinată prin iradierii beta, sunt necesare corecții

pentru a lua în considerare o contribuție mai redusă a particulelor alfa în producerea luminescenței. Deoarece granulele din fracțiunea fină de material sunt penetrate în totalitate de particulele alfa, contribuția radiației alfa trebuie evaluată. Pentru aceasta s-a adoptat o eficiență relativă de aproximativ 0.1 (**Aitken, 1985**). În cazul fracțiunilor grosiere, atenuarea particulelor alfa și beta trebuie luată în considerare, împreună cu efectul decapării.

În general, pentru determinarea debitului dozei se folosește spectrometria gama de înaltă rezoluție. Pe baza acestei tehnici se măsoară concentrația de radionuclizi din care poate fi derivată doza anuală, utilizând factori de conversie. Factorii de conversie a concentrațiilor în debitul dozei, cei mai frecvent folosiți, sunt cei prezentați de **Adamiec și Aitken (1998)**.

Luând în considerare cele menționate anterior, doza anuală se calculează pe baza formulei:

$$Doza\ anuală = a \cdot \frac{D_{\alpha(U,Th)}}{1+1,5WF} + \frac{D_{\beta(U,Th,K,Rb)}}{1+1,25WF} + \frac{D_{\gamma(U,Th,K)}}{1+1,14W F} + D_{cos}$$

unde, a este factorul de eficiență a radiațiilor alfa în inducerea luminescenței; W este nivelul de saturație; F e fracția de saturație; D_{α} , D_{β} , D_{γ} reprezintă contribuțiile diferitelor tipuri de radiații la doza anuală; D_{cos} reprezintă componenta cosmică.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Întreaga procedură de preparare a probelor pentru determinarea paleodozei se desfășoară în camera obscură, sub lumină roșie sau portocalie de mică putere, pentru a se evita orice pierdere de semnal luminescent din mineralele de interes pentru datare. Procedurile convenționale pentru prepararea probelor în laborator au fost descrise de **Zimmerman (1971)**, **Lang și colab. (1996)** și **Frechen și colab. (1996)**.

Primul pas în prelucrarea probelor pentru extragerea mineralelor de interes constă în aplicarea unui tratament chimic cu HCl (10%) pentru îndepărtarea carbonaților. Se adaugă HCl (10%), se amestecă, se lasă peste noapte iar a doua zi probele se clătesc cu

apă distilată de 3 până la 5 ori. Următoarea etapă cuprinde un tratament chimic cu H_2O_2 (10%, 30%) pentru îndepărtarea materiei organice. Tratamentul chimic este urmat de cernerea umedă a probelor pe site de diferite dimensiuni, obținându-se astfel următoarele fracțiuni: 63-90 μm , 90-125 μm , 125-180 μm , 180-250 μm și >250 μm .

Fracțiunile obținute după sitare constau dintr-un complex de diferite minerale care au densități diferite și pot fi separate prin centrifugare în soluții de lichid greu de anumite densități. Soluțiile de densități diferite se obțin pe bază de metatungstat de sodiu (sare anorganică grea) și apă distilată ($\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \times \text{H}_2\text{O}$).

Pentru separarea cuarțului, primul pas constă în centrifugarea probei poliminerale în soluție de lichid greu de densitate 2.62 g/cm^3 . Aceasta permite separarea cuarțului și plagioclazului de mineralele mai ușoare, cum sunt argila, feldspații cu potasiu și cei cu sodiu. Probele se centrifughează 30 de minute la 3000 de rotații pe minut. Apoi, fracțiunea cu densitate > 2.62 g/cm^3 se centrifughează în soluție de lichid greu de densitate 2.75 g/cm^3 . În acest caz, cuarțul și plagioclazul vor reprezenta fracțiunea care plutește la suprafața lichidului, având densitate <2.75 g/cm^3 , în timp ce fracțiunea formată din mineralele grele, cu densitate > 2.75 g/cm^3 , se depune. Cuarțul nu mai poate fi separat de plagioclază pe baza diferenței de densitate. Astfel, în cazul fracțiunii grosiere se aplică un tratament cu HF (40%) timp de 40 de minute, respectiv un tratament cu acid hexafluorosilicic (H_2SiF_6) timp de 5 zile pentru granulele fine de cuarț. Tratamentul chimic cu HF decapează stratul exterior al granulelor, îndepărtând astfel contribuția externă a particulelor alfa și, totodată, separând cuarțul de plagioclaz prin dizolvarea feldspațiilor, care au o rezistență chimică mai redusă. După tratamentul cu HF se adaugă HCl de concentrație 10% pentru îndepărtarea fluorurilor formate, lăsându-se timp de o oră. Apoi, probele se spală de trei ori cu apă distilată.

Granulele fine poliminerale mai mici de 11 μm vor fi separate din fracțiunea mai mică de 63 μm prin depunere în cilindri Atterberg, conform legii lui Stokes. Următoarea etapă rezidă în centrifugarea materialului de 11 μm în apă distilată, timp de un minut la 1000 de rotații pe minut. În urma centrifugării, granulele mai mari de 4 μm se depun, iar cele mai mici de 4 μm rămân în suspensie, fiind eliminate prin decantarea apei din eprubete.

Pentru prepararea alicotelor, granulele fine vor fi depuse pe discuri de aluminiu și cele grosiere pe discuri de oțel inoxidabil, cu un diametru de 10 mm și o grosime de 0.5 mm. În cazul granulelor fine, alicotele se obțin prin pipetarea a 1 ml de granule fine în suspensie (2 mg de granule/1 ml acetonă) pe fiecare disc de aluminiu. Granulele grosiere se depun în formă uscată, aderența pe discuri fiind asigurată printr-un ulei siliconic, care se pulverizează pe suprafața discului.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Principalele direcții în datarea prin luminescență sunt aplicațiile în arheologie (datare efectivă de ceramică, respectiv teste de autenticitate) și în geologie (datarea de sedimente). Deși fenomenul emisiei luminescente este cunoscut ca fiind o proprietate a mai mult de 2/3 din mineralele existente în mod natural în mediu (**McKeever, 1985**), aplicațiile luminescenței în scopul datării sunt limitate la cuarț și feldspati.

LIMITĂRI

Una din problemele asociate cu utilizarea cuarțului în datarea prin luminescență se referă la transferul termenilor de sarcini din capcanele stabile termic, dar insensibile la lumină, în cele sensibile la lumină. Acest fenomen poate cauza supraestimarea paleodozei (**Rhodes și Bailey, 1997; Rhodes, 2000**). Pierderea semnalului luminescent din cauze atermice (fading) constituie o problemă în mod deosebit în cazul feldspatilor (**Wintle, 1973; Huntley și Lamothe, 2001; Huntley și Lian, 2006**), dar a fost observat și în cazul cuarțului de origine vulcanică (**Bonde și colab., 2001; Tsukamoto și colab., 2007**) și se concretizează în subestimarea dozei echivalente (**Wintle, 2008**). Metoda de datare prin luminescență a cuarțului poate fi afectată și de saturația componentei rapide a semnalului luminescent la doze relativ reduse, de posibile modificări în sensibilitatea semnalului luminescent (**Preusser și colab., 2006**), sau de sensibilitatea redusă a semnalului OSL.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Primele încercări de utilizare a acestui fenomenului de luminescență pentru măsurarea dozelor de radiație au apărut în anii 50 la Universitatea din Wisconsin, în paralel dezvoltându-se și interesul pentru aplicații în datare (**Daniels și colab., 1953**). Fenomenul de termoluminescență manifestat de ceramici a fost detectat la Universitățile din Berna (**Groger și colab., 1960**) și California (**Kennedy și Knopff, 1960**). Începutul aplicațiilor legate de datarea materialului arheologic prin termoluminescență este legat de activitățile din laboratoarele din Oxford (**Aitken și colab., 1964; Aitken și colab., 1968**) și din Danemarca (**Mejdahl, 1969**). Datarea optică a sedimentelor a decurs firesc în urma încercărilor făcute prin termoluminescență în fosta URSS de către **Morozov (1968)** și în occident de către **Wintle și Huntley (1979, 1980)**. În ceea ce privește stimularea optică (**Huntley și colab., 1985**), principala motivație a fost găsirea unei metode mai adecvate pentru sedimente decât termoluminescența. În contextul datării sedimentelor, vârsta obținută se referă la momentul depunerii acestora, moment în care granulele minerale au fost expuse pentru ultima dată luminii. Această expunere la lumină este cunoscută în literatură sub termenul de "bleaching" și este evenimentul care practic resetează semnalul luminescent. În cazul ceramicii, resetarea are loc în momentul arderii, etapă în procesul de fabricație. După acest moment de zero care coincide cu momentul care este datat, avem o nouă acumulare de semnal luminescent datorită expunerii la fluxul de radiație natural. Marele avantaj al stimulării optice în cazul sedimentelor este că aceasta asigură culegera unui semnal care cu siguranță a fost resetat.

În ceea ce privește aplicațiile geologice ale metodei, în cazul datării de sedimente eoliene, metodele luminescente nu au în prezent concurent, mii de date luminescente fiind publicate în ultimele două decenii. Acest lucru se datorează principalelor două avantaje cumulate ale metodei și anume că în cazul sedimentelor metodele luminescente sunt singurele metode absolute de datare ce se bazează pe granulele minerale care constituie sedimentele în sine. Implicațiile geologice ale cunoașterii unor vârste exacte în cazul sedimentelor sunt vaste, având ramificații în special în probleme climatice și de mediu. Depunerile de sedimente de natură eoliană sunt în general indicatori ai unor schimbări climatice, fiind asociate cu perioade reci, vântoase și aride. Prin reconstruirea teoretică a

climatelor trecute se pot obține parametri care pot fi folosiți în modelarea schimbărilor climatice globale. Proiectul internațional DIRTMAP demarat în urmă cu câțiva ani încearcă să creeze o bază de date legată de depunerile eoliene între Holocen și Ultimul Maxim Glaciar. Aceste date vor fi folosite pentru verificarea modelelor aflate în dezvoltare legate de circulația atmosferică a particulelor minerale și influența acestora asupra încălzirii sau răcirii globale. Pe Pământ există două medii în care de-a lungul timpului a avut loc o depunere constantă de sedimente: fundul oceanelor și marile platouri de loess cum ar fi cel din China. Informațiile referitoare la sedimentele oceanice sunt stratigrafice, pe baza separării izotopilor oxigenului, combinate cu scara astronomică legată de teoria Milankovich, iar similitudinile între această ordonare stratigrafică marină și depunerile de loess din marile platouri a îndreptat atenția asupra acestora din urmă. **(Arimoto, 2001, Harrison și colab., 2001; Kohfeld și Harrison, 2001; Singvi și colab., 2001; Smalley și colab., 2001; Sun și colab., 2000; Wintle, 1990)**. Bineînțeles, există și preocupări de reconstrucție climatică la nivel local, sau de obținere a unor date exacte în diverse alte scopuri : **Bălescu și colab., 2003; Vandenberghe, 2004; Van den haute și colab., 1998, 2003**. O altă aplicație de interes deosebit ar fi cea legată de posibile indicații ce ar putea ajuta la crearea de modele în ceea ce privește evaluarea și combaterea riscului asociat cu calamități naturale cum ar fi cutremure sau inundații **(Fattahi și Walker, 2006; Thomas și colab., 2006)**, dar și evenimente de tip tsunami **(Murari și colab., 2007; Prendergast și colab., 2012; Brill și colab., 2012)**.

În ceea ce privește aplicațiile în arheologie, avantajul major al metodei luminescente constă în faptul că este o metodă rapidă de efectuare a testelor de autenticitate, precizia metodei fiind mai scăzută decât în cazul datării prin C-14. Se pot enumera câteva lucrări importante legate de aplicații din arheologie: **Aitken (1999), Martini și Sibilia (2001), Sekkina și colab. (2003)**. Cu toate acestea nu trebuie uitat faptul că această metodă este aplicabilă în cazul siturilor în care nu avem material organic preservat. Mai mult, metoda este aplicabilă la vârste mai înaintate, iar aceasta a făcut ca anumite datări prin luminescență să aducă câteva contribuții majore legate de cunoștințele asupra dezvoltării speciei umane. Prin datarea luminescentă a cremenei găsită alături de câteva schelete aflate în situri paleolitice din vestul Asiei, **Mercier și colab. (1995)** au stabilit că o populație homoidă e existat în acea zonă acum aproximativ 100 000 ani, contrazicând

tradiționala concepție conform căreia homoizii sunt descendenți ai omului de Neanderthal iar recent, **Westaway și colab. (2007)** au tras niște concluzii asemănătoare asupra omului Floresiensis. Un studiu arheologic, corelat cu studii antropologice și de reconstrucție climatică efectuat de **Sun și colab. (2013)** a concluzionat că în Bazinul Luonan au existat activități ocupaționale intense ale hominizilor, iar corelările cu secvențele de loess din China indică în mod clar modificări paleoclimatice. Studiul a demonstrat că Bazinul Luonan a fost ocupat de hominizi în urmă cu aproximativ 115 000 de ani, aceștia adaptându-se condițiilor de mediu de la climatele reci și umede la climatele calde și uscate.

O altă aplicație interesantă ce are la bază datarea prin metode luminescente, dezvoltată în ultimii ani, se referă la materiale extraterestre. Studii asupra meteoriților de pe Marte și a unor materiale simulante susțin aplicabilitatea datării luminescente pentru astfel de materiale (**Blair și colab., 2007; Jain și colab., 2006; McKeever și colab., 2010**). În momentul de față, sunt în derulare proiecte de cercetare *in situ* a sedimentelor marțiene, menite să obțină informații cronologice asupra schimbărilor climatice de pe această planetă.

Datarea prin rezonanță electronică paramagnetică (REP)

Rezonanța electronică paramagnetică (REP), cunoscută și sub denumirea de rezonanță electronică de spin, este o metoda relativ recentă de datare descrisă în detaliu de către **Henning și Grün, 1983; Grün, 1989; Ikeya, 1993; Jonas, 1997; Rink, 1997; Blackwell, 1995; Grün, 2007**. Metodă introdusă de **Ikeya (1975)** pentru datarea stalactitelor, REP a cunoscut o continuă dezvoltare, odată cu îmbunătățirea calității spectrometrelor și a înțelegerii structurii și comportamentului semnalului REP folosit pentru datare.

Principiul de funcționare al acestei metode are la bază același fenomen de captare a electronilor la nivelul defectelor prezente în minerale naturale, descris pentru tehnica de datare prin luminescență (vezi **figura 47**). Acești electroni nepereche constituie defecte

paramagnetice și au capacitatea de a absorbi radiație electromagnetică (de regulă, microunde) atunci când sunt plasați într-un câmp magnetic extern.

Aplicații ale REP includ datarea evenimentelor paleoseismice (cutremure din trecut), estimarea vârstelor unor activități neotectonice de-a lungul coastelor folosind corali și moluște, a unor erupții vulcanice folosind sedimente sau roci ce conțin cuarț, determinarea unor cronologii pentru evenimente din evoluția biologică și culturală umană folosind smalțul dinților, speleoteme și cremenii arse, dar și datarea extincțiilor unor mamifere (**Rink, 1997**).

Un avantaj major al metodei de datare prin REP îl reprezintă potențialul acesteia de a obține vârste într-un interval mai larg decât vârstele obținute prin oricare altă metodă de datare a Cuaternarului. Deși poate estima vârste de până la 5 Ma (**Rink și colab., 2007**), cele mai importante aplicații se referă la intervalul 40.000 – 200.000 ani, deoarece materialele cu aceste vârste sunt prea bătrâne pentru a fi datate prin metoda radiocarbon și prea tinere, în majoritatea cazurilor, pentru aplicații ale metodei $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (**Rink, 1997**).

Nivelul de încredere garantat de metoda de datare prin REP variază în funcție de materialul analizat. De exemplu, eroarea medie asociată cu vârstele coralilor se încadrează în intervalul 5-8%. În schimb, rezoluția datării REP a moluștelor și gastropodelor este cu 10-15% mai mică, iar valorile vârstelor au tendința de a prezenta o împrăștiere substanțială. În ceea ce privește geodatarea cuarțului, acuratețea cu care paleodoza poate fi determinată depinde, printre altele, de gradul de resetare a semnalului REP. La ora actuală, tehnicile experimentale de datare a cuarțului produc erori relativ mari, de obicei în jur de 15%. (**Schellmann și colab., 2008**)

RELAȚIILE MATEMATICE FOLOSITE LA DETERMINAREA VÂRSTELOR

Existența radionuclizilor naturali cu timp mare de viață determină apariția de radicali liberi, care în mineralele cu proprietăți electrice izolatoare au timp de conservare de ordinul sutelor de ka. Astfel, dacă din momentul formării, mineralul sau scheletul fosilizat nu mai schimbă elemente radioactive naturale cu mediul înconjurător și în același timp nu suferă un proces de recristalizarea, atunci are loc o acumulare monotonă a radicalilor liberi, după o lege cel mai bine descrisă într-o primă aproximație de relație exponențială de saturație:

$$n(t) = N_s (1 - e^{-\frac{t}{T_0}})$$

unde: t este vârsta probei, N_s reprezintă concentrația radicalilor de iradiere la saturație,

T_0 este un parametru având dimensiunea unui interval de timp și semnificând vârsta probei pentru care amplitudinea semnalului REP reprezintă $0.632121 = e^{-1}$ din amplitudinea de saturație.

În cazul în care $t \ll T$, relația se simplifică devenind:

$$n(t) = N_s \frac{t}{T}, \text{ ceea ce indică o acumulare liniară în timp a radicalilor de iradiere.}$$

Deoarece toți radicalii liberi au proprietăți paramagnetice datorită existenței cel puțin a unui electron cu spinul necuplat, singura metodă capabilă să pună în evidență existența acestora și să determine cantitativ numărul acestora este REP. În general, sensibilitatea spectrometrelor REP actuale este de circa $10^{12} - 10^{16}$ spin/mT. Pentru o probă care de regulă cântărește 0,1 g, acest număr de radicali liberi corespunde unei concentrații de 1,5 ppb – 15 ppm, ceea ce face ca REP, pentru această categorie de probe, să se numere printre cele mai sensibile metode spectrometrice. Din acest motiv, amplitudinea liniilor spectrului REP, proporțională cu concentrația radicalilor liberi, va fi în același timp și o măsură a dozei totale absorbite. Astfel, dacă debitul dozei este cunoscut, atunci determinând doza totală absorbită, se poate calcula vârsta probei cu ajutorul relației:

$$t = \frac{D_e}{D}$$

unde D_e reprezintă doza echivalentă (doza indusă artificial în urma iradierii probei în laborator, care să producă un semnal REP egal cu cel natural) și D semnifică doza anuală.

În felul acesta, pentru a putea determina vârsta unei probe este necesară determinarea cu precizie atât a paleodozei cât și a debitului anual al dozei. Având origini diferite, fiecare din aceste mărimi este determinată în mod diferit, procedurile fiind asemănătoare celor prezentate în cazul metodelor luminescente.

Paleodoza se determină prin metoda aditivării dozei, conform căreia, după înregistrarea semnalului inițial (intensitatea naturală), proba investigată este iradiată cu radiații gama emise de ^{60}Co cu doze cunoscute, urmărindu-se evoluția amplitudinii semnalului REP. În **figura 48** sunt prezentate câteva spectre REP. Reprezentarea intensității relative a semnalului REP în funcție de doză absorbită de probă duce la stabilirea unei curbe doză-răspuns. Valoarea dozei echivalente este obținută în urma extrapolării curbei la intensitatea REP zero și e reprezentată de punctul de intersecție dintre curba doză-răspuns și abscisă. În funcție de paleodoza și de mărimea dozelor aditivate, dependența amplitudinii semnului REP poate fi liniară sau poate urmări o curbă exponențială de saturație (**Figura 49**). În acest din urmă caz, trebuie acordată o deosebită atenție calculării vârstei deoarece aproximația liniară a dependenței amplitudinii semnalului REP de doză absorbită nu mai este corectă.

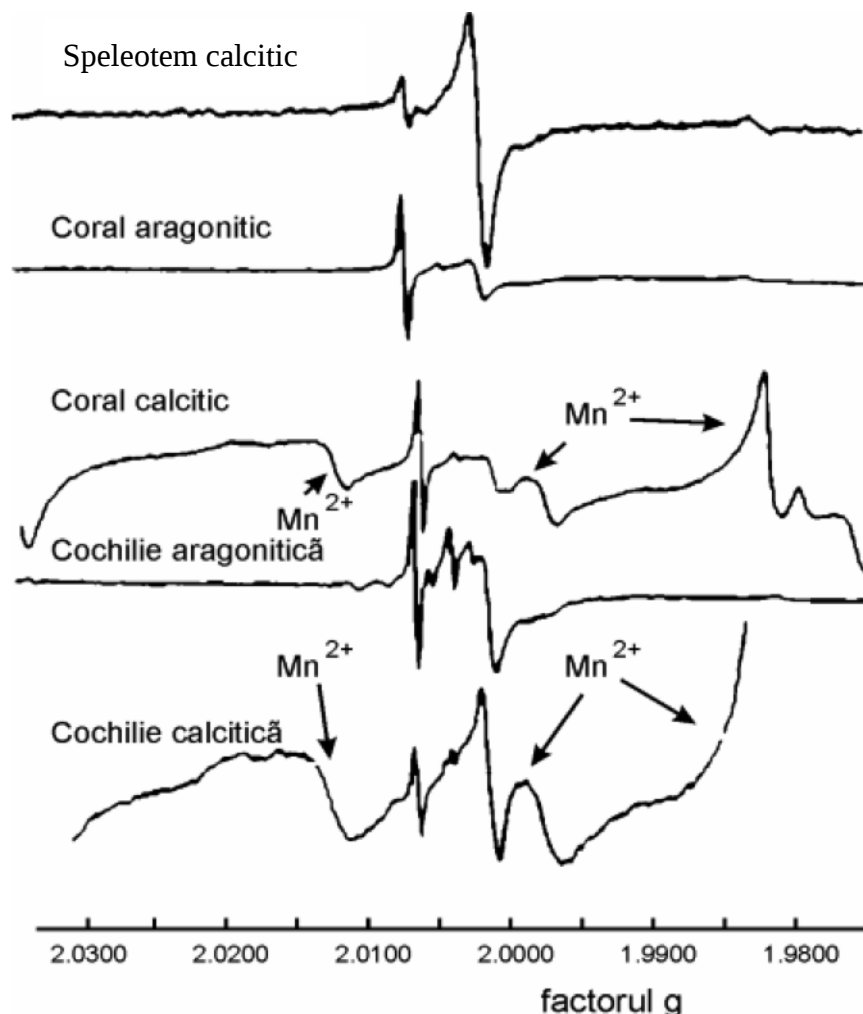


Figura 48. Spectrele REP ale unor carbonați fosili naturali și de origine animală (fragmente de exoschelete de corali și de moluște marine). Toate spectrele au fost înregistrate în banda X. (după **Bahain și colab., 1994**)

Cea mai bună modalitate pentru determinarea vârstei probei constă în convertirea dozelor administrate în intervale de timp prin împărțirea acestora la debitul dozei așa cum rezultă din concentrațiile elementelor radioactive naturale existente în probă și fitarea datelor experimentale privind amplitudinea semnalului REP cu o curbă exponențială de saturație dependentă de timp având expresia:

$$A_i = A_0 + \Delta A_i = A_\infty \left(1 - e^{-\frac{t_0 + D_i}{T_0}} \right)$$

unde A_0 este amplitudinea semnalului REP al probei neiradiate, ΔA_i reprezintă creșterea acestei amplitudini în urma absorbției dozei D_i , A_∞ este amplitudinea semnalului REP de saturație pentru o vârstă (iradiere) infinită.

În total, trebuiesc determinați trei parametri, A , T_0 , și t_0 , dintre care ultimul reprezintă vârsta probei, ceea ce înseamnă că sunt necesare minimum cinci doze aditive pentru determinarea acestor parametri și în final a vârstei probei, însa pentru a se obține rezultate de bună calitate, acest număr trebuie să se apropie de valoarea zece.

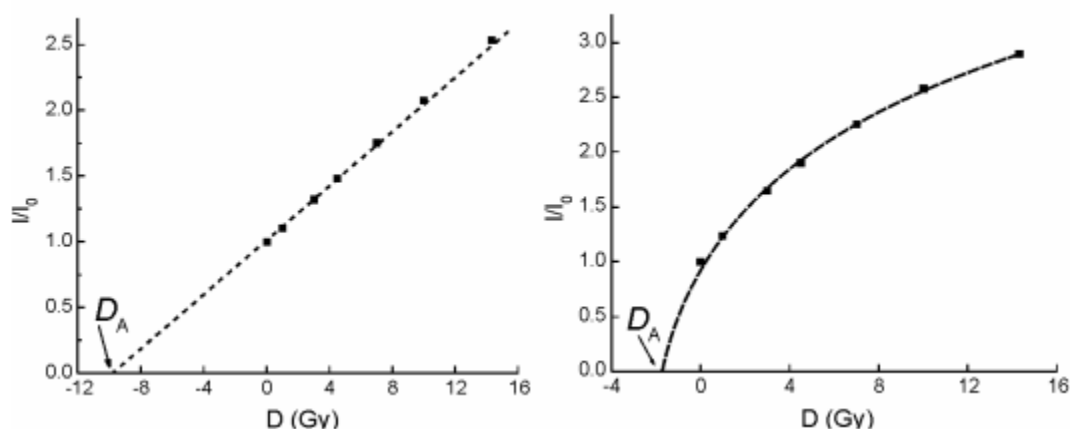


Figura 49. Reprezentarea determinării experimentale a paleodozei prin metoda aditivării dozei în cazul unei dependențe liniare a amplitudini relative a semnului REP (stânga) sau a unei dependențe exponențiale de saturație (dreapta). Punctele din dreapta originii reprezintă amplitudinile relative ale amplitudinilor semnalelor REP după iradierea suplimentară. Ideal este ca dozele aditive să nu fie mai mici de jumătate din paleodoza, dar lucrul acesta este destul de greu de determinat experimental din prima iradiere, în special în cazul probelor unicat (după Jonas, 1997).

Cele două cazuri de calcul al vârstelor prezentate în **figura 49** sunt valabile numai în ipoteza constanței debitului dozei pe toată durata existenței probei fosile. Acest lucru presupune pe de o parte existența de la începutul procesului de fosilizare a echilibrului radioactiv în mediul în care se află proba, iar pe de altă parte inexistența vreunui transfer de elemente radioactive din mediu către probă și invers sau, în cazul în care acesta există, trebuie luat în considerare, în caz contrar erorile fiind de ordinul de mărime al vârstelor probelor. Din această cauză, probleme ce se pune cu deosebită stingenta în geocronologia REP constă în estimarea afluxului de uraniu în probă din mediul exterior și procesul invers de migrare a uraniului din probă în exterior.

În general, acumularea radicalilor liberi se face sub acțiunea radiațiilor ionizante emise de U și descendenții săi, Th și descendenții săi și de ^{40}K , plus o componentă a radiațiilor cosmice. Contribuția radiațiilor ionizante naturale la doza anuală în cazul dentinei este prezentată în **figura 50**.

Dozele absorbite de probele cu vechimi de peste 1 Ma sunt considerabile și depășesc limita acumulării liniare a radicalilor liberi, limita estimată a fi între 10 și 15 kGy. La prepararea probelor și la interpretarea rezultatelor experimentale trebuie luat în considerare parcursul liniar maxim (în cazul radiațiilor alfa sau beta) sau parcursul mediu (în cazul radiațiilor gamă) atât în proba fosilă cât și în solul ce o înconjoară. În **Figura 50** este reprodusă schematic interrelația dintre aceste mărimi și dimensiunile medii ale unei probe fosile îngropate în sol. Este evident că pentru fiecare tip de probe valorile debitului dozelor absorbite va fi determinat de valorile concrete ale concentrațiilor acestor elemente, dar rezultatele nu vor diferi semnificativ.

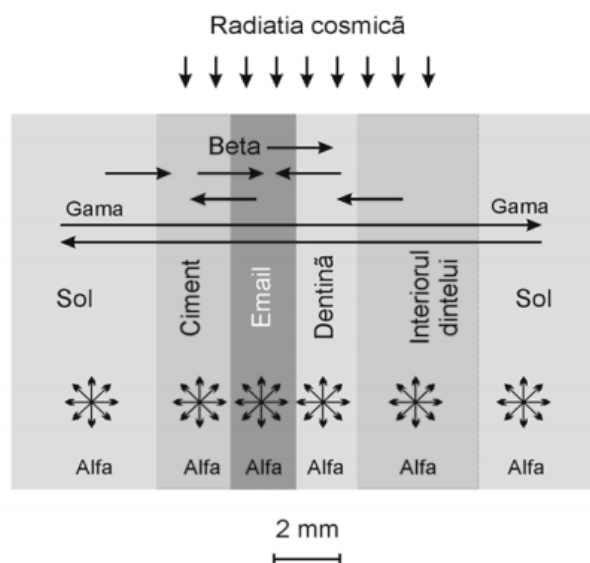


Figura 50. Reprezentarea schematică a parcurșurilor radiațiilor alfa, beta și gama la nivelul unui dinte fosil îngropat în sol. Se observă că emailul dentar este iradiat de radiația alfa emisă de membri seriilor radioactive naturale existenți în principal în interiorul acestuia. Din acest motiv, pentru a elimina influența surselor alfa aflate în sol la interfața cu smalțul, după separarea chimică sau mecanică smalțul este supus acțiunii unei soluții de acid acetic pentru a elimina un strat superficial cu o grosime egală cu cea a parcurșului maxim al radiațiilor alfa. În acest timp, radiația beta, datorită parcurșului liniar maxim mai mare, iradiază emailul atât din sursele beta existente în mediul înconjurător, cât și de la sursele distribuite în interiorul acestuia. Emițătorii de radiații beta sunt aceleași elemente radioactive ce formează seriile radioactive naturale.

Contribuția la paleodoza a radiațiilor beta aflate în exterior sau la interfața se calculează de regulă presupunând o atenuare exponențială a acestora. Radiațiile gama, datorită parcurșului mediu mare, și deci a atenuării reduse la nivelul dinților fosili mici sau a fragmentelor de cochilii și corali, sunt considerate ca având practic debitul fluenței constant la nivelul ansamblului fragmentului fosil și a solului înconjurător. Numai în cazul dinților fosili de elefanți sau mamuți este necesar calculul atenuării acestora în țesutul fosil ce însoțește emailul dentar (ciment și dentină). În cazul radiației cosmice, al cărui parcurș mediu este foarte mare datorită energiei sale, debitul fluenței acesteia este considerat constant la nivelul întregii probe, indiferent de dimensiunile acesteia, iar efectuarea de corecții suplimentare nu mai este necesară.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

În cazul dentinei, prepararea presupune selectarea probelor, curățarea lor de impurități, mojararea la dimensiuni medii de 0,1 mm pentru a media anizotropia spectrelor REP. Înregistrarea spectrelor REP se efectuează inițial pentru probe neiradiate și apoi diferite alicote ale aceleiași probe sunt iradiate gamă cu doze progresiv crescătoare și bine determinate, după care amplitudinile spectrelor REP corespunzătoare sunt reprezentate în funcție de valoarea dozelor absorbite.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Datorită stabilității remarcabile a radicalilor liberi în hidroxiapatită la temperatura mediului ambient, geodatarea REP poate fi aplicată pentru probe de smalț dentar sărace în elemente radioactive naturale a căror vârstă ajunge la câteva Ma, acoperind un domeniu al vârstelor pe care atât metodele de dezechilibru, cât și cele tradiționale ca K/Ar, Ar/Ar, U/Pb sau Th/Pb nu îl acopera în totalitate. Pot fi datați de asemenea carbonații precum cei aflați în corali, cochilii de moluște, travertine și speleoteme (stalactite și stalagmite), foraminifere, carbonații nodulari și calișele. Datarea prin REP poate fi aplicată cu succes și pentru determinarea vârstelor pentru cuarț în diverse contexte geologice.

LIMITĂRI

Difuzia uraniului, procesele de încălzire la temperaturi de peste 50 °C, expunerea la radiații ultraviolete, recristalizarea sunt principalele procese ce pot afecta concentrația de radicali liberi și deci și valorile vârstelor astfel determinate. În același timp saturarea acumulării de defecte odată cu creșterea vârstei probelor poate conduce la erori mari în stabilirea vârstei probei investigate. De asemenea, variația umidității solului, care la rândul său influențează difuzia uraniului, contribuie la diminuarea preciziei acestei metode. Este recomandat ca ori de câte ori este posibil, vârsta aceleiași probe să fie determinată și printr-o metodă alternativă.

Principala sursă de erori în geocronologia REP o constituie transferul de uraniu în și din probă din și în mediul exterior. Această problemă apare numai în cazul uraniului datorită faptului că uraniul sub forma ionilor U^{6+} , forma obișnuită sub care se găsește în sol, spre deosebire de toriu, este solubil în apă. În același timp, majoritatea membrilor seriei radioactive a uraniului sunt alfa și beta activi, iar aceste radiații au un parcurs finit și extrem de redus în carbonații și fosfații naturali ce formează cavsitotalitatea exoscheletului nevertebratelor său a emailului dentar al mamiferelor, de ordinul micronilor în cazul radiației alfa și de cel mult de un milimetru în cazul radiațiilor beta, adică de ordinul de mărime al grosimii fosilelor. Radiațiile gamă emise de ^{40}K având energia de 1,47 MeV, au o grosime de semiatenuare de ordinul centimetrilor, mult mai mare decât grosimea fosilelor, motiv pentru care nu există o problemă a migrației potasiului. Pe de altă parte, în cazul molarilor de elefanți fosili, a căror dimensiuni pot depăși 15 - 20 cm, atenuarea radiațiilor gama în corpul molarior este un factor ce trebuie luat în considerare.

În cazul în care concentrația de uraniu atât în probă cât și în solul din vecinătatea sa nu depășește 0,2 ppm, problema migrației uraniului nu se pune, dar acesta este un caz extrem de rar întâlnit. Din această cauză este necesară estimarea cantității de uraniu ce migrează în probă. În acest scop au fost elaborate o serie de modele referitoare în principiu la momentul în care procesul de migrație a avut loc.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Geodarea REP a fost folosită pentru determinarea vârstelor unor dinți fosili de cabaline aparținând probabil speciei *Equus burchelli* (zebră) excavați în anul 2001 în situl Cheile Olduvai din Tanzania, din care au fost excavate și fragmente de unelte din piatră aparținând epocii de tranziție dintre mezolitic și paleolitic. Inexistența unor roci vulcanice contemporane a făcut imposibilă datarea acestora folosind metoda Ar/Ar, astfel încât REP a fost singura alternativă. Absența unor urme ce ar fi indicat faptul că fosilele ar fi fost erodate datorită deplasării sedimentelor sub acțiunea apei și presupunerea unei constanțe a condițiilor meteorologice în ultimii 50 ka a făcut ca REP să poată fi aplicată

în acest caz. Folosind metoda aditivării dozei simultan cu determinarea conținutului de elemente radioactive naturale în dinți și în sol și folosind modelul unei migrații liniare a uraniului, au fost obținute vârste pentru fragmentele fosile ce au format un cluster în jurul valorii de 62 ± 5 ka. Aceste date, considerabil mai bătrâne decât vârstele estimate anterior pentru același sit prin alte metode, au sugerat că tranziția mezolitic-paleolitic a avut loc în Africa de Est mult mai timpuriu decât se credea (**Skinner și colab., 2003**).

Un studiu din 2001 (**Molodkov, 2001**) folosește ca materie primă pentru datare o serie de specii de gastropode terestre pentru investigații arheologice paleolitice în Peștera Treugolnaya din Nordul Caucazilor. Rezultatele REP sugerează că omul antic a venit în această zonă acum nu mai târziu de 583 ± 25 ka, într-o perioadă caldă corespunzând stadiului OIS 15. Următoarea ocupație umană a peșterii a avut loc acum aprox. 393 ka, aparent în OIS 11. Lipsa oricăror dovezi ale intervenției umane între aceste două perioade poate indica instalarea unor condiții nefavorabile vieții, datorită răcirii climatului în etapele OIS 14-12. Acest interval de timp poate fi corelat cu pătrunderea omului antic în zone sudice ale Câmpiei Est-Europene.

Darea prin REP poate fi folosită cu destul succes și la stabilirea vârstelor formațiunilor geologice autigene cum este cazul venelor de hidroxiapatită din peștera Tabun situată pe versantul vestic al muntelui Carmel din Israel. Această peșteră a fost locuită încă din Paleolitic, astfel încât aici s-a acumulat o cantitate apreciabilă de fosfați naturali în special sub formă de hidroxiapatită conținută de scheletul animalelor vâdate, dar și proveniți din dejecțiile umane. În decursul timpului acestea au dat naștere prin diagenază la două vene de hidroxiapatită naturală, aflate la circa 7,4 m sub suprafața sedimentelor depuse în peșteră. Datorită prezenței potasiului ca impuritate majoră, este de așteptat ca radiațiile gama emise de izotopul ^{40}K să conducă la acumularea de defecte de iradiere și în final să permită datarea prin REP a acestor formațiuni autigene (**Rink și colab., 2003**). Măsurătorile REP pe fragmente de hidroxiapatită colectate din aceste formațiuni au indicat prezența spectrelor REP specifice radicalilor liberi CO_2^- , întâlniți în carbonații și fosfații naturali. Datate prin metoda dozelor aditive, cele două formațiuni au prezentat vârste concordante cuprinse între $49,47 \pm 2,6$ ka și $47,4 \pm 2,5$ ka în modelul migrației timpurii a uraniului și $71,8 \pm 4,1$ ka și $64,2 \pm 3,8$ ka în modelul migrației liniare a

uraniului. Trebuie remarcat că aceste vârste sunt semnificativ mai mici decât vârsta de 306 ± 33 ka sedimentelor înconjurătoare, vârsta estimată prin termoluminescență (**Mercier, 1995a; 1995b**), ceea ce pledează pentru cristalizarea lor *in situ* după formarea sedimentelor, acest fapt indicând încă o dată complexitatea proceselor de fosilizare și atenția cu care trebuie interpretate datele de vârstă, indiferent de metoda prin care au fost obținute (**Rink și colab., 2003**).

REP poate fi folosită și la datarea unor probe de vârstă relativ recentă. În aceste situații, datorită cantității relativ reduse de radicali liberi acumulați, metoda dozelor aditive conduce la creșteri liniare a amplitudinii semnalului REP cu doza absorbită. Astfel, problemele migrației uraniului și a atingerii echilibrului radioactiv sunt mai puțin stringente având în vedere vârstele prezumtive ale probei. Un exemplu sugestiv este reprezentat de datarea unor fragmente de dinți umani fosili excavați din situl arheologic Qaryat al-fau din sudul Arabiei Saudite. În acest caz, semnalul specific radicalul CO_2^- din emailul dentar al dinților fosili a permis determinarea pentru cele două fragmente investigate a unor vârste de 2340 ± 70 ani și 1650 ± 190 ani, foarte apropiate de vârstele acelorași probe determinate prin metoda ^{14}C (2130 ± 55 ani, respectiv 1750 ± 150 ani). Este printre puținele exemple de corespondență, în limitele erorilor experimentale ale rezultatelor obținute prin două metode geocronologice diferite, ceea ce subliniază importanța migrației uraniului în probă, care în acest caz, datorită vârstelor reduse, este practic neglijabilă (**Hefne și colab., 2002**).

Istoria evoluției unui sistem hidrotermal a putut fi reconstituită grație datării cuarțului precipitat hidrotermal prin intermediul analizării centrului paramagnetic de Al, observabil experimental numai la temperatura azotului lichid. Cum cuarțul precipitat hidrotermal formează un sistem închis, problemele legate de migrația uraniului sau a altor elemente radioactive naturale nu există, și nici problemele legate de atingerea echilibrului radioactiv al descendenților uraniului. În aceste condiții, vârstele determinate pentru un număr de 34 de probe colectate de-a lungul râului Minase din Prefectura Akita din Nord-estul Japoniei au indicat o vârstă medie de depunere a cuarțului hidrotermal de 10 ± 6 ka, împrăștierea mare a datelor fiind atribuită în special variației locale a conținutului de uraniu (**Mizugaki, 2002**).

O altă aplicație notabilă a datării REP o reprezintă studiul unor sedimente marine, de estuar și eoliene din Florida ce poate ajuta la o mai bună înțelegere a fluctuațiilor și a ciclicității locale a nivelului mării, comparată cu mișcările eustatice ale nivelului oceanic planetar și a efectului acestora asupra platformei expuse Florida de-a lungul ultimilor 2,5 Ma. În plus, asocierea unor unități geologice cu vârste depozitionale precise poate permite rafinarea cartărilor geologice din Florida (**Burdette și colab., 2013**).

Metoda datării prin REP poate fi utilizată și în analize arheologice. Într-un studiu recent (**Cano și colab., 2013**), vârstele unor fragmente ceramice dintr-un sit arheologic din valea amazoniană sunt determinate atât prin REP, cât și prin luminescență stimulată optic (OSL). Aceste vârste corespund în limitele erorilor, demonstrând că rezonanța electronică paramagnetică poate fi folosită cu încredere în astfel de cazuri.

Metode geocronologice relative

Metodele geocronologice relative reprezintă o a doua categorie de metode folosite în geodatăre ce fac apel la modificări ciclice, mai mult sau mai puțin regulate, permițând astfel stabilirea unor evenimente geologice majore prin raportarea la evenimente similare petrecute în decursul istoriei geologice și climatologice a Pământului. Evoluția și succesiunea în timp a numeroase evenimente periodice sau cvasiperiodice constituie markeri ai timpului geologic. Dintre acestea, amintim: alternanța polarității Câmpului Magnetic Terestru (CMT), variațiile insolației ca urmare a suprapunerii diferitelor cicluri ale elementelor orbitei terestre, ale înclinării axei de rotație a Pământului și ale ciclurilor activității solare, alternanța inelelor de creștere ale copacilor din zonele cu climă temperată, alternanța densității și a altor caracteristici fizico-chimice ale sedimentelor lacustre și marine, modificarea compoziției izotopice a oxigenului și a carbonului din depozitele de gheață din Antarctica și Groenlanda și din testul foraminiferelor din sedimentele marine și lacustre și alternanța loess-paleosol din depozitele de loess.

Majoritatea evenimentelor mai sus enumerate sunt marcate numai de momentele variației parametrilor fizici specifici ce rămân practic constanți între aceste momente a căror succesiune în timp poate fi de ordinul zecilor de ka sau chiar Ma. De aceea, metodele geocronologice bazate pe determinarea variației acestor parametri au atât un caracter orientativ cât și un caracter relativ, evenimentele nefiind datate față de o scară a timpului absolută.

Relativitatea nu face aceste metode mai puțin atractive deoarece, pe de o parte ele pot fi etalonate prin intermediul metodelor geocronologice absolute, iar pe de altă parte, succesiuni întregi ale acestor evenimente ce au avut loc într-o anumită arie geografică sau sunt păstrate într-o anumită formațiune geologică pot fi corelate cu secvențe asemănătoare din cu totul altă parte a globului, contribuind astfel la stabilirea unei cronologii terestre universale. În cazul schimbării polarității câmpului magnetic terestru

(CMT), aceasta formează o succesiune continuă ce a putut fi evidențiată până la limita Ordovician-Silurian (Cox, 1982; Gradstein și colab., 2004), fiind unul din suporturile geocronologiei actuale. Procedura corelării diferitelor secvențe stratigrafice, paleomagnetice sau a celor privind fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ a fost folosită cu deosebit succes la realizarea scalei timpului geologic 2004 (GTS2004) (Gradstein și colab., 2004).

Paleomagnetismul

Paleomagnetismul este una dintre primele metode geocronologice relative propusă de **Folgheraiter (1899)** și dezvoltată prin lucrările lui **Thellier și Thellier (1959)**. Prin paleomagnetism se pot data, în principiu, fragmente de sol, ceramică, roci vulcanice, sedimente și orice rocă cu condiția că în acestea să existe fragmente de minerale cu proprietăți magnetice, cum sunt hematitul și magnetitul. Pentru vârste de până la 15 ka, măsurătorile paleomagnetice pot indica vârsta probei cu o precizie de până la 40 de ani dacă sunt cunoscute hărțile de calibrare tridimensională a componentelor locale ale CMT (Creer, 1981; Creer și Tucholka, 1982; Creer și colab., 1983).

Pentru corelarea vârstelor diferitelor formațiuni cu o vechime de până la 400 Ma, sunt folosite momentele inversiunii polarității CMT, în acest caz precizia datării depinzând de întinderea în timp a perioadelor cu polaritatea fixă, metoda nefiind însă capabilă să dateze exact momentul, decât dacă se fac presupuneri suplimentare privind geneza formațiunii respective. Pe lângă variațiile polarității CMT, este posibil să existe și variații locale ce simulează inversiunile la scara globului terestru, dar în absența unor date clare asupra extinderii în spațiu a acestor modificări, ele sunt considerate ca având un caracter local (Verosub, 1982). Pentru vârste mai mari de 1,5 ka nu se poate vorbi de o precizie în determinarea vârstelor, eroarea în aceste cazuri fiind egală cu durata acestora.

PROPRIETĂȚILE CÂMPULUI MAGNETIC TERESTRU

CMT poate fi considerat, la nivel local, ca reprezentând o suprapunere dintre un câmp magnetic dipolar orientat aproximativ pe direcția axei de rotație terestre și un câmp magnetic regional, ne-dipolar, astfel încât rezultanta acestor două câmpuri este cel mai bine descrisă de trei parametri: înclinația magnetică I , declinația magnetică D și inducția CMT (**Figura 51**). Variația în timp a acestor parametri, în măsura în care poate fi reconstituită din măsurătorile efectuate pe diverse probe, atât arheologice cât și geologice, permite în anumite limite determinarea vârstelor acestora.

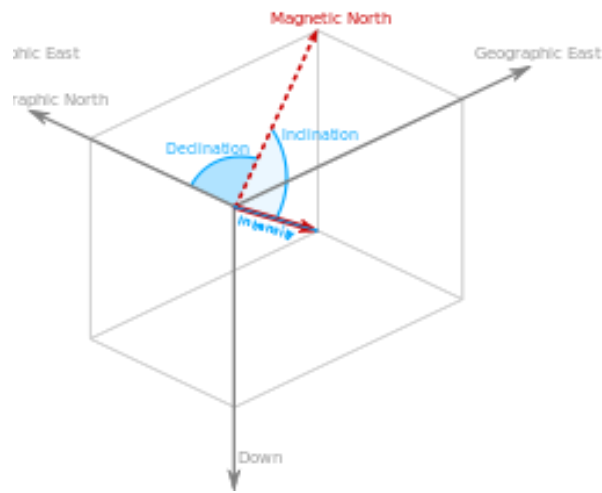


Figura 51. Înclinația magnetică , declinația magnetică D și inducția CMT

În total, au fost identificate patru moduri de variație a CMT:

- Variația seculară a direcției CMT cauzată de o deplasare spre vest combinată cu o variație locală a componentei ne-dipolare a câmpului geomagnetic (**Creer, 1981**). Această variație are un pronunțat caracter local și este cel mai bine reprezentată de variația înclinației magnetice I . Astfel, reconstituirea sa pentru anumite regiuni geografice permite determinarea vârstelor absolute de până la 2 ka prin compararea valorilor declinației magnetice D și ale înclinației magnetice I ale probei investigate cu cele reconstituite sub forma diagramei D, I, t .

- Variația seculară a intensității CMT are de asemenea un caracter mai mult local. În același timp, imprecizia în determinarea intensității F a CMT pentru probele vechi este destul de mare, ceea ce face ca folosirea acesteia pentru datări de obiecte arheologice să fie mai rar folosită (**Beer și colab., 1984**).

- Inversarea polarității CMT este un fenomen ce se petrece cvasiperiodic, la intervale ce variază între câțiva ka și câțiva Ma. Polaritatea actuală este considerată polaritatea normală. Cauzele inversării polarității CMT sunt puțin cunoscute dar, independent de aceasta, polaritatea CMT reprezintă unul din markerii temporali de primă importanță în geocronologie (**Olson și colab., 1999; Buffet, 2000; Glatzmaier și Olson, 2005**).

- Deplasarea aparentă a polilor magnetici (**Evans, 1983**) este un fenomen ce se manifestă la intervale mari de timp de peste 10 Ma și este datorată deplasării relative a plăcilor continentale, motiv pentru care modificarea orientării polilor poate fi observată numai între continente, dar nu și în cadrul aceluiași continent. Deplasarea aparentă a polilor magnetici poate fi folosită pentru a evidenția mișcările de rotație ale plăcilor continentale.

Pentru a fi folosite, înregistrările paleomagnetice și paleostratigrafice (atunci când se referă la coloane stratigrafice) trebuie calibrate cât mai precis folosind metode geocronologice absolute și pe cât posibil folosite pentru datări ulterioare în vecinătatea locurilor de unde au fost colectate.

Cele mai exacte înregistrări magnetostratigrafice alibrate cu ajutorul metodei K/Ar sunt cele ce se referă la Pleistocen și Pliocenul superior, acoperind o perioadă de timp de peste 5 Ma. În Pleistocen este localizată cea mai importantă inversiune a polilor magnetici: inversiunea Brunhes-Matuyama ce a avut loc acum 730 ka (**Figura 52**).

Măsurătorile paleomagnetice se referă la evenimente ce au avut loc fie după răcirea sub temperatura de blocaj a rocilor ce conțin minerale cu proprietăți magnetice (în principiu hematit și magnetit), fie la momentul formării acestora, fie, în cazul rocilor sedimentare, la evenimentele depozitionale sau post-depozitionale legate de depunerea acestora. Trebuie menționat că în cazul rocilor sedimentare, proprietățile magnetice sunt conferite de micile particule de hematit sau magnetit ce se depun odată cu restul componentelor, orientarea lor finală depinzând de momentul în care procesele de revocare sau de

bioturbație nu se mai manifestă, cele două tipuri de magnetizare remanentă reprezentând înregistrări magnetice termoremanente și respectiv detritice (**Butler, 1992**).

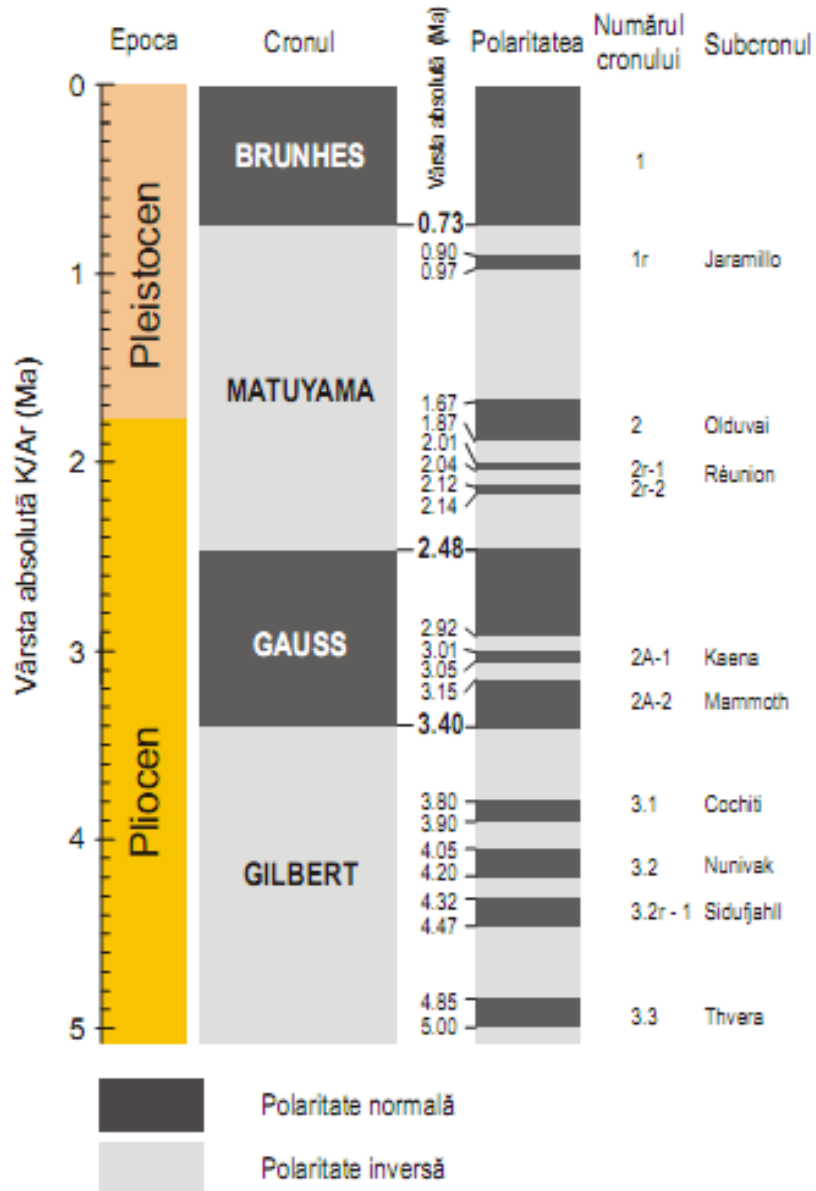


Figura 52. Succesiunea polarităților câmpului magnetic terestru în Pleistocen și Pliocen.
Atât cronii cât și subcronii sunt subiectul unor revizuiți și completări continue.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Determinarea parametrilor magnetizării termoremanente necesită recoltarea unui număr variabil de probe (minimum 10, de preferință de formă cubică cu latura variind între 0,4 cm și 4 cm), pentru fiecare din acestea fiind necesară atât stabilirea coordonatelor geografice ale locului de recoltare (actualmente un receptor GPS este suficient) cât și orientarea acestora față de direcția Nord-Sud geografică.

Pentru obținerea unor rezultate interpretabile, este necesar ca pentru fiecare probă să fie determinate valorile înclinației, declinației și cele ale intensității câmpului magnetic. În cazul studiilor magnetostratigrafice este necesară prelevarea mai multor carote din formațiunea investigată care să aibă o lungime suficient de mare pentru a cuprinde mai mulți croni. În cazul sedimentelor lacustre, este de dorit ca aceste carote să fie recoltate din zone diferite sau chiar din lacuri diferite pentru a compensa variațiile locale ale procesului de sedimentare. Valorile medii ale înclinației I și declinației D corespunzătoare fiecărei carote sau grup de carote sunt apoi corelate și în final calibrate folosind o metodă geocronologică absolută (U/Th, ^{14}C , OSL, etc.) sau folosind curbe standard pentru zona geografică studiată (dacă există) pentru determinarea vârstelor diferitelor formațiuni. Cele mai exacte datări se obțin folosind valorile înclinației și declinației deoarece reflectă mai bine variațiile CMT față de datările bazate pe determinarea valorilor intensităților acestuia (McElhinny și Senanayake, 1982).

DOMENIU DE APLICABILITATE

Metodele geocronologice bazate pe determinări ale paleomagnetismului sunt folosite în arheologie, în care caz permit determinări de vârste absolute. Pe măsură ce se înaintează pe scara timpului, devine din ce în ce mai probabilă identificarea doar a schimbărilor de polaritate, astfel încât în cadrul unui cron, vârstele absolute pot fi determinante numai presupunând o viteză de sedimentare constantă pe toată durata cronului, ceea ce nu este întotdeauna corect.

Ținând cont de faptul că inversiunile câmpului magnetic sunt identificate pe ultimii 400 Ma (33 de croni au fost identificați până în Campinian, Cretacicul mediu), magnetostratigrafia ca metodă geocronologică poate fi folosită, cu limitările de rigoare, până la această vârstă.

LIMITĂRI

Limitările folosirii paleomagnetismului în geocronologie sunt legate în primul rând de modificările în timp ale magnetizării termoremanente, provocate mai ales de alterările chimice în timpul proceselor diagenetice cum sunt formarea oxizilor de fier și conversia magnetitei în hematit. Recristalizarea, deshidratarea, hidratarea, redepoziția sunt de asemenea capabile de a modifica magnetizarea termoremanentă. În același timp, formațiunile ce au suferit un proces lent de răcire sunt greu databile prin paleomagnetism datorită unei mari incertitudini privind momentul atingerii temperaturii de închidere (temperatura Curie). De asemenea, pe măsură ce vârsta rocilor crește, se observă o reducere a numărului de croni identificați, de aici rezultând și scăderea preciziei metodei în stabilirea vârstelor.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

Bazinele neogene din estul Cordiliei Betice (Sud-estul Spaniei) conțin sedimente din Pliocen și Miocenul superior presupuse a se fi depus în perioada existenței Coridorului Betic ce unea Mediterana de Vest cu Oceanul Atlantic și în momentul în care strâmtoarea Gibraltar a fost închisă datorită variațiilor eustatice ale nivelului oceanului planetar, producând închiderea în Messinian a Mării Mediterane. În același timp, aceste sedimente conțin evidențe ale modificărilor paleoclimaterice din Miocenul superior și Pliocen. Pentru a obține o cronologie cât mai exactă a unei secțiuni sedimentare cu grosimea de 240 m au fost folosite valorile experimentale ale înclinației și declinației magnetice prin intermediul cărora a fost calculată latitudinea Polilor Geomagnetici Virtuali ca un indicator al schimbării polarității câmpului magnetic terestru. În felul acesta, au putut fi

corelate formațiunile de evaporite și de marne cu inversiunile câmpului magnetic marcate de subcronii C3An.1n și C3An.1r, respectiv C3Br.1n și C3Br.1r cărora le corespund vârstele absolute de 6.13 Ma și 7.15 Ma, fiind astfel întinse pe o porțiune semnificativă a Mesinianului. Datele astfel obținute au permis o comparare directă cu cronologia altor bazine mediteraneene și o reconstrucție mai exactă a evoluției acestor formațiuni pe durata Miocenului superior (**Dinarés-Turell și colab., 1999**).

Tranzițiile de la polarități normale la polarități inverse au fost folosite împreună cu datele obținute prin tomografie seismică pentru a investiga depozitele sedimentare Pleistocene din formația Puget Lowland din statul Washington. Având în vedere vârsta lor prezumtivă de peste 300ka și faptul că asemenea depozite sunt foarte greu databile prin metode geocronologice absolute, pentru datarea acestora s-a recurs la determinări paleomagnetice. Studiul a fost făcut pe un număr de 83 de probe recoltate de la suprafață pentru a identifica magnetostratigrafia întregii regiuni cu o suprafață de circa 600 km², regiune aflată într-o zonă cu seismicitate ridicată datorită interacției plăcilor tectonice Juan de Fuca și cea a Americii de Nord. Cea mai importantă inversiune de polaritate identificată este cel mai probabil Bruhnes-Matuyama iar depozitele sedimentare corespunzătoare reprezintă un marker temporal de primă importanță pentru înțelegerea proceselor sedimentare ce au condus la structura geologică actuală (**Hagstrum și colab., 2002**).

Depozitele de loess din China, având cea mai mare grosime înregistrată (peste 140 m), reprezintă o arhivă paleoclimatică de primă mărime. Aceste depozite reprezintă o succesiune de loess și paleosol, fiecare din aceste două categorii fiind formate în condiții climaterice diferite, primele în timpul maximelor glaciare, celelalte în perioadele interglaciar. Din acest motiv, stabilirea unei cronologii cât mai exacte a acestor depozite este de extremă importanță pentru reconstituirea paleoclimatului cuaternar. Deoarece formarea mineralelor cu proprietăți magnetice (magnetit și magnetohematit) are loc în urma acțiunii microorganismelor din sol, între variația susceptibilității magnetice a paleosolului și variația temperaturii atmosferice așa cum rezultă din analiza fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ din carotele sedimentare recoltate din oceanului planetar sau din carotele de gheață din Groenlanda și Antarctică există o foarte bună corelație. Loessul poate fi

datat în mod absolut numai prin luminescență și numai pentru vârste mai mici de 1 Ma, astfel încât corelarea măsurărilor de paleomagnetism cu fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$, granulometrie și ciclurile insolației poate constitui o modalitate de a stabili cronologia depozitelor de loess mai bătrâne. Acest lucru a fost realizat pentru secvența de loess de la Luochuan, cu rezultate remarcabile folosind tehnici de analiză spectrală sofisticate ca tehnica Blackman-Tukey (**Paillard și colab., 1996**) astfel încât în final, au putut fi stabiliți și datați 72 de markeri atașați atât tranzițiilor loess-paleosol, cât și diferitelor zone identificate pe baza valorilor susceptibilităților magnetice din orizonturile de loess și din cele de paleosol, ajungând până la baza formațiunii la 156,7m față de suprafață, căreia i s-a stabilit în felul acesta o vârstă de 2,596 Ma (**Heslop și colab., 2000**).

Măsurătorile de paleomagnetism ale sedimentelor terestre (aluviale și lacustre), împreună cu determinările paleontologice ale fosilelor de mamifere au permis elaborarea unei scale a timpului geologic pentru Miocenul din cinci bazine sedimentare din centrul și estul Spaniei. Raritatea formațiunilor vulcanice intercalate între aceste sedimente a făcut datarea lor prin metode absolute extrem de imprecisă. Din acest motiv s-a recurs la determinările de paleomagnetism și corelarea acestora cu scala timpului geomagnetic. Corelațiile detaliate efectuate pentru fiecare secțiune studiată au permis realizarea unei scale stratigrafice întinsă din Miocenul mediu (18 Ma) până în Miocenul superior (8 Ma), fiind evidențiată și răcirea bruscă ce a avut loc la mijlocul Miocenului (14,1 Ma) și criza intra-Valesiana (9,7 Ma) manifestate prin modificările paleofaunei (**Krijgsman și colab., 1996**). Absența oricăror formațiuni vulcanice ce ar permite datarea prin una din metodele radiometrice absolute (K/Ar, Ar/Ar, U/Pb, etc.) a făcut necesară utilizarea paleomagnetismului ca metodă geocronologică pentru reconstituirea evoluției tectonice a secțiunii Kuitun He din versantul nordic al munților Tian San. Din analiza a 801 probe colectate dintr-o secțiune cu grosimea de 1559 m compusă în principal din sedimente fluvio-lacustre conținând numai magnetit ca mineral magnetic, au putut fi identificate 29 de inversiuni ale polarității ce se corelează foarte bine cu inversiunile ce au avut loc într-o perioadă cuprinsă între Miocenul superior (cca. 3,1 Ma) și cel mediu (cca. 10,5 Ma). În felul acesta a putut fi calculată o viteză medie de sedimentare de $0,21 \pm 0,01$ mm/an. Din datele privind vârsta sedimentelor și viteza lor de sedimentare a putut fi stabilit faptul că

orogeneza munților Tian San era încă activă în Miocenul mediu (cca. 10,5 Ma) (Charreau și colab., 2005).

Fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$

Este o metodă geocronologică ce pentru vârste mici, de ordinul sutelor de ka până la 1 Ma, permite determinarea vârstelor absolute ale sedimentelor pelagice, pornind de la determinarea fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ din foraminifere (Martinson și colab., 1987).

FRAȚIONAREA IZOTOPICĂ

Atât hidrogenul cât și oxigenul sunt compuși din doi izotopi stabili, având abundențele izotopice relative $^2\text{H}/^1\text{H}$ și $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ egale cu 1/6000, respectiv cu 1/490. Datorită diferențelor existente între masele atomice ale celor două elemente, rapoartele abundențelor izotopice relative atât în cazul hidrogenului, cât și în cazul oxigenului sunt dependente de temperatura apei (Urey, 1947; Epstein și colab., 1953), variația valorii acestora fiind un bun indicator al temperaturii apei. În momentul schimbării de fază a apei (evaporare, condensare, înghețare, topire, sublimare) are loc fracționarea acestor izotopi, izotopul mai greu concentrându-se mai mult în faza lichidă, în timp ce faza gazoasă este mai bogată în fracțiunea ușoară deoarece presiunea vaporilor saturați este mai mică pentru fracțiunea mai grea. Fiind vorba de același proces, între fracționarea izotopică a hidrogenului și cea a oxigenului în cazul apei meteorice există relația:

$$\delta^2\text{H} = s\delta^{18}\text{O} + d$$

Valoarea parametrului s este dependentă de natura precipitațiilor (în medie 8 pentru precipitațiile din zona continentală, 4 pentru apa evaporată și 2 pentru apa evaporată din sol), ceea ce permite printre altele identificarea sursei de apă meteorică.

În același timp, valoarea fracționării izotopice a oxigenului din apa meteorică este dependentă de temperatura la care are loc evaporarea, fiind de 0,7 ‰/°C pentru

precipitațiile din zona continentală și de 0,2 ‰/°C pentru zona marină (**Gat și Gonfiantini, 1981**).

Dependența de temperatură a fracționării izotopice se păstrează în precipitațiile solide care, acumulate an de an sub forma ghețarilor continentali, reprezintă o arhivă a variației temperaturii atmosferice în zona de formare a acestora. Deoarece depunerea zăpezii are un caracter sezonier, aceasta formează straturi anuale ce pot fi identificate ușor datorită impurităților conținute și datorită variației sezoniere a $\delta^{18}\text{O}$. Însă, pe măsură ce se coboară spre baza carotei de gheață, datorită presiunii mării și a deformării plastice a gheții, straturile anuale încep să nu mai poată fi diferențiate, dar variația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ se păstrează nealterată, permițând stabilirea vârstei relative a nivelului (**Dansgaard și colab., 1971; Hammer și colab., 1978; Lorius și colab. 1985; Johansen, 1977**). Mediul marin reprezintă al doilea mediu în care are loc procesul de fracționare izotopică al oxigenului, acesta fiind în final "înregistrat" în carbonați solizi ce sunt depuși în exoscheletul foraminiferelor, crustaceelor ostracode și al moluștelor marine pornind de la ionul bicarbonat solubil existent în apă. Între concentrația izotopului ^{18}O din carbonații marini și concentrația aceluiași izotop din apă marină există o corelație directă și dependentă de temperatura apei, exprimată prin relația (**Epstein și colab., 1953**):

$$T = 16.0 - 4.2(\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}) + 0.14(\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}})^2$$

unde $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ este valoarea fracționării izotopice din carbonații marini exprimată în funcție de standardul PDB (Pee Dee Belemnite), $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ este valoarea fracționării izotopice din apa marină exprimată față de standardul SMOW (Standard Medium Ocean Water). Este posibil, cunoscând valorile celor două fracționări, măsurate experimental atât în carbonații marini cât și în carotele de gheață din Groenlanda și Antarctica, să fie calculată paleotemperatura apei marine. Pe de altă parte, fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ în testele foraminiferelor este determinată atât de temperatura apei mării cât și de valoarea fracționării izotopice a apei mării în momentul formării testelor, ceea ce determină o corelație directă între aceste mărimi dar nu și o proporționalitate a acestora în testele foraminiferelor.

Apa de suprafață a oceanului se află sub influență aportului de apă dulce ce apare în perioadele interglaciare, în momentul topirii ghețarilor și a banchizelor, astfel încât fluctuația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ este determinată atât în mod direct de temperatura apei, cât și în mod indirect de formarea și topirea calotelor glaciare. Din acest motiv, variația seculară a fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ este un bun indicator al volumului de gheață și în consecință și al nivelului oceanului planetar (**Cullen & Curry, 1997; Lea și colab., 2002**). Fluctuația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ în carbonații marini și în special în testele foraminiferelor este valabilă la orice latitudine sau longitudine și reflectă foarte bine variațiile de temperatura în special între perioadele glaciare și interglaciare (**Shackelton și Opdyke, 1973; Shackelton, 1982; Martinson și colab., 1987**). Începând cu anul 1976 s-a încercat și în mare măsură s-a reușit ca pentru ultimii 750 ka ciclurile de variație ale fracționării izotopice să fie corelate cu ciclurile variației elementelor orbitei terestre și ale înclinării axei de rotație a Pământului față de planul orbitei sale, după o procedură asemănătoare cu cea folosită la analiza grosimii sedimentelor și a prezenței sau a absenței sapropelului (**Kuiper și colab., 2004**). Dintre toate acestea, cel mai bine reflectat de variația $\delta^{18}\text{O}$ este ciclul de 41 ka de variație a înclinării axei de rotație (**Berger, 1988**). Din aceste motive, fracționarea izotopică din carbonații marini și cea din carotele de gheață din Antarctica și Groenlanda au fost folosite atât la reconstrucția variației paleotemperaturii terestre, cât și la stabilirea unor markeri temporali similari cronilor, dar numiții stadii izotopice ale oxigenului și numerotați în ordine crescătoare pe măsură ce vârsta lor crește. Deoarece cronii și subcronii paleomagnetici nu coincid decât absolut întâmplător cu stadiile izotopice ale oxigenului, cele două seturi de markeri, dacă pot fi folosiți simultan, permit cel puțin stabilirea aproximativă a vârstelor geologice, ceea ce pentru celelalte metode geocronologice absolute reprezintă un criteriu de verificare de primă importanță.

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Prepararea probelor presupune în cazul carotelor de gheață păstrarea acestora după recoltare în recipiente menținute la temperaturi negative, închise ermetic pentru a împiedica schimbul izotopic cu atmosfera și contaminarea probelor. În cazul carbonaților

marini, aceștia sunt manipulați în atmosferă inertă, testele de foraminifere fiind selectate sub microscop. În acest din urmă caz, probele trebuiesc apoi calcinate la 400 °C pentru înlăturarea urmelor de carbon organic ce pot altera rezultatele. Determinarea cantitativă a izotopului ^{18}O este făcută folosind spectrometria de masă a bioxidului de carbon rezultat din dizolvarea carbonaților în acid fosforic sau a vaporilor de apă în cazul gheții, caz în care este determinată și compoziția izotopică a hidrogenului. Pentru a reduce în cât mai mare măsură erorile experimentale, este necesară analiza a cel puțin 5-10 probe din același eșantion.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ este extrem de utilă atât ca marker geocronologic absolut pentru gheața de vârstă holocenă, cât și pentru foraminiferele marine începând cu Pleistocenul mediu și până în prezent.

Pentru vârste mai mari, fracționarea izotopică este un excelent indicator al stadiilor de oxigen, permițând verificarea vârstelor obținute prin alte metode absolute. Dependența fracționării izotopice de temperatura mediului în care aceasta a avut loc, face ca studiile de acest tip să fie foarte utile în reconstituirea paleoclimiei, în special pe durata Pleistocenului și Holocenului, adică în timpul ultimelor glaciațiuni.

LIMITĂRI

Tehnica experimentală existentă permite determinarea valorii fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ cu o eroare mai mică de 0,1%, respectiv 1 %. Pe de altă parte, mediile pentru care aceste determinări se pot face sunt reduse la gheață fosilă, carbonați marini fosil și în anumite situații și speleoteme, ceea ce limitează aplicabilitatea acestei metode. În același timp, fiind vorba de variații mai mult sau mai puțin ciclice, de extremă importanță este prezența sau absența bioturbației în cazul sedimentelor pelagice marine, comprimarea și deformarea plastică a gheții în profunzimea calotelor de gheață și schimbul izotopic în momentul precipitării carbonaților în mediul carstic. În acest din urmă caz, apare o complicație

datorită faptului că în perioada de maxim glaciatic, creșterea stalagmitelor încetează complet (**Geyh & Henning, 1986**). Mai trebuie remarcat faptul că între fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ și alți markeri ai temperaturii apei cum este raportul Mg/Ca din testul foraminiferelor nu există întotdeauna o corelație perfectă, ceea ce face ca în studiile privind valoarea numerică a temperaturii suprafeței mării acești doi proxy să fie folosiți cu prudență (**Cullen & Curry, 1997**). Toate acestea reprezintă limitări mai mult sau mai puțin importante ce trebuie luate în considerare la interpretarea rezultatelor experimentale.

EXEMPLE REPREZENTATIVE PENTRU GEOCRONOLOGIA NEOGENULUI

Carotele sedimentare recoltate de la o adâncime de 3315 m de pe versantul muntelui submarin Ceara, situat la circa 6° latitudine nordică și 44° longitudine vestică în Oceanul Atlantic, într-o zonă cu climă tropicală, cu o temperatură de suprafață ușor variabilă în jurul valorii de 27 °C, au fost investigate privind atât diversitatea foraminiferelor fosile, cât și din punct de vedere al fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ (**Cullen și Curry, 1997**). Analiza a 200 de probe recoltate dintr-o secvență sedimentară cuprinsă între 23 m și 43 m adâncime față de fundul oceanului, au permis reconstituirea variației fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ care, prin comparație cu variația similară din două carote învecinate (**Bickert și colab., 1997**), a permis stabilirea cronologiei variației în timp a populației diferitelor specii de foraminifere în încercarea de a stabili o corelație între densitatea acestora și temperatura suprafeței oceanului (SST). Deși concentrația testelor de foraminifere aparținând genurilor Globigerinoides, Globigerinita și Neoglobobulina a înregistrat o variație ciclică, seriile temporale ce descriu această variație sunt slab corelate cu seriile temporale ce descriu variația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$. Acest fapt indică prudență în folosirea variației concentrației de teste ca proxy pentru temperatura suprafeței oceanului, concentrațiile diferitelor specii de foraminifere neputând fi corelate cu acest parametru.

Folosind procedura matematică MAT (Modern Analog Technique), a fost comparată compoziția faunistică a foraminiferelor fosile cu cele actuale și a putut fi evidențiată o

asemănare marcantă între compoziția actuală și cea din stadiul izotopic 21, dar variațiile bruște și nesincrone cu fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ observate în testele acelorași foraminifere indică controlarea populației acestora de alți parametri decât temperatura suprafeței oceanului (**Cullen și Curry, 1997**).

Așa cum s-a afirmat mai sus, fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ în testele foraminiferelor reflectă atât temperatura suprafeței oceanului, cât și eventualele modificări ale fracționării determinate de transportul de apă dulce provenită din topirea ghețarilor și din condițiile hidrologice locale. Deoarece raportul Mg/Ca este un foarte bun indicator al temperaturii de cristalizare a carbonatului de calciu (**Mashiotta și colab., 1999**), variația acestuia cu vârsta poate fi extrasă din variația globală a fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$, astfel încât variația reziduală rezultată poate fi considerată un indicator al modificărilor climaterice din perioada considerată (**Lea și colab., 2002**). Acest procedeu a fost folosit pentru a separa din semnalul complex al variației fracționării izotopice din testul foraminiferelor pe cel al temperaturii de cristalizare a carbonaților dintr-o carotă de sedimentare ce conține sedimente a căror vârstă se întinde din prezent până acum 350 ka, recoltată de pe lanțul submarin Cocos, în vecinătatea insulelor Galapagos. Variația reziduală a fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ astfel rezultată poate fi mai bine pusă în legătură cu variațiile climaterice și în special cu volumul total de gheață și în consecință și cu variația nivelului oceanului planetar (**Lea și colab., 2002**), permițând datarea cu mai mare precizie a momentelor de maxim și minim glaciatic.

Variația ciclică a parametrilor orbitei terestre și a înclinării axei de rotație a Pământului față de ecliptică a putut fi pusă în corelație cu variațiile ciclice ale climei terestre începând cu Pliocenul superior și până în prezent. Enunțată de **Milankovitch (1941)**, această teorie a fost confirmată cel puțin pentru ultimii 2,6 Ma din determinările combinate ale fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ din carotele de foraj din oceanele Atlantic și Pacific, determinarea nivelului oceanului planetar prin datarea prin metoda U/Th a teraselor coraligene din insula Barbados și peninsula Huon (Papua Noua Guinee) și prin măsurători paleomagnetice, cel mai important reper fiind reprezentat de inversiunea Brunhes/Matuyama (780 ka). La aceasta se pot adăuga variațiile periodice ale grosimii și compoziției straturilor sedimentare din diferite regiuni. Folosind aceste variații periodice

a fost posibilă alcătuirea unei cronologii foarte precise privind ultimii 2,6 Ma. O contribuție importantă la acest studiu a fost adusă din analiza fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ din testul foraminiferelor din genul *Uvigerina*, din carota V19-30 colectată în zona ecuatorială a Pacificului de Est, calibrată cu variația nivelului oceanului determinată din terasele coraligene din peninsula Huon. Acest tip de analiză a permis stabilirea unor relații matematice simple între nivelul oceanului în perioade de maximum și minimum glacial și fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$:

$$\begin{aligned} S_{\text{interglacial}} &= 91[3.4 - \delta^{18}\text{O}] \\ S_{\text{glacial}} &= 91[3.8 - \delta^{18}\text{O}] \end{aligned}$$

În felul acesta, presupunând constantă viteza de sedimentare și folosind ca marker temporal inversiunea magnetică Gauss/Matuyama cu o vârstă de 2,58 Ma, a fost extinsă cronologia variației nivelului oceanului și a alternațelor glacial/interglacial până în Pliocenul superior, circa 2,8 Ma față de prezent, acest lucru permițând și stabilirea cronologiei coloanei sedimentare ciclostratigrafice Rangitikei din bazinul Wanganui din Noua Zeelandă (**Pillans și colab., 1998**).

Coralii reprezintă una din cele mai complete arhive privind variațiile mediului oceanic, aceasta incluzând temperatura, salinitatea, microelementele, regimul precipitațiilor. Coralii sunt cu atât mai interesați din acest punct de vedere cu cât zonele în care trăiesc sunt destul de greu accesibile măsurătorilor directe. Creșterea coralilor are loc tot timpul anului, dar variația ciclică a condițiilor de viață este foarte bine ilustrată în variația anuală a densității acestora, variație ce poate fi pusă ușor în evidență prin radiografie sau tomografie axială computerizată (CAT). Studiul distribuției diferiților proxy ca raportul Sr/Ca sau fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$ în corali actuali sau fosili cu o vechime de câteva sute de ani au permis o mai bună calibrare a valorilor numerice a acestor proxy în raport cu temperatura și salinitatea apei oceanului, în timp ce ^{14}C a fost folosit pentru stabilirea vârstei coralilor fosili. Extinzând calibrările făcute pe corali recenți la corali fosili a putut fi reconstituită cu mare rezoluție (inelele anuale de creștere permit acest lucru) variația temperaturii suprafeței oceanului pe toată durata Holocenului și la finele Pleistocenului (**Gagan și colab., 2000**). Cu această ocazie a fost evidențiat faptul bine cunoscut din

analiza testelor foraminiferelor, că și în cazul corailor, raportul Sr/Că este un excelent indicator al temperaturii suprafeței oceanului și că variația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ în timp depinde nu numai de temperatura suprafeței oceanului dar și de alți factori, mai greu de cuantificat, dar care sunt de asemenea legați de variațiile climaterice. Rezultatele numerice ale reconstituirii paleotemperaturii au indicat că în timpul ultimului episod de răcire puternică de la finele Pleistocenului, evenimentul Younger Dryas, temperatura suprafeței Oceanului Pacific de sud-vest a fost mai scăzută cu 4°C până la 6°C decât în prezent (**Gagan și colab., 2000**). În același timp a fost confirmat marele potențial pe care îl au măsurătorile concordante ale raportului Sr/Ca, ale fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ și a conținutului de carbon din scheletul corailor actuali și fosili privind reconstituirea balanței hidrologice la nivelul suprafeței oceanului, variația conținutului de ^{14}C din atmosferă și modificarea circulației apei în emisfera sudică ca urmare a fenomenului El Niño (**Gagan și colab., 2000**).

Deși speleotema nu este cel mai indicat mediu pentru conservarea înregistrărilor climaterice prin intermediul fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ sau a altor elemente în urmă, există o mulțime de situații în care singurele înregistrări confidente paleoclimaterice se găsesc în stalactite sau stalagmite (**McDermott și colab., 2001; Kolodny și colab., 2003**). Dacă procesele legate de cristalizarea calcitului pot altera distribuția $\delta^{18}\text{O}$, pe de altă parte viteza mică de creștere a speleotemei, posibilitatea de a fi exact date folosind metodă U/Th și tehnicile actuale de spectrometrie de masă cu surse cu bombardament ionic cresc foarte mult acuratețea determinării profilelor fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ pe intervale mari de timp și a datării diferitelor evenimente climaterice. Aceste particularități au determinat alegerea ca obiect de studiu a unui număr de 15 stalactite și stalagmite recoltate din două peșteri situate în zonele aride din Israel, una în sud în vecinătatea deșertului Neghev (peștera Soreq) și celalaltă în nord-est (peștera Ma'ale Efrayim), într-o zona săracă în precipitații pe malul vestic al Mării Moarte, făcând posibilă o comparație pe termen lung între cele două subtipuri climatice. Simultan cu determinările fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ au fost făcute și determinări de vârstă prin metodă U/Th pentru o mai bună localizare în timp a evenimentelor climaterice. Rezultatele privind variația fracționării izotopice $\delta^{18}\text{O}$ în cele două seturi de speleoteme au indicat o mare similitudine în perioada maximumului glaciatic între 25 ka și 67 ka BP, ceea ce indică

existența unei surse de apă pluvială comună, dar care nu s-a mai păstrat în condițiile minimelor glaciare, atunci când diferențele de circulație ale apei au deveni asemănătoare cu cele din prezent. Pentru o zonă săracă în precipitații și având un climat în mare parte arid datorită instalării unui maxim de presiune ce a existat probabil în perioada ultimelor minime glaciare, speleotemele s-au dovedit a conține cele mai fidele înregistrări climatice întinse pe o perioadă de zeci și chiar sute de ka (**Vaks și colab., 2003**).

Ciclostratigrafia

Ciclostratigrafia nu este o metodă geocronologică *stricto senso*, deoarece nu se bazează pe variația în timp, monotonă sau discontinuă a unui fenomen fizico-chimic cum a fost cazul metodelor prezentate până acum. Ea reprezintă mai degrabă o tehnică de analiză matematică a formațiunilor sedimentare complexe, gândită cu scopul de a evidenția existența unor secvențe similare, în primul rând din punct de vedere al succesiunii și ciclicității acestora și apoi, pe cât posibil și din punct de vedere al petrologiei diferitelor lamine din alcătuirea acestora.

FORMAREA VARVELOR

Varvele sunt compuse în mare măsură din material autigen cu o mică fracțiune de material detritico-clastic constând din aluminosilicati de origine eoliană (**Dean și colab., 2002**). Varvele reprezintă formațiuni sedimentare laminare formate anual într-un mediu acvatic ca urmare a unor variații sezoniere ale condițiilor climaterice din zona de apariție a acestora. Din acest motiv, fiecare varvă este formată de din două lamine fine de culori și compoziții mineralogice diferite depuse în decursul unui singur an, reflectând în acest fel alternanța climatică anuală. Depunerea sezonieră a varvelor face din acestea o excelentă arhivă a modificărilor climaterice. Varvele se formează în bazine depozitionale caracterizate printr-o variație periodică a compoziției sedimentelor necesară diferențierii acestora în funcție de sezonul în care are loc depunerea și de existența unei concentrații scăzute a oxigenului pe fundul bazinului pentru a împiedica bioturbația produsă de fauna

bentică. Varvele se pot depune atât în mediu dulcicol, cât și în mediu marin, grosimea lor variind de la fracțiuni de 1 mm la centimetri sau chiar decimetri. Spre deosebire de laminele sedimentare formate în mediile marine sau lacustre prin acumularea și depunerea sezonieră a sedimentelor și care din acest motiv au aceeași structura mineralogică, prezentând un gradient al granulației, varvele sunt constituite în mod obligatoriu din cel puțin două componente mineralogie diferite alternante, reflectând tocmai variația sezonieră a condițiilor de formare și depunere a acestora. În zonele cu climă temperată și polară, varvele sunt constituite dintr-o alternanță de diatomee, cianobacterii sau alge formate în sezonul cald, atunci când suprafața bazinului nu este acoperită cu gheață și silt fin depus în perioada înghețului, atunci când luciul apei este acoperit cu gheață. Materialul sedimentar poate fi transportat în regiunea de depunere atât prin influxul de particule minerale în suspensie adus de râurile și fluviile tributare bazinului respectiv, cât și pe cale eoliană, în special în regiunile învecinate zonelor deșertice (zona nord-estică a Mării Arabiei, bazinul Santa Barbara din vecinătatea Californiei).

Având o ciclicitate anuală, varvele reprezintă un excelent material pentru evidențierea modificărilor climatice atât pe termen scurt, cât și pentru intervale de timp de ordinul ka. Din acest motiv, pentru exprimarea vârstelor în cazul unor secvențe stratigrafice complete ce pornesc de la momentul actual se folosesc anii/varve, un an/varvă fiind egal cu un an calendaristic.

Pentru a se obține date de încredere, cronologia bazată pe numărarea varvelor anuale trebuie confirmată prin alte metode geocronologice absolute. Pentru vârste de ordinul zecilor de ani, cele mai bune metode sunt cele bazate pe identificarea izotopilor radioactivi ^{210}Pb (Appleby și Oldfield, 1978) și ^{137}Cs (Lotter și colab., 1997), în timp ce pentru vârste de ordinul ka pot fi folosite cu succes metodele ^{14}C și U/Th. Existența unor straturi de tefra databile prin K/Ar sau Ar/Ar și intercalate printre varve reprezintă markeri geocronologici de primă importanță ce permit stabilirea unor cronologii absolute a varvelor. În aceste condiții, analiza modificărilor periodice ale grosimii varvelor pentru intervale de timp cât mai mari cu puțință permite evidențierea factorilor externi, de cele mai multe ori de natură climatică, ce controlează procesele de formare și de sedimentare

a componentelor minerale și organice ce intră în compoziția acestora. Cunoscute sub numele de analiză a seriilor temporale, procedura matematică ce permite evidențierea acestor variații periodice, de cele mai multe ori imposibil de sesizat direct, se bazează în mare măsură pe analiză Fourier precedată de diferite proceduri de filtrare pentru a extrage variațiile periodice de frecvența foarte joasă și care ar afecta foarte mult rezultatele finale (**Weedon, 2003; Shumway și Stoffer, 2005**) sau pe utilizarea funcțiilor wavelet pentru analiza atât a grosimii laminelor individuale cât și a nuanței de gri sau chiar culorile fundamentale (roșu, albastru, verde) ale acestora (**Dean și colab., 2002**).

PREPARAREA ȘI INVESTIGAREA PROBELOR

Sedimentele varvate pot fi colectate fie prin carotaj obișnuit, fie folosind carotajul criogenic, în acest din urmă caz în sedimente fiind introdusă o sondă prin care circulă un agent de răcire (o soluție concentrată de clorură de sodiu) cu o temperatura cu mult sub temperatura de îngheț a apei, astfel încât în jurul sondei se dezvoltă o zonă compactă de sedimente înghețate și aderențe la această, ce apoi sunt extrase și prelucrate pentru observații ulterioare.

Cea mai bună, dar și cea mai laborioasă metodă folosită pentru investigarea sedimentelor varvate constă în prelevarea unor fragmente longitudinale cu o grosime de 1-2 mm, extragerea apei prin imersiuni repetate în acetonă, impregnarea sedimentelor astfel deshidratate cu rășini epoxidice, șlefuirea celor două fețe și radiografierea eșantionului astfel prelucrat prin radiografiere de contact folosind tuburi de raze X cu microfocalizare pentru a reduce cât mai mult cu putință neclaritatea introdusă de dimensiunile finite ale petei focale optice. În același timp, în cazul varvelor cu grosimi de ordinul milimetrilor, imaginea acestora poate fi obținută folosind metode imagistice nedistructive ca radiografia digitală sau tomografia computerizată. Următoarea etapă constă în analiza imaginilor varvelor, analiză pentru care există mai multe metode. Fiind vorba de sedimente cu o structură și compoziție complexă, analiza de imagine poate fi completată cu o analiză palinologică, mineralogică sau de susceptibilitate magnetică.

DOMENIU DE APLICABILITATE

Fiind o metodă geocronologică relativă, ciclostratigrafia, *sensus lato*, poate fi folosită la analiza sedimentelor varvate indiferent de vârsta acestora, însă măsurători de vârste absolute bazate pe numărătoarea varvelor sunt reduse de regulă la sedimentele de vârstă holocenă și mai rar de vârstă pleistocenă, acest fapt fiind explicabil prin absența unor secvențe stratigrafice continue care să acopere perioade de timp de ordinul sutelor de ka. Modificările climatice majore din Pleistocen și Holocen au făcut practic imposibile existența unor condiții staționare de depozitare a sedimentelor și deci a unor secvențe stratigrafice care să cuprindă intervale mari de timp.

Pe de altă parte, faptul că structura secvențelor stratigrafice este puternic influențată de condițiile climatice, iar acestea sunt la rândul lor influențate de diversele variații ciclice ale elementelor dinamicii orbitei terestre și a înclinării axei polare pe ecliptică, face posibilă stabilirea unor corelații pe termen lung (zeci de ka) între secvențe stratigrafice aflate la distanțe apreciabile unele față de altele și deci extinderea datelor cronologice absolute de la o secvență la altă.

LIMITĂRI

Ciclostratigrafia este inerent limitată la studiul sedimentelor varvate recoltate atât din bazine sedimentare active cum sunt lacurile din nordul zonei temperate sau din bazinele anoxice marine și lacustre, cât și din diferitele locații de pe glob unde secvențialitatea acestora s-a păstrat și acoperă intervale de timp de ordinul zecilor de ka.

EXEMPLE REPREZENTATIVE

O secvență sedimentară de înaltă rezoluție cu lungimea de 430 cm e fost extrasă din lacul glaciatic d'Annecy situat în Alpii Francezi la o altitudine de 446 m. Datările cu ^{14}C au indicat o vârstă maximă de circa 16 ka pentru momentul formării varvelor, acestea fiind distribuite pe toată lungimea carotei. Numărătoarea acestora și analiza lor detaliată a

evidențiat existența a cel puțin cinci unități stratigrafice, dintre care patru au putut fi corelate cu cicluri anuale de depunere. În felul acesta au putut fi evidențiate diferitele etape ce au avut loc în procesul retragerii ultimei glaciațiuni. Procesul acesta a fost în primul rând marcat de modificarea compoziției sedimentelor prin trecerea de la sedimente clastice la sedimente calcaroase endogene datorată în primul rând procesului de încălzire. Acest fenomen a fost determinat de retragerea ghețarilor, ceea ce a făcut ca sursele de material sedimentar să se schimbe de la complexul molasic alpin la rocile calcaroase de pe fundul lacului. Interesantă este evidențierea în structura sedimentelor a evenimentului Younger Dryas, moment în care datorită scăderii temperaturii și refacerii ghețarilor, varvele sunt înlocuite cu o structura sedimentară omogenă (**Brauer & Casanova, 2001**).

Sedimentele recoltate din lacul Donald, din insula Baffin, Canada sunt compuse din varve de origine clastică. Folosind pentru recoltare atât un box-corer cât și un carotier cu piston, a fost posibilă reconstrucția unei secvențe întregi de varve până la o adâncime ce corespunde unei vârste de aproximativ 1200 ani/varvă. Analiza microscopică a varvelor a indicat existența unei puternice variații sezoniere a compoziției acestora datorate în mare măsură topirii de vară a ghețarului Caribou, generând astfel o structură dublu-strat specifică varvelor. Pe de altă parte, relativa constanță a condițiilor climatice locale a permis identificarea varvelor până la o vârstă de circa 800 ani BP. Folosind datele meteorologice cu privire la variațiile temperaturii atmosferice de vară în vecinătatea capului Dyer și grosimile corespunzătoare ale varvelor, a putut fi stabilită o corelație pozitivă între aceste două mărimi exprimată prin relația:

$$\bar{t}_3 = 1.04 + 2.41 x \quad (r = 0.82)$$

unde t_3 este temperatura medie pe trei ani a temperaturii de vară iar r este coeficientul de corelație. Folosind această calibrare, a fost posibilă reconstituirea, folosind variația în timp a grosimii varvelor, variației corespunzătoare temperaturii medii de vară în vecinătatea lacului Donald, datele astfel obținute confirmând existența Miciei Epoci Glaciare de la finele Evului Mediu și perioada de relativă încălzire ce a precedat-o (**Moore și colab., 2001**).

Lacul Holtzmaar (6°53'E, 50°7'N) din Germania, cu adâncimea maximă de 20 m și localizat în câmpul vulcanic Eifel este al doilea lac din lume în ceea ce privește grosimea și vechimea sedimentelor, ceea ce face din acesta o arhivă extrem de valoroasă privind evenimentele climatice din ultimul interglaciar (circa 23, 22 ka BP) și până în prezent. O carotă completă cu lungimea de 31,3 m a fost investigată stabilindu-i-se cronologia prin intermediul a 37 de markeri temporali (orizonturi de tefra sau modificări majore în structura sedimentelor) și mai multor metode cronologice absolute (^{14}C , TL, OSL). S-a urmărit variația cu vârsta sedimentelor a mai multor indicatori cum sunt carbonul organic total (TOC), carbonul anorganic total (TIC), pigmentii clorofilieni fosili, susceptibilitatea magnetică, viteza de sedimentare, toți aceștia în corelație cu concentrația de calciu ca indicator al prafului atmosferic din două carote de gheață din Groenlanda: GRIP (Greenland Ice Core Project) și GISP2 (Greenland Ice Sheet Project). Rezultate acestui studiu au indicat pe de o parte faptul că o cronologie absolută bazată pe numărătoarea varvelor este extrem de utilă, în timp ce, pe de altă parte, variația conținutului de carbon anorganic total legat de aportul de praf nu poate fi încă perfect corelat cu cel din ambele carotele de gheață din Groenlanda (de altfel, nici între acestea nu există o corelație perfectă). În același timp, a fost posibilă datarea cu exactitate a trei morene terminale: Brandenburg, Frankfurt și Pomerania corespunzătoare ultimelor trei stadii de avansare a ghețarilor în nordul Germaniei (**Zolitschka și colab., 2000**).

Lacul Van din zona aridă din sud-estul Anatoliei este considerat ca fiind cel mai mare lac din lume cu ape alcaline (pH 9.81, salinitate 21.4‰). Aflat într-o zonă climatică continentală cu influențe mediteraneene, clima din zona lacului este caracterizată prin veri scurte și secetoase și ierni lungi și reci. Precipitațiile importante sunt datorate afluxului de aer umed din zona Mării Mediterane. Lacul Van este în același timp un bazin de acumulare, din el neizvorand niciun râu, astfel încât balanța hidrică este menținută în principal prin evaporare, ceea ce determină și precipitarea sărurilor de calciu. Din cauza alcalinității ridicate, în apele lacului se dezvoltă numai alge și acestea numai în sezonul de vară, astfel încât în permanență pe fundul lacului se formează varve anuale constând în alternanța de resturi de alge și carbonați. Constanța condițiilor hidro-geografice a făcut ca varvele să poată fi identificate până la o vechime de 13 ka, numărătoarea acestora reprezentând o excelentă metodă geocronologică absolută. Aceste particularități

remarcabile au făcut posibilă utilizarea numărătorii varvelor pentru a studia modificările climatice ce au avut loc în sud-estul Anatoliei de la începutul evenimentului Younger Dryas și până în prezent, incluzând și influența factorului antropic. Ca proxy ai climei au fost folosite variațiile concentrațiilor de polen ale unui număr de circa 25 de taxoni, conținutul de microparticule de mangan și fracționarea izotopică $\delta^{18}\text{O}$, în timp ce raportul molar Mg/Ca a fost folosit ca proxy al salinității apei. În felul acesta a fost stabilit faptul că la finele Pleistocenului clima a fost uscată și rece, în timpul evenimentului Younger Dryas nivelul apei a scăzut dramatic, pentru ca începând cu Holocenul, clima să devină mai caldă și mai umedă astfel încât vegetația de silvo-stepă cu păduri de *Quercus* a atins un maxim de dezvoltare circa acum 6,2 ka, dar începând cu circa 4 ka BP clima a cunoscut din nou un proces de aridizare, ajungându-se la condițiile climaterice actuale. Deși prezența umană a fost identificată începând cu 3,8 ka BP, impactul maxim manifestat prin modificarea compoziției vegetației de stepă datorată pășunatului a început cu circa 0,6 ka BP (**Wicket și colab., 2003**).

Studiul periodicității grosimii varvelor sedimentelor din lacul Elk, ținutul Clearwater, statul Minnesota, ce conține o secvență completă de vârstă holocenă făcută prin metodele analizei spectrale și al analizei wavelet au pus în evidență existența mai multor periodicități: 10, 22, 40, și 90 ani, similare cu cele găsite în spectrul de frecvențe al ^{14}C . Acest fapt sugerează o influență a ciclurilor solare, cel mai probabil prin intermediul modificării câmpului magnetic terestru. Pe de altă parte, același tip de analiză a periodicității nuanțelor de gri ale varvelor a condus la un cu totul alt rezultat, ceea ce ridică un semn de întrebare privind factorii naturali pe termen lung ce controlează nuanțele de gri ale sedimentelor (**Dean și colab., 2002**).

Din exemplele prezentate mai sus se poate desprinde imediat rolul major pe care îl joacă studiul varvelor, atât din punct de vedere al unei geocronologii absolute cât și din punct de vedere al varietății de proxy ce pot fi folosiți în reconstrucția condițiilor paleoclimatice din regiunea sedimentelor investigate.

Bibliografie

Adams, J., Maslin, M., Thomas, E. (1999) Sudden climate transitions during the Quaternary. *Progress in Physical Geography*, 23, 1-36.

Adhémar, J. (1842) *Révolutions de la Mer*. Carilian-Goeury et V. Dalmont, Paris.

Adkins, J.F., Boyle, E.A., Keigwin, L. Cortijo, E. (1997) Variability of the North Atlantic thermohaline circulation during the last interglacial period. *Nature*, 390, 154–56.

Aguilar, G., Carretier, S., Regard, V., Vassallo, R., Riquelme, R., Martinod, J. (2013) Grain size dependent ^{10}Be concentrations in alluvial stream sediment of the Huasco Valley, a semi arid Andes region. *Quaternary Geochronology* <http://dx.doi.org/10.1016/j.quageo.2013.01.011>

Aitken M.J. (1976) Thermoluminescent age evaluation and assessment of error limits: revised system. *Archaeometry* 18, 233-238.

Aitken M.J. (1985) *Thermoluminescent Dating*. Academic Press, London, 359p, ISBN: 0-12-046380-6.

Aitken M.J. (1998) *An introduction to optical dating. The dating of Quaternary Sediments by the use of Photon-Stimulated Luminescence*. Oxford University Press, Oxford, 267p, ISBN: 0-19-854092.

Aitken M.J. (1999) Archaeological dating using physical phenomena. *Reports on Progress in Physics*, 62, 1333-1376.

Aitken M.J. and Alldred J.C. (1972) The assessment of error limits in thermoluminescent dating. *Archaeometry*, 14, 257-267.

Aitken, M. J., Tite M.S., Reid J. (1964) Thermoluminescent dating of ancient ceramics. *Nature*, 202, 1032-1033.

Aitken, M. J., Zimmerman, D.W., Fleming S.J. (1968) Thermoluminescent dating of ancient pottery. *Nature*, 219, 442-444.

Aitken, M.J., Smith, B.W. (1988) Optical dating: recuperation after bleaching. *Quaternary Science Reviews*, 7, 387-393.

Akçar, N., Deline, P., Ivy-Ochs, S., Alfimov, V., Hajdas, I., Kubik, P., Christl, M., Schlüchter, C. (2012a) The AD 1717 rock avalanche deposits in the upper Ferret Valley (Italy): a dating approach with cosmogenic ^{10}Be . *Journal of Quaternary Science*, 27, 383-392.

Akçar, N., Tikhomirov, D., Özkaymak, Ç., Ivy-Ochs, S., Alfimov, V., Sözbilir, H., Uzel, B., Schlüchter, C. (2012b) ^{36}Cl exposure dating of paleoearthquakes in the Eastern Mediterranean: First results from the western Anatolian Extensional Province, Manisa fault zone, Turkey. *Geological Society of America Bulletin*, 124, 1724-1735.

Aldrich, L.T., Nier, A.O. (1948) Argon-40 in potassium minerals. *Physical Review*, 74, 876-877.

Alexandrescu, E. (1996-1998) Observație asupra industriei litice de la Giurgiu – Malu Roșu. *Buletinul Muzeului “Teohari Antonescu”*, Anul II-IV, nr.2-4, 33-74

Allegre C.J., Manhès G., Gopel C. (1995) The age of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1445-1456.

Alley, R.B., Agústsðóttir, A.M. (2005) The 8k event: cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change. *Quaternary Science Reviews*, 24, 1123–1149.

Alley, R.B., Shuman, C.A., Meese, D.A., Gow, A.J., Taylor, K.C., Cuffey, K.M., Fitzpatrick, J.J., Grootes, P.M., Zielinski, G.A., Ram, M., Spinelli, G., Elder, B. (1997) Visual-stratigraphic dating of the GISP2 ice core: basis, reproducibility, and application. *Journal of Geophysical Research*, 102, 26367–26381.

Allsopp, H.L. (1961) Rb-Sr measurements on total rock and separated mineral fractions from the Old Granite of the central Transvaal. *Journal of Geophysical Research*, 66, 1499-1508.

Amidon, W., Farley, K. (2011) Cosmogenic ^3He production rates in apatite, zircon and pyroxene inferred from Bonneville flood erosional surfaces. *Quaternary Geochronology*, 6, 10-21.

Andersen, K.K., Svensson, A., Johnsen, S., Rasmussen, S.O., Bigler, M., Rothlisberger, R., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.L., Steffensen, J.P., Dahl-Jensen, D., Vinther, B.M., Clausen, H.B. (2006) The Greenland ice core chronology 2005, 15–42 kyr. part i: constructing the time scale. *Quaternary Science Reviews*, 25, 3246–3257.

Andersen, M.E., Macdougall, J.D. (1977) Accumulation rates of manganese nodules, sediments: an alpha track method. *Geophysical Research Letters*, 4, 351-353.

Anderson, E. C., Libby, W. F., Weinhouse, S., Reid, A. F., Kirshenbaum, A. D., Grosse, A. V. (1947) Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review*, 72, 931–936.

Anderson, R., Repka, J., Dick, G., (1996) Explicit treatment of inheritance in dating depositional surfaces using in situ ^{10}Be and ^{26}Al . *Geology*, 24, 47-51.

André, L., Deutsch, S. (1984) Very low-grade metamorphic Sr isotopic resetting of magmatic rocks and minerals: evidence for a late Givetian strike-slip division of Brabant Massif, Belgium. *Journal of the Geological Society*, 142, 911-923.

Andreev, A.A., Peteet, D.M. (1997) An 8100 year record of vegetation changes from a site near Fairbanks, Alaska. Program and Abstracts, Beringian Paleoenvironments Workshop, Florissant, CO, 16–18.

Antoine, P., Rousseau, D.-D., Moine, O., Kunesch, S., Hatté, C., Lang, A., Tissoux, H., Zöller, L. (2009) Rapid and cyclic aeolian deposition during the Last Glacial in European loess: a high-resolution record from Nussloch, Germany. *Quaternary Science Reviews*, 28, 2955-2973.

Appleby, P.G., Oldfield, F. (1978) The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 5, 1-8.

Arimoto R. (2001) Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth Science Reviews*, 54, 29-42.

Baadsgaard, H., Lerbekmo, J.K. (1982) The dating of bentonite beds. *In: Odin, G.S. (Ed.), Numerical Dating in Stratigraphy*. Vol. I. J. Wiley, Chichester.

Bahain, J.-J., Yokoyama, Y., Masaoudi, H., Falaguères, C., Laurent, M. (1994) Thermal behavior of ESR signals observed in various natural carbonates. *Quaternary geochronology (Quaternary Science Reviews)*, 13, 671-674.

Bailey R.M. (2000) Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. *Radiation Measurements*, 33, 17-45.

Balco, G. (2011) Contributions and unrealized potential contributions of cosmogenic-nuclide exposure dating to glacier chronology, 1990–2010. *Quaternary Science Reviews*,

30, 3-27.

Balco, G., Rovey, C. (2008) An isochron method for cosmogenic-nuclide dating of buried soils and sediments. *American Journal of Science*, 308, 1083-1114.

Balco, G., Stone, J., Lifton, N., Dunai, T. (2008) A complete and easily accessible means of calculating surface exposure ages or erosion rates from ^{10}Be and ^{26}Al measurements. *Quaternary Geochronology*, 3, 174-195.

Balco, G., Stone, J., Mason, J. (2005) Numerical ages for Plio-Pleistocene glacial sediment sequences by $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ dating of quartz in buried paleosols. *Earth and Planetary Science Letter*, 232, 179-191.

Balescu S., Lamonthe M., Mercier N., Huot S., Balteanu D., Billard A., Hus J. (2003) Luminescence chronology of Pleistocene loess deposits from Romania: testing methods of age correction for anomalous fading in alkali feldspars. *Quaternary Science Reviews*, 22, 967-973.

Ballantyne C. (2012) Chronology of glaciation and deglaciation during the Loch Lomond (Younger Dryas) Stade in the Scottish Highlands: implications of recalibrated ^{10}Be exposure ages. *Boreas*, 41, 513-526.

Ballantyne, C., Stone, J.O.H., Field, L.K. (1998) Cosmogenic Cl-36 dating of postglacial landsliding at The Storr, Isle of Skye, Scotland. *The Holocene*, 8, 347-351.

Banerjee D., Murray A.S., Bøtter-Jensen L., Lang A. (2001) Equivalent dose estimations using a single aliquot of polymineral fine grains. *Radiation Measurements*, 33, 73-94.

Bard, E. (2004) External Geophysics, Climate and Environment (Climate) Greenhouse effect and ice ages: historical perspective. *C. R. Geoscience*, 336, 603–638.

Barker, S., Diz, P., Vautravers, M.J., Pike, J., Knorr, G., Hall, I.R., Broecker, W.S. (2009) Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation. *Nature*, 457, 1097-1102.

Barnard P, Owen L, Sharma M, Finkel R. (2001) Natural and human-induced landsliding in the Garhwal Himalaya of northern India. *Geomorphology*, 40, 21-35.

Barrows, T., Lehman, S., Fifield, L., De Deckker, P. (2007) Absence of Cooling in New Zealand and the Adjacent Ocean During the Younger Dryas Chronozone. *Science*, 318, 86-89.

Barrows, T., Stone, J., Fifield, L., Cresswell, R.G. (2002) The timing of the Last Glacial Maximum in Australia. *Quaternary Science Review*, 21, 159-173.

Beer, J., Andree, M., Oeschger, H., Sigenthaler, U., Bonani, G., Hofman, H.J., Morezoni, E., Nessi, M., Suter, M., Wölfli, W., Finkel, R.C., Langway, C-Jr. (1984) The Camp Century ^{10}Be record: implications for long-term variations of the geomagnetic dipole moment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 233, 380-384.

Beer, J., Bonani, G., Hofman, H.J., Suter, M., Synal, A., Wölfli, W., Oeschger, H., Sigenthaler, U., Finkel, R.C. (1987) ^{10}Be measurements on polar ice: comparison of arctic and Antarctic records. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B29, 203-206.

Beer, J., Sigenthaler, U., Blinov, A. (1988a) Temporal variation in ice: information on solar activity and geomagnetic field intensity. *In: Stephenson, F.R., Wolfendale, A.W. (Eds.), Secular Solar and Geomagnetic Variation in the Last 10000 Years*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.

Beer, J., Sigenthaler, U., Bonani, G, Finkel, R.C., Oeschger, H., Suter, M, Wölfli, W. (1988b) Information on past solar activity and geomagnetism from ^{10}Be in the Camp

Century ice core. *Nature*, 331, 675-679.

Benea V. (2006) Luminescence dating of Neolithic ceramics from Romania. Research report, Gent University.

Bennike, O., Björck, S. Lambeck, K. (2002) Estimates of South Greenland late-glacial ice limits from a new relative sea level curve. *Earth and Planetary Science Letters*, 197, 171-186.

Bentley, M., Fogwill, C., Kubik, P., Sugden, D. (2006) Geomorphological evidence and cosmogenic $^{10}\text{Be}/^{26}\text{Al}$ exposure ages for the Last Glacial Maximum and deglaciation of the Antarctic Peninsula Ice Sheet. *Geological Society of America Bulletin*, 118, 1149-1159.

Berger, A. (1988) Milankovitch theory and climate. *Review of Geophysics*, 26, 624-657.

Bertran, P., Fabre, R. (2005) Pleistocene cryostructures and landslide at Petit-Bost (southwestern France, 45°N). *Geomorphology*, 71, 344-356.

Bevington, P.R. (1969) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*. McGraw - Hill, New York.

Bickert, T., Cordes, R., Wefer, G. (1997) Late Pliocene to Mid-Pleistocene (2.6-1.0 m.y.) carbonate dissolution in the western equatorial Atlantic: results of leg 154, Ceara rise. *In*: Shackleton, N.J., Curry, W.B., Richter, C. and Bralower, T.J. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Scientific Results 154, 229-237.

Bierman, P., Caffee, M. (2001) Slow Rates of Rock Surface Erosion and Sediment Production across the Namib Desert and Escarpment, Southern Africa. *American Journal of Science*, 301, 326-358.

Bierman, P., Marsella, K., Patterson, C., Davis, P., Caffee, M. (1999) Mid-Pleistocene cosmogenic minimum-age limits for pre-Wisconsinan glacial surfaces in southwestern Minnesota and southern Baffin Island: a multiple nuclide approach. *Geomorphology*, 27, 25-39.

Bindeman, I.N., Valley, J.W., Wooden, Harold M. Persing, H.M. (2001) Post-caldera volcanism: in situ measurement of U/Pb age and oxygen isotope ratio in Pleistocene zircons from Yellowstone caldera. *Earth and Planetary Science Letters*, 189, 197-206.

Bird, M.I., Fifield L.K., Santos, G.M., Beaumont, P.B., Zhou, Y., di Tada, M.L., Hausladen, P.A. (2003) Radiocarbon dating from 40 to 60 ka BP at Border Cave, South Africa. *Quaternary Science Reviews*, 22, 943–947.

Blackwell, B.A. (1995) Electron spin resonance dating. *In*: Rutter, N.W., Catto, N.R. (Eds.), *Dating Methods for Quaternary Deposits*, 209 – 268. Geotext 2, Geological Association of Canada, Newfoundland, Canada.

Blair, M.W., Kalchgruber, R., McKeever, S.W.S (2007) Developing luminescence dating for extraterrestrial applications: Characterization of martian stimulants and minerals. *Radiation Measurements*, 42, 392-399.

Blum, J.D. (1999) Isotopic Decay Data. *In*: Ahrens, T.J. (Ed.), *Global Earth Physics: a Handbook of Physical Constants*. American Geophysical Union, Washington, DC.

Bollhöfer, A., Eisenhauer, A., Frank, N., Pech, D., Mangini, A. (1996) Th- and U-isotopes in a Mn-nodule from the Peru Basin determined by alpha spectrometry and Thermal Ionization Mass Spectrometry: Are manganese supply and growth related to climate?. *Geologische Rundschau*, 85, 577-585.

Boltwood, B.B. (1907) On the ultimate disintegration products of the radioactive elements. Part II. The disintegration products of uranium. *American journal of Science*,

23, 77-78.

Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., deMenocal, P., Priore, P., Cullen, H., Hajdas, I., Bonani, G. (1997) A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. *Science*, 287, 1257–65.

Bond, G.C., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., Bonani, G. (1993) Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature*, 365, 143–47.

Bond, G.C., Lotti, R. (1995) Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last deglaciation. *Science*, 267, 1005–10.

Bonde, A., Murray, A., Friederich, W.L. (2001) Santorini luminescence dating of a volcanic province using quartz. *Quaternary Science Reviews*, 20, 789-793.

Bonhomme, M.G. (1982) The use of Rb-/Sr and K-Ar dating methods as stratigraphic tools applied to sedimentary rocks and minerals. *Precambrian Research*, 18, 5-22.

Bøtter-Jensen L. (1997) Luminescent techniques: instrumentation and methods. *Radiation Measurements*, 27, 749-768.

Bøtter-Jensen L., McKeever S.W.S, Wintle A.G. (2003) *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Elsevier, 355p, ISBN 0 444 50684 5.

Bowen, D.Q. (1978) *Quaternary Geology, A Stratigraphic Framework for Multidisciplinary Work*. Pergamon Press, Oxford, 221p.

Braucher, R., Bourlès, D., Merchel, S., Vidal Romani, J., Fernandez-Mosquera, D., Marti, K., Léanni, L., Chauvet, F., Arnold, M., Aumaître, G., Keddadouche, K. (2013) Determination of muon attenuation lengths in depth profiles from in situ produced

cosmogenic nuclides. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 294, 484-490.

Brauer, A., Casanova, J. (2001) Chronology and depositional processes of the laminated sediment record from Lac d'Annecy, French Alps. Journal of Paleolimnology, 25, 163-177.

Brill, D., Klase, N., Bruckner, H., Jankaew, K., Scheffers, A., Kelletat, D., Scheffers, S. (2012) OSL dating of tsunami deposits from Phra Thong Island, Thailand. Quaternary Geochronology, 10, 224-229.

Briner, J., Kaufman, D., Werner, A., Caffee, M., Levy, L., Manley, W., Kaplan, M., Finke, R. (2002) Glacier readvance during the late glacial (Younger Dryas?) in the Ahklun Mountains, southwestern Alaska. Geology, 30, 679-682.

Brook, E.J., Brown, E.T., Kurz, M.D., Ackert, R.P., Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1995a) Constraints on erosion and uplift rates of Pliocene glacial deposits in the Transantarctic Mountains using in situ-produced ^{10}Be and ^{26}Al . Geology, 23, 1063-1066.

Brook, E.J., Kurz, M.D. (1993) Surface-exposure chronology using in situ ^3He in Antarctic quartz sandstone boulders. Quaternary Research, 39, 1-10.

Brook, E.J., Kurz, M.D., Achert, R.P.J., Denton, G.H., Brown, E.T., Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1993) Chronology of Taylor Glacier advances in Arena Valley, Antarctica, using in situ cosmogenic ^3He and ^{10}Be . Quaternary Research, 39, 11-23.

Brook, E.J., Kurz, M.D., Ackert, R.P., Raisbeck, G., Yiou, F. (1995b) Cosmogenic nuclide exposure ages and glacial history of late Quaternary Ross Sea drift in McMurdo Sound, Antarctica. Earth and Planetary Science Letters, 131, 41-56.

Brown, E.T., Bourles, D.L., Colin, F., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Desgarceaux, S. (1995a) Evidence for muon-induced in situ production of ^{10}Be in near-surface rocks from the Congo. *Geophysical Research Letters*, 22, 703-706.

Brown, E.T., Edmond, J.M., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Kurz, M.D., Brook, E.J. (1991) Examination of surface exposure ages of Antarctic moraines using in situ produced ^{10}Be and ^{26}Al . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2269-2283.

Brown, E.T., Stallard, R.F., Larsen, M.C., Bourles, D.L., Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1998) Determination of predevelopment denudation rates of an agricultural watershed (Cayaguas River, Puerto Rico) using in-situ-produced ^{10}Be in river-borne quartz. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 723-728.

Brown, E.T., Stallard, R.F., Larsen, M.C., Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1995b) Denudation rates determined from the accumulation of in situ-produced ^{10}Be in the Luquillo Experimental Forest, Puerto Rico. *Earth and Planetary Science Letters*, 129, 193-202.

Brown, L., Stensland, G.J., Klein, J., Middleton, R. (1989) Atmospheric deposition of ^7Be and ^{10}Be . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 135-142.

Buffett, B.A. (2000) Earth's core and geodynamo. *Science*, 288, 2007-20012.

Buggle, B., Hambach, U., Glaser, B., Gerasimenko, N., Markovic, S., Glaser, I., Zöller, L. (2009) Stratigraphy, and spatial and temporal paleoclimatic trends in Southeastern/Eastern European loess-paleosol sequences. *Quaternary International*, 196, 86-106.

Burdette, K.E., Rink, W.J., Mallinson, D.J., Means, G.H., Parham, P.R. (2013) Electron spin resonance optical dating of marine, estuarine, and aeolian sediments in Florida, USA. *Quaternary Research*, 79, 66-74.

Burkhard, J., Kral, J. (1982) Application of fission-track isochrones method to accessory minerals of the crystalline rocks of the West Carpathians. *Geologia Carpathica*, 33, 141-146.

Burns, S.J., Fleitmann, D., Matter, A., Neff, U., Mangini, A. (2001) Speleothem evidence from Oman for continental pluvial events during interglacial periods. *Geology*, 29, 623–626.

Butler, R. F. (1992) *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*. Blackwell Scientific Publications, 319p.

Calmus, T., Aguilló-Robles, A., Maury, H. Bellon, R.C., Benoit, M., Cotten J., Bourgoise, J. Michaud, F. (2003) Spatial and temporal evolution of basalts and magnesian andesites (“bajaites”) from Baja California, Mexico: the role of slab melts. *Lithos*, 66, 77– 105

Campbell, I.D., Campbell, C., Apps, M.J., Rutter, N.W., Bush, A.B.G. (1998) Late Holocene ~1500 y r. periodicities and their implications. *Geology*, 26, 471–73.

Cano, N.F., Casimiro, S.M., Watanabe, S., Barbosa, R.F., Chubaci, J.F.D., Tatumi, S.H., Neves, E.G. (2013) OSL and EPR dating of pottery from the archaeological sites in Amazon Valley, Brazil. *Quaternary International*, in press, doi: 10.1016/j.quaint.2013.05.042 .

Cerdyntsev, V.V. (1969) *Uranium*. Atomizdat, Moscova (în lb. rusă).

Cerling T.E., Poreda R, Rathburn S. (1994) Cosmogenic ^3He and ^{21}Ne age of the Big Lost River flood, Snake River Plain, Idaho. *Geology*, 22, 227-230.

Cerling, T.E., Brown, F.H., Bowman, J.R. (1985) Low-temperature alteration of volcanic glass: hydration, Na, K, ^{18}O and Ar mobility. *Chemical Geology*, 52, 281-293.

Cerling, T.E., Craig, H. (1994) Cosmogenic ^3He production rates from 39°N to 46°N latitude, western USA and France. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 58, 249-255.

Cerling, T.E., Webb, R.H., Poreda, R.J., Rigby, A.D., Melis, T.S. (1999) Cosmogenic ^3He ages and frequency of late Holocene debris flows from Prospect Canyon, Grand Canyon, USA. *Geomorphology*, 27, 93-111.

Channell, J.E.T., Curtis, J.H., Flower, B.P. (2004) The Matuyama–Brunhes boundary interval (500–900 ka) in North Atlantic drift sediments. *Geophysical Journal International*, 158, 489–505.

Charlesworth, J.K. (1957) *The Quaternary Era*. St Martin's Press, New York, 1700p.

Charreau, J., Chen, Y., Gilder, S., Dominguez, S., Avouac, J-P., Sen, S., Sun, D., Li, Y., Wang, W-M. (2005) Magnetostratigraphy and rock magnetism of the Neogene Kuitun He section (northwest China): implications for Late Cenozoic uplift of the Tianshan mountains. *Earth and Planetary Science Letters*, 230, 177– 192.

Chesner, A. C., Rose, W. I., Deino, A., Drake, R., Westgate, J. A. (1991) Eruptive history of earth's largest Quaternary caldera (Toba, Indonesia) clarified. *Geology*, 19, 200–203.

Cita, M.B., Castradori, D. (1994) Workshop on marine sections from the Gulf of Taranto (southern Italy) usable as potential stratotypes for the GSSP of the lower, middle and upper Pleistocene (Bari, Italy, Sept. 29 – Oct. 4, 1994). *Il Quaternario*, 7, 677–692.

Cita, M.B., Castradori, D. (1995) Rapporto sul workshop 'Marine sections from the Gulf of Taranto (southern Italy) usable as potential stratotypes for the GSSP of the lower,

middle and upper Pleistocene' (29 settembre – 4 ottobre 1994). *Bollettino della Societa Geologica Italiana*, 114, 319–336.

Clark, P.U., Dyke, A.S., Shakun, J.D., Carlson, A.E., Clark, J., Wohlfarth, B., Mitrovica, J.X., Hostetler, S.W., McCabe, A.M. (2009) The Last Glacial Maximum. *Science*, 325, 710-714.

Clauer, N. (1982) The rubidium-strontium method applied to sediments: certitudes and uncertainties. *In*: Odin, G.S. (Ed.), *Numerical Dating in Stratigraphy*, vol. I. J. Wiley, Chichester.

Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L., Fan, J.X. (2013; actualizat) The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes*, 36, 199-204. URL: <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2014-02.pdf>.

Condomines, M., Gauthier, J.-P., Sigmarsson, O. (2003) Timescales of magma chamber processes and dating of young volcanic rocks. *Review of Mineralogy and Geochemistry*, 52, 175-214.

Conea, A. (1970) *Depozitele cuaternare din Dobrogea*. Editura Academiei, București. 234 p.

Cook E.R., Kairiukstis L.A. (1990) *Methods of Dendrochronology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 397p.

Cortijo, E., Duplessy, J.-C., Labeyrie, L., Leclaire, H., Duprat, J., van Weering, T.C.E. (1994) Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic Ocean preceding continental ice-sheet growth. *Nature*, 372, 446–49.

Cosma C., Benea V., Timar A., Barbos D., Paunoiu D. (2006) Preliminary dating results for ancient ceramics from Romania by means of thermoluminescence. *Radiation*

Measurements, 41, 987-990.

Cox, A. (1982) Magnetostratigraphic time scale. *In: Harland, W. B., Cox, A.V., Llewellyn, P.G., Pickerton, C.A.G., Walters, R. (Eds.), A Geologic Time Scale*, Cambridge.

Creer, K.M. (1981) Long-period geomagnetic secular variations since 12,000 yr BP. *Nature*, 292, 208-212.

Creer, K.M., Tucholka, P. (1982) Construction of type curves of geomagnetic secular variations for dating lake sediments from east central North America. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 19, 1106-1115.

Creer, K.M., Valencio, D.A., Simitro, A.M., Tucholka, P., Vilas, J.F.A. (1983) Geomagnetic secular variations 0-14,000 yrs BP recorded by lake sediments in Argentina. *Geophysics Journal*, 74, 199-221.

Croll, J. (1864) On the physical cause of the change of climate during geological epochs. *Philosophical Magazine*, 28, 121-137.

Crow, M. J. (2005) Tertiary volcanicity, *In: Barber, A.J., Crow, M.J., Milsom, J.S. (Eds.), Sumatra: Geology, Resources and Tectonic Evolution*. Geological Society Memoirs, 31, 98-130.

Cuffey, K.M., Clow, G.D., Alley, R.B., Stuiver, M., Waddington, E.D., Saltus, R.W. (1995) Large Arctic temperature change at the Wisconsin-Holocene glacial transition. *Science*, 270, 455-458.

Cullen, J.L., Curry, W.B. (1997) Variations in planktonic foraminifer faunas and carbonate preservation at site 927: evidence for changing surface water conditions in the western tropical Atlantic ocean during the middle Pleistocene. *In: Shackleton, N.J., Curry,*

W.B., Richter, C. and Bralower, T.J. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 154, 207-228.

Dalrymple, G.G., Lanphere, M.A. (1969) Potassium-argon dating. Freeman, San Francisco.

Daniels, F., Boyd, C.A., Saunders, D.F. (1953) Thermoluminescence as a research tool. *Science*, 117, 343-349.

Dansgaard, W. (1981) Ice cores studies: dating the past to find the future. *Nature*, 290, 185-187.

Dansgaard, W., Johnsen, S., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Hammer, C.U., Oeschger, H. (1984) North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores. *In: Hansen, J.E., Takahashi, T. (Eds.), Climate Processes and Climate Sensitivity*. American Geophysical Union, Washington DC, 288–298.

Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B. (1971) Climatic record revealed by the Camp Century ice core. *In: Turekian, K.K. (Ed.) The Late Cenozoic Glacial Age*. Yale University, New Haven, 37-56.

Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjornsdottir, A.E., Jouzel, J., Bond, G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250 kyr ice-core record. *Nature*, 364, 218–22.

Darling, A., Karlstrom, K., Granger, D., Aslan, A., Kirby, E., Ouimet, W., Lazear, G., Coblenz, D., Cole, R. (2012) New incision rates along the Colorado River system based on cosmogenic burial dating of terraces: Implications for regional controls on Quaternary incision. *Geosphere*, 8, 1020-1041.

Darvil, C.M. (2013) Cosmogenic nuclide analysis. *Geomorphological Techniques*, Chap. 4, Sec. 2.10. British Society for Geomorphology. ISSN 2047-0371.

Davis, M., Matmon, A., Fink, D., Ron, H., Niedermann, S. (2011) Dating Pliocene lacustrine sediments in the central Jordan Valley, Israel - Implications for cosmogenic burial dating. *Earth Planetary Science Letter*, 305, 317-327.

de Beaulieu, J.L., Reille, M. (1989) The transition from temperate phases to stadials in the long upper Pleistocene sequence from les Echets (France). *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 72, 147–59.

Dean, W., Anderson, R., Bradbury, J.P., Anderson, D. (2002) A 1500-year record of climatic and environmental change in Elk Lake, Minnesota I: Varve thickness and gray-scale density. *Journal of Paleolimnology*, 27, 287–299.

Dehnert, A., Schlüchter, C. (2008) Sediment burial dating using terrestrial cosmogenic nuclides. *Eiszeitalter und Gegenwart-Quaternary Science Journal*, 57, 210-225.

Denton, G.H., Karlén, W. (1973) Holocene climatic variations—their pattern and possible cause. *Quaternary Research*, 3, 155–205.

Desilets, D., Zreda, M. (2003) Spatial and temporal distribution of secondary cosmic-ray nucleon intensities and applications to in situ cosmogenic dating. *Earth Planetary Science Letter*, 206, 21-42.

Desilets, D., Zreda, M., Prabu, T. (2006) Extended scaling factors for in situ cosmogenic nuclides: New measurements at low latitude. *Earth Planetary Science Letter*, 246, 265-276.

Dickin A. P. (2005) Radiogenic Isotope Geology. 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, 492p.

Diekmann, B., Kuhn, G. (2002) Sedimentary record of the mid-Pleistocene climate transition in the southeastern South Atlantic (ODP Site 1090). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 182, 241–258.

Dinarés-Turell, J., Orti, F., Playa, E., Rosell, L. (1999) Palaeomagnetic chronology of the evaporitic sedimentation in the Neogene Fortuna Basin (SE Spain): early restriction preceding the ‘Messinian Salinity Crisis’. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 154, 161–178.

Dominik, J., Mangini, A. (1979) Late quaternary sedimentation rate variations on the Mediterranean Ridge, as results from the ²³⁰Th excess method. *Sedimentary Geology*, 23, 95-112.

Dorale, J.A., Gonzalez, L.A., Reagan, M.K., Pickett, D.A., Murrell, M.T., Baker, R.G. (1992) A high - resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, northeast Iowa. *Science*, 258 , 1626–30.

Dubois, G. (1924) Recherches sur les Terrains Quaternaires du Nord de la France. Société Géologique du Nord Mémoires, VIII (1). Imprimerie Centrale du Nord, Lille 356p.

Duliu, O.G. (1993) Aplicațiile radiațiilor nucleare. Ed. Universității din București, București.

Duliu, O.G., Ursu, I. (1997) On the Precision of Radiometric Age Methods (II): Potassium – argon and uranium fission tracks methods. *Romanian Reports in Physics*, 49, 695 – 703.

Duller G.A.T. (1991) Equivalent dose determination using single aliquots. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18, 371-378.

Duller G.A.T. (2004) Luminescence dating of Quaternary sediments: recent advances. *Journal of Quaternary Science*, 19, 183-192.

Dunai, T. (2000) Scaling factors for production rates of in situ produced cosmogenic nuclides: a critical reevaluation. *Earth Planetary Science Letter*, 176, 157-169.

Dunai, T. (2001) Influence of secular variation of the geomagnetic field on production rates of in situ produced cosmogenic nuclides. *Earth Planetary Science Letter*, 193, 197-212.

Dunai, T. (2010) *Cosmogenic Nuclides: Principles, concepts and applications in the earth surface sciences*. Cambridge University Press, Cambridge.

Dunai, T., Wijbrans, J. (2000) Long-term cosmogenic ^3He production rates (152 ka–1.35 Ma) from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dated basalt flows at 29°N latitude. *Earth Planetary Science Letter*, 176, 147-156.

Dunne, J., Elmore, D., Muzikar, P. (1999) Scaling factors for the rates of production of cosmogenic nuclides for geometric shielding and attenuation at depth on sloped surfaces. *Geomorphology*, 27, 3-11.

Eberl, B. (1930) *Die Eiszeitenfolge im Nördlichen Alpenvorlande*. Dr. Benno Filser, Augsburg, 427p.

Ehlers, J., Gibbard, P.L. (2004a) Quaternary Glaciations – Extent and Chronology, Part I: Europe. *Developments in Quaternary Science*, Vol. 2a. Elsevier, Amsterdam.

Ehlers, J., Gibbard, P.L. (2004b) Quaternary Glaciations – Extent and Chronology, Part II: North America. *Developments in Quaternary Science*, Vol. 2b. Elsevier, Amsterdam.

Ehlers, J., Gibbard, P.L. (2004c) Quaternary Glaciations – Extent and Chronology, Part III: South America, Asia, Africa, Australasia, Antarctica. *Developments in Quaternary Science*, Vol. 2c. Elsevier, Amsterdam.

Ehlers, J., Gibbard, P.L. (2007) The extent and chronology of Cenozoic Global Glaciation. *Quaternary International*, 164-165, 6-20.

Elliot, M., Labeyrie, L., Dokken, T., Manthe, S. (2001) Coherent patterns of ice-rafted debris deposits in the Nordic regions during the last glacial (10 – 60 ka). *Earth and Planetary Science Letters*, 194, 151 – 163.

Elliot, M., Labeyrie, L., Bond, G., Cortijo, E., Turon, J.-L., Tisnerat, N., Duplessy, J.C. (1998) Millennial-scale iceberg discharges in the Irminger Basin during the last glacial period: Relationship with the Heinrich events and environmental settings. *Paleoceanography*, 13, 433 – 446.

Elliot, M., Labeyrie, L., Duplessy, J.C. (2002) Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard–Oeschger temperature oscillations (60–10 ka). *Quaternary Science Reviews*, 21, 1153–1165.

Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64, 1315-1325.

Evans, M.E. (1983) Do the Earth' magnetic poles move? *Naturwissenschaften*, 70, 485-494.

Fabel, D., Stroeven, A., Harbor, J., Kleman, J., Elmore, D., Fink, D. (2002) Landscape preservation under Fennoscandian ice sheets determined from in situ produced ^{10}Be and

²⁶Al. Earth Planetary Science Letter, 201, 397-406.

Fábián, S.Á., Kovács, J., Tarnocai, C., Varga, G. (2009) Similarities between the recent Permafrost in North-western Canada and the Pleistocene relict cryogenic forms in Central Europe (Hungary). *In: Krugger, M.I., Stern, H.P. (Eds.), New Permafrost and Glacier Research*. Nova Science Publishers, New York, 107-129.

Fattahi, M., Walker R. (2006) Luminescence dating of the last earthquake of the Sabzevar thrust fault, NE Iran. *Quaternary Geochronology*, 2, 284-289.

Faure, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*. 2nd Edition, Wiley, 608p.

Ferrari, L., Conticelli, S., Vaggelli, G., Petrone, C.M., Piero Manetti, P. (2000) Late Miocene volcanism and intra-arc tectonics during the early development of the Trans-Mexican Volcanic Belt. *Tectonophysics*, 318, 161–185.

Field, M., Huntley, B., Muller, H. (1994) Eemian climate fluctuations observed in a European pollen record. *Nature*, 371, 779.

Fitzsimmons, K.E., Hambach, U. (2013) Loess accumulation during the last glacial maximum: Evidence from Urluia, southeastern Romania. *Quaternary International*, in press, doi:10.1016/j.quaint.2013.08.005.

Fleisher R.L., Price P. B., Walker R.M. (1975) *Nuclear tracks in solids. Principles and applications*. University of California Press, Berkley.

Fleisher R.L., Price P. B., Walker R.M. (1975) *Nuclear tracks in solids. Principles and applications*. University of California Press, Berkley.

Flint, R.F. (1971) *Glacial and Quaternary Geology*. Wiley, New York.

Folgheraiter, G. (1899) Sur les variations seculaires de l'inclination megnetique dans l'antiquite. Archives des Sciences Physiques de la Nature, 8, 5-16,

Fornari, M., Baldellon, E., Espinoza, F., Ibarra, I., Jimenez, N., Mamani, M. (2002) Ar-Ar dating of late Oligocene-early Miocene volcanism in the Altiplano. Proceedings of the 5th International Symposium on Andean Geodynamics (extended abstracts), Toulouse, 16-18 September, IRD Editions, Paris, 223-226.

Frank, M., Gersonde, R., Rutgers van der Loeff, M., Kuhn, G., Mangini, A. (1996) Late Quaternary sediment dating and quantification of lateral sediment redistribution applying $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$: a study from the eastern Atlantic sector of the Southern Ocean. Geologische Rundschau, 85, 554–566.

Frechen, M., Oches, E.A., Kohfeld, K.E. (2003) Loess in Europe - mass accumulation rates during the Last Glacial Period. Quaternary Science Reviews, 22, 1835-1857.

Frechen, M., Schweitzer, U., Zander, A. (1996) Improvements in sample preparation for the fine grain technique. Ancient TL, 14, 15

Freer, R. (1981) Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to literature. Contributions in Mineralogy and Petrology, 76, 440-454.

Frenzel, B., Bludau, W. (1987) On the duration of the interglacial transition at the end of the Eemian interglacial (deep sea stage 5e): botanical and sedimentological evidence. In: Berger, W.H., Labeyrie, L.D. (Eds.), *Abrupt climatic change – evidence and implications*. Gustav Fischer Verlag, New York, 151–62.

Fronval, T., Jansen, E. (1996) Rapid changes in ocean circulation and heat flux in the Nordic seas during the last interglacial period. Nature, 383, 806–10.

Fuchs, M., Rousseau, D.D., Antoine, P., Hatté, C., Gauthier, C., Marković, S., Zoeller, L. (2008) Chronology of the Last Climatic Cycle (Upper Pleistocene) of the Surduk loess sequence, Vojvodina, Serbia. *Boreas*, 37, 66-73.

Fuhrer, K., Legrand, M. (1997) Continental biogenic species in Greenland Ice Core Project core: tracing back the biomass history of the North American continent. *Journal of Geophysical Research*, 102, 26735–26745.

Fuhrer, K., Neftel, A., Anklin, M., Staffelbach, T., Legrand, M. (1996) High-resolution ammonium ice core record covering a complete glacial-interglacial cycle. *Journal of Geophysical Research*, 101, 4147–4164.

Fuhrmann, U., Lippolt, H.J. (1986) Excess argon and dating of Quaternary Eifel volcanism: Phonolitic and foiditic rocks near Reiden, East Eifel, FRG. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlung*, 172, 1-19.

Fujioka, T., Chappell, J. (2011) Desert landscape processes on a timescale of millions of years, probed by cosmogenic nuclides. *Aeolian Research*, 3, 157-164.

Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Beck, J.W., Cole, J.E., Druffel, E.R.M., Dunbar, R.B., Schrag, D.P. (2000) New views of tropical paleoclimates from corals. *Quaternary Science Reviews*, 19, 45-64.

Gancary, A., Tera, F., Wasserburg, G. (1975) 3.65 AE Amitsoq gneiss from West Greenland and 4.45 AE age of Earth. Geological Society of America, 1975 Annual meeting, Abstracts with Programs, 7, 1081-1082.

Garner, E.L., Murphy, T.J., Gramlich, P.J., Paulsen, P.J., Barnes, I.L. (1976) Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of potassium. *Journal of Research, U.S. National Bureau of Standards, A* 79, 713-725.

Gat, J., Gonfiantini, R. (1981) Stable isotopes Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. IAEA, Vienna, Technical Reports Series, 210, 337-357.

Geikie, J. (1896) The great ice age and its relation to the antiquity of man. D. Appleton and Company, New York, 850p.

Geyh, M.A., Henning, G.J. (1986) Multiple dating of a long flowstone profile. Radiocarbon, 28, 503-509.

Geyh, M.A., Müller, H., Oezen, D. (2003) The absolute age of the Holsteinian Interglacial. In: Sirocko, F., Mangini, A. (Eds.), *DEKLIM-EEM Workshop*. Academy of Sciences, Heidelberg, 43–44.

Gibbard, P.L. (1988) The history of the great northwest European rivers during the past 3 million years. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, B318, 559–602.

Gibbard, P.L., LEWIN, J. (2003) The history of the major rivers of southern Britain during the Tertiary. Journal of the Geological Society, 160, 829–845.

Gibbard, P.L., van Kolfschoten, T. (2004) The Pleistocene and Holocene epochs. In: Grandstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G. (Eds.), *A Geologic Time Scale*. Cambridge University Press, Cambridge, 441–452.

Gillot, P.Y., Cornette, Y. (1986) The Cassinoli technique for potassium-argon dating, precision and accuracy: examples from the late Pleistocene to recent volcanics from Southern Italy. Chemical Geology, 59, 205-222.

Gillot, P-Y. (1985) K-Ar Upper-Pleistocene dating. Terra Cognita, 5, 234.

Glatzmaier, G.A., Olson, P. (2005) Probing the geodynamo. *Scientific American*, 292, 32-39.

Goethals, M., Hetzel, R., Niedermann, S., Wittmann, H., Fenton, C., Kubik, P., Christl, M., von Blanckenburg, F. (2009) An improved experimental determination of cosmogenic $^{10}\text{Be}/^{21}\text{Ne}$ and $^{26}\text{Al}/^{21}\text{Ne}$ production ratios in quartz. *Earth Planetary Science Letter*, 284, 187-198.

Goldstein, S.J., Lea, D.W., Chakraborty, S., Kashgarian, M., Murrell, M.T. (2001) Uranium series and radiocarbon geochronology of deep-sea corals: implications for Southern Ocean ventilation rates and the oceanic carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 193, 167-182.

Gosse, J., Evenson, E., Klein, J., Lawn, B., Middleton, R. (1995) Precise cosmogenic ^{10}Be measurements in western North America: Support for a global Younger Dryas cooling event. *Geology*, 23, 877-880.

Gosse, J., Phillips, F. (2001) Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application. *Quaternary Science Review*, 20, 1475-1560.

Gosse, J., Stone, J. (2001) Terrestrial cosmogenic nuclide methods passing milestones toward paleo-altimetry. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 82, 82-89.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., Bleeker, W., Lourens, L.J. (2004) A new geologic Time Scale with special reference to Precambrian and Neogene. *Episodes*, 27, 83-100.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Smith, A.G., Bleeker, W., Lourens, L.J. (2004) A new Geologic Time Scale with special reference to Precambrian and Neogene. *Episodes*, 27, 83-100.

Granger, D., Kirchner, J., Finkel, R. (1997) Quaternary downcutting rate of the New River, Virginia, measured from differential decay of cosmogenic ^{26}Al and ^{10}Be in cave deposited alluvium. *Geology*, 25, 107-110.

Granger, D., Muzikar, P. (2001) Dating sediment burial with in situ-produced cosmogenic nuclides: theory, techniques, and limitations. *Earth Planetary Science Letter*, 188, 269-281.

Grogler, N., Houtermans, F.G., Stauffer, H. (1960) Ueber die Datierung von Keramik und Ziegel durch Termolumineszens. *Helvetica Physica Acta*, 33, 595-596.

Grün, R. (1989) Electron spin resonance (ESR) dating. *Quaternary International*, 1, 65 – 109.

Grün, R. (2007) Electron spin resonance dating. In: Elias, S.A. (ed.) *Encyclopedia of Quaternary Science*, vol. 2, 1505 – 1516, Elsevier, Amsterdam.

Guido, Z., Ward, D., Anderson, R. (2007) Pacing the post–Last Glacial Maximum demise of the Animas Valley glacier and the San Juan Mountain ice cap, Colorado. *Geology*, 35, 739-742.

Guiot, J.L., de Beaulieu, J.L., Cheddadi, R., David, F., Ponel, P., Reille, M. (1993) The climate in western Europe during the last glacial/interglacial cycle derived from pollen and insect remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 103, 73–93.

Gupta, A.K., Anderson, D.M., Overpeck, J.T. (2003) Abrupt changes in the Asian southwest monsoon during the Holocene and their links to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 421, 354–357.

Haase, D., Fink, J., Haase, G., Ruske, R., Pécsi, M., Richter, H., Altermann, M., Jäger, K.D. (2007) Loess in Europe - its spatial distribution based on a European Loess Map,

scale 1:2,500,000. *Quaternary Science Reviews*, 26, 1301-1312.

Hagstrum, J.T., Booth, D.B., Troost, K.G., Blakely, R.J. (2002) Magnetostratigraphy, paleomagnetic correlation, and deformation of Pleistocene deposits in the south central Puget Lowland, Washington. *Journal of Geophysical Research*, 107.

Hahn, O., Walling, E. (1938) Über die Möglichkeit geologischer Alterbestimmungen mit der rubidium-haltiger Minerale und festeine. *Zeitschrift für Allgemeine Anorganische Chemie*, 236, 78-82.

Hall, B.L., Henderson, M.G. (2001) Use of uranium/thorium dating to determine past ^{14}C reservoir effects in lakes: examples from Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 193, 565-577

Hambach, U., Rolf, C., Schnepf, E. (2008) Magnetic dating of Quaternary sediments, volcanites and archaeological materials: an overview. *Eiszeitalter und Gegenwart: Quaternary Science Journal*, 57, 25-51.

Hammer, C.U., Clausen, H.B., Dansgaard, W., Gundestrup, N., Jihnsen, S.J., Reeh, N. (1978) Dating of Greenland Ice core by flow models isotope, volcanic dbis and continental dust. *Journal of Glaciology*, 20, 3-26.

Hancock, G., Anderson, R., Chadwick, O., Finkel, R. (1999) Dating fluvial terraces with ^{10}Be and ^{26}Al profiles: application to the Wind River, Wyoming. *Geomorphology*, 27, 41-60.

Hänney, R., Grauert, B., Soptrajanova, G. (1975) Paleozoic migmatites affected by high-grade Tertiary metamorphism in Central Alps (Valle Bodengo, Italy), a geochronological study. *Contributions in Mineralogy and Petrology*, 51, 173-196.

Harbor, J., Stroeven, A., Fabel, D., Clarhäll, A., Kleman, J., Li, Y., Elmore, D., Fink, D. (2006) Cosmogenic nuclide evidence for minimal erosion across two subglacial sliding boundaries of the late glacial Fennoscandian ice sheet. *Geomorphology*, 75, 90-99.

Harrison, D.M. (2004) Error analysis in experimental Physical Science. <http://www.physics.utoronto.ca/~jharlow/teaching/summerlab08/Errors.pdf> accesat la 11.03.2013

Harrison, S. P., Kohfeld E. K., Roelandt C., Claquin, T. (2001) The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future. *Earth science reviews*, 54, 43-80.

Harrison, T.M., McDougal, I. (1980) Investigation of an intrusive contact, northwest Nelson, New Zealand - II. Diffusion of radiogenic and excess ^{40}Ar in hornblende revealed by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectrum analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 2005-2020.

Hart, S. R. (1964) The petrology and isotopic – mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. *J. Geol.*, 72, 493-525.

Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C., Rohl, U. (2001) Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*, 293, 1304–1308.

Häuselmann, P., Fiebig, M., Kubik, P., Adrian, H. (2007) A first attempt to date the original “Deckenschotter” of Penck and Brückner with cosmogenic nuclides. *Quaternary International*, 164–165, 33-42.

Hayatsu, A., Carmichael, C. M. (1977) Removal of atmospheric argon contamination and the use and misuse of the K-Ar isochron method. *Can. J. Sci.*, 14, 337-345.

Head, M.J., Gibbard, P.L. (2005) Early-Middle Pleistocene transitions: an overview and recommendation for the defining boundary in Early-Middle Pleistocene transitions. The land - ocean evidence. Geological Society Special Publication, 247, 221p.

Hefne, J., Yamani, Z., Al-Dayel, O., Ikeya, M., Al-Osaimi, S. (2002) ESR Dating of Tooth from Pre-Islamic Site in Saudi Arabia. *Advances in ESR Applications*, 18, 119-121.

Heimsath, A., Chappell, J., Dietrich, W., Nishiizumi, K., Finkel, R. (2000) Soil production on a retreating escarpment in southeastern Australia. *Geology*, 28, 787-790.

Heimsath, A., Chappell, J., Dietrich, W., Nishiizumi, K., Finkel, R. (2001) Late Quaternary erosion in southeastern Australia: a field example using cosmogenic nuclides. *Quaternary International*, 83-85, 169-185.

Heimsath, A., Furbish, D., Dietrich, W. (2005) The illusion of diffusion: Field evidence for depth dependent sediment transport. *Geology*, 33, 949-952.

Hein, A., Dunai, T., Hulton, N., Xu, S. (2011) Exposure dating outwash gravels to determine the age of the greatest Patagonian glaciations. *Geology*, 39, 103-106.

Hein, A., Hulton, N., Dunai, T., Schnabel, C., Kaplan, M., Naylor, M., Xu, S. (2009) Middle Pleistocene glaciation in Patagonia dated by cosmogenic-nuclide measurements on outwash gravels. *Earth Planetary Science Letter*, 286, 184-197.

Heinrich, H. (1988) Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, 29, 142-152.

Heisinger, B., Lal, D., Jull, A., Kubik, P., Ivy-Ochs, S., Knie, K., Nolte, E. (2002a) Production of selected cosmogenic radionuclides by muons: 2. Capture of negative muons. *Earth Planetary Science Letter*, 200, 357-369.

Heisinger, B., Lal, D., Jull, A., Kubik, P., Ivy-Ochs, S., Neumaier, S., Knie, K., Lazarev, V., Nolte, E. (2002b) Production of selected cosmogenic radionuclides by muons: 1. Fast muons. *Earth Planetary Science Letter*, 200, 345-355.

Hemming, S. (2004) Heinrich events: massive late Pleistocene, detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint. *Reviews of Geophysics*, 42, doi:10.1029/2003RG000128.

Hennig, G.J., Grün, R. (1983) ESR dating in Quaternary geology. *Quaternary Science Reviews*, 2, 157 – 238.

Heslop, D., Dekkers, M.J., Langereis, C.G. (2002) Timing and structure of the mid-Pleistocene transition: records from the loess deposits of northern China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 185, 133–143.

Heslop, D., Langereis, C.G., Dekkers, M.J. (2000) A new astronomical timescale for the loess deposits of Northern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 125-139.

Hessler, I., Dupont, L., Bonnefille, R., Behling, H., González, C., Helmens, K.F., Hooghiemstra, H., Lebamba, J., Ledru, M.P., Lézine, A.M., Maley, J., Marret, F., Vincens, A. (2010) Millennial-scale changes in vegetation records from tropical Africa and South America during the last glacial. *Quaternary Science Reviews*, 29, 2882-2899.

Hetzl, R., Niedermann, S., Tao, M., Kubik, P., Ivy-Ochs, S., Gao, B., Strecker, M. (2002) Low slip rates and long-term preservation of geomorphic features in Central Asia. *Nature*, 417, 428-432.

Heye, D. (1975) Wachstumverhältnisse von Manganknollen. *Geologische Jahrbuch*, 5E, 3-122.

Heyman, B.M., Heyman, J., Fickert, T., Harbor, J.M. (2013) Paleo-climate of the central European uplands during the last glacial maximum based on glacier massbalance modeling. *Quaternary Research*, 79, 49-54.

Hickman, M.H., Glassely, W.E. (1994) The role of metamorphic fluids transport in the Rb-Sr resetting of shear zones: evidence from Nordre Strømfjord, West Germany. *Contribution in Mineral Petrology*, 87, 265-281.

Hilgen, F.J. (1991) Extension of the astronomically calibrated (polarity) time scale to the Miocene-Pliocene boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 349–368.

Hilgen, F.J., Krijgsman, W., Langereis, C.G., Lourens, L.J., Santarelli, A., Zachariasse, W.J. (1995) Extending the astronomical (polarity) time scale into the Miocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 136, 495–510.

Hippe, K., Ivy-Ochs, S., Kober, F., Zasadni, J., Wieler, R., Wacker, L., Kubik, P., Schlüchter C. (2013) Chronology of Lateglacial ice flow reorganization and deglaciation in the Gotthard Pass area, Central Swiss Alps, based on cosmogenic ^{10}Be and in situ ^{14}C . *Quaternary Geochronology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.quageo.2013.03.003>.

Holmes, A. (1911) The association with lead in rock minerals and its applications to the measurements of geological time. *Proceedings of the Royal Society, A* 85, 248-256.

House, M.A., Kelly, S.A., Roy, M. (2003) Refining the footwall cooling history of a rift flank uplift, Rio Grande rift, New Mexico. *Tectonics*, 22, 1060-1078.

Hu, F.S., Slawinski, D., Wright Jr., H.E., Ito, E., Johnson, R.B., Kelts, K.R., McEwan, R.F., Boedigheimer, A. (1999) Abrupt changes in North American climate during the early Holocene times. *Nature*, 400, 437–440.

Hu, F.S., Wright Jr., H.E., Ito, E., Lease, K. (1997) Climatic effects of glacial Lake Agassiz in the midwestern United States during the last deglaciation. *Geology*, 25, 207–210.

Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T.F., Johnsen, S., Landais, A., Jouzel, J. (2006) Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH₄. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 504–519.

Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Lehman, S.J., Kashgarian, M., Southon, J., Peterson, L.C. (1998a) A new ¹⁴C calibration data set for the last deglaciation. *Radiocarbon*, 39, 483–494.

Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Lehman, S.J., Kashgarian, M., Southon, J., Peterson, L.C., Alley, R., Sigman, D.M. (1998b) Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration. *Nature*, 391, 65–68.

Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Paterson, L.C., Trumbore, S. (1996) Rapid climate changes in the tropical Atlantic Ocean during the last deglaciation. *Nature*, 230, 51–54.

Hughes, P.D., Woodward, J.C., van Calsteren, P.C., Thomas, L.E. (2011) The glacial history of the Dinaric Alps, Montenegro. *Quaternary Science Reviews*, 30, 3393–3412.

Huntley D.J., Godfrey-Smith D.I., Thewalt M.L.W. (1985) Optical dating of sediments. *Nature*, 313, 105–107.

Huntley D.J., Godfrey-Smith, D.I., Haskell, E.H. (1991) Light-induced emission spectra from some quartz and feldspars. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18, 127–131.

Huntley D.J., Lamothe M. (2001) Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars and the measurement and correction for it in optical dating. *Canadian Journal of Earth Science*, 38, 1093-1106.

Huntley D.J., Olav B. Lian (2006) Some observations on tunneling of trapped electrons in feldspars and their implications for optical dating. *Quaternary Science Reviews*, 25, 2503-2512.

Hurford, A.J., Platt, J.P., Carter, A. (1999) Fission-track analysis of samples from the Alboran sea basement. *In: Zahn, R., Comas, M.C., Klaus, A. (Eds.), Proceedings of ODP Scientific Results*, 161, 295-300.

Ikeya, M. (1993) *New Applications of Electron Spin Resonance, Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific, Singapore.

Ikeya, M. (1975) Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, 225, 48 – 50.

Ikeya, M., Ohmura, K. (1983) ESR age of Pleistocene shell measured by radiation assessment. *Geochemical Journal*, 18, 11-17.

Imbrie, J., Berger, A., Boyle, E.A., Clemens, S.C., Duffy, A., Howard, W.R., Kukla, G., Kutzbach, J., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Molino, B., Morley, J.J., Peterson, L.C., Pisias, N.G., Prell, W.L., Raymo, M.E., Shackleton, N.J., Toggweiler J.R. (1993) On the structure and origin of major glaciation cycles 2. The 100,000-year cycle. *Paleoceanography*, 8, 699-735.

Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L., Shackleton, N.J. (1984) The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine delta 18O record. *In: Berger, A., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G., Saltzman, B. (Eds.), Milankovitch and Climate, Part I*. Reidel

Publishing Company, Boston, 269–305.

Imbrie, J., Imbrie, J.Z. (1980) Modeling the Climatic Response to Orbital Variations. *Science*, 207, 943-953.

Ivanovich, M., Harmond, R.S. (1982) Uranium Series Disequilibrium Applications to Environmental Problems. Clarendon, Oxford.

Ivy-Ochs, S., Schlüchter, C., Kubik, P.W., Dittrich-Hannen, B., Beer, J. (1995) Minimum ^3Be exposure ages of early Pliocene for the Table Mountain Plateau and the Sirius Group at Mount Fleming, Dry Valleys, Antarctica. *Geology*, 23, 1007-1010.

Jackson, L., Phillips, F., Shimamura, K., Little, E. (1997) Cosmogenic ^{36}Cl dating of the Foothills erratics train, Alberta, Canada. *Geology*, 25, 195-198.

Jäger, E., Ji, C.W., Hurford, A.J., Xin, L.R., Hunziker, J.C. Ming, L.D. (1985) BB-6: a Quaternary age standard for K-Ar dating. *Chemical Geology*, 52, 275-279.

Jain, M., Andersen, C.E., Bøtter-Jensen L., Murray, A.S., Haack, H., Bridges, J.C. (2006) Luminescence dating on Mars: OSL characteristics of Martian analogue materials and GCR dosimetry. *Radiation Measurements*, 41, 755-761.

Jessen, A., Milthers, V. (1928) Stratigraphical and paleontological studies of interglacial freshwater deposits in Jutland and Northwest Germany. *Danmarks Geologiske Undersøgelse*, 48, 1–379.

Johansen, S.J. (1977) Stable isotope homogenization in polar firn and ice. *In: Rodda, J.C. (Ed.) Isotope and Impurities in Snow and Ice*. IAHS Publication, 118, 210-219.

Johnsen, S.J., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W., Gundestrup, N. (1995) Greenland palaeotemperatures derived from GRIP borehole temperature and ice core isotope

profiles. *Tellus*, 47B, 624–629.

Jonas, M. (1997) Concepts and methods of ESR dating. *Radiation Measurements*, 27, 943–973.

Jouzel, J., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Bender, M., Chapellaz, J., Genthon, C., Kotlyakov, V.M., Lipenkov, V., Lorius, C., Petit, J.R., Raynaud, D., Raisbeck, G., Ritz, C., Sowers, T., Stievenard, M., Yiou, F. and Yiou, P. (1993) Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature*, 364, 407–11.

Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schwander, J., Spahni, R., Souchez, R., Selmo, E., Schilt, A., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stauffer, B., Stocker, T., Tison, J.-L., Werner, M., Wolff, E.W. (2007) Orbital and millennial Antarctic climate variability over the last 800,000 years. *Science*, 317, 793–796.

Jouzel, J., Vimeux, F., Caillon, N., Delaygue, G., Hoffmann, G., Masson-Delmotte, V., Parrenin, F. (2003) Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores. *Journal of Geophysical Research*, 108, 4361-4372.

Jull, A., Lal, D., Donahue, D., Mayewski, P., Lorius, C., Raynaud, D., Petit, J. (1994) Measurements of cosmic-ray-produced ^{14}C in firn and ice from Antarctica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 92, 326-330.

Jull, A.T.J., Wilson, A.E., Donahue, D.J., Toolin, L.J., Burr, G.S. (1992) Measurements of cosmogenic ^{14}C produced by spallation in high-altitude rocks. *Radiocarbon*, 34, 737-744.

Kaneoka, I. (1972) The effect of hydration on K/Ar ages of volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 216-220.

Kaplan, M., Ackert, R., Singer, B., Douglass, D., Kurz, M. (2004) Cosmogenic nuclide chronology of millennial-scale glacial advances during O-isotope stage 2 in Patagonia. *Geological Society of America Bulletin*, 116, 308-321.

Kaufhold, J., Herr, W. (1967) Influence of experimental factors on dating natural and manmade glasses by fission track method. *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*, 403-411, IAEA, Vienna.

Kay, G.F., Leighton, M.M. (1933) Eldoran epoch of the Pleistocene period. *Geological Society America Bulletin*, 44, 669–674.

Keigwin, L. (1996) The Little Ice Age and Medieval Warm Period in the Sargasso Sea. *Science*, 274, 1504–508.

Keilhack, K. (1926) Das Quartär. In: Salomon-Calvi, W.I. (Ed.), *Grundzüge der Geologie: ein Lehrbuch für Studierende, Bergleute und Ingenieure*. E. Schweizerbart, Stuttgart, 455–484.

Kelley, S.P. Platt J.P. (1999) Ar-Ar Dating of biotite and muscovite from Alboran basement samples, site 976. In: Zahn, R., Comas, M.C., Klaus, A. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Scientific Results, 161, 301-305.

Kennedy, G.C, Knopf, L. (1960) Dating by thermoluminescence. *Archaeology*, 13, 147-148.

Kirschner, D.L., Masson, H., Cosca, M.A. (2003) An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Rb/Sr, and stable isotope study of micas in low-grade fold-and-thrust belt: an example from the Swiss Helvetic

Alps. Contributions in Mineralogy and Petrology, 145, 460–480.

Kohfeld K.E., Harrison S.P. (2001) DIRTMAP: the geological record of dust. Earth Science Reviews, 54, 81-114.

Kolodny, Y., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., McKeegan, K.D. (2003) A high spatial resolution $\delta^{18}\text{O}$ profile of a speleothem using an ion-microprobe. Chemical Geology, 197, 21– 28.

Kong, P., Granger, D., Wu, F-Y., Caffee, M., Wang, Y-J., Zhao, X-T., Zheng, Y. (2009) Cosmogenic nuclide burial ages and provenance of the Xigeda paleo-lake: Implications for evolution of the Middle Yangtze River. Earth and Planetary Science Letter, 278, 131-141.

Kralik, M., Reidmüller, G. (1985) Dating fault by Rb-Sr and K-Ar technique. Terra Cognita, 5, 279.

Krbetschek M.R., Götze J., Dietrich A., Trautman T. (1997) Spectral information for minerals relevant to luminescent dating. Radiation Measurements, 27, 695-748.

Krijgsman, W., Garces, M., Langereis, G.C., Daams, R., van Dam, J., van der Meulen, A.J., Agustí, J., Cabrera, L. (1996) A new chronology for the middle to late Miocene continental record in Spain. Earth and Planetary Science Letters, 142, 367–380.

Krinner, G., Werner, M. (2003). Impact of precipitation seasonality changes on isotopic signals in polar ice cores: a multi-model analysis. Earth and Planetary Science Letters, 216, 525–538.

Ku, T.-L., Kusakabe, M., nelson, D.E., Southon, J.R., Korteling, R.G., Vogel, J., Nowikon, I. (1982) Constancy of oceanic deposition of ^{10}Be as recorded in manganese

crusts. *Nature*, 299, 240-242.

Ku, T.-L., Omura, A., Chen, P.S. (1979) ^{10}Be and U-series isotopes in manganese nodules from the Central North Pacific. In: Bischoff, J.L., Piper, D.Z. (Eds.), *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province*. Plenum Press, New York.

Kuhleemann, J., Milivojevic, M., Krumrei, I., Kubik, P.W. (2009) Last glaciation of the Šara Range (Balkan Peninsula): increasing dryness from the LGM to the Holocene. *Austrian Journal of Earth Sciences*, 102, 146-158.

Kuiper, K.F., Hilgen, F.J., Steenbrink, J., Wijbrans, J.R. (2004) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of tephras intercalated in astronomically tuned Neogene sedimentary sequences in the eastern Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 583–597.

Kuiper, K.F., Hilgen, F.J., Steenbrink, J., Wijbrans, J.R. (2004) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of tephras intercalated in astronomically tuned Neogene sedimentary sequences in the eastern Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 583–597.

Kukla, G. (1975) Loess stratigraphy of Central Europe. In: Butzer, K., Isaac, G.L. (Eds.), *After the Australopithecines*. Mouton, The Hague, 99–188.

Kukla, G. (1989) Long continental records of climate—an introduction. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 72, 1–9.

Kukla, G. (2005) Saalian supercycle, Mindel/Riss interglacial and Milankovitch's dating. *Quaternary Science Reviews*, 24, 1573-1583.

Kukla, G., Cilek, V. (1996) Plio-Pleistocene Megacycles: record of climate and tectonics. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 120, 171–194.

Kukla, G.J. (1978) The classical European glacial stages: correlation with deep-sea sediments. *Transactions of the Nebraska Academy of Sciences*, VI, 57–93.

Kurth, G., Phillips, F., Reheis, M., Redwine, J., Paces, J. (2011) Cosmogenic nuclide and uranium-series dating of old, high shorelines in the western Great Basin, USA. *Geological Society of America Bulletin*, 123, 744-768.

Kurz, M.D. (1986) Cosmogenic helium in a terrestrial igneous rock. *Nature*, 320, 435-439.

Kurz, M.D., Colodner, D., Trull, T.W., Moore, R.B., O'Brien, K. (1990) Cosmic ray exposure dating within situ produced cosmogenic ^3He : Results from young Hawaiian lava flows. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 177-189.

Kuznetsov, V.Yu., Arslanov, K.A., Shilov, V.V., Cherkashev, G.A., Chernov, S.B. (2002) ^{230}Th excess and ^{14}C dating of pelagic sediments from the hydrothermal zone of the North Atlantic. *Geochronometria*, 21, 33-40.

Lachniet, M.S., Asmerom, Y., Burns, S.J., Patterson, W.P., Polyak, V.J., Seltzer, G.O. (2004) Tropical response to the 8200 yr B.P. cold event? Speleothem isotopes indicate a weakened early Holocene monsoon in Costa Rica. *Geology*, 32, 957–960.

Lal, D. (1991) Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models. *Earth and Planetary Science Letters*, 104, 424-439.

Lal, D., Nishiizumi, K., Arnold, J. (1987) In situ cosmogenic ^3H , ^{14}C , and ^{10}Be for determining the net accumulation and ablation rates of ice sheets. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92, 4947-4952.

Lamothe M., Auclair M (1999) A solution to anomalous fading and age shortfalls in optical dating of feldspar minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 171, 319-323.

Lamothe M., Auclair M. (2000) The fadial method: a new approach in luminescence dating using the analysis of single feldspars grains. *Radiation Measurements*, 32, 433-438.

Landais, A., Barnola, J.M., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Chappellaz, J., Caillon, N., Huber, C., Leuenberger, M., Johnsen, S.J. (2004) A continuous record of temperature evolution over a sequence of Dansgaard-Oeschger events during Marine Isotopic Stage 4 (76 to 62 kyr BP). *Geophysical Research Letters*, 31, L22211-22214.

Lang, A., Lindauer, S., Kuhn, R., Wagner, G.A. (1996) Procedures used for optically and infrared stimulated luminescence dating of sediments in Heidelberg. *Ancient TL*, 14, 7-11.

Lang, A., Nolte, S. (1999) The chronology of Holocene alluvial sediments from the Wetterau, Germany, provided by optical and ^{14}C dating. *The Holocene*, 9, 207–214.

Laughlin, A.W., Poths, J., Healey, H.A., Reneau, S., WoldeGabriel, G. (1994) Dating of Quaternary basalts using cosmogenic ^3He and ^{14}C methods with implications for excess ^{40}Ar . *Geology*, 22, 135-138.

Lea, D.W., Martina, P.A., Paka, D.K., Sperob, H.J. (2002) Reconstructing a 350 ky history of sea level using planktonic Mg/Ca and oxygen isotope records from a Cocos Ridge core. *Quaternary Science Reviews*, 21, 283–293.

Leverett, F. (1898a) The weathered zone (Sangamon) between the Iowan loess and Illinoian till sheet. *Journal of Geology*, 6, 171–181.

Leverett, F. (1898b) The weathered zone (Yarmouth) between the Illinoian and Kansan till sheet. *Journal of Geology*, 6, 238–243.

Libby, W.F. (1946) Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review*, 69, 671-672.

Licciardi, J., Kurz, M., Clark, P., Brook, E. (1999) Calibration of cosmogenic ^3He production rates from Holocene lava flows in Oregon, USA, and effects of the Earth's magnetic field. *Earth and Planetary Science Letters*, 172, 261-271.

Lifton, N., Bieber, J., Clem, J., Duldig, M., Evenson, P., Humble, J., Pyle, R. (2005) Addressing solar modulation and long-term uncertainties in scaling secondary cosmic rays for in situ cosmogenic nuclide applications. *Earth and Planetary Science Letters*, 239, 140-161.

Linke, G., Katzenberger, O., Grun, R. (1985) Description and ESR dating of the Holsteinian interglaciation. *Quaternary Science Reviews*, 4, 319–331.

Linsley, B.K. (1996) Oxygen-isotope record of sea level and climate variations in the Sulu Sea over the past 150 000 years. *Nature*, 380, 234–37.

Lippolt, H.J. (1977) Isotopische Salz-Datierung: Deutung und Bedeutung, *Aufschluß*, 28, 369-389.

Lisiecki, L.E., Raymo, M.E. (2005) A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, 20, doi:10.1029/2004PA001071.

Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N.I., Korotkevich, Y.S., Kotlyakov, V.M. (1985) A 1500,000-year record from Arctic ice. *Nature*, 316, 591-596.

Lotter, A.F., Sturm, M., Teranes, J. L., Wehrli, B. (1997) Varve formation since 1885 and high-resolution varve analyses in hypertrophic Baldeggersee (Switzerland). *Aquatic Sciences*, 59, 304-325.

Lowe, J.J., Rasmussen, S.O., Bjorck, S., Hoek, W.Z., Steffensen, J.P., Walker, M.J.C., Yu, Z.C., Grp, I. (2008) Synchronisation of palaeoenvironmental events in the North Atlantic region during the Last Termination: a revised protocol recommended by the INTIMATE group. *Quaternary Science Reviews*, 27, 6–17.

Lowenstern, J.B., Persing H.M., Wooden J.L., Lanphere M., Donnelly-Nolan, J., Grove, T.L. (2000) U-Th dating of single zircons from young granitoid xenoliths: New tools for understanding volcanic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 291-302.

Makos, M., Nitychoruk, J., Zreda, M. (2012) Deglaciation chronology and palaeoclimate of the Piećiu Stawów Polskich/Roztiki Valley, high Tatra Mountains, Western Carpathians, since the last glacial maximum, inferred from ^{36}Cl exposure dating and glacier-climate modelling. *Quaternary International*, 293, 63-78.

Mangini, A., Dominik, J. (1978) ^{230}Th – excess EDTA extraction: a modification of the ionium method for high accumulation rate determination. *METEOR Forsch-Ergebnisse*, C29, 6-13.

Mangini, A., Segl, M., Bonani, G., Hofman, H.J., Morenzoni, E., Nessi, M., Suter, M., Woelfi, W., Turekian, K.K. (1984) Mass-spectrometric ^{10}Be dating of deep-sea sediments Applying Zurich tandem accelerators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B233, 353-358.

Mann, M.E. (2002) Little Ice Age in *Encyclopedia of Global Environmental Change*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 504-509.

Margerison, H., Phillips, W., Stuart, F., Sugden, D. (2005) Cosmogenic ^3He concentrations in ancient flood deposits from the Coombs Hills, northern Dry Valleys, East Antarctica: interpreting exposure ages and erosion rates. *Earth and Planetary Science Letters*, 230, 163-175.

Marković, S.B., Hambach, U., Stevens, T., Kukla, G.J., Heller, F., McCoy, W.D., Oches, E.A., Buggle, B., Zöller, L. (2011) The last million years recorded at the Stari Slankamen (Northern Serbia) loess-palaeosol sequence: revised chronostratigraphy and long-term environmental trends. *Quaternary Science Reviews*, 30, 1142-1154.

Madsen, V. (1928) Übersicht über die Geologie von Danmark. *Danmarks Geologiske Undersøgelse*, 4, C.A. Reitzel, København.

Marquette, G., Gray, J., Gosse, J., Courchesne, F., Stockli, L., Macpherson, G., Finkel, R. (2004) Felsenmeer persistence under non-erosive ice in the Torngat and Kaumajet mountains, Quebec and Labrador, as determined by soil weathering and cosmogenic nuclide exposure dating. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 41, 19-38.

Martini M., Sibilio E. (2001) Radiation in archaeometry: archaeological dating. *Radiation Physics and Chemistry*, 61, 241-246.

Martinson, D.G., Pisias, N.G., Hays, J.D., Imbrie, J., Moore, T.C Jr., Shackleton, N.J. (1987) Age dating and the orbital theory of ice ages: development of a high-resolution 0 to 300 000-year chronostatigraphy. *Quaternary Research*, 27, 1-29.

Martinson, D.G., Pisias, N.G., Hays, J.D., Imbrie, J., Moore, T.C. Jr., Shackleton, N.J. (1987) Age dating and the orbital theory of ice ages: development of a high-resolution 0 to 300 000 years chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27, 1–29.

Masarik, J., Beer, J. (1999) Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 12099-12111.

Masarik, J., Reedy, R. (1995) Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations. *Earth and Planetary Science Letters*, 136, 381-395.

Masarik, J., Wieler, R. (2003) Production rates of cosmogenic nuclides in boulders. *Earth and Planetary Science Letters*, 216, 201-208.

Mashiotto, T.A., Lea, D.W., Spero, H.J. (1999) Glacial–interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ -water using foraminiferal Mg. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 417–432.

Maslin, M.A., Sarnthein, M., Knaack, J.-J., Grootes, P., Tzedakis, C. (1998) Intra-interglacial cold events: an Eemian–Holocene comparison. *Geological Society of London, Special Publication*.

Maslin, M.A., Tzedakis, C. (1996) Sultry last interglacial gets sudden chill. *EOS (Transactions of the American Geophysical Society)*, 77, 353–54.

Mason, O.K., Bowers, P.M., Hopkins, D.M. (2001) The early Holocene Milankovitch thermal maximum and humans: adverse conditions for the Denali complex of eastern Beringia. *Quaternary Science Reviews*, 20, 525–548.

Matmon, A., Crouvi, O., Enzel, Y., Bierman, P., Larsen, J., Porat, N., Amit, R., Caffee, M. (2003) Complex exposure histories of chert clasts in the late Pleistocene shorelines of Lake Lisan, southern Israel. *Earth Surface Processes and Landforms*, 28, 493-506.

Matmon, A., Ron, H., Chazan, M., Porat, N., Horwitz, L. (2012) Reconstructing the history of sediment deposition in caves: A case study from Wonderwerk Cave, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*, 124, 611-625.

Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Twickler, M.S., Whitlow, S., Yang, Q.Z., Lyons, W.B., Prentice, M. (1997) Major features and forcing of high-latitude northern hemisphere atmospheric circulation using a 110,000-year-long glaciochemical series. *Journal of Geophysical Research* 102, 26345–26366.

Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Whitlow, S., Twickler, M.S., Morrison, M.C., Bloomfield, P., Bond, G.C., Alley, R.B., Gow, A.J., Grootes, P.M., Meese, D.A., Ram, M., Taylor, K.C., Wumkes, W. (1994) Changes in atmospheric circulation and ocean ice cover over the North Atlantic during the last 41,000 years. *Science* 263, 1747–1751.

McCormack, D., Brocklehurst, S., Irving, D., Fabel, D. (2011) Cosmogenic ^{10}Be insights into the extent and chronology of the last deglaciation in Wester Ross, northwest Scotland. *Journal of Quaternary Science*, 26, 97-108.

McDermott, F., Mattey, D.P., Hawkesworth, C.J., 2001. Centennial-scale Holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record from SW Ireland. *Science*, 294, 1328– 1331.

McDougall, D.J. (1976) Fission-track dating. *Scientific American*, 235, 114-122.

McDougall, D.J. (1976) Fission-track dating. *Scientific American*, 235, 114-122.

McElhynni, M., Senanayake, W.E. (1982) Variations in the geomagnetic dipole 1: The past 50,000 years. *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, 34, 39-51.

McKeever S.W.S. (1985) Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, London, 367p, ISBN: 0-521-3681-1.

McKeever S.W.S., Blair, M.W., Yukihiro, E.G., DeWitt, R. (2010) The effects of low ambient temperatures on optically stimulated luminescence (OSL) processes: Relevance to OSL dating of martian sediments. *Radiation Measurements*, 45, 60-70.

McKeever S.W.S., Chen R. (1997) Luminescence models. *Radiation Measurements*, 27, 625-661.

Medynski, S., Pik, R., Burnard, P., Williams, A., Vye-Brown, C., Ferguson, D., Blard, P., France, L., Yirgu, G., Seid, J., Ayalew, D., Calvert, A. (2013) Controls on magmatic cycles and development of rift topography of the Manda Hararo segment (Afar, Ethiopia): Insights from cosmogenic ^3He investigation of landscape evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 367, 133-145.

Meeker, L.D., Mayewski, P.A., Twickler, M.S., Whitlow, S.I., Meese, D. (1997) A 110 000 year history of change in continental biogenic emissions and related atmospheric circulation inferred from the Greenland Ice Sheet Project ice core. *Journal of Geophysical Research*, 102, 489–505.

Meese, D.A., Gow, A.J., Alley, R.B., Zielinski, G.A., Grootes, P.M., Ram, M., Taylor, K.C., Mayewski, P.A., Bolzan, J.F. (1997) The Greenland Ice Sheet Project 2 depth-age scale: methods and results. *Journal of Geophysical Research*, 102, 26411–26423.

Mejdahl, V. (1969) Thermoluminescence dating of ancient Danish ceramics. *Archaeometry*, 11, 99-104.

Menounos, B., Koch, J., Osborn, G., Clague, J.J., Mazzucchi, D. (2004) Early Holocene glacier advance, southern Coast Mountains, British Columbia, Canada. *Quaternary*

Science Reviews, 23, 1543–1550.

Mercier N., Valladas H., Valladas G. (1995) Flint thermoluminescence dates from CFR laboratory at Gif: contributions to the study of the chronology of the Paleolithic. *Quaternary Science Reviews*, 14, 351-364.

Mercier, N., Valladas, H., Valladas, G., Reyss, J.-L., Jelinek, A., Meignen, L., Joron, J.-L. (1995a) TL dates of burnt flints from Jelinek's excavations at Tabun and their implications. *Journal of Archaeological Science*, 22, 495–509.

Mercier, N., Valladas, H., Joron, J.-L., Schiegl, S., Bar-Yosef, O., Weiner, S. (1995b) Thermoluminescence dating and the problem of geochemical evolution of sediments. A case study: the Mousterian levels at Hayonim, Israel. *Journal of Chemistry*, 35, 137–141.

Milankovitch, M. (1941) *Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem*. Académie Royale Serbe Editions Speciales Section des Sciences Mathématiques et Naturelles, Tome CXXXIII. Stamparija Mihaila Curcica, Belgrad, 633p.

Miller, G.H., Mangerud, J. (1985) Aminostratigraphy of European marine interglacial deposits. *Quaternary Science Reviews*, 4, 215–278.

Mizugaki, K. (2002) ESR dating of quartz veins: cooling time of a hydrothermal system. *Advances in ESR Applications*, 18, 181-186.

Molnar, P., Erik Thorson, B., Burchfiel, B., Deng, Q., Feng, X., Li, J., Raisbeck, G., Shi, J., Zhangming, W., Yiou, F., You, H. (1994) Quaternary Climate Change and the Formation of River Terraces across Growing Anticlines on the North Flank of the Tien Shan, China. *The Journal of Geology*, 102, 583-602.

Molodkov, A. (2001) ESR dating evidence for early man at a Lower Palaeolithic cave-site in the Northern Caucasus as derived from terrestrial mollusc shell. *Quaternary Science Reviews*, 20, 1051-1055.

Monaghan, M.C., Krishnaswami, S., Turekian, K.K. (1985/1986) The global-average production rate of ^{10}Be . *Earth and Planetary Science Letters*, 76, 79–287.

Moore, J.J., Hughen, K.A., Miller, G.H. and Overpeck, J.T. (2001) Little Ice Age recorded in summer temperature reconstruction from varved sediments of Donard Lake, Baffin Island, Canada. *Journal of Paleolimnology*, 25, 503-517.

Morozov, G.V. (1968) The relative dating of Quaternary Ukrainian sediments by the thermoluminescent method. 8th International Quaternary Association Congress, Paris, 167.

Müller, H. (1974) Pollenanalytische Untersuchungen und Jahresschichtenzahlungen an der holstein-zeitlichen Kieselgur von Munster-Brelloh. *Geologisches Jahrbuch*, A 21, 107–140.

Müller, P.J., Mangini, A. (1980) Organic carbon decomposition rates in sediments of the Pacific manganese nodule belt dated by ^{230}Th and ^{231}Pa . *Earth and Planetary Science Letters*, 51, 94-114.

Murari, M.K., Achzuthan, H., Singhvi, A.K. (2007) Luminescence studies on the sediments laid down by the December 2004 tsunami event: Prospects for the dating of paleo tsunamis and for the estimation of sediment fluxes. *Current Science*, 92, 123-126.

Murray A.S., Olley J.M. (2002) Precision and accuracy in the optically stimulated luminescent dating of sedimentary quartz: a status review. *Geochronometria*, 21, 1-16.

Murray A.S., Wintle A.G. (2000) Luminescence dating using an improved single-aliquot regenerative dose protocol. *Radiation Measurements*, 32, 57-73.

Murray A.S., Wintle A.G. (2003) The single aliquot regenerative dose protocol: potentials for improvement in reliability. *Radiation Measurements*, 37, 377-381.

Naeser, N.D., Naeser, C.W. (1984) Fission-track dating. *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*, 7, 87–100.

Naughton, F., Sanchez Goi, M.F., Kageyama, M., Bard, E., Duprat, J., Cortijo, E., Desprat, S., Malaizé, B., Joly, C., Rostek, F. (2009) Wet to dry climatic trend in north western Iberia within Heinrich events. *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 329–342.

Nichols, K., Bierman, P., Eppes, M., Caffee, M., Finkel, R., Larsen, J. (2007) Timing of surficial process changes down a Mojave Desert piedmont. *Quaternary Research*, 68, 151-161.

Nicolaysen, L.O. (1961) Graphic interpretation of discordant ages measurements on metamorphic rocks. *Annals of the New York Academy of Science*, 91, 198-206.

Ninkovich, D. (1979) Distribution, age and chemical composition of tephra layers in deep-sea sediments off western Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 5, 67–86.

Ninkovich, D., Sparks, R. S. J., Ledbetter, M. T. (1978a) The exceptional magnitude and intensity of the Toba eruption, Sumatra: an example of the use of deep-sea tephra layers as a geological tool. *Bulletin Volcanologique*, 41, 1–13.

Ninkovich, D., Shackleton, N. J., Abdel-Monem, A. A., Obradovich, J. D., Izett, G. (1978b) K–Ar age of the late Pleistocene eruption of Toba, north Sumatra. *Nature*, 276, 574–577.

Nishiizumi, K., Finkel, R.C., Klein, J., Kohl, C.P. (1996) Cosmogenic production of ^7Be and ^{10}Be in water targets. *Journal of Geophysical Research*, 101, 22225–22232.

Nishiizumi, K., Kohl, C.P., Arnold, J.R., Klein, J., Fink, D., Middleton, R. (1991a) Cosmic ray produced ^3Be and ^{26}Al in Antarctic rocks: exposure and erosion history. *Earth and Planetary Science Letters*, 104, 440–454.

Nishiizumi, K., Kohl, C., Shoemaker, E., Arnold, J., Klein, J., Fink, D., Middleton, R. (1991b) In situ ^{10}Be – ^{26}Al exposure ages at Meteor Crater, Arizona. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 2699–2703.

Nishiizumi, N., Klein, J., Middleton, R., Craig, H. (1990) Cosmogenic ^{10}Be , ^{26}Al , and ^3He in olivine from Maui lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 98, 263–266.

Novothny, Á., Frechen, M., Horváth, E., Bradák, B., Oches, E.A., McCoy, W.D., Stevens, T. (2009) Luminescence and amino acid racemization chronology of the loesspaleosol sequence at Sütto, Hungary. *Quaternary International*, 198, 62–76.

O'Brien, S.R., Mayewski, A., Meeker, L.D., Meese, D.A., Twickler, M.S., Whitlow, S.I. (1996) Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. *Science*, 270, 1962–64.

Odin, G.S. (1982) How to measure glaucony ages. In: Odin, G.S. (Ed.), *Numerical dating in stratigraphy, part I*. J. Wiley, New York.

Olley, J.M., Caitcheon, G.C., Murray, A.S. (1998) The distribution of apparent doses as determined by optically stimulated luminescence in small aliquots of fluvial quartz:

implications for dating young sediments. *Quaternary Science Reviews*, 17, 1033-1040.

Olson, P., Christensen, U., Glatzmaier, G. A. (1999) Numerical modeling of the geodynamo: mechanism of field generation and equilibration. *Journal of Geophysical Research*, 104, 10383-10404.

Olsson, I.U. (1983) Dating of non-terrestrial material. In: Mook, W.G., Waterbolk, H.T. (Eds.), *Proceedings of the International Symposium ¹⁴C and Archaeology*. PACT, 8, 277-294.

Oppo, D.W., Horowitz, M., Lehman, S.J. (1997) Marine evidence for reduced deep water production during Termination II followed by a relatively stable substage 5e (Eemian). *Paleoceanography*, 12, 51–63.

Owen, L., Gualtieri, L., Finkel, R., Caffee, M., Benn, D., Sharma, M. (2001) Cosmogenic radionuclide dating of glacial landforms in the Lahul Himalaya, northern India: defining the timing of Late Quaternary glaciation. *Journal of Quaternary Science*, 16, 555-563.

Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P. (1996) Macintosh program performs time-series analysis. *EOS*, 77, 379.

Palumbo, L., Benedetti, L., Bourlès, D., Cinque, A., Finkel, R. (2004) Slip history of the Magnola fault (Apennines, Central Italy) from ³⁶Cl surface exposure dating: evidence for strong earthquakes over the Holocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 163-176.

Patterson, C. (1956) Age of meteorites and the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10, 230-237.

Penck, A. (1922) Die Terrassen des Isartales in den Alpen. Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse,

Sitzungsberichte der Physikalisch-Mathematische Klasse, 182–209.

Penck, A., Brückner, E. (1909) Die Alpen im Eiszeitalter, vols. 1–3. Christian-Herman Tauchnitz, Leipzig.

Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pèpin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399, 429–436.

Pettersson, H. (1937) Das Verhältnis Thorium und Uranium in dem Gestein und im Meer. *Anzeigen der Akademie der Vissenschaft Wien. Matematik und Naturwissenschaft*, K1, 127.

Peyron, O., Guiot, J., Cheddadi, R., Tarasov, P., Reille, M., de Beaulieu, J.-L., Bottema, S., Andrieu, V. (1998) Climatic reconstruction in Europe for 18,000 YR B.P. from pollen data. *Quaternary Research*, 49, 183-196.

Phillips, F., Zreda, M., Benson, L., Plummer, M., Elmore, D., Sharma, P. (1996) Chronology for Fluctuations in Late Pleistocene Sierra Nevada Glaciers and Lakes. *Science*, 274, 749-751.

Phillips, F., Zreda, M., Smith, S., Elmore, D., Kubik, P., Dorn, R., Roddy, D. (1991) Age and geomorphic history of Meteor Crater, Arizona, from cosmogenic ^{36}Cl and ^{14}C in rock varnish. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 2695-2698.

Phillips, F., Zreda, M., Smith, S., Elmore, D., Kubik, P., Sharma, P. (1990) Cosmogenic Chlorine-36 Chronology for Glacial Deposits at Bloody Canyon, Eastern Sierra Nevada. *Science*, 248, 1529-1532.

Piaseki, M.A.J., (1985) Isotopic dating of the time of movements in ductile shear zones. *Terra Cognita*, 5, 237-238.

Piggot, C.S., Urry, W.M.D. (1939) The radium content of an ocean bottom core. *Washington Academy of Science Journal*, 29, 405-415.

Piggot, C.S., Urry, W.M.D. (1942) The relations in ocean sediments. *Bulletin of the Geological Society of America*, 53, 1187-1210.

Pillans, B, Chappell, J., Naish, T.R. (1998) A review of the Milankovitch climatic beat: template for Plio–Pleistocene sea-level changes and sequence stratigraphy. *Sedimentary Geology*, 122, 5–21.

Pillans, B. (2003) Subdividing the Pleistocene using the Matuyama–Brunhes boundary (MBB): an Australian perspective. *Quaternary Science Reviews*, 22, 1569–1577.

Prendergast, A.L., Cupper, M.L., Jankaew, K., Sawai, Y. (2012) Indian Ocean tsunami recurrence from optical dating of tsunami sand sheets in Thailand. *Marine Geology*, 295-298, 20-27.

Prescott, J.R., Hutton, J.T. (1994) Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term variations. *Radiation Measurements*, 23, 497-500.

Preusser, F., Ramseyer, K., Schüchter, C. (2006) Characterisation of low OSL intensity quartz from the New Zealand Alps. *Radiation Measurements*, 41, 871-877.

Price, P.B., Walker, R.M. (1963) Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 68, 4847-4862.

Putnam, A., Denton, G., Schaefer, J., Barrell, D., Andersen, B., Finkel, R., Schwartz, R., Doughty, A., Kaplan, M., Schluchter, C. (2010) Glacier advance in southern middle-latitudes during the Antarctic Cold Reversal. *Nature Geoscience*, 3, 700-704.

Radicati di Brozolo, F., Huneke, J.C., Papastassiou, P.A., Wasserburg, G.J. (1981) ^{40}Ar - ^{39}Ar and Rb-Sr age determination on Quaternary volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 445-456.

Raffi, I. (2002) Revision of the early-middle Pleistocene calcareous nannofossil biochronology (1.75–0.85 Ma). *Marine Micropaleontology*, 45, 25–55.

Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Svensson, A. M., Steffensen, J. P., Vinther, B. M., Clausen, H. B., Siggaard-Andersen, M.- L., Johnsen, S. J., Larsen, L. B., Dahl-Jensen, D., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M. E., Ruth, U. (2006) A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research*, 111, doi:10.1029/2005JD006079.

Reille, M., de Beaulieu, J.-L., Svobodova, H., Andrieu-Ponel, W., Goeury, C. (2000) Pollen analytical biostratigraphy of the last five climatic cycles from a long continental sequence from the Velay region (Massif Central, France). *Journal of Quaternary Science*, 15, 665–685.

Renssen, H., Vandenberghe, J. (2003) Investigation of the relationship between permafrost distribution in NW Europe and extensive winter sea-ice cover in the North Atlantic Ocean during the cold phases of the Last Glaciation. *Quaternary Science Reviews*, 22, 209-223.

Repka, J., Anderson, R., Finkel, R. (1997) Cosmogenic dating of fluvial terraces, Fremont River, Utah. *Earth and Planetary Science Letters*, 152, 59-73.

Rhodes, E.J. (2000) Observations of thermal transfer OSL signals in glacial quartz. *Radiation Measurements*, 32, 595-602.

Rhodes, E.J., Bailey, R.M. (1997) The effect of thermal transfer on the zeroing of quartz from recent glaciofluvial sediments. *Quaternary Science Reviews*, 16, 291-298.

Riihimäki, C., Libarkin, J. (2007) Terrestrial Cosmogenic Nuclides as Paleoelevation Proxies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 66, 269-278.

Rink, W.J. (1997) Electron Spin Resonance (ESR) dating and ESR applications in quaternary science and archaeometry. *Radiation Measurements*, 27, 957-1025.

Rink, W.J., Bartoll, J., Goldberg, P., Ronen, A. (2003) ESR dating of archaeologically relevant authigenic terrestrial apatite veins from Tabun Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science*, 30, 1127–1138.

Rink, W.J., Bartoll, J., Schwarcz, H.P., Shane, P., Bar-Yosef, O. (2007) Testing the reliability of ESR dating of optically exposed buried quartz sediments. *Radiation Measurements*, 42, 1618 – 1626.

Roberts H.M., Wintle A.G. (2001) Equivalent dose determinations for polymineralic fine-grains using the SAR protocol: application to a Holocene sequence of the Chinese Loess Plateau. *Quaternary Science Reviews*, 20, 859-892.

Rousseau, D.D., Kukla, G., McManus, J. (2006) What is what in the ice and the ocean?. *Quaternary Science Reviews*, 25, 2025–2030.

Rowe, P.J., Richards, D.A., Atkinson, T.C., Bottrell, S.H., Cliff, R.A. (1997) Geochemistry and radiometric dating of a Middle Pleistocene peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4201–4211.

Ruth, U., Bigler, M., Rothlisberger, R., Siggaard-Andersen, M.L., Kipfstuhl, S., Goto-Azuma, K., Hansson, M.E., Johnsen, S.J., Lu, H.Y., Steffensen, J.P. (2007) Ice core evidence for a very tight link between North Atlantic and east Asian glacial climate. *Geophysical Research Letters* 34, doi:10.1029/2006GL027876.

Sanchez, G., Rolland, Y., Corsini, M., Braucher, R., Bourlès, D., Arnold, M., Aumaître, G. (2010) Relationships between tectonics, slope instability and climate change: Cosmic ray exposure dating of active faults, landslides and glacial surfaces in the SW Alps. *Geomorphology*, 117, 1-13.

Sánchez-Goñi, M.F., Harrison, S.P. (2010) Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: Concepts and terminology. *Quaternary Science Reviews*, 29, 2823–2827.

Sapota, T. (2004) Late Cenozoic Geoarchive from Lake Baikal, Siberia. Ph.D. Thesis, Uppsala, Sweden.

Sarnthein, M., Tiedemann, R. (1990) Younger Dryas-style cooling events at glacial terminations I–VI at ODP Site 685: associated benthic $\delta^{13}\text{C}$ anomalies constrain meltwater hypothesis. *Paleoceanography*, 5, 1041–55.

Schaefer, J., Denton, G., Barrell, D., Ivy-Ochs, S., Kubik, P., Andersen, B., Phillips, F., Lowell, T., Schlüchter, C. (2006) Near-Synchronous Interhemispheric Termination of the Last Glacial Maximum in Mid-Latitudes. *Science*, 312, 1510-1513.

Schaefer, J., Ivy-Ochs, S., Wieler, R., Leya, I., Baur, H., Denton, G., Schluechter, C. (1999) Cosmogenic noble gas studies in the oldest landscape on Earth; surface exposure ages of the Dry Valleys, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 175-182.

Schellmann, G., Beerten, K., Radtke, U. (2008) Electron spin resonance (ESR) dating of Quaternary materials. *Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*, 57, 150 – 178.

Schmidt, E.D., Machalett, B., Marković, S.B., Tsukamoto, S., Frechen, M. (2010) Luminescence chronology of the upper part of the Stari Slankamen loess sequence (Vojvodina, Serbia). *Quaternary Geochronology*, 5, 137-142.

Schokker, J., Cleveringa, P., Murray, A.S., (2004) Palaeoenvironmental reconstruction and OSL dating of terrestrial Eemian deposits in southeastern Netherlands. *Journal of Quaternary Science*, 19, 193-202.

Sekkina, M.A., El Fiki, M.A., Nossair S.A., Khalil N.R. (2003) Thermoluminescence archaeological dating of pottery in the Egyptian Pyramids Zone. *Ceramics-Silikaty*, 47, 94-99.

Seppä, H., Cwynar, L.C., MacDonald, G.M. (2003) Post-glacial vegetation reconstruction and a possible 8200 cal yr BP event from the low arctic of continental Nunavut, Canada. *Journal of Quaternary Science*, 18, 621–629.

Severinghaus, J.P., Brook, E.J. (1999) Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice. *Science*, 286, 930–934.

Shackelton, N.J. (1982) The deep-sea sediment record of climatic variability. *Progress in Oceanography*, 11, 199-218.

Shackelton, N.J., Opdyke, N.D. (1973) Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperature and ice volumes on a 105 year and a 106 year scale. *Quaternary Research*, 3, 35-55.

Shackleton, N.J., Berger, A., Peltier, W.R. (1990) An alternative astronomical calibration of the lower Pleistocene timescale based on ODP Site 677. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 81, 251–261.

Shackleton, N.J., Sánchez-Goñi, M.F., Pailler, D., Lancelot, Y. (2003) Marine isotope substage 5e and the Eemian interglacial. *Global and Planetary Change*, 36, 151-155.

Shane, P. (1998) A radiometric age constraint from a tephra bed at the Miocene-Pliocene boundary in New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 41, 111-114.

Shotyk W., Krachler M., Martinez-Cortizas A., Cheburkin A. K., Emons H. (2002) A peat bog record of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12,370 ¹⁴C yr BP and their variation with Holocene climate change. *Earth and Planetary Science Letters*, 199, 21–37

Shumway, R.H., Stoffer, D.S. (2005) Time series analysis and its applications with R examples, 2nd edn. *AStA Advances in Statistical Analysis*, 92, 233-234.

Sigurgeirsson, T. (1962) Dating recent basalt by a potassium-argon method. *Rapport of Physical Laboratory, University of Reykjavík, Island*.

Sima, A., Rousseau, D.-D., Kageyama, M., Ramstein, G., Schulz, M., Balkanski, Y., Antoine, P., Dulac, F., Hatté, C. (2009) Imprint of North-Atlantic abrupt climate changes on western European loess deposits as viewed in a dust emission model. *Quaternary Science Reviews*, 28, 2851-2866.

Singvi A.K., Bluszcz A., Bateman M.D. Someshwar Rao, M. (2001) Luminescence dating of loess-palaeosol sequences and coversands: metodological aspects and paleoclimatic implications. *Earth Science Reviews*, 54, 193-211.

Sirocko, F., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., Lange, H., Arnold, M., Duplessy, J.C. (1993) Century-scale events in monsoonal climate over the past 24 000 years. *Nature*, 364, 322–24.

Skinner, A.R., Hay, R.L., Masao, F., Blackwell, B.A.B. (2003) Dating the Naisiusiu Beds, Olduvai Gorge, by electron spin resonance. *Quaternary Science Reviews*, 22, 1361–1366.

Skinner, L.C. (2008) Revisiting the absolute calibration of the Greenland ice-core age-scales. *Climate of the Past*, 4, 295–302.

Slowey, N.C., Henderson, G.M., Curry, W.B. (1996) Direct U-Th dating of marine sediments from the two most recent interglacial periods. *Nature*, 383, 242–44.

Slowey, N.C., Wilber, R.J., Haddad, Henderson, G.M. (2002) Glacial-to-Holocene sedimentation on the western slope of Great Bahama Bank. *Marine Geology*, 185, 165–176.

Small, E., Anderson, R., Hancock, G. (1999) Estimates of the rate of regolith production using ^{10}Be and ^{26}Al from an alpine hillslope. *Geomorphology*, 27, 131–150.

Smalley, I.J., Jefferson I.F., Dijkstra T.A., Debryshire E. (2001) Some major events in the development of the scientific study of loess. *Earth Science Reviews*, 54, 5–18.

Smalley, I. J., Leach, J. A. (1978) The Origin and Distribution of the Loess in the Danube Basin and Associated Regions of East-Central Europe - A Review. *Sedimentary Geology*, 21, 1–26

Smith B.W. and Rhodes E.J. (1994) Charge movements in quartz and their relevance to optical dating. *Radiation Measurements*, 23, 329–333.

Southon, J. (2004) A radiocarbon perspective on Greenland ice-core chronologies: can we use ice cores for C-14 calibration?. *Radiocarbon*, 46, 1239–1259.

Spötl, C., Mangini, A. (2002) Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 507-518.

Spötl, C., Mangini, A., Frank, N., Eichstädter, R., Burns, S.J. (2002) Start of the last interglacial period at 135 ka: Evidence from a high, Alpine speleothem. *Geology*, 30, 815–818.

Steenbrink, J., vanVugt, N., Hilgen, F.J., Wijbrans, J.R., Meulenkamp, J.E. (1999) Sedimentary cycles and volcanic ash beds in the Lower Pliocene lacustrine succession of Ptolemais (NW Greece): discrepancy between $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and astronomical ages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 152, 283–303.

Steffensen, J.P., Andersen, K.K., Bigler, M., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Johnsen, S.J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Popp, T., Rasmussen, S.O., Röthlisberger, R., Ruth, U., Stauffer, B., Siggaard- Andersen, M.-L., Sveinbjörnsdóttir, A.-E., Svensson, A., White, J.W.C. (2008) High-resolution Greenland ice core data show abrupt climate change happens in few years. *Nature*, 321, 680–684.

Stevens, T., Marković, S.B., Zech, M., Hambach, U., Sümege, P. (2011) Dust deposition and climate in the Carpathian Basin over an independently dated last glacial interglacial cycle. *Quaternary Science Reviews*, 30, 662-681.

Stirling, C.H., Esat, T.M., McCulloch, M.T., Lambeck, K. (1995) High-precision U-series dating of corals from Western Australia and implications for the timing and duration of the last interglacial. *Earth and Planetary Science Letters*, 135, 115–30.

Stock, G., Riihimäki, C., Anderson, R. (2006) Age constraints on cave development and landscape evolution in the Bighorn Basin of Wyoming, USA. *Journal of Cave and Karst Studies*, 68, 76-84.

Stokes, S. (1999) Luminescence dating applications in geomorphological research. *Geomorphology*, 29, 153-171.

Stone, J. (2000) Air pressure and cosmogenic isotope production. *Journal of Geophysical Research*, 105, 23753-23759.

Stone, J., Balco, G., Sugden, D., Caffee, M., Sass, L., Cowdery, S., Siddoway, C. (2003) Holocene Deglaciation of Marie Byrd Land, West Antarctica. *Science*, 299, 99-102.

Storzer, D., Wagner, G.A. (1969) Correction of thermally lowered fission track ages of tektites. *Earth and Planetary Science Letters*, 5, 463-468.

Storzer, D., Wagner, G.A. (1982) The application of fission track dating in stratigraphy: a critical review, In Odin, G.S. (ed.), *Numerical dating in stratigraphy*, J. Wiley, New York.

Strandberg, G., Brandefelt, J., Kjellström, E., Smith, B. (2011) High-resolution regional simulation of the last glacial maximum climate in Europe. *Tellus*, 63A, 107-125.

Stuiver, M., Grootes, P.M., Brazunas, T.F. (1995) The GISP2 $\delta^{18}\text{O}$ record of the past 16,500 years and the role of the Sun, ocean and volcanoes. *Quaternary Research*, 44, 341-354.

Stuiver, M., Kra, R. (1986) Calibration issue. *Radiocarbon*, 28-2B, 805-1030.

Stuiver, M., Polach, H.A. (1977) Discussion reporting ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19, 355-363. Suess, H.E. (1955) Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, 122, 415-417.

Sun, J.M., Kohfeld K.E., Harrison S.P. (2000) Records of Aeolian dust deposition on the Chinese Loess Plateau during the Late Quaternary. Max Planck Institute fuer Biogeochemie, Technical Report 1.

Sun, X., Lu, H., Wang, S., Yi, S., Shen, C., Zhang, W. (2013) TT-OSL dating of Longyadong Middle Paleolithic site and paleoenvironmental implications for hominin occupation in Luonan Basin (central China). *Quaternary Research*, 79, 168-174.

Svendsen, J.I., Alexanderson, H., Astakhov, V.I., Demidov, I., Dowdeswell, J.A., Funder, S., Gataullin, V., Henriksen, M., Hjort, C., Houmark-Nielsen, M., Hubberten, H.W., Ingólfsson, Ó., Jakobsson, M., Kjær, K.H., Larsen, E., Lokrantz, H., Lunkka, J.P., Lyså, A., Mangerud, J., Matiouchkov, A., Murray, A., Möller, P., Niessen, F., Nikolskaya, O., Polyak, L., Saarnisto, M., Siegert, C., Siegert, M.J., Spielhagen, R.F., Stein, R. (2004) Late Quaternary ice sheet history of northern Eurasia. *Quaternary Science Reviews*, 23, 1229-1271.

Svensson, A., Andersen, K.K., Bigler, B., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Davies, S.M., Johnsen, S.J., Muscheler, R., Rasmussen, S.O., Röthlisberger, R., Steffensen, J.P., Vinther, B.M. (2006) The Greenland Ice Core Chronology 2005, 15–42 ka. Part 2: comparison to other records. *Quaternary Science Reviews*, 25, 3258–3267.

Svensson, A., Andersen, K.K., Bigler, M., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Davies, S.M., Johnsen, S.J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S.O., Rothlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J.P., Vinther, B.M. (2008) A 60,000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past*, 4, 47–57.

Szobotka, S. (1999) Studiul nodulilor de mangan din Pacificul de Nord, provincial manganiferă Clarion-Clipperton. Teză de doctorat, Universitatea din București.

Taylor, K.C., Mayewski, P.A., Alley, R.B., Brook, E.J., Gow, A.J., Grootes, P.M., Meese, D.A., Saltzman, E.S., Severinghaus, J.P., Twickler, M.S., White, J.W.C., Whitlow, S., Zielinski, G.A. (1997) The Holocene–Younger Dryas transition recorded at Summit, Greenland. *Science*, 278, 825–27.

Thellier, E., Thellier, O. (1959) Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique. *Annales Geophysiques*, 15, 285-376,

Thomas P., Reddy D., Kumar D, Nagabhushanam P., Sukhija S., Sahoo R. (2006) Optical dating of liquefaction features to constrain prehistoric earthquakes in Upper Assam, NE India-some preliminary results. *Quaternary Geochronology*, 2, 278–283.

Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Henderson, K.A., Brecher, H.H., Zagorodnov, V.S., Mashiotto, T.A., Lin, P.N., Mikhalev, V.N., Hardy, D.R., Beer, J. (2002) Kilimanjaro ice core records: evidence of Holocene climate change in tropical Africa. *Science*, 298, 589–593.

Todd, C., Stone, J., Conway, H., Hall, B., Bromley, G. (2010) Late Quaternary evolution of Reedy Glacier, Antarctica. *Quaternary Science Review*, 29, 1328-1341.

Trull, T., Brown, E., Marty, B., Raisbeck, G., Yiou, F. (1995) Cosmogenic ^{10}Be and ^3He accumulation in Pleistocene beach terraces in Death Valley, California, U.S.A.: Implications for cosmic-ray exposure dating of young surfaces in hot climates. *Chemical Geology*, 119, 191-207.

Tsukamoto, S., Murray, A.S., Huot, S., Watanuki, T., Denby, P.M., Bøtter-Jensen L. (2007) Luminescence property of volcanic quartz and the use of red isothermal TL for

dating tephtras. *Radiation Measurements*, 42, 190-197.

Turner, G. (1971) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages from lunar maria. *Earth and Planetary Science Letters*, 11, 169-191.

Tzedakis, P.C., Lawson, I.T., Frogley, M.R., Hewitt, G.M., Preece, R.C. (2002) Buffered tree population changes in a Quaternary refugium: evolutionary implications. *Science*, 297, 2044–2047.

Urey, H.C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of Chemical Society*, 1947, 562-581.

Vaks, A., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Schilman, B., Gilmour, M., Hawkesworth, C.J., Frumkin, A., Kaufman, A., Matthews, A. (2003) Paleoclimate reconstruction based on the timing of speleothem growth and oxygen and carbon isotope composition in a cave located in the rain shadow in Israel. *Quaternary Research*, 59, 182–193.

Van Andel, T.H. (1989) Late Quaternary sea-level changes and archaeology. *Antiquity*, 63, 733-745.

Van den haute P., Frechen M., Buylaert J.P., Vandenberghe D., de Corte F. (2003) The last Interglacial palaeosol in the Belgian loess belt: TL age record. *Quaternary Science Reviews*, 22, 985-990.

Van den haute P., Vancraeynest L., de Corte F. (1998) The Late Pleistocene loess deposits of eastern Belgium New TL age determinations. *Journal of Quaternary Science*, 13, 487-497.

Vandenberghe D. (2004) Investigation of the optically stimulated luminescence dating method for applications to young geological sediments. PhD thesis, Gent University.

Văsar, G., Cosma, C. (1998) Metode de datare prin fenomene nucleare natural. Dacia, Cluj, 352p.

Vasiliniuc, S., Timar-Gabor, A., Vandenberghe, D.A.G., Panaiotu, C.G., Begy, R., Cosma, C. (2011) A high resolution optical dating study of the Mostistea loess palaeosol sequence (SE Romania) using sand-sized quartz. *Geochronometria*, 38, 34-41.

Vermeesch, P., Fenton, C., Kober, F., Wiggs, G., Bristow, C., Xu, S. (2010) Sand residence times of one million years in the Namib Sand Sea from cosmogenic nuclides. *Nature Geoscience*, 3, 862-865.

Verosub, K.L. (1982) A paleomagnetic record from Tangle Lakes, Alaska: Large amplitude secular variation at high latitudes. *Geophysical Research Letters* 9

Vinther, B. M., Clausen, H. B., Johnsen, S. J., Rasmussen, S. O., Andersen, K. K., Buchardt, S. L., Dahl-Jensen, D., Seierstad, I. K., Siggaard-Andersen, M.-L., Steffensen, J. P., Svensson, A.M., Olsen, J., Heinemeier, J. (2006) A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene. *Journal of Geophysical Research*, 111, doi:10.1029/2005JD006921.

Vlasova, I.E. (1995) Growth rates of the ferromanganese nodules from the Pacific Subequatorial Belt by alpha - radiographic technique. *Radiation Measurements*, 25, 503-506.

Von Weizsäcker, C.F. (1937) Über die Möglichkeit eines dualen Betazerfalls von Kalium. *Physikalische Zeitschrift*, 38, 359-368.

Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J.C., McManus, J.F., Lambeck, K., Balbon, E., Labracherie, M. (2002) Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews*, 21,

295–305.

Wallinga J., Murray A.S., Wintle A.G. (2000) The single-aliquot regenerative-dose (SAR) protocol applied to coarse-grain feldspar. *Radiation Measurements*, 32, 691-695.

Weedon, G.P. (2003) *Time-Series Analysis and Cyclostratigraphy. Examining stratigraphic records of environmental cycles*. Cambridge University Press, Cambridge, 259 p.

West, R.G. (1972) *Pleistocene Geology and Biology*. Longman, London, 379p.

Westaway K.E., Morwood M.J., Roberts R.G., Zhao, J.X., Sutikna T., Saptomo E.W., Rink, W.J. (2007) Establishing the time of initial human occupation of liang Bua, western Flores, Indonesia. *Quaternary Geochronology*, 2, 337–343.

Westgate, J.A., Sandhu, A.S., Preece, S.J., Froese, D.G. (2003) Age of the gold-bearing White Channel Gravel, Klondike district, Yukon. *In*: Emond, D.S., Lewis, L.L. (Eds.), *Yukon Exploration and Geology*, 2002. Exploration and Geological Services Division, Yukon Region, Indian and Northern Affairs Canada, 241-250.

Wijmstra, T.A., Groenhard, M.C. (1983) Record of 700,000 years vegetational history in Eastern Macedonia (Greece). *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas Fisicas y Naturales*, 15, 87–98.

Williams, M. (2011) The ~ 73 ka Toba super-eruption and its impact: History of a debate. *Quaternary international*, xxx, 1-11.

Willman, H.B., Frye, J.C. (1970) *Pleistocene stratigraphy of Illinois*. Illinois State Geological Survey Bulletin 94, Illinois, 204p.

Wilson, P., Bentley, M., Schnabel, C., Clark, R., Xu, S. (2008) Stone run (block stream) formation in the Falkland Islands over several cold stages, deduced from cosmogenic

isotope (^{10}Be and ^{26}Al) surface exposure dating. *Journal of Quaternary Science*, 23, 461-473.

Winograd, I.J., Coplen, T.B., Landwehr, J.M., Riggs, A.C., Ludwig, K.R., Szabo, B.J., Kolesar, P. T., Revesz, K.M. (1992) Continuous 500 000-year climate record from vein calcite in Devil's Hole, Nevada. *Science*, 258, 255–60.

Winograd, I.J., Landwehr, J.M., Ludwig, K.R., Coplan, T.B., Riggs, A.C. (1997) Duration and structure of the past four interglaciations. *Quaternary Research*, 48, 141–54.

Winograd, I.J., Szabo, B.J., Coplen, T.B., Riggs, A.C. (1988) A 250 000-year climatic record from Great Basin vein calcite: implications for Milankovich theory. *Science*, 242 , 1275–80.

Wintle A.G. (1990) A review of current research on TL dating of Loess. *Quaternary Science Reviews*, 9, 385-397.

Wintle A.G. (1997) Luminescent dating: laboratory procedures and protocols. *Radiation Measurements*, 27, 769-817

Wintle A.G., Huntley D.J. (1979) Thermoluminescent dating of deep sea core. *Nature*, 279, 710-712.

Wintle A.G., Huntley D.J. (1980) Thermoluminescent dating of ocean sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 17, 348-360.

Wintle A.G., Murray A.S. (2006) A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiation Measurements*, 41, 369-391.

Wintle, A.G. (1973) Anomalous fading of thermoluminescence in mineral samples. *Nature*, 245, 143-144.

Wintle, A.G. (2008) Special Issue: Luminescence dating of Quaternary sediments. *Boreas*, 37, 469-677

Wintle, A.G., Murray, A.S. (2000) Quartz OSL: Effects on the thermal treatment and their relevance to laboratory procedures, *Radiation Measurements*, 32, 387-400.

Woldstedt, P. (1958) *Das Eiszeitalter Grundlinien einer Geologie des Quartärs*, 2. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 438p.

Wolff, E.W., Chappellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S.O., Svensson A. (2010) Millennial-scale variability during the last glacial: The ice core record. *Quaternary Science Reviews*, 29, 2828–2838.

Zarki-Jakni, B., van der Beek, P., Poupeau, G., Sosson, M., Labrin, E., Rossi, P., Ferrandini, J. (2004) Cenozoic denudation of Corsica in response to Ligurian and Tyrrhenian extension: Results from apatite fission track thermochronology. *Tectonics*, 23, 1-18.

Zhisheng, A., Porter, S.C. (1997) Millennial-scale climatic oscillations during the last interglaciation in central China. *Geology*, 25, 603–606.

Zimmerman, D.W. (1971) Thermoluminescence dating using fine grains from pottery. *Archaeometry*, 13, 29-52.

Zolitschka, B., Brauer, A., Stockhausen, H., Lang, A., Negendank, J.F.W. (2000) Annually dated late Weichselian continental paleoclimate record from the Eifel, Germany. *Geology*, 28, 783-786.

Zreda, M., Noller, J. (1998) Ages of Prehistoric Earthquakes Revealed by Cosmogenic Chlorine-36 in a Bedrock Fault Scarp at Hebgen Lake. *Science*, 282, 1097-1099.