

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”
DIN CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului

**DATAREA PE BAZA
DEZECHILIBRELOR DIN SERIILE
URANIULUI**

- TEZĂ DE DOCTORAT - Rezumat-

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Constantin Cosma

Doctorand:

Dan Constantin Niță

CLUJ-NAPOCA - 2012

Introducere

Metodele de datare pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului sunt folosite în întreaga lume în diferite aplicații, în special metoda de datare U/Th datorită intervalului larg de vârste ce pot fi estimate cu aceasta. Printre principalele aplicații ale metodei de datare U/Th se numără oscilațiile nivelului mărilor, paleoclimatologia și arheologia (Richards et al., 1994, Henderson și Slowey, 2000; Cheng et al., 2000, Onac și Lauritzen 1996; Haase-Schramm et al., 2004; Schellmann et al., 2004; Schwarcz și Rink, 2001).

Implementarea metodologiei datării cu ajutorul metodei U/Th, în laboratorul de spectrometrie alfa al Facultății de Știința și Ingineria Mediului din cadrul Universității Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca reprezintă motivația lucrării de față.

Teza a fost structurată în șase capitole.

În capitolul 1 sunt prezentate legile ce guvernează dezintegrările radioactive în cadrul familiilor radioactive naturale.

Capitolul 2 reprezintă o descriere scurtă a metodelor de datare pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului și a metodologiei aplicate metodei de datare U/Th.

În capitolul 3 este descrisă metodologia preparării probelor, pentru analizele ulterioare prin tehnicile spectrometriei de masă cuplată cu plasmă și cele ale spectrometriei alfa. De asemenea sunt prezentate rezultate experimentale obținute pentru optimizarea gradelor de recuperare și eficiențele de separare ale U și Th cu diferite metode de separare.

În capitolul 4 sunt descrise metodele de măsurarea a izotopilor de interes utilizate în această lucrare. În prima parte a capitolului este prezentată metoda alfa spectrometrică aplicată izotopilor U și Th și apoi sunt prezentate date experimentale obținute pentru utilizarea unor filme de protecție împotriva contaminării detectorilor alfa. În a doua parte a capitolului este descrisă metodologia utilizată pentru MC-ICPMS urmată de ilustrarea datelor experimentale obținute pentru calibrarea unor trăsori de U și Th.

În capitolul 5 sunt prezentate rezultatele obținute în datare prin metoda U/Th a diferitelor probe analizate prelevate din Croația, Bahamas, Sardinia și din diferite insule ale Mării Mediterane. Pentru fiecare set de probe sunt discutate diferite aspecte ale datării prin metoda U/Th.

Partea finală a lucrării, reprezentată de capitolul 6, este constituită din concluziile generale ale rezultatelor prezentate.

1. Familii radioactive

Fizica nucleară a luat naștere prin descoperirea fenomenului de radioactivitate, din întâmplare, în 1896 în urma experimentelor lui W. Roentgen care descoperise o radiație ce producea fluorescența unor substanțe. Henri Becquerel a observat că o sare a uraniului (descoperit în 1789) poate impresiona o placă fotografică fără a fi excitată cu raze X. Astfel, a fost stabilită proprietatea internă a atomului de uraniu de a emite radiații, această radiație fiind numită radiație uranică. Toriul a fost descoperit ca element chimic de în 1828, iar proprietățile radioactive au fost observate în 1898 de Gerhard Schmidt. După alăturarea lui Pierre și Marie Curie domeniului de cercetare al radiațiilor uranice în 1898 au fost descoperite, radiul, toriul și poloniul (independent de Schmidt) cu emisii asemănătoare cu ale uraniului, dar având emisii mai intense. Marie Curie a propus schimbarea denumirii radiației uranice în radioactivitate, datorită faptului că radiul emitea radiații intense. În 1898, se confirmă descoperirile și de E. Rutherford, care făcea cercetări în același domeniu. În 1903 se pun în evidență emanațiile radioactive de radon (^{222}Rn), toron (^{220}Rn) și actinon (^{219}Rn). Dacă în 1904 se cunoșteau douăzeci de elemente radioactive naturale, în 1912 numărul lor crescuse la treizeci, iar în prezent, se cunosc peste 1200 izotopi radioactivi alături de 257 izotopi stabili (Martin, 2006; Basdevant et al., 2005; Badash, 1966).

Radioactivitatea este definită ca proprietatea nucleelor de a se dezintegra spontan prin emisia unor radiații de tip alfa (α), beta (β), gamma (γ) sau captarea de electroni de pe păturile interioare (Muscalu, 1975).

Probabilitatea de dezintegrare a unui nucleu într-o unitate de timp este independentă de factorii exteriori, toți atomii aceleiași specii având aceeași probabilitate de dezintegrare. Dacă N reprezintă numărul total de nuclee, iar dN numărul de nuclee ce se dezintegrează în timpul dt atunci:

$$dN = -\lambda N dt \quad (1.1)$$

- unde: - dN – număr de radionuclizi ce se dezintegrează;
- N – numărul total de nuclee radioactive;
- dt – timpul în care se dezintegrează cele dN nuclee;
- λ – constanta radioactivă.

Astfel, legea dezintegrării radioactive se poate defini (Cosma și Jurcuț, 1996; Ivanovich și Harmon, 1982):

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

- unde: - N – numărul de nuclee radioactive rămase nedezintegrate după timpul t ;
- N_0 – numărul inițial de radionuclizi.

Timpul de înjumătățire este timpul $T_{1/2}$ în care cantitatea inițială de radionuclizi scade la jumătate, iar viața medie a unui nucleu radioactiv este valoarea inversă a constantei de dezintegrare.

Activitatea se măsoară de obicei în Becquereli, 1Bq fiind echivalentul unei dezintegrări pe secundă. Există și o altă unitate de măsură tolerată, Curiul (1Ci), definită ca echivalentul activității unui gram de radium ($1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$).

Primele experiențe cu radiații erau efectuate cu ajutorul devierilor acestora în câmpuri electrice și magnetice. Astfel, s-au determinat tipurile de radiații emise de substanțele radioactive (Dărăban, 2006):

- Radiația alfa (α) – formată din nuclee de ${}^4_2\text{He}$; putând fi absorbite de o foiță de aluminiu de câțiva microni.
- Radiația beta (β) – formată din particule ușoare (electroni sau pozitroni); putând fi absorbite de o foiță de aluminiu cu grosimea de 1 mm.
- Radiația gamma (γ) – foarte penetrantă, nu este deviația nici în câmp magnetic și nici în câmp electric, fiind o radiație electromagnetică dură.

În 1903 Villard și Rutherford au stabilit că radiația alfa constă din nucleul de heliu dublu ionizat (He^{++}), în urma devierii în câmp magnetic a radiațiilor provenite de la radionuclizi (Daraban, 2006).

O caracteristică definitivă a radiațiilor alfa este capacitatea mică de penetrare, aceasta fiind de ordinul micronilor, în solide și în lichide, iar în aer de ordinul centimetrelor (Dărăban, 2006).

Familiile radioactive pot fi clasificate în trei serii (serii naturale) genetice independente și o familie obținută pe cale artificială. Acestea sunt prezentate în tabelul 1.1 (Dărăban, 2006; Cosma și Jurcuț, 1996, Ivanovich și Harmon, 1984).

Numele seriei	Tipul	Nucleul Final	Capul seriei	$T_{1/2}$ (ani)
Thoriul	4n	${}^{208}\text{Pb}$	${}^{232}\text{Th}$	$1.41 \cdot 10^{10}$
Uraniul	4n+2	${}^{206}\text{Pb}$	${}^{238}\text{U}$	$4.47 \cdot 10^9$
Actiniul	4n+3	${}^{207}\text{Pb}$	${}^{235}\text{U}$	$7.04 \cdot 10^8$
Neptuniul	4n+1	${}^{209}\text{Bi}$	${}^{257}\text{Np}$	$2.14 \cdot 10^6$

Tabelul 1.1. –Familiile radioactive (Cosma și Jurcuț, 1996).

Familia radioactivă a uraniului este cea mai lungă serie radioactivă cunoscută. Aceasta începe cu izotopul ${}^{238}\text{U}$, iar după un lanț lung de dezintegrări se încheie cu izotopul stabil ${}^{206}\text{Pb}$.

Din această serie fac parte izotopii de interes în datarea pe baza dezechilibrelor ${}^{238}\text{U}$, ${}^{234}\text{U}$ și ${}^{230}\text{Th}$, ce sunt emițători alfa.

Deși în multe materiale naturale neperturbate, activitățile dintre nucleele radioactive și producții acestora au atins echilibrul secular, acest echilibru fiind baza poate a celei mai importante metode de datare și anume U-Pb, există și excepții, datorită diferitelor procese

naturale de fracționare chimică și izotopică a materialelor. Aceste procese naturale de fracționare reprezintă fundamentul datărilor pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului.

2. Metodologia de datare pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului

În orice material natural întâlnit ce conține uraniu și care nu a fost perturbat pentru câteva zeci de milioane de ani, între radionuclidul părinte și descendenții lui s-a stabilit echilibru secular. Totuși, când un depozit sedimentar se formează multe procese geochimice au loc și cauzează fracționari izotopice ale elementelor, inițiind o stare de dezechilibru între nuclidul părinte și urmașii săi. Dacă nu au loc schimbări sau dacă nu au loc alte mecanisme de migrare ale radionuclizilor după formarea inițială a depozitului, este posibil, în principiu, în acest stadiu de neechilibru, de a determina vârsta evenimentului inițial prin măsurarea nivelului la care sistemul radionuclidului a revenit spre starea de echilibru. Astfel, metodele de datare bazate pe dezechilibrele din seriile uraniului au ca fundament măsurarea activității uraniului și a urmașilor acestuia. (Ivanovich și Harmon, 1982).

Există două motive principale pentru datări geologice și arheologice din mediul înconjurător (Van Calsteren și Thomas, 2006):

1. O vârstă precisă pentru un os sau un depozit poate sta la baza înțelegerii noastre a semnificației sale prin stabilirea contextului său arheologic sau geologic.
2. Interval de timp între două vârste ale probelor (subprobelor) care au fost depozitate în condiții diferite face posibil să se calculeze rata de schimbare și poate indica procesul care a cauzat schimbarea.

Totuși, foarte puține metode radiometrice sunt capabile să dateze evenimente cuprinse în intervalul 300 ka – 1000 ka (Cosma și Văсарu, 1998; Ivanovich și Harmon, 1982; Onac, 2004).

Datările ce se bazează pe metodele radiometrice nu estimează vârsta unui eveniment, ci determină perioada procesului de fracționare al unui element, iar semnificația acestui proces depinde de înțelegerea lui (Van Calsteren și Thomas, 2006).

Datările pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului cuprind un spectru de tehnici ce implică mulți nuclizi diferiți. Aceste metode pot fi împărțite în două categorii distincte (Ivanovich și Harmon, 1982):

1. Metode ce se bazează pe acumularea urmașilor uraniului (metodele deficienței urmașilor): $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, He/U.
2. Metode bazate pe dezintegrarea nuclizilor intermediari (metodele urmașilor în exces): $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, excesul de ^{230}Th , excesul de ^{231}Pa , $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$, ^{234}Th , $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, ^{210}Pb .

Dintre acestea, cele mai utilizate metode de datare sunt: $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ și ^{210}Pb .

În principiu toate metodele de datare radiometrică trebuie să se bazeze pe anumite presupuneri și argumente, iar pentru valabilitatea și consistența acestora sunt necesare verificări. În cazul metodelor de datare pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului, alegerea presupunerilor

și a argumentelor depinde de probele ce urmează a fi datate și de mediul de proveniență al probelor. Astfel, există criterii generale ce se pot aplica metodelor de datare pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului (Ivanovich și Harmon, 1982):

1. Trebuie să existe o cantitate de uraniu măsurabilă în probă.
2. În cazul datărilor ce au la bază acumulările de descendenți ai uraniului nici un nuclid descendent al acestuia nu trebuie să fie prezent în momentul inițial, cel al începerii formării sistemului, și nici să nu fi intrat în sistem pe parcursul timpului. Altfel, anumite corecții trebuie făcute pentru prezența inițială a descendenților în probă, și la fel, în cazul metodelor de datare ce au la bază excesul de descendenți: conținutul inițial trebuie să fie bine cunoscut.
3. Proba datată trebuie să fie într-un sistem închis pentru a nu exista migrări, în sistem sau din sistem, ai nuclizilor de interes după formarea sistemului. Aceasta înseamnă că dezintegrarea radioactivă trebuie să fie singurul proces responsabil pentru orice schimbare de abundență izotopică de la formarea sistemului.

2.1. Metoda de datare U/Th

Cea mai utilizată metodă de datare ce se bazează pe dezechilibrele din seriile uraniului este metoda U/Th. Aceasta e aplicată multor materiale, ce se supun anumitor presupuneri asupra sistemului analizat, speleotemele fiind unele dintre cele mai folosite materiale (Condomines et al., 2003, Lundstrom, 2003; Bourdon și Sims, 2003, Edwards et al., 2003, Richards și Dorale, 2003).

Speleotemele sunt alcătuite din material mineral și sunt formate de obicei în peșteri ca rezultat al scurgerii apelor subterane. U eliberat în apele subterane, datorită alterării diferitelor roci, ajunge să fie precipitat alături de calcit în speleoteme în timp ce toriul, fiind insolubil, rămâne fixat de componentele solului. Astfel, se formează un sistem ce conține U și nu conține Th. Cu trecerea timpului ^{234}U se dezintegrează în ^{230}Th , iar pentru aflarea momentului formării sistemului trebuie măsurat raportul dintre U și Th (Richards și Dorale, 2003; Onac, 2004).

Dacă sistemul rămâne neperturbat pentru mai multe milioane de ani, deoarece timpul de înjumătățire al izotopilor părinți sunt mai mari decât ai izotopilor produși de aceștia, se ajunge la echilibrul secular între ^{238}U și ^{230}Th . Revenirea la echilibru secular a seriei U într-un sistem închis din starea inițială de dezechilibru se poate descrie cu ajutorul unei funcții de timp folosind constantele de dezintegrare dacă (Richards și Dorale, 2003):

1. producții de dezintegrare intermediari la momentul formării sistemului erau prezenți și aceștia pot fi corecți sau dacă erau absenți din sistem,
2. de la momentul formării sistemului nu au existat schimburi de radionuclizi cu mediul înconjurător.

Metoda se bazează pe separarea naturală a U de Th, reprezentând dezechilibrul radioactiv în seria U. U și Th se găsesc în forma tetravalentă în litosferă, dar în condiții oxidante U devine hexavalent formând combinații complexe solubile. În contrast cu U, Th este adsorbit de argile sau co-precipitat cu diferite săruri, putând fi transportate doar cantități mici de particule ce conțin Th. Astfel, în mediile subterane U și Th sunt precipitați alături de CaCO_3 în timp ce urmașii acestora sunt absenți (Onac, 2004; Van Calsteren și Thomas, 2006; Richards și Dorale, 2003).

Dacă proba nu conține ^{230}Th în momentul formării sistemului închis, atunci raportul $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ este dat de relația (Ivanovich și Harmon, 1982):

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} + \left(1 - \frac{1}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}}\right) \frac{\lambda_{230}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})} (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (2.1)$$

În practică, intervalul de vârstă ce se poate stabili cu această metodă este de până la aproximativ 350 -600 ka (în funcție de metoda de măsurare a rapoartelor izotopice de interes).

Pentru determinarea ^{230}Th inițial este măsurat ^{232}Th , a cărui abundență este mult mai mare decât cea a ^{234}Th . (Kaufman, 1993; Richards și Dorale, 2003, Schwarcz și Latham, 1989) .

O primă aproximare a componentei detritice poate fi făcută prin folosirea ^{232}Th ca un index al concentrației inițiale a ^{230}Th presupunându-se că ^{232}Th a fost încorporat la formarea sistemului odată cu ^{230}Th inițial. De obicei raportul $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ folosit pentru această corecție este relevant zonei de prelevare a probei (Richards și Dorale, 2003), concentrațiile U din scoarța terestră continentală aflându-se în intervalul 0,1 - 6 $\mu\text{g/g}$, în rocile crustale, raportul Th/U fiind $\sim 3,5$ (Wedepohl, 1995).

Pentru corecția completă a ^{230}Th inițial este folosită metodologia izocronelor asociată dizolvării totale a probei. Deși multe metode au fost elaborate pentru a se determina fracțiunea Th inițial față de cea produsă în sistem, metoda dizoluției totale și aplicarea ulterioară a metodologiei izocronelor, este singura care analizează toate fracțiunile de Th. (Luo și Ku, 1991; Bischoff și Fitzpatrick, 1991; Ludwig, 2003; Ku și Liang, 1984; Schwarcz și Latham, 1989; Alcaraz Pelegrina, 2005).

Deși prin folosirea unui instrument TIMS, unde măsurătorile izotopilor de interes sunt secvențiale, sunt necesare corecții de cozi ale peak-urilor, există incertitudini mici, de $\sim 5\%$ pentru U și Th, incertitudinile vârstelor estimate sunt îmbunătățite de la ± 10 ka la ± 2 ka pentru o probă de carbonați cu o vârstă de 120 ka, iar pentru o probă de 300 ka obținându-se o incertitudine de 10 ka, incertitudini mult mai mici în comparație cu spectrometria alfa. Utilizarea MC-ICPMS este tot mai frecventă în ultimul timp înlocuind TIMS pentru măsurători de mare precizie a izotopilor U și Th și în multe cazuri surclasând rezultatele obținute cu TIMS (Goldstein și Stirling, 2003).

3. Prepararea probelor

3.1. Prepararea probelor de carbonați pentru analize ulterioare prin MC-ICPMS și/sau prin spectrometrie alfa

Pentru măsurătorile de mare precizie ale izotopilor radioactivi (spectrometrie alfa; spectrometrie de masă de înaltă rezoluție), prepararea probelor este crucială pentru obținerea unor rezultate concludente. Pentru ambele metode amintite este nevoie de separarea chimică a elementelor de interes.

În cazul spectrometriei alfa, datorită radionuclizilor ce emit particule alfa la energii foarte apropiate (10-20 keV) peak-urile din spectrul alfa se suprapun neputându-se determina activitatea radionuclizilor de interes. De aceea aceste elemente trebuie separate chimic înainte de analiza spectroscopică.

Separarea chimică are rolul de a izola elementele de interes din probă pentru a minimaliza interferențele dintre multiplii emițători alfa prezenți.

Măsurarea unei probe cu ajutorul spectrometriei alfa presupune depunerea acesteia sub forma unui film pe o plăcuță confecționată din diferite materiale. Grosimea filmului este foarte importantă deoarece cu cât filmul depus este mai gros cu atât peak-urile sunt mai largi. Această grosime este determinată atât de metoda de depunere cât și de cea de separare a elementelor de interes. În cazul în care uraniul și toriul proveniți dintr-o matrice de carbonați nu sunt suficient de bine separați, atunci filmul depus va fi greu de analizat prin spectrometrie alfa, iar recuperarea celor două elemente radioactive va fi mică.

În cazul spectrometriei de masă de înaltă rezoluție (MC-ICP-MS) pot să apară interferențe cu alți izotopi sau alți compuși, ca urmare rezultatele sunt eronate datorită unor separări cu eficiență redusă. Această problemă este cunoscută și sub numele de "Matrix effect". O separare bună menține condițiile plasmei pentru un bun control al fracționărilor, de asemenea menține curate componentele instrumentului (conurile nu sunt blocate de depunerile de carbonați), nu creează probleme pentru lentilele din instrument etc.

Separarea elementelor radioactive (U și Th)

Separările elementelor radioactive se bazează pe metodele tradiționale de separare a elementelor: precipitare, schimb ionic și extracție cu solvenți. O metodă recentă ce a început să fie folosită pe scală largă încă din anii '90 este cromatografia extractivă (Lehto și Hou, 2011).

Metoda uzuală în care rășinile schimbătoare de ioni sunt folosite în separările uraniului și toriului este cromatografia prin schimb ionic. Aceste rășini sunt introduse într-o coloană de plastic sau sticlă și sunt apoi tratate cu o soluție corespunzătoare, de obicei cu un acid de aceeași concentrație cu cea a soluției în care se află proba. Această soluție care are un volum corespunzător volumului coloanei de rășini este transferată coloanei. În majoritatea cazurilor, eluția matricei este efectuată cu același acid, având aceeași concentrație cu cea a soluției în care se află proba. În acest fel, toți radionuclizii care nu au fost reținuți sunt spălați din coloana cu rășini. Radionuclizii de interes, cei care au fost reținuți în coloană, pot fi eluați cu diferiți acizi ce au de obicei concentrații mici. În timpul eluției, concentrația sau compoziția eluenților pot fi variate, astfel încât elementele reținute pot fi separate între ele (Lehto și Hou, 2011).

În cazul considerării unor volume mari de probe, se recomandă folosirea metodei co-precipitării cu Fe, altfel coloanele cromatografice pot fi supraîncărcate cu probă, determinând un grad de recuperare mic al radionuclizilor de interes, iar matricea din care provin să fie găsită în soluția finală.

Procedura analitică este descrisă în literatură și se bazează pe concentrarea U și Th din probă prin dizolvarea acesteia în diferiți acizi, urmată de co-precipitarea acestor elemente radioactive cu hidroxid de fier. În continuare, U și Th sunt separați de Fe prin extracție cu eter, iar elementele radioactive de interes sunt apoi separate între ele cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni (Gascoyne, 1977; Schwarcz, 1979; Ivanovich și Harmon, 1982; Lauritzen și Mylroie, 2000).

Cromatografia de extracție este una din cele mai adecvate tehnici de separare a elementelor radioactive deoarece combină selectivitatea extracției lichid-lichid cu ușurința folosirii coloanelor cromatografice. Rășinile folosite în această lucrare, bazate pe acest principiu, sunt UTEVA și TRU.

Principiul cromatografiei de extracție are trei componente majore: suportul inert, faza staționară și faza mobilă. Suportul inert este alcătuit de obicei din silicat poros sau dintr-un polimer organic. Ca fază staționară sunt folosite lichide extractante formate din unul sau mai mulți componenți. Faza mobilă este de obicei o soluție acidă (acid azotic sau acid clorhidric), dar se pot adăuga și soluții complexante (acid oxalic sau fluorhidric) pentru a mări selectivitatea sau pentru a elua ionii bine reținuți pe coloane.

În comparație cu metoda ce implică rășinile schimbătoare de ioni, cromatografia de extracție oferă două avantaje mari: folosirea unor volume mai mici de acizi și o durată a procedurii mult mai scurtă.

Ca și în cazul rășinilor schimbătoare de ioni și în cazul cromatografiei de extracție pot apărea probleme legate de matricea rămasă în soluția elementului radioactiv de interes după separare mai ales în cazul probelor de volum mare ce pot supra-încărca coloanele. Pentru a evita aceste probleme se poate face o co-precipitare cu fier înaintea separării chimice, sau proba poate fi trecută de două ori prin coloanele de separare (Potter et al., 2005).

Există și câteva efecte negative ale acestor extractanți, atât pentru analizarea probelor după separare cu TIMS (termal ionisation mass spectrometry) cât și pentru analiza cu ICPMS. Aceste efecte negative sunt atribuite prezenței unor mici cantități de materie organică în soluțiile ce se analizează provenite din coloanele de separare (Goldstein și Stirling, 2003). Pentru a elimina aceste efecte materia organică poate fi tratată cu apă oxigenată și acid azotic (Potter et al., 2005).

Electrodepunerile

Electrodepunerile adecvate spectrometriei alfa trebuie să fie subțiri și uniforme pentru a obține spectre cu rezoluție ridicată. Această tehnică este cea mai utilizată metodă pentru producerea surselor alfa (Tsouppko-Sitnikov et al., 2000; Garcia-Torano, 2006; Bajo și Eikenberg, 1999).

Sursele alfa obținute cu ajutorul electrodepunerilor se prepară prin depunerea elementului de interes pe un substrat metalic, reprezentat de catodul celulei de electrodepunere (o plăcuță din oțel inoxidabil), în timp ce anodul este un fir de platină (Lee et al., 2000; Oliveira și Carvalho, 2006),

3.1.1. Eficiența de separare a U și Th în cazul carbonaților. Efectul de matrice

După separarea elementelor radioactive, soluția rezultată, trebuie să fie cât mai pură deoarece prezența mai multor elemente în concentrații relativ mari sau a materiei organice poate afecta foarte mult calitatea analitică a măsurătorilor izotopice cu ICP-MS (Becker, 2007; Pietruszka și Reznik, 2008; Douville et al., 2011).

Datorită efectului de matrice pot apărea discriminări de masă dependente de matrice ce au efecte negative asupra măsurătorilor de mare acuratețe ale rapoartelor izotopice cu ICP-MS.

După separarea uraniului dintr-o matrice de carbonați se obțin două soluții, una ce conține uraniu, de puritate ridicată, iar a doua ce conține matricea probei. Dacă după măsurarea soluției de U se obțin anumite valori ale rapoartelor izotopice ale U, iar după adăugarea unei cantități din soluția cu matrice obținem valori diferite ale acestor rapoarte (mai mari sau mai mici) față de prima soluție, atunci se poate spune că se observă efectul de matrice.

Cele mai folosite metode de eliminare a acestui efect sunt îmbunătățirea separării chimice, diluția probei, modificarea sistemului de introducere a probei, optimizarea parametrilor de operare a instrumentului, metode ce sunt descrise de Agatemor și Beauchemin, 2011 și de Lehn et al. 2003. Majoritatea mecanismelor ce au loc în plasmă nu sunt foarte bine înțelese și deci interferențele ce au legătură cu efectul matricei nu sunt întotdeauna eliminate sau bine corectate. Datorită acestor factori, pentru probele de carbonați este recomandată înlăturarea oricăror urme de matrice prin îmbunătățirea separării elementelor radioactive, pentru evitarea efectelor de matrice.

3.2. Metode de separare ale uraniului și toriului din probe de carbonați pentru analize ulterioare prin MC-ICP-MS. Alegerea metodei optime.

Analizele probelor cât și prepararea acestora au fost făcute în laboratoarele din cadrul Universității din Bristol, Anglia, și ale colectivului Bristol Isotope Group.

Pentru analiza probelor mici de carbonați (50-1000 mg) s-a folosit un instrument Thermo-Finnigan MC-ICP-MS pentru probe sub formă de soluții, cu cameră dublă de pulverizare din cuarț și cu un CETAC Aridus. Acest instrument are un filtru RPQ și multiplicator cu dinod pentru sensibilitate ridicată a măsurătorilor seriei uraniului.

Prepararea probelor s-a făcut într-un laborator „curat” (clean lab) cu nișă de clasă 10

Toți reactivii utilizați în studiile experimentale au avut un grad de puritate ultra-pur sau super-pur.

3.2.1. Investigarea și optimizarea gradului de recuperare

a) Metode de separare a U și Th cu rășini schimbătoare de ioni

Metoda folosită pentru separarea celor două elemente radioactive cu ajutorul cromatografiei de schimb ionic a probelor mici (50-200 mg) prezentată în lucrarea de față este asemănătoare cu cea descrisă de Chen 1986 și Chen și Wasserburg, 1981, și a fost denumită generic metoda 1 cu rășini Dowex..

Gradul de recuperare al separărilor uraniului și toriului este unul dintre cei mai importanți parametri. Optimizarea acestor grade de recuperare este necesară pentru aplicațiile unde nu se poate face o preconcentrare a elementelor radioactive de interes sau proba este în cantități reduse (de exemplu datarea U/Th). Variația gradului de recuperare poate fi observat ușor când se modifică parametrii separării (volumul de eluent, concentrația eluentului etc.)

Pentru 36 de probe de carbonați, cu mase de aproximativ 0,1 g fiecare, s-a folosit metoda 1 (Dowex). Rezultatele gradului de recuperare sunt prezentate în figura 3.4.

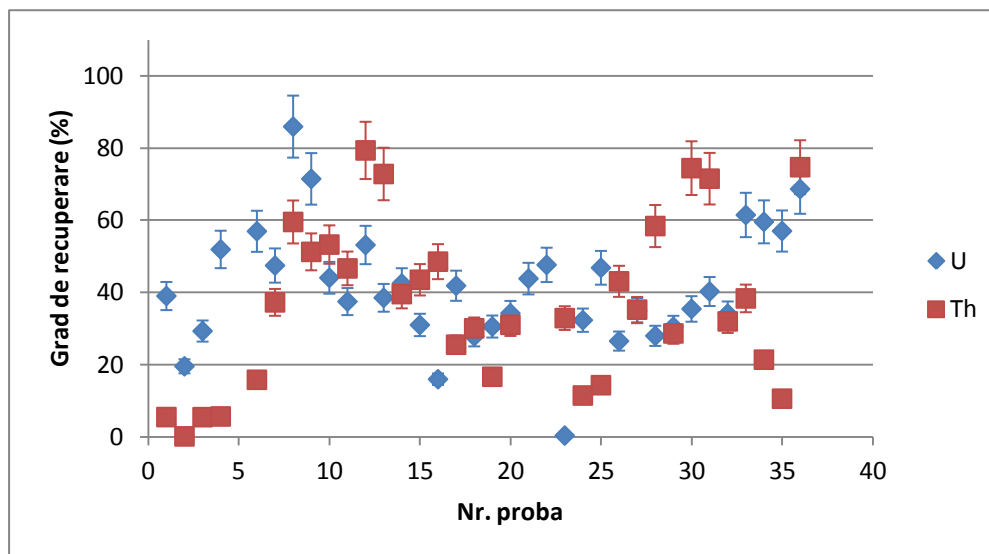


Figura 3.4. Gradul de recuperare al metodei 1 pentru 36 de probe.

Gradul de recuperare este relativ redus, cu o medie de 41% pentru U și 36% pentru Th. Th este cel mai important pentru măsurătorile folosite în datarea U/Th, iar pentru a reduce erorile de măsură gradul de recuperare trebuie să fie cât mai ridicat.

Pentru a îmbunătăți acest grad de recuperare al metodei 1 au fost aplicate diferite modificări (creșterea volumelor și etapelor de elutie) metoda propusă fiind denumită generic metoda 1 modificată. De asemenea, pentru a reduce costurile metodei au fost înlocuit eluentul uzual al U (HBr) cu apă ultra pură, rezultatele fiind prezentate în figurile 3.5. pentru U și 3.6. pentru Th.

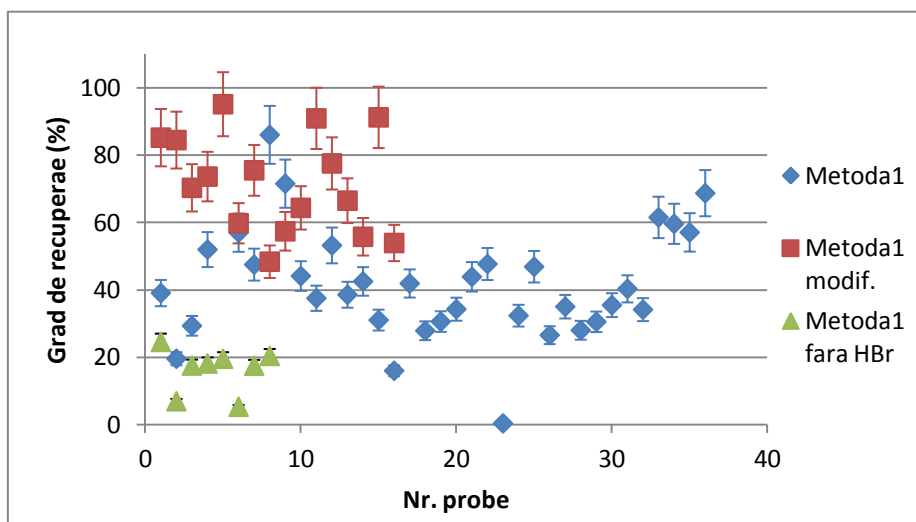


Figura 3.5. Gradele de recuperare ale Metodei 1 și ale Metodei 1 modificate pentru U.

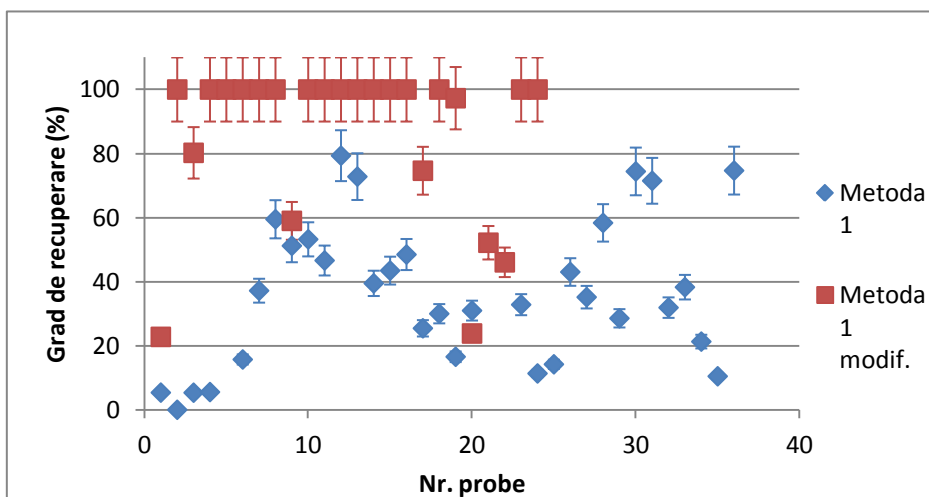


Figura 3.6. Gradele de recuperare ale Metodei 1 și ale Metodei 1 modificate pentru Th.

Datorită volumelor mai mari de eluenți pentru U și pentru Th folosite în cadrul metodei 1 modificate în comparație cu metoda 1, mediile gradelor de recuperare au crescut semnificativ de la (~) 41% pentru U și (~)36% pentru Th până la (~)70 % pentru U și (~)95% pentru Th.

Metoda folosită pentru separările elementelor radioactive cu ajutorul cromatografiei de schimb ionic a probelor relativ mari (0,9g – 1g), include o co-precipitare cu Fe pentru a elimina cea mai mare parte a matricei probei și este similară cu cea descrisă de Ma et al., 2012.

Metoda co-precipitării cu Fe a fost aplicată pentru probe de carbonați, rezultatele gradelor de recuperare fiind prezentate în figura 3.7.

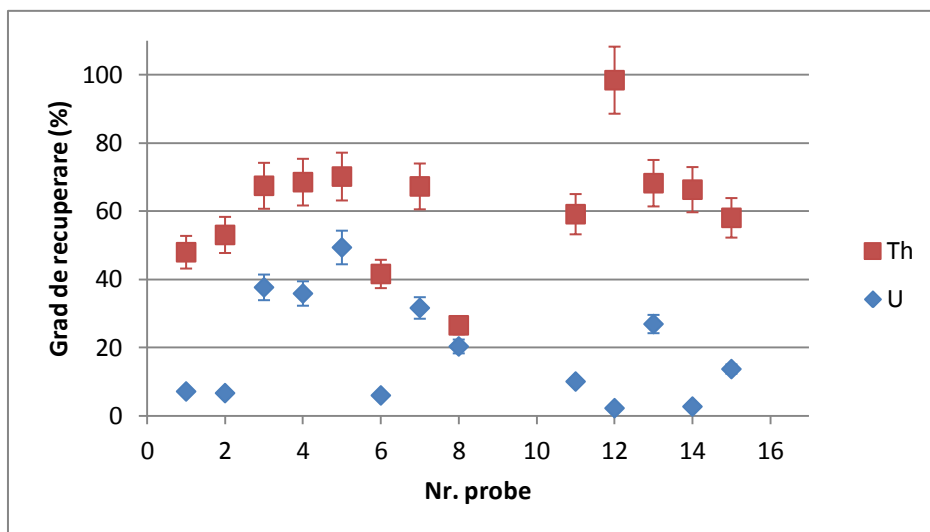


Figura 3.7. Gradul de recuperare al metodei co-precipitării cu Fe.

Gradele de recuperare sunt relativ mici metoda necesitând o calibrare pentru optimizarea gradelor de recuperare.

b.) separarea U și Th, cu ajutorul unor metode bazate pe cromatografia de extracție cu rășini . Rășini TRU spec

Cromatografia extractivă este una din metodele relativ noi de separare a elementelor radioactive, rășinile TRU spec fiind unele dintre rășinile ce au la bază acest principiu. Metodele utilizate (pentru analiza probelor de carbonați mici 50-200 mg) sunt asemănătoare cu cea descrisă de Potter et al. 2005, și au fost denumite generic TRU - Metoda 1 și TRU - Metoda 2.

S-au efectuat câte două calibrări de coloane pentru fiecare metodă descrisă, în vederea reducerii urmelor de Th în soluția finală de U și urmelor de U în soluția de Th. Deoarece cu a doua metodă s-au obținut grade de recuperare mai mari, aceasta a fost aplicată pentru patru probe de carbonați, cu mase de aproximativ 0,1 g. Pentru două dintre acestea au fost utilizate rășini TRU spec 50-100 μm , iar pentru celelalte două probe, rășini TRU spec 100-150 μm . Gradele de recuperare sunt prezentate în figura 3.8.

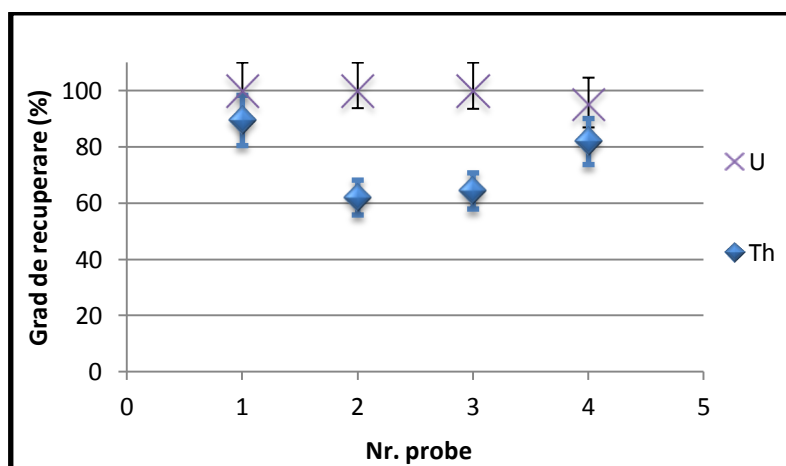


Figura 3.8. Gradele de recuperare pentru rășinile TRU spec de diferite mărimi (1 și 2 pentru 100-150 μm , 3,4 pentru 50-100 μm)

Coloanele ce conțin rășini TRU 50-100 μm au o rată de curgere foarte scăzută în comparație cu cele de 100-150 μm , datorită unei densități mai mari cauzată de dimensiunile reduse. Acest fapt crește timpul de lucru cu câteva ore. Mediile gradelor de recuperare sunt foarte apropiate, în cazul rășinilor TRU 100-150 μm având pentru U 100% și pentru Th 76%, iar în cazul rășinilor TRU 50-100 μm având pentru U 98% și pentru Th 73%.

Un alt tip de rășini ce se bazează pe principiul cromatografiei extractive sunt rășinile UTEVA. Metoda utilizată este bine descrisă de Potter et al. 2005 și a fost denumită generic UTEVA- Metoda 1.

S-au efectuat două calibrări urmând procedura menționată, nefiind găsite urme de U în sub-probele de Th și nici Th în celelalte sub-probe.

Metoda a fost aplicată pentru separările U și Th din 15 probe de carbonați cu mase de aproximativ 0,1 g. Rezultatele gradelor de recuperare sunt ilustrate în figura 3.9.

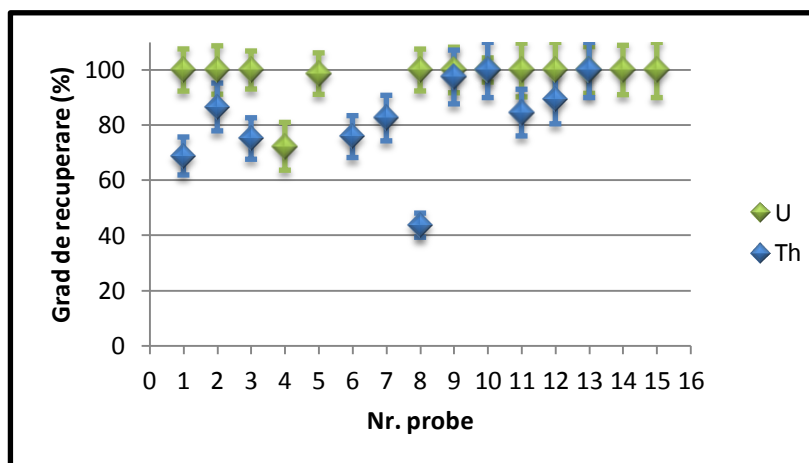


Figura 3.9. Gradelor de recuperare pentru metoda cu rășini UTEVA aplicate pe 15 probe.

Media gradelor de recuperare pentru U este de 97%, iar pentru Th este de 82%.

Pentru a optimiza gradul de recuperare al metodei au fost aplicate diferite modificări metoda propusă fiind denumită generic UTEVA metoda 2. De asemenea, a fost exclus HF din această procedură, deoarece utilizarea acestuia expune utilizatorul la riscuri mari și nu toate laboratoarele pot asigura procedurile de siguranță asociate manipulării HF. Rezultatele gradelor de recuperare sunt prezentate în figura 3.10.

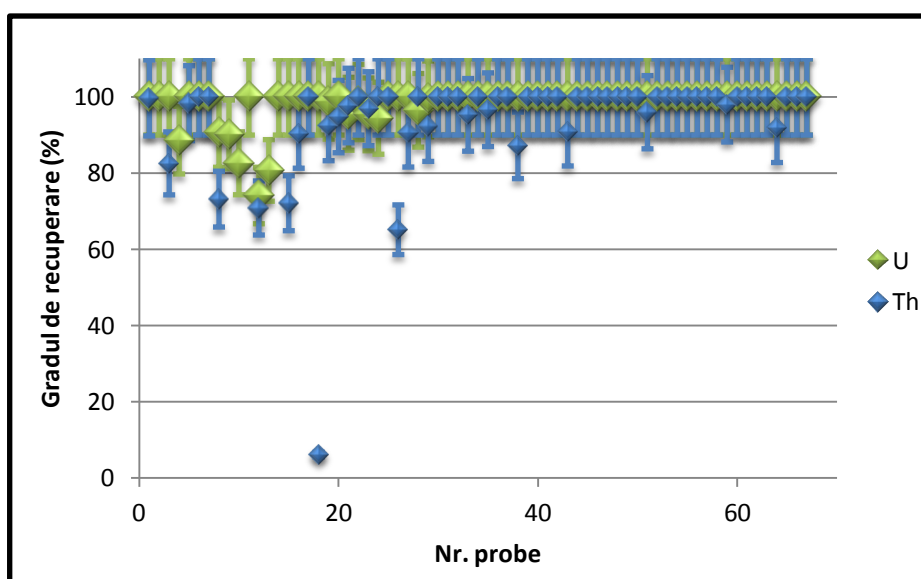


Figura 3.10. Gradele de recuperare pentru metoda cu rășini UTEVA modificată.

Media gradelor de recuperare pentru U este de 98%, iar pentru Th este de 95%. Modificările aduse metodei inițiale au determinat creșterea gradelor de recuperare suficient și pentru cele mai pretențioase analize de U și Th.

Pentru a alege cea mai bună metodă trebuie luați în considerare următorii parametri: eficiența de separare, gradul de recuperare, rapiditatea metodei și în ultimul rând costurile. Eficiența de separare este discutată în următorul subcapitol.

Ca și timp de lucru metoda rășinilor UTEVA este cea mai rapidă, după ea fiind urmată de metoda rășinilor TRU spec, metoda co-precipitării cu Fe, metoda care necesită cel mai mult timp este Metoda 1 sau 2 (cu rășini Dowex/Bio Rad).

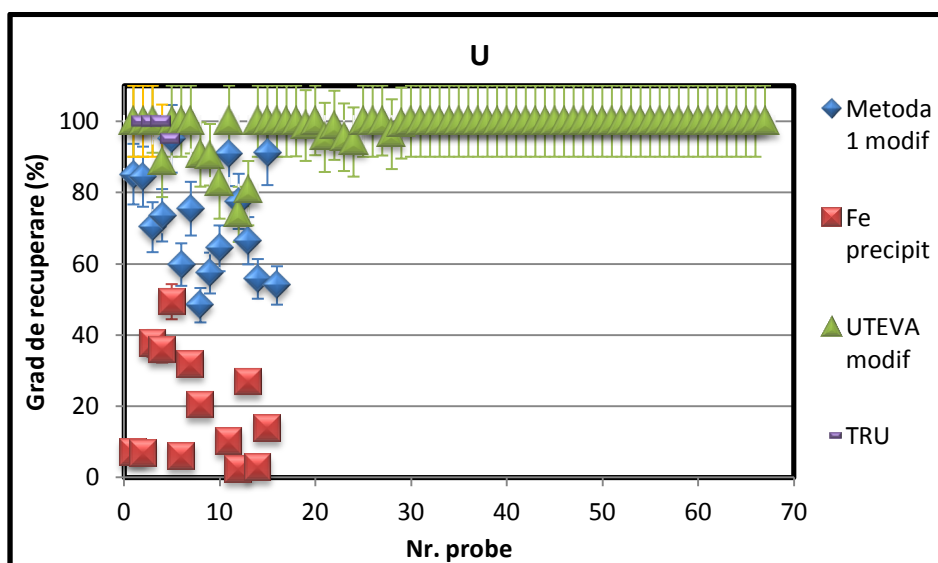


Figura 3.11: Gradele de recuperare ale U pentru diferitele metode de separare a U utilizate.

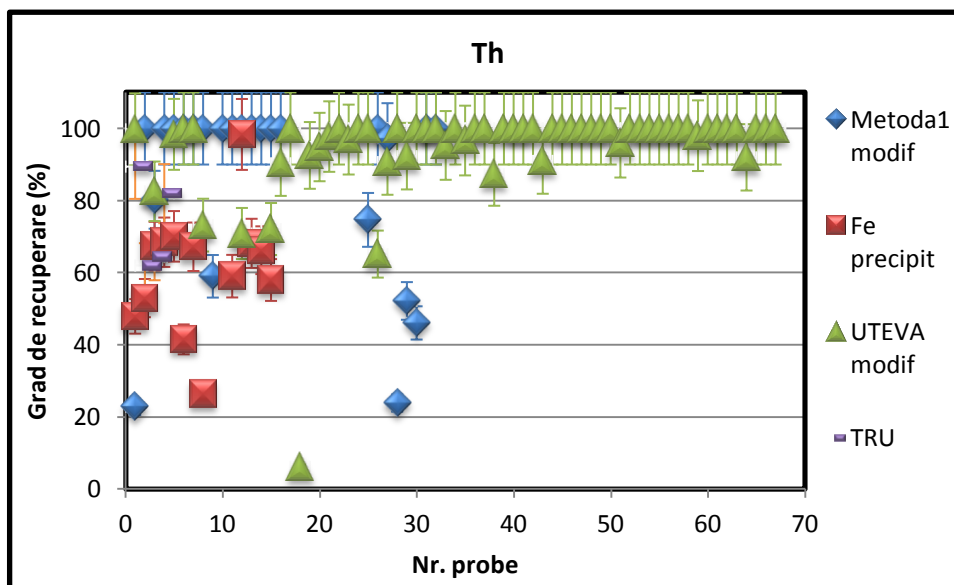


Figura 3.12 Gradele de recuperare ale Th pentru diferitele metode de separare a Th utilizate.

Din punct de vedere al gradului de recuperare metoda modificată a rășinilor UTEVA este superioară celorlalte trei metode investigate, după cum se poate observa și din figura 3.11 și din figura 3.12.

3.2.2. Eficiența de separare a elementelor radioactive de interes din matricea carbonaților și efectul de matrice

Unul dintre parametrii foarte importanți ai unei metode de separare este eficiența acesteia. În cazul probelor de carbonați urmele de matrice rămasă în soluția analizată cu ICPMS pot duce la rezultate eronate.

Au fost testate diferite metode de separarea a U și Th din matricea de carbonați, metoda cu cea mai bună eficiență de separare fiind cea cu rășini UTEVA.

Pentru că metoda de separare cu rășini UTEVA a prezentat cea mai bună eficiență de separare, are cel mai bun grad de recuperare și necesită cel mai scurt timp de lucru, au fost utilizată în continuare pentru observarea reproductibilității metodei.

O probă de calcit a fost adusă în formă de praf/pudră, omogenizată și a fost împărțită în 4 subprobe cu diferite mase: subproba 1 - 0,1g, subproba 2 - 0,5g, subproba 3 - 0,1g, subproba 4 - 0,1g. Subprobele au fost separate cu metoda rășinilor UTEVA, câte două, în zile diferite. Rezultatele sunt ilustrate în figurile de mai jos.

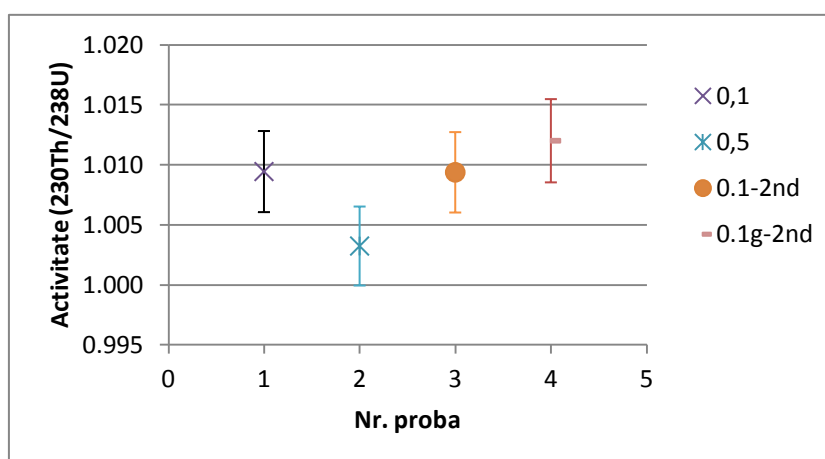


Figura 3.13. Reproductibilitatea separărilor cu metoda rășinilor UTEVA.

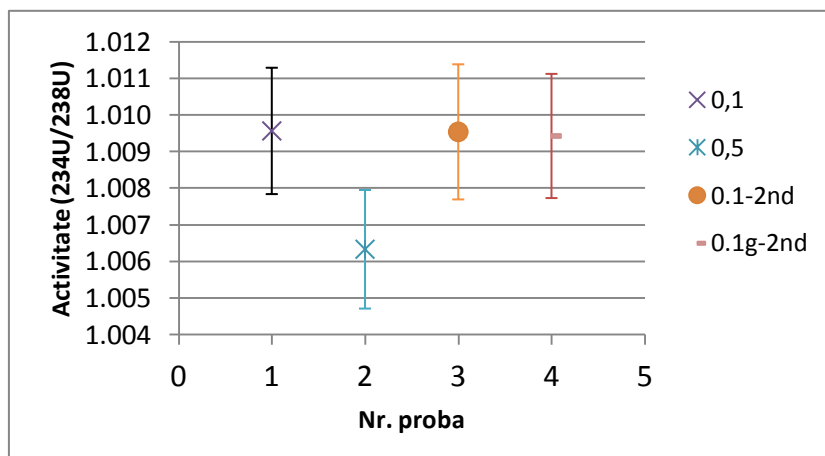


Figura 3.14. Reproductibilitatea separărilor cu metoda rășinilor UTEVA.

Subproba 2 este singura care tinde către o valoare eronată, deși se află în limita intervalului erorilor a celorlalte rezultate. Aceasta este proba cu cea mai mare cantitate de carbonați, iar matricea nu a fost spălată suficient de bine.

Se poate concluziona că separările cu metoda 2 cu rășini UTEVA pentru probe cu cel mult o masă de 0,1 g are o eficiență suficient de bună de separare, gradele de recuperare sunt ridicate, necesitând un timp de lucru relativ scurt.

3.3. Metode de preparare a probelor pentru analize alfa spectrometrice

3.3.1. Separarea uraniului și toriului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni

Analizele probelor cât și prepararea acestora au fost făcute în laboratorul de spectrometrie alfa și respectiv cel de radiochimie al Facultății de Știința și Ingineria Mediului din cadrul Universității Babeș Bolyai, Cluj.

Analizele au fost efectuate cu un spectrometru alfa ORTEC SOLOIST cu detector PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon), cu o dimensiune de 1200 mm², ce are o rezoluție de 19 keV, iar achiziția de date a fost realizată cu ajutorul analizorului ASPEC-927 Dual Multichannel. Toate substanțele chimice folosite au avut grad de puritate analitic. Rășinile schimbătoare de ioni folosite au fost de tipul Dowex AG 1X8 (100-200 mesh)

Gradul de recuperare al elementului de interes după separarea de matricea probei este foarte importantă pentru toate metodele de analiză ulterioare, iar cu varierea parametrilor separărilor variază și acest grad de recuperare. Pentru obținerea unor parametri optimi pentru separările de U au fost folosite diferite condiționări ale rășinilor și diferite temperaturi ale eluenților de diferite concentrații.

O soluție de U, cu activitate cunoscută, a fost preparată prin dizolvarea azotatului de uranil $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, procurată de la Merck Company) în HCl 9M. În acest mod azotatul de uranil a fost convertit la o formă clorhidrică. Această soluție a fost folosită ca soluție standard pentru a verifica influența diferitelor metode de pre-tratare (2 metode) a rășinilor și influența diferiților eluenți asupra gradului de recuperare.

Pentru verificarea selectivității procedurilor urmate s-a preparat o soluție de Th, cu activitate bine cunoscută. 12 probe au fost pregătite din soluția de U, adăugând pentru fiecare o cantitate din soluția de Th echivalentă cu 1 Bq/probă.

Probele obținute după eluție au fost electrodepuse pe plăcuțe de oțel inoxidabil, acestea fiind analizate cu spectrometrul alfa. În figura. 3.15. este ilustrat un spectru alfa obținut.

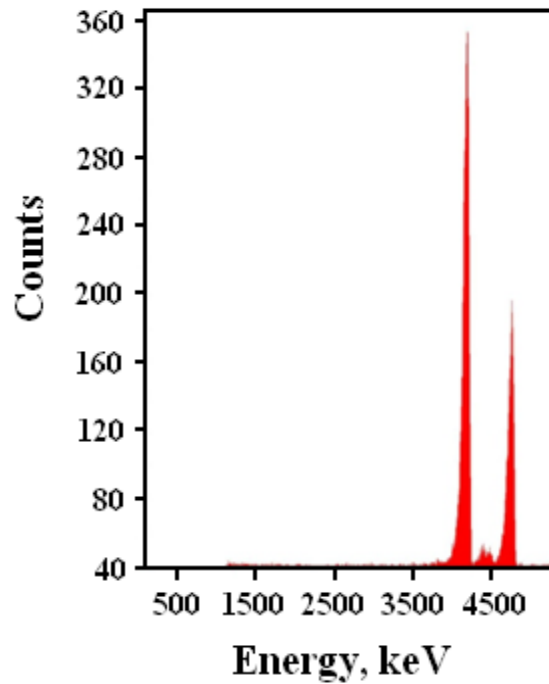


Figura 3.15. Un spectru alfa obținut (Nita et al., 2011).

Principalele energii ale izotopilor U sunt ^{238}U - 4196 keV, ^{234}U - 4777 keV, and ^{235}U - 4679 keV. În figura 38 se pot observa cei trei izotopi menționați. Peak-urile ^{238}U și ^{234}U nu sunt egale, deci izotopii nu se află în echilibru secular așa cum ar trebui și putem spune că uraniul folosit este uraniu sărăcit.

În figura 3.16. sunt prezentate gradele de recuperare obținute.

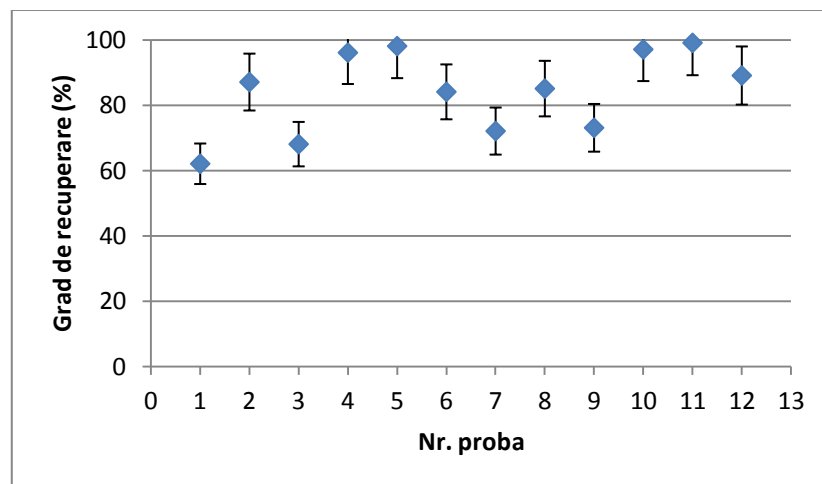


Figura 3.16. Grade de recuperare obținute pentru diferite condiționări ale rășinilor și diferiți eluenți ai U.

Pentru a doua metodă de condiționare a rășinilor folosită gradele de recuperare sunt mai ridicate. Cel mai mare grad de recuperare a fost obținut pentru proba 11, pentru care s-a folosit

eluția cu HCl 0,1M la temperatura camerei, în timp ce gradul de recuperare cel mai scăzut a fost obținut pentru proba 7, pentru care eluția a fost făcută cu HCl 0,05M adus la punctul de fierbere.

Deoarece pentru ambele metode de condiționare cele mai bune rezultate au fost obținute pentru eluția cu HCl 0,1M la temperatura camerei, iar cele mai slabe pentru HCl 0,05M adus la punctul de fierbere putem concluziona că atât concentrația eluentului (deși diferența este relativ mică) cât și temperatura acestuia influențează gradul de recuperare al U.

Diferitele condiționări ale rășinilor nu par a fi un parametru dominant al gradelor de recuperare, diferența gradelor de recuperare dintre cele două seturi de probe condiționate diferit fiind mică.

Nu au fost găsite urme de Th, energiile izotopilor principali ai Th fiind: ^{232}Th – 4007 keV, 3952 keV and ^{230}Th – 4682 keV, 4615 keV, fapt ce sugerează o separare bună a U de Th.

Pentru separările elementelor radioactive din probe de carbonați, ce sunt analizate cu ajutorul spectrometriei alfa se folosesc de obicei probe mari (5-50g) din cauza limitei de detecție relativ mică a spectrometrului alfa. Metoda este asemănătoare celor descrise de Holmgren et al., 1994, Anderson și Fleer, 1982, Gascoyne, 1992.

Spectre de U și Th obținute pentru probe de mediu sunt ilustrate în figura 3.17. și 3.18.

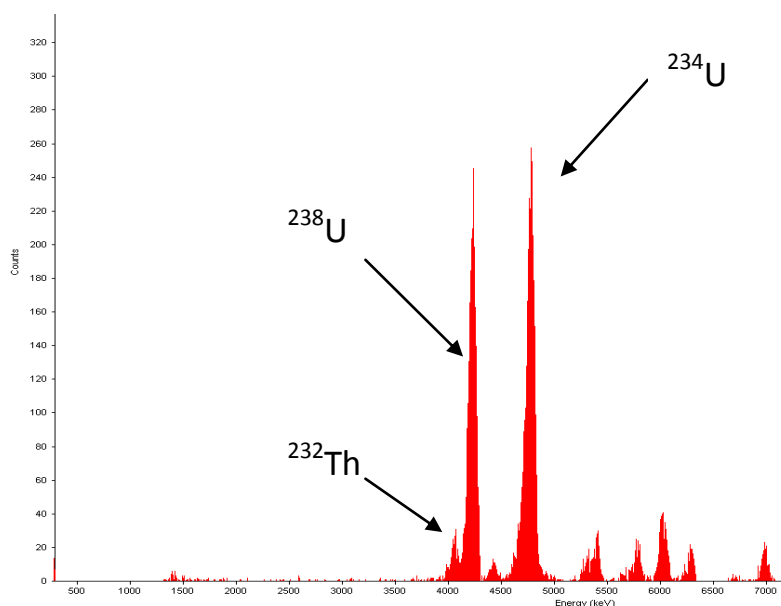


Figura 3.17. Spectru alfa obținut pentru U

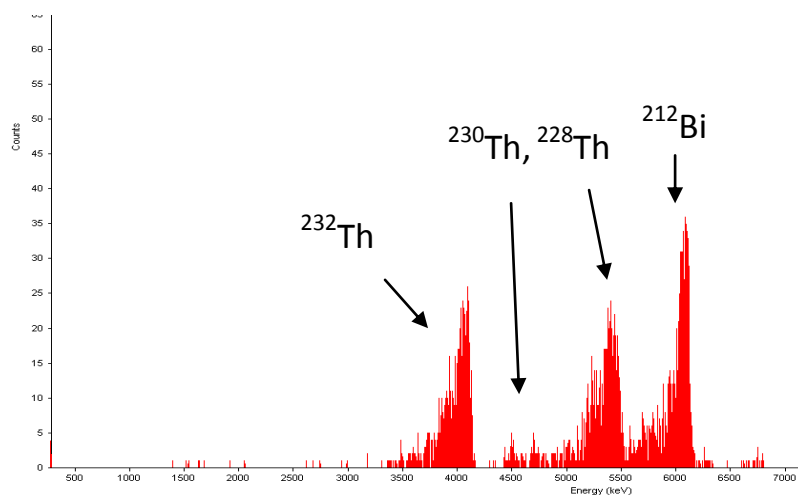


Figura 3.18. Spectru alfa obținut pentru Th

Spectrele obținute sugerează o preparare a probei relativ bună. Dacă în spectrul aferent U pot fi observate urme de Th, în spectrul Th nu sunt observate urme de U rezoluția fiind acceptabilă.

Optimizarea eficienței de separare a U și respectiv a Th cât și îmbunătățirea electrodepunerilor necesită un viitor studiu în amănunt.

3.3.2. Electrodepunerile

Măsurarea probelor cu ajutorul spectrometriei alfa presupune electrodepunerea elementului de interes, emițător de particule alfa, pe un suport metalic. Pentru a avea o rezoluție bună a spectrului, electrodepunerea trebuie să fie de forma unui film cât mai subțire.

Pentru electrodepunerile de U diferite metode cu variați parametrii dominanți sunt descrise în literatură (Salar Amoli et al, 2006; Maya et al, 2004): tipul electrolitului, materialul și forma electrodului, calitatea suprafeței catodului, forma anodului, timpul de electrodepunere.

Electrodepunerile sunt făcute de obicei pe plăcuțe de oțel inoxidabil la o intensitate a curentului de 1,5A.

Metoda utilizată constă în adăugarea câtorva picături de Na_2SO_4 fiecărei probe (în formă de soluție), pentru prevenirea adsorbției în pereții de sticlă. Probele se aduc la sec prin evaporare pe plita electrică, reziduul rezultat fiind dizolvat în 10 ml H_2SO_4 0.075M. Cu H_2SO_4 și NH_4OH se aduce pH-ul soluțiilor la 2.2. O soluție de Na_2SO_4 este utilizată ca electrolit pentru ca pH să fie ușor controlat în timpul electrodepunerii. Câteva picături de albastru de timol 0.04% se adaugă fiecărei probe. Anodul de platină este montat la o distanță de 1 cm de catod. Înainte cu un minut de terminarea electrodepunerilor 1 ml de NH_4OH se adaugă. După terminarea electrodepunerilor plăcuțele se spală cu apă distilată.

Un rezultat al unei electrodepuneri cu metoda descrisă mai sus este spectrul alfa prezentat în figura 3.19.

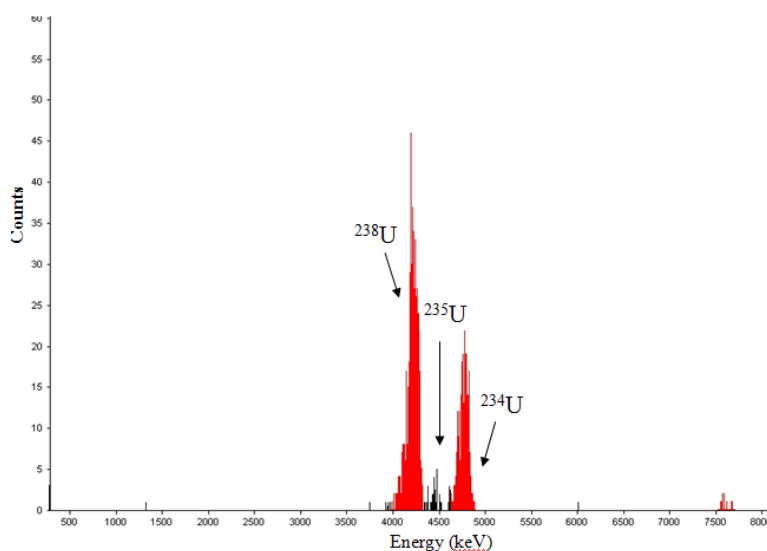


Figura 3.19. Spectru alfa obținut prin electodepunerea unei probe de U

Avantajele metodei utilizate sunt rezoluția bună a spectrelor, gradul de recuperare ridicat, reproductibilitatea și simplitatea metodei.

4. Măsurarea izotopilor radioactivi cu aplicații în datare pe baza dezechilibrelor

Deși multe metode de măsurare a izotopilor radioactivi sunt folosite, în datare, cele mai folosite sunt spectrometria alfa, TIMS și MC-ICPMS.

4.1. Spectrometria alfa

Spectrometrul alfa folosit pentru măsurătorile prezentate în această lucrare a fost unul de tipul ORTEC SOLOIST cu detector PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon), cu o dimensiune de 900 mm^2 și unul de 1200 mm^2 , ce are o rezoluție de 19 keV , iar achiziția de date a fost realizată cu ajutorul analizorului ASPEC-927 Dual Multichannel.

Pentru determinarea rapoartelor de U/Th se utilizează frecvent metoda spectrometriei alfa. Câțiva radionuclizi ai acestui cuplu se suprapun în spectrul alfa (emisii de particule alfa cu energii foarte apropiate), pentru măsurarea lor prin spectrometrie alfa fiind necesară o separare a U și respectiv a Th de restul elementelor, ce este o inconveniență indispensabilă (Cosma și Jurcuț, 1996; García-Toraño, 2006).

Aplicațiile spectrometriei alfa necesită un control extrem de bun în preparările chimice ale surselor alfa, care de cele mai multe ori sunt electrodopuneri ale elementului de interes pe o plăcuță de oțel inoxidabil (Bickel et al., 2000).

Geometria optimă a surselor alfa este de forma unui film „infin de subțire” depus pe o suprafață plată, pentru ca rezoluția spectrelor alfa să fie cât mai bună. (Goldstein și Stirling, 2003).

Detectorul propriu-zis și sursa/proba sunt plasate într-o celulă ce se vedează, datorită drumului mediu scurt al particulelor alfa în aer (Yu et al., 2003), precum și a prezenței radonului și al altor parametri ce pot disturba măsurătorile.

Un sistem tipic de spectrometrie alfa este alcătuit din detector, preamplificator, amplificator de mare rezoluție, analizor multicanal și sistem de achiziționare al datelor.

De cele mai multe ori spectrometrul alfa este conectat la un calculator ce afișează spectrul cu impulsurile.

Una dintre cele mai importante aplicații ale spectrometriei alfa este măsurarea dezintegrărilor nucleare, pentru deducerea probabilităților de dezintegrare a radionuclizilor cu emisii alfa (García-Toraño et al. 2005; García-Toraño, 1998; Dayras și Chauvin, 2004; García-Toraño, 2000; Sibbens și Denecke; 2000).

4.1.1 Protecția detectorilor alfa folosind filme formvar

Pentru măsurătorile de mare precizie, cu ajutorul spectrometriei alfa, contaminarea detectorilor cu silicon cu nucleele de recul este o problemă delicată, mai ales în cazul surselor ce conțin radioizotopi ce au timpi mici de înjumătățire sau a produșilor acestora ce au de asemenea timpi mici de înjumătățire. Contaminarea poate să apară când urmașii radionuclizilor din sursă pot să lovească detectorul, acumulându-se în stratul de suprafață al acestuia. Prin dezintegrarea acestora fondul va crește, ducând la scăderea sensibilității de măsurare (Van der Wijk, 1987; Van der Wijk, et al. 1987; Vainblat et al., 2004).

Contaminarea cu nucleele de recul nu poate fi eliminată nici cu cele mai bune preparări de surse alfa, de asemenea nici curățarea detectorului contaminat nu ajută prea mult deoarece nucleele de recul pătrund, de obicei, în stratul de suprafață al acestuia. Astfel variantele sunt: înlocuirea periodică a detectorilor sau prevenirea contaminării.

Datorită diferenței relativ mari între particulele alfa și nucleele de recul este posibil să se plaseze un film între detector și sursă, suficient de subțire pentru permiterea particulelor alfa să treacă în timp ce nucleele de recul sunt oprite de aceasta.

Diferite filme și studii sunt descrise în literatură, cu filme Colloidon (cellulose nitrate), filme subțiri Mylar sau filme formvar (Vainblat et al., 2004; Inn et al., 2008; Van der Wijk, et al. 1987).

Producerea filmelor este un proces simplu, iar principiul este depunerea filmelor formvar pe sticlă și îndepărtarea acestora de pe suprafața depusă, fiind păstrate pe un cadru/ramă. Metoda producerii filmelor este bine descrisă de Van der Wijk (1987).

Au fost studiate efectele utilizării filmelor formvar de protecție (produse în laboratorul nostru) împotriva contaminării detectorului alfa cu nuclee de recul.

O sursă a fost măsurată cu filmul așezat între detector și sursă, iar apoi fără film. Acest protocol a fost repetat pentru mai multe filme, obținându-se diferite energii pentru particulele alfa. Din diferențele energiilor a fost obținută modificarea energiei particulelor alfa pentru fiecare film.

Când o particulă alfa trece printr-o folie subțire, își pierde din energie datorită interacțiunii atomilor foliei cu particula alfa, folia având o „putere de oprire”.

Rezultatele experimentale sugerează o scădere energetică a peak-ului analizat cu creșterea numărului de filme folosite Astfel, cu cât energia peak-ului este mai mare cu atât deplasarea energetică este mai mică. S-a observat o scădere în înălțime a peak-urilor compensată de o creștere în grosime a acestora, aria peak-urilor nefiind afectată semnificativ. Parametrul principal afectat de utilizarea filmelor de protecție este rezoluția, ce se degradează cu aproximativ 7 %.

4.2. Spectrometria de masă (MC-ICPMS)

Tehnica spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv și utilizarea unor detectori (colector) multipli a fost dezvoltată prin combinarea eficienței de ionizare a sursei de ioni a ICP cu selectorul de masă magnetic echipat cu multiple cupe Faraday, pentru a obține determinarea precisă a compoziției izotopice a elementelor cu potențial de ionizare ridicat ce sunt greu de analizat cu TIMS (Rehkämper, 2007).

Printre avantajele MC-ICPMS față de TIMS se numără eficiența mare de ionizare, deci și o cantitate de probă necesară mai mică, viteza de introducere a probei și posibilitate schimbării probelor/etaloanelor rapid, astfel putând să se apeleze la procedura „standard-sample bracketing”. Dezavantajele mari sunt: fond mai ridicat decât cel al TIMS, posibilitatea interferențelor, fracționare masică mai mare, aceste putând fi corectate (Pereira et al., 2010; Nebel-Jacobsen et al., 2005).

Proba este ionizată în plasma de argon indusă de un câmp electric de mare frecvență (torța plasmei). Temperatura ridicată a plasmei, de aproximativ 10000 K, poate ioniza complet și elemente greu de ionizat (hafniu , toriu) cu emisie termică. Elementul ce urmează a fi ionizat este întâi atomizat și apoi ionizat. Acesta este pulverizat în plasmă dintr-o soluție ca un aerosol lichid, sau în cazul în care se folosește ablația cu laser este eliberat direct în plasmă. Fraționarea masică este cuprinsă între a douăzecea parte a unui procent pentru un element ușor (borul), și un procent pentru elementele grele. Corecția fracționării masice este făcută folosind rapoartele izotopice ale elementului similar, ca etalon intern deoarece fracționarea masică se datorează numai masei izotopului, nedepinzând de proprietățile chimice ale izotopului. (Allegre, 2008).

Pentru analiza probelor prezentate în această lucrare s-a folosit un instrument Thermo-Finnigan MC-ICPMS cu CETAC Aridus.

Corecții și calcule

Toate datele sunt corectate de fond, contribuțiile cozilor, non-liniaritatea SEM, fracționarea izotopică, diferențele de măsurare datorate diferiților colectori (SEM-cupă Faraday), trasor cât și de contribuția „probei goale”(blank) datorată separării radiochimice, cu ajutorul unor foi de calcul (Excel) realizate de membrii BIG (Bristol Isotope Group), legate de Isoplot (BGC's Visual Basic Add-in for Microsoft's Excel).

Incertitudinile legate de masa probei, masa traserului, raportul izotopic măsurat, calibrarea traserului, rapoartele izotopice ale etalonului, timpul de înjumătățire sunt propagate folosind o procedură Monte Carlo pentru determinarea erorii (incertitudinii) finale a rapoartelor activităților izotopilor de interes (Hoffmann et al., 2007).

4.2.1. Calibrarea trasorilor cu ^{236}U și ^{229}Th

Rapoartele izotopice ale trasorului adăugat probei trebuie cunoscute cu cea mai mare precizie posibilă. Calibrarea unui trasor de U/Th se poate face prin două metode. Prima metodă constă în simpla măsurare a rapoartelor izotopice ale trasorului. Cea de a doua metodă constă în măsurarea unei probe de U/Th ce se află în echilibru secular cu primii urmași (izotopii de interes), căreia i s-a adăugat o cantitate cunoscută de trasor. Astfel trasorul este calibrat în funcție de rapoartele activităților izotopice ale soluției folosite ($^{238}\text{U}/^{234}\text{U} = ^{234}\text{U}/^{230}\text{Th} = 1$).

A fost calibrată o soluție cu trasor (^{236}U și ^{229}Th) cu compoziție izotopică, rapoarte izotopice și concentrații izotopice necunoscute. O imagine de ansamblu a compoziției izotopice este figura 4.4., care este o măsurătoare de tip scan.

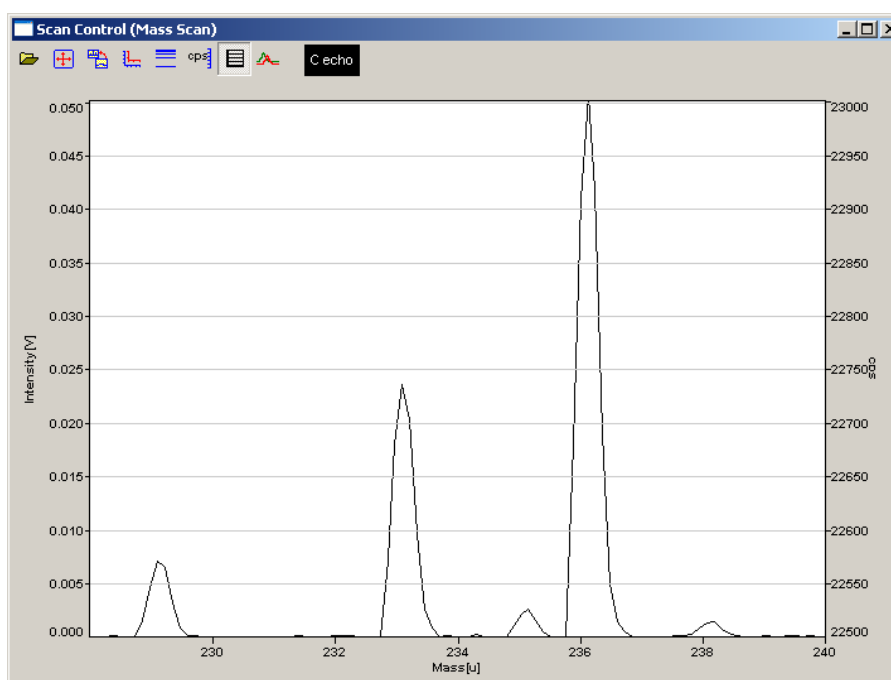


Figura 4.4. Intensitățile izotopilor în funcție de masa atomică a acestora.

5. Rezultate experimentale obținute în datare prin metoda ^{234}U - ^{230}Th

Analizele probelor cât și prepararea acestora au fost făcute în laboratoarele din cadrul Universității din Bristol, Anglia, și ale colectivului Bristol Isotope Group.

Pentru analiza probelor s-a folosit un instrument Thermo-Finnigan MC-ICP-MS pentru probe sub formă de soluții, cu cameră dublă de pulverizare din cuarț și cu un CETAC Aridus. Acest instrument are un filtru RPQ și multiplicator cu dinod pentru sensibilitate ridicată a măsurătorilor seriei uraniului.

Prepararea probelor s-a făcut în laboratorul „curat” (clean lab) cu nișă de clasă 10

Toți reactivii utilizați în studiile experimentale au fost de grad ultra-pur sau super-pur.

Toate datele prezentate sunt corectate de fond, contribuțiile cozilor peak-urilor, non-liniaritatea SEM, fracționarea izotopică, diferențele de măsurare SEM-cupa Faraday, cât și de contribuția traserului, cu ajutorul unor foi de calcul (Office Excel) realizate de membrii BIG (Bristol Isotope Group), legate de Isoplot (BGC's Visual Basic Add-in for Microsoft's Excel).

5.1 Determinări de vârste U-Th cu MC-ICPMS U-Th a unor speleoteme alterate din Croația

Datorită creșterii și topirii diferitelor straturi de gheață în timpul diferitelor perioade glaciare și inter-glaciare, au existat variate răspunsuri ale pământului și a nivelului oceanelor (Surić et al., 2009).

Pentru determinarea variațiilor nivelului mării în timp, numeroase probe au fost analizate folosindu-se diferiți indicatori. Unele dintre cele mai valoroase probe folosite sunt reprezentate de speleoteme din peșteri actual inundate.

Estul coastei Marii Adriatice s-a format în perioada de sfârșit a pleistocenului –holocen prin inundarea suprafeței carstice deja existente, inclusiv a multor peșteri (Suric et al., 2005).

Pentru efectuarea de noi cercetări în acest spațiu (Suric et al., 2005, 2009), s-a încercat datarea a două speleoteme de la adâncimi relativ mari, prelevate dintr-o peșteră a coastei menționate, de lângă insula Šolta, Croația.

Prima proba POG-1 (figura 5.1.), a fost prelevată de la -53.0 m față de nivelul mării, iar a doua probă POG-2 (figura 5.2.), a fost prelevată de la -35.6 m față de nivelul mării. Ambele probe au mari incrustări marine și au fost prelevate în situ.

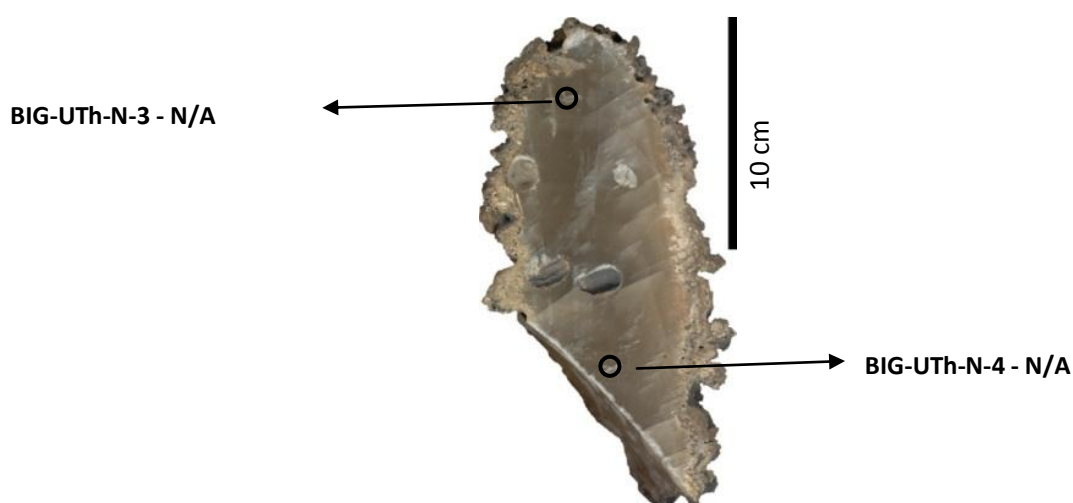


Figura 5.1. Proba POG-2 (Nita et al., 2012).

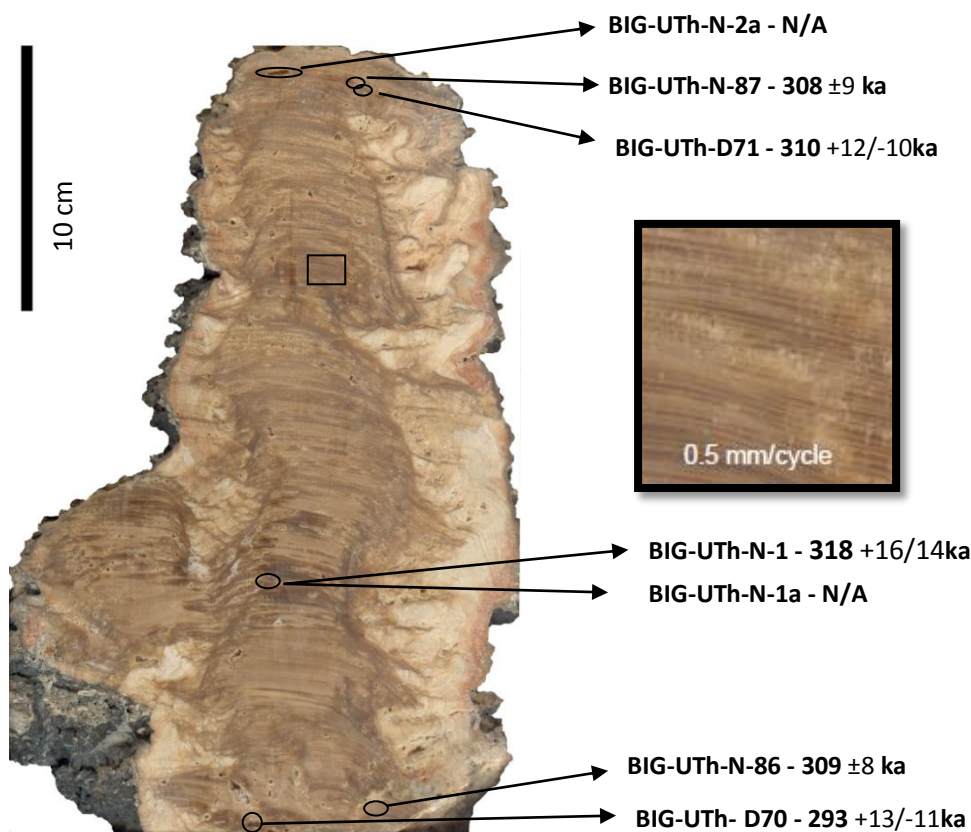


Figura 5.2. Proba POG-1 (Niță et al., 2012).

POG-2 este alcătuită din calcit mono-cristalin și prezintă câteva găuri mari ($> 1,5$ cm diametru) goale (fără scoici). Posibilitatea ca această probă să se fi comportat ca un sistem U-Th deschis a fost confirmată de rezultatele analizelor izotopice de U-Th obținute, existând un exces de ^{230}Th .

Proba POG-1 prezintă un miez de calcit dens, maroniu cu straturi bine conservate. Numeroase determinări de vârste obținute cu ajutorul MC-ICPMS, pentru POG-1, indică vârste de ~ 310 ka atât pentru vârful cât și pentru baza probei sugerând o creștere rapidă a acesteia.

Din punct de vedere stratigrafic există inversări minore ale vârstelor ce sugerează o alterare post-depozițională a probei. De asemenea rapoartele $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ inițiale sunt inconsistente fiind necesare cercetări suplimentare pentru a clarifica rezultatele obținute.

Relațiile stratigrafice ale vârstelor și incertitudinile acestora sunt de așa natură încât nu poate fi determinată o relație distanță-vârsta. De asemenea s-a observat o stratificare, care, dacă se considera anuală, sugerează o durată totală de creștere de ~ 800 a, cu o medie a grosimi de stratificare de $\sim 0,4$ mm a^{-1} .

Rezultatele aferente POG-1, datorită inversiunilor stratigrafice, par a fi la prima vedere neconcludente dar, nivelul scăzut al mării sugerat de aceasta probă (-53 m sub nivelul actual al mării și necorectat pentru GIA - Glacial Isostatic Adjustment) în urmă cu ~ 308 ka este în concordanță cu datele obținute pentru corali de Andersen et al, 2010 - 307 ka pentru MIS 9.1, scăderea nivelelor globale la mai puțin de -40 m (bazate pe date de $\delta^{18}\text{O}$ din Marea Roșie) (Rohling et al, 2009), și cu vârstele obținute pentru speleotemele scufundate din Bahamas (Hoffmann et al, 2007).

5.2. Noi date asupra unor speleoteme din Bahamas

Pentru determinarea variațiilor nivelelor mării numeroase probe au fost datate de-a lungul timpului. Odată cu trecerea timpului s-au perfecționat metodele de măsurare a izotopilor de interes, marele prag fiind trecerea de la spectrometrie alfa la TIMS sau ICP-MS.

Astfel, pentru o probă din Bahamas, prelevată de la -18,1m, ce a fost analizată cu ajutorul spectrometriei alfa și prin TIMS de Richards et al, 1994, s-a încercat să se aducă informații noi asupra vârstelor estimate existând posibilitatea să se fi omis un prim strat, foarte subțire, cu o vârstă mai înaintată decât cea obținută. Pentru datarea acestui prim strat s-au redus cât mai mult cantitățile de subprobe utilizate, acestea fiind analizate cu MC-ICPMS.

Proba, GB-89-25-5C a fost secționată, pentru prelevarea subprobelor.

Deoarece vârsta primului strat al speleotemei este de interes, numai din primii ~2 mm ai probei au fost prelevate subprobe. Pentru un control mai bun al procedurii de prelevare proba a fost împărțită în 3 secțiuni: Bahamas I, Bahamas II E, Bahamas II F.

După îndepărtarea stratului detritic mai multe subprobe au fost prelevate.

Pentru micșorarea cantității materialului folosit cât și pentru a înainta cât mai puțin posibil în straturile următoare în direcția creșterii probei subprobele din seriile Bahamas II E și Bahamas II F au fost răzuite fiecare subprobă, având ~0.2 mm în direcția de creștere a probei.

Corecțiile componenteii detritice au fost făcute inițial cu valoarea medie crustală ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$) de 1.34 ± 0.67 , observându-se rezultate îndoielnice. Pentru verificarea acestor corecții rezultatele subprobelor adiacente, ce au fost prelevate din primul strat al probei, au fost folosite la construcția unei izocrone. Astfel, s-a obținut o valoare corectă a componenteii detritice pentru primul substrat ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 17.5 \pm 6.9$), efectuându-se corecțiile necesare (Richards et al., 2012).

Pentru restul subprobelor a fost construită o a doua izocronă, obținând o valoare pentru $230/232$ detritic de 12.7 ± 8.8 .

O ilustrare a diferențelor mari a vârstelor estimate obținute prin cele două corecții efectuate se poate observa în figura de mai jos.

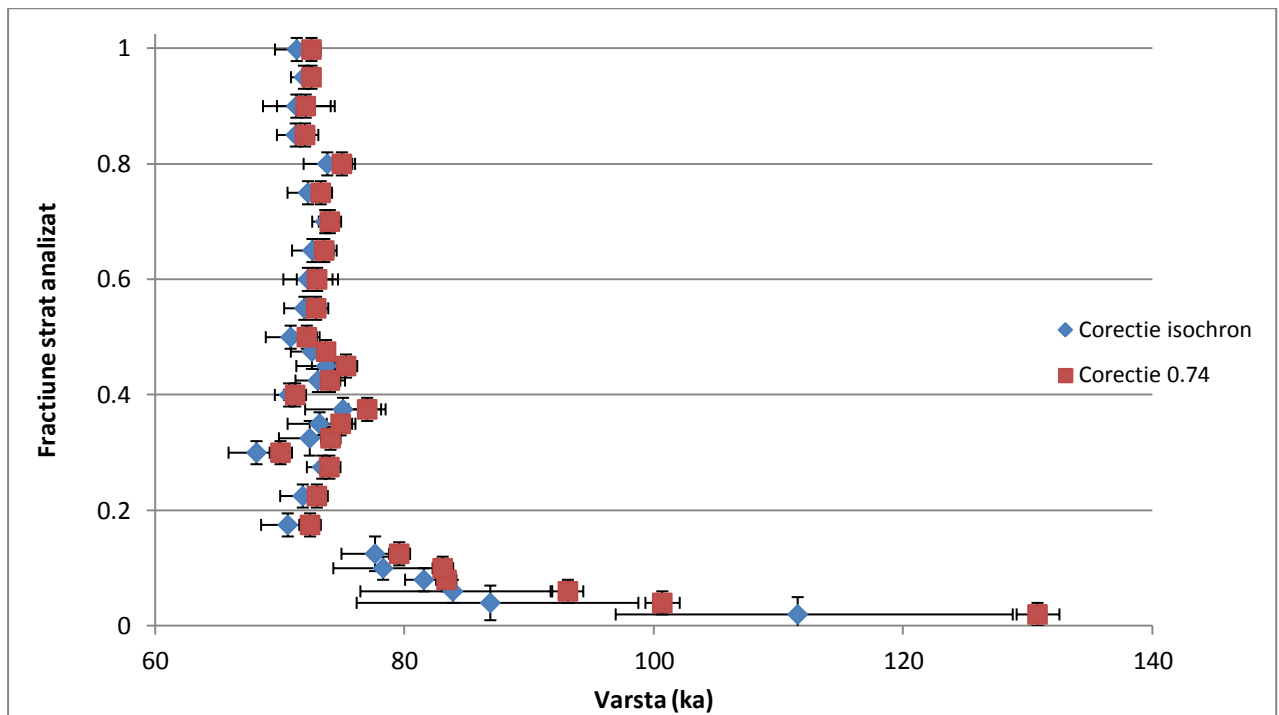


Figura 5.3. Diferențe între cele două metode uzuale de corecție a Th inițial pentru proba GB-89-25-5C.

Rezultatele sugerează o primă vârstă relativ înaintată. Dacă vârstele obținute pentru BIG-UTh-N-154, 155, 165 (prime 3 vârste din figura 5.3.) sunt îndoielnice datorită diferenței dintre acestea și restul vârstelor obținute cât și a erorilor mari asociate o consistență ridicată este observată pentru următoarele vârste de interes (BIG-UTh-N -179,191,156). Astfel, o primă vârstă a probei poate fi estimată în intervalul $\sim 82 \text{ ka} \leq \text{GB-89-25-5C} < \sim 129 \text{ ka}$, vârsta având o probabilitate foarte ridicată de a se afla în intervalul $\sim 82 \text{ ka} \leq \text{GB-89-25-5C} \leq \sim 83 \text{ ka}$.

Rezultatele sunt în concordanță cu Richards et al, 1994, Li et al., 1989, Lundberg și Ford, 1994, vârstele obținute putând fi considerate o extindere a rezultatelor obținute de Richards et al, 1994 de la $\sim 79.4 \text{ ka}$ la $\sim 82.5 \text{ ka}$.

O alta probă analizată prin TIMS de Richards et al, 1994 este GB-89-19-5. Ca și în cazul probei precedente, s-a încercat să se aducă noi informații asupra primei vârste databile a acestei probe, prin utilizarea unor cantități de subprobe mici și a MC-ICPMS.

GB-89-19-5 este o stalagmită, cu o lungime de 740 mm, prelevată de la -20 m din zona Bahamas. Aceasta a fost secționată pentru prelevarea subprobelor.

Din această zonă a bazei probei au fost prelevate două serii de subprobe (seria 1 și seria 2) fiecare serie a câte trei subprobe.

Datorită problematicii corecțiilor de Th inițial, pentru fiecare serie a fost construită o izocronă, considerându-se că subprobele aceleiași serii au aceeași vârstă, pentru a se putea estima componenta detritică. Cea-a de-a doua metodă de corecție a Th inițial (corecția folosind media crustală U/Th) a fost utilizată de asemenea pentru aceleași subprobe. Diferențele mari între vârstele obținute cu cele două metode de corecție frecvent utilizate sunt ilustrate în figura 5.4.

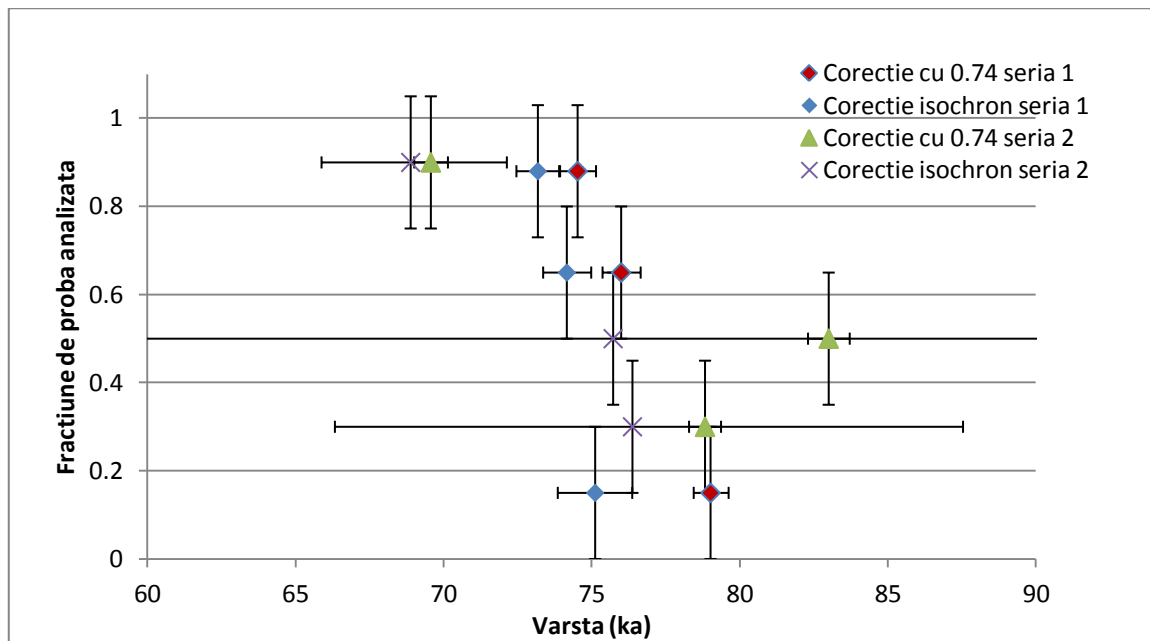


Figura 5.4 Diferențe de vârstă între cele două metode uzuale de corecție e Th inițial pentru proba GB-89-19-5.

Conform rezultatelor obținute folosind corecția componentei detritice determinată cu ajutorul izocronelor perioada începerii creșterii probei poate fi estimată la 75-76 ka. Această primă vârstă, din punct de vedere al nivelului mării, este în concordanță cu Li et al., 1989, Lundberg și Ford, 1994, și cu Richards et al, 1994, care a estimat prima vârstă la ~69.8 ka la 21 mm față de bază.

Pentru ambele probe analizate, aportul corecțiilor componentei detritice determinate cu ajutorul izocronelor la incertitudinile vârstelor finale sunt foarte mari sugerând un studiu viitor mai aprofundat pentru micșorarea acestor incertitudini.

5.3. Determinări de vârste a unor speleoteme din Sardinia

Pentru suplimentarea datelor referitoare la variația nivelelor mărilor două speleoteme au fost prelevate dintr-o peșteră a coastei Sardiniei de la -10 și respectiv de la -40 m adâncime față de nivelul mării.

Pentru prima probă au fost efectuate două analize, respectiv pentru baza și vârful probei. Și pentru proba a doua au fost efectuate inițial două analize (bază și vârf). În acest caz au fost obținute „vârste infinite” pentru cele două subprobe (Big-UTh-N-10,11), rezultatele fiind susținute de un al doilea set de estimări ale vârstelor (pentru bază și vârf) când s-au obținând rezultate asemănătoare. Doar o singură vârstă a putut fi estimată, 545 ka ±114/55 ka, dar datorită intervalului mare al incertitudinilor pentru această vârstă relevanța pentru variația nivelelor mărilor în timp este mică.

Vârstele estimate pentru proba 1 sunt în concordanță cu rezultatele prezentate în literatura de specialitate (Toscano și Macintyre, 2003) ce sugerează un nivel al mării mult mai scăzut pentru vârstele obținute. Mulți factori pot influența începerea creșterii sau oprirea creșterii unei speleoteme. Astfel în cazul de față (proba 1) nivelul mării a fost exclus, parametrii climatici

putând fi responsabili pentru formarea sau oprirea probei analizate, sau poate fi un exemplu de “poveste locală”. Alte analize sunt necesare pentru viitoare corelații, cum sunt, de exemplu, analizele izotopilor stabili ai oxigenului pentru o corelație paleoclimatologică.

5.4. Estimări de vârste a unor probe legate de evoluția mamiferelor din insule

Evoluția mamiferelor în medii restrânse de-a lungul timpului este un subiect intens studiat, deoarece apariția fenomenului de piticism și gigantism este strâns legat de ariile restrânse al habitatului diferitelor mamifere. Fenomenele apar de obicei pe insule, de unde și termenul „regula insulei” ce se referă la fenomenul de miniaturizare a animalelor mari și gigantismul animalelor mici. (Raia și Meri, 2006; Lister, 1993, 2009; Foster, 1964; Van Den Bergh et al., 2008; Richards et al., 2012). Astfel datele fosilelor pentru a fi reprezentate pe o scală a timpului sunt cruciale.

Probe din diferite medii ale insulelor Mării Mediterane au fost prelevate și analizate, făcând parte, printre altele, dintr-un proiect finanțat de NERC, asupra evoluției nanismului mamiferelor din insule. Peste 70 de vârste au fost estimate în continuare numai probele ce prezintă interes din punct de vedere al metodologiei U/Th vor fi prezentate, deoarece, pentru discuțiile asupra evoluției mamiferelor, alte analize trebuie efectuate, acestea fiind în curs de desfășurare.

Datarea probelor cu incluziuni osoase.

Probele cu incluziuni fosile sunt foarte importante datorită raportului direct al vârstei date cu incluziunea de interes.

În funcție de incluziunea fosilei, vârsta materialului cel mai apropiat de incluziune reprezintă vârsta cea mai mică sau cea mai mare pe care fosila o poate avea în cazul în care nu au existat relocări (datorită diferiților factori proba putea fi mutată de la locul formării inițiale, putând avea o direcție de creștere diferită de cea presupusă la momentul recoltării) și dacă subproba datată s-a comportat ca un sistem închis.

Spre deosebire de calcit oasele se comportă ca sisteme deschise. Un os ce încă este „în viață” are câțiva ppb de U, în timp ce unul ce a fost în contact cu diferite medii naturale poate conține de la 1 la 100 ppm U adsorbit din mediu (sol, etc) (Pike și Pettitt, 2003). Astfel, și calcitul ce a fost în contact direct cu un os poate pierde U, iar vârsta obținută fiind eronată. Prin datarea stratigrafică se pot compara concentrațiile U ale subprobelor prelevate tot mai aproape de os.

Diferite probe au fost analizate în vederea estimării vârstelor subprobelor de calcit, cât și pentru încadrarea într-un interval de vârstă al incluziunilor osoase.

Probe murdare

Corecția Th inițial este foarte importantă deoarece o corecție aplicată cu valori puțin eronate poate duce la vârste foarte diferite față de cele reale, în funcție de concentrația detritică. Astfel metodologia izocron este aplicată pentru o estimare bună a Th inițial.

S-a încercat să se dateze trei probe ce prezentau o componentă detritică ridicată, prelevate din aceeași zonă. Probele erau alcătuite din componentă detritică (argilă și alte incluziuni) cimentată de carbonați. Două dintre aceste probe au prezentat straturi subțiri de calcit.

Opt subprobe au fost prelevate pentru datare dintre care trei subprobe de calcit și cinci subprobe de material cimentat (CL).

Pentru dizolvarea probelor a fost necesară folosirea HF împreună cu metoda de dizolvare descrisă în capitolul 3, iar cu ajutorul MC-ICPMS au fost măsurate rapoartele izotopilor de interes.

Pentru corecția Th inițial s-a construit o izocronă, presupunând că toate probele au aceeași vârstă. Astfel s-a obținut valoarea componentei detritice ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}=0,531\pm 0,039$).

Dar există posibilitatea ca cele două tipuri de material să fi fost depuse la momente diferite, separate de o perioadă necunoscută de timp, straturile de calcit subțire putând fi o intruziune ulterioară în materialul cimentat. Astfel, s-au construit câte o izocronă pentru fiecare tip de material.

Pentru CL s-a obținut o valoare a componentei detritice $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}=0,44\pm 0,11$ și este semnificativ mai mică decât cea obținută prin izocrona pentru toate probele.

Pentru calcit s-a obținut o valoare detritică $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 0,74\pm 0,16$, această valoare fiind și valoarea medie crustală folosită la corecția Th inițial. Valoarea obținută este diferită de celelalte două valori obținute pentru corecția componentei detritice, ceea ce sugerează că materialele diferite au vârste diferite.

Rezultatele obținute susțin importanța alegerii metodei corecte de corecție pentru Th inițial. Astfel, au fost estimate vârste diferite pentru probele de calcit și cele de material detritic cimentat de calcit. Deși inițial s-a presupus ca toate probele au aceeași vârstă, ilustrându-se ulterior că cele două materiale diferite (calcit și CL) au putut fi depuse la momente diferite în timp, existând posibilitatea ca probele de CL să aibă vârste diferite sau o componentă detritică diferită datorită inconsistenței vârstelor obținute. Un studiu ulterior este necesar pentru stabilirea valorilor Th inițial cât și a vârstelor corecte, datorită informațiilor reduse asupra stratigrafiei probelor cât și datorită insuficienței subprobelor.

Vârste înaintate

A fost studiată abilitatea metodei de datare U/Th pentru materiale cu vârste înaintate. Au fost estimate vârste între 389 ka și 807 ka și s-a observat că în general cu creșterea vârstei cresc și incertitudinile lor. Astfel, abilitatea metodei de datare depășește cu greu pragul de 600 ka al vârstelor ce își păstrează relevanța (vârste cu incertitudini finite), existând și cazuri în care și vârstele cu incertitudinile pozitive infinite pot fi folositoare.

5.5. Aplicarea metodei U/Th de datare pentru scoici



Figura 5.5. Exemplu de scoică utilizată ca probă.

S-a încercat aplicarea metodei de datare U/Th unor scoici (figura 5.5.), prelevate de pe o insulă din Marea Mediterana. Deși nu a fost posibilă estimarea unei vârste, cel puțin alte două analize U/Th sunt necesare pentru a se putea face o corecție a componentei detritice cu ajutorul unei izocrone, existând și posibilitatea ca în timp, aceste scoici să fi fost contaminate.

6. Concluzii

Au fost optimizate metode de separare a U și Th pentru metodele MC-ICPMS și spectrometriei alfa cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni. Pentru rășinile ce au ca principiu cromatografia de extracție au fost studiate și optimizate metodele aplicate a rășinilor TRU și o metodă aplicată rășinilor UTEVA.

Utilizând parametrii: eficiența de separare, gradul de recuperare și rapiditatea metodei s-au obținut cele mai bune rezultate în cazul separării U și Th, din matricea de carbonați, cu rășinile UTEVA

Pentru analize ulterioare prin spectrometrie alfa a elementelor de interes, U și respectiv Th, diferiți parametri ai metodelor preparare ai surselor alfa au fost studiați.

Au fost studiate efectele filmelor de protecție formvar a detectorilor alfa împotriva contaminării cu nuclee de recul. Au fost observate diferite deplasări energetice și scăderi în rezoluțiile peak-urilor din spectrele alfa analizate în funcție de grosimea filmelor.

A fost calibrat cu ajutorul MC-ICPMS, un trasor cu compoziție, concentrație și rapoarte izotopice necunoscute, pentru a putea fi utilizat ulterior în datarea pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului.

Peste 120 de subprobe au fost analizate, estimându-se peste 100 de vârste aferente, ce au diferite aplicații.

Probe prelevate din Croația, Bahamas cu importanță în determinarea nivelelor mărilor au fost analizate obținându-se rezultate ce sunt în concordanță cu literatura de specialitate. Mai mult rezultatele celor două probe din Bahamas reprezintă o extindere a datelor obținute de Richard et al., 1994.

În cadrul cercetărilor legate de evoluția mamiferelor din insule, probele prezentate au fost împărțite în trei categorii distincte pentru a ilustra metodologia utilizată pentru diferite tipuri de probe. Astfel, vârstele obținute trebuie analizate în continuare pentru determinarea atât a consistenței acestora cât și a relevanței acestora.

Au fost analizate scoici în vederea estimării vârstei acestora. Deși rezultatele sugerează o posibilă contaminare, alte analize sunt necesare pentru construirea unei izocrone și verificarea acestei ipoteze.

Bibliografie

1. Agatemor C., Beauchemin D., Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, 2011, *Analytica Chimica Acta* 706, 66– 83.
2. Alcaraz Pelegrina J.M., Martínez-Aguirre A., Isotopic fractionation during leaching of impure carbonates and their effect on uranium series dating, *Quaternary Science Reviews*, Volume 24, Issues 23–24, December 2005, Pages 2584-2593.
3. Alexandra Haase-Schramm, Steven L. Goldstein, Mordechai Stein, U-Th dating of Lake Lisan (late Pleistocene dead sea) aragonite and implications for glacial east Mediterranean climate change, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 68, Issue 5, 1 March 2004, Pages 985-1005.
4. Allegre C. J., *Isotope Geology*, Cambridge University Press The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 2008, p 11.
5. Andersen M.B. et al (2010) The timing of sea-level high-stands during Marine Isotope Stages 7.5 and 9: Constraints from the uranium-series dating of fossil corals from Henderson Island, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 743,598-3620
6. Anderson R. F., Fleer A. P. Determination of Natural Actinides and Plutonium in Marine Particulate Material I, *Analytical Chemistry*, 1982, vol. 54, no. 7.
7. Badash L., The discovery of thorium's radioactivity *Journal of Chemical Education*, 1966, 43 (4).
8. Bajo S., Eikenberg J., Electrodeposition of actinides for alpha-spectrometry, 1999, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 242, No. 3 , 1999, 745-751.
9. Basdevant J.-L., Rich J., Spiro M., *Fundamentals in Nuclear Physics From Nuclear Structure to Cosmology* , 2005 Springer Science Business Media, Inc., 9-11.
10. Becker J.S., *Inorganic mass spectrometry : principles and applications*, 2007, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, p.145, 210-211.
11. Bickel M., Holmes L., Janzon C., Koulouris G., Pilviö R., Slowikowski B., Hill C., Radiochemistry: inconvenient but indispensable, *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 53, Issues 1–2, 15 July 2000, Pages 5-11.
12. Bischoff J. L., Fitzpatrick J. A., U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 55, Issue 2, February 1991, Pages 543-554.
13. Bourdon B., Sims K. W. W. U-series Constraints on Intraplate Basaltic Magmatism *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, January 2003, v. 52, p. 215-254.

14. Cheng H., Adkins J., Edwards R. Boyle L., E. A., U-Th dating of deep-sea corals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 64, Issue 14, July 2000, Pages 2401-2416.
15. Condomines M., Gauthier Pierre-Jean, Sigmarsson O. Timescales of Magma Chamber Processes and Dating of Young Volcanic Rocks *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, January 2003, v. 52, p. 125-174.
16. Cosma C., *Fizica atomica și nucleara*, 1996, Universitatea "Babeș – Bolyai, Facultatea de Fizica, Cluj – Napoca, 209 – 231.
17. Cosma C., Jurcuț T, 1996, *Radonul și mediul înconjurător*, Ed. Dacia, Cluj – Napoca, 9 – 57, 73 – 205.
18. Cosma C., Vasaru Gh, 1998; *Geocronologie Nucleara*, Ed. Dacia, Cluj – Napoca.
19. Cosma, C.; Rusu, O. A.; Cosma, V.; Nita, D.; Begy, R. Cs.; Timar Gabor, A.; Astilean, A.; Protection of Alpha Spectrometry Detectors Using Thin Formvar Films and Influence on Detection Characteristics, *Nuclear Science, IEEE Transactions on* , vol.PP, no.99, pp.1.
20. Daraban L., *Curs de fizica nucleara*, Universitatea "Babeș – Bolyai, Facultatea de Fizica, Cluj – Napoca, 2006, Vol. II, 274 – 314.
21. Dayras F., Chauvin N., A contribution to improvement of the nuclear data concerning alpha decay of ²³⁵U, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 530, Issue 3, 11 September 2004, Pages 391-403.
22. Edwards, R.L., Gallup, C.D. & Cheng, H. (2003): Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates. – In: BOURDON, B., HENDERSON, G.M., LUNDSTROM, C.C. & TURNER, S.P. (Eds.): *Uranium-series Geochemistry: 363-405*; Washington, DC (Mineralogical Society of America).
23. Foster, J. B.. Evolution of mammals on islands. *Nature*, 1964,202: 234–235.
24. Garcia-Torano, E., 2006. Current status of alpha-particle spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 64 (10–11), 1273–1280.
25. Gascoyne M, Uranium-series dating of speleothems: an investigation of technique, data processing and precision, 1977, Technical Memorandum 77-4, Department of Geology, McMaster University, Hamilton, Ontario.
26. Gascoyne M., Palaeoclimate determination from cave calcite deposits, *Quaternary Science Reviews*, Volume 11, Issue 6, 1992, Pages 609-632.
27. Goldstein S. J., Stirling C. H., *Techniques for Measuring Uranium-series Nuclides: 1992–2002*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, January 2003, v. 52, p. 23-57.

28. Henderson G. M. și Slowey N. C., Evidence from U–Th dating against Northern Hemisphere forcing of the penultimate deglaciation *Nature*, 2002, 404, 61-66
29. Hoffmann D. L., Prytulak J., Richards D. A., Elliott T., Coath C. D., Smart P. L., Scholz D., Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS, *International Journal of Mass Spectrometry*, Volume 264, Issues 2–3, 1 July 2007, Pages 97-109.
30. Holmgren K., Lauritzen S.-E., Possnert G., $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C dating of a late Pleistocene stalagmite in Lobatse II Cave, Botswana, *Quaternary Science Reviews*, Volume 13, Issue 2, 1994, Pages 111-119.
31. Inn K. G. W., Hall E., Woodward J. T. IV, Stewart B., Pollanen R., Selvig L., Turner S., Outola I., Nour S., Kurosaki H., LaRosa J., Schultz M., Lin Z., Yu Z., McMahon C. (2008) Use of thin collodion films to prevent recoil-ion contamination of alpha-spectrometry detectors, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 276 (2): 385-390.
32. Ivanovich M. and Harmon R.S., *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems.*, 1982, Clarendon Press Oxford, pag 1-76.
33. Kaufman A., An evaluation of several methods for determining $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages in impure carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 57, Issue 10, May 1993, Pages 2303-2317.
34. Lauritzen S.-E., Mylroie J. E. - Results of a Speleothem U/Th Dating Reconnaissance from the Helderberg Plateau New York, 2000, *Journal of Cave and Karst Studies* 62(1):20-26.
35. Lehn S. A., Warner K. A., Huang M., Hieftje G. M., Effect of sample matrix on the fundamental properties of the inductively coupled plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 58, Issue 10, 17 October 2003, Pages 1785-1806.
36. Lehto J., Xiaolin H., *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*, 2011, Weinheim : Wiley VCH Verlag & Co.p. 64-70, 74-81.
37. Li, W.-X., Lundberg, J., Dickin, A. P., Ford, D. C., Schwarcz, H. P., McNutt, R., and Williams, D., 1989, High precision mass spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implication for paleoclimate studies: *Nature*, v. 339,p. 534–536.
38. Lister, A. M. . 1993. Mammoths in miniature. *Nature* 362:288.
39. Lister, A.M., 2009 . Late-glacial mammoth skeletons (*Mammuthus primigenius*) from Condover (Shropshire, UK): anatomy, pathology, taphonomy and chronological significance, *Geological Journal Geol. J.* 44: 447–479 (2009)
40. Ludwig K.R. (2003) Mathematical-statistical treatment of data and errors for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ geochronology. *Rev Mineral Geochem* 52:631 - 636.

41. Lundberg J., Ford D. C., 1994, Late Pleistocene sea level change in the Bahamas from mass spectrometric U-series dating of submerged speleothem: *Quaternary Science Reviews*, v. 13, p. 1–14.
42. Lundstrom C. C., Uranium-series Disequilibria in Mid-ocean Ridge Basalts: Observations and Models of Basalt Genesis *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, January 2003, v. 52, p. 175-214.
43. Luo S., Ku Teh-Lung, U-series isochron dating: A generalized method employing total-sample dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 55, Issue 2, February 1991, Pages 555-564.
44. Martin B. R., *Nuclear and Particle Physics*, 2006 John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England p 1-30.
45. Maya L., Gonzalez B. D., Lance M. J., Holcomb D. E. Electrodeposition of uranium dioxide films, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 261 (3), 605.607.
46. Muscalu S., *Fizica atomica și nucleara*, Ed. Didactica și pedagogica, București, 1975, 212 – 247.
47. Nebel-Jacobsen Y., Scherer E. E., Münker C., Mezger K., Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U–Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICPMS, *Chemical Geology*, Volume 220, Issues 1–2, 12 July 2005, Pages 105-120.
48. Nita D.C., Richards D.A., Surić M., Waele J. De, MC-ICPMS U-Th age determinations on altered submerged speleothems from Croatia, NSF Workshop Sea-level changes into the MIS 5: from observations to prediction Palma de Mallorca, April 10-14, 2012 *Studia Geologia Series*, Special Issue, 2012, p 45
49. Niță, D.C., Rusu, O.A., Boboș, L.D., Cosma, C., Radiochemical determination of uranium for environmental samples by open tubular liquid chromatography and alpha spectrometry, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia* (4), 2011, pp. 41-47 .
50. Onac B. P., *Clepsidrele Geologiei*, Ed. Presa Universitara Clujana, Cluj – Napoca 2004, 52-60.
51. Onac, B. P., Lauritzen, S. E. (1996), The climate of the last 150,000 years recorded in speleothems: preliminary results from north-western Romania. *Theoretical and Applied Karstology* 9: 9-21.
52. Pietruszka A. J., Reznik A. D., Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum, 2008, *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 270, Issues 1–2, p 23–30.

53. Pike W. G., Pettitt P. B. U-series Dating and Human Evolution *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, January 2003, v. 52, p. 607-630.
54. Potter E.-K., Stirling C. H., Andersen M. B., Halliday A. N., High precision Faraday collector MC-ICPMS thorium isotope ratio determination, *International Journal of Mass Spectrometry*, Volume 247, Issues 1–3, 1 December 2005, Pages 10-17.
55. Raia P., Meiri S., the island rule in large mammals: paleontology meets ecology, *Evolution*, 60(8), 2006, pp. 1731–174.
56. Rehkämper M., Schönbächler M., Stirling C. H., Multiple Collector ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities, 2007, *Geostandards Newsletter*, Volume 25, Issue 1, pages 23–40, June 2001.
57. Richards, D. A., Smart, P. L., and Edwards, R. L., 1994, Maximum sea levels for the last glacial period from U-series ages of submerged speleothems: *Nature*, v. 367, p. 357–360.
58. Rohling E. J., Grant K., Bolshaw M., Roberts A. P., Siddall M., Hemleben Ch. Kucera M.. (2009) Antarctic temperature and global sea level closely coupled over the past five glacial cycles. *Nature Geosciences*, 2 500–504
59. Salar Amoli H., Barker J., Flowers A., Electrodeposition and determination of nano-scale uranium and plutonium using alpha-spectroscopy *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 268, No.3 (2006) 497–501.
60. Schellmann G., Radtke U., Potter E.-K., Esat T.M., McCulloch M.T., Comparison of ESR and TIMS U/Th dating of marine isotope stage (MIS) 5e, 5c, and 5a coral from Barbados—implications for palaeo sea-level changes in the Caribbean, *Quaternary International*, Volume 120, Issue 1, 2004, Pages 41-50.
61. Schwarcz H.P., Latham A.G., Dirty calcites 1. Uranium-series dating of contaminated calcite using leachates alone, *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, Volume 80, Issue 1, 20 December 1989, Pages 35-43.
62. Schwarcz HP, Rink WJ (2001) Dating methods for sediments of caves and rock shelters. *Geoarchaeology* 16:355-372
63. Schwarcz, H.P., Uranium series dating of contaminated travertines: a two component model, 1979, Technical Memorandum 79- 1, McMaster University, Hamilton, Ontario.
64. Sibbens G., Denecke B., Determination of the absolute alpha-particle emission probabilities of ²³⁷Np, *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 52, Issue 3, March 2000, Pages 467-470.
65. Suric, M et al (2009). Sea level change during MIS 5a based on submerged speleothems from the eastern Adriatic Sea (Croatia). *Marine Geology*, 262: 62-67.

66. Suric, M, et al (2005). Late Pleistocene–Holocene sea-level rise and the pattern of coastal karst inundation: records from submerged speleothems along the Eastern Adriatic Coast (Croatia). *Marine Geology*, 214: 163-175.
67. Thermo Electron, Finnigan Neptune Hardware Manual Revision A 116 3110, 2004.
68. Toscano M. A. Macintyre E. I. G., Corrected western Atlantic sea-level curve for the last 11,000 years based on calibrated ¹⁴C dates from *Acropora palmata* framework and intertidal mangrove peat, *Coral Reefs* (2003) 22: 257–270.
69. Vainblat N., Pelled O., German U., Haquin G., Tshuva A., Alfassi Z.B. (2004) Determination of parameters relevant to alpha spectrometry when employing source coating. *Applied Radiation and Isotopes*, 61: 307-311.
70. Van Den Bergh G.D., Rokhus Due Awe, Morwood M.J., Sutikna T., Saptomo E. W., The youngest stegodon remains in Southeast Asia from the Late Pleistocene archaeological site Liang Bua, Flores, Indonesia, *Quaternary International*, Volume 182, Issue 1, May 2008, Pages 16-48.
71. Van der Wijk A. (1987) Radiometric dating by alpha spectrometry on uranium series nuclides. Rijksuniversiteit Groningen, Holland.
72. Wedepohl, H.K.: The composition of the continental crust. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 1217-1232.

Cuvinte cheie: datare, dezechilibre in seriile uraniului, spectrometrie alfa, separări de U, separări de Th, speleoteme, variația nivelului mărilor.

Cuprins

Introducere	7
1. Familii radioactive	9
1.1. Radioactivitatea. Legea dezintegrării radioactive.	9
1.2. Dezintegrări radioactive succesive	11
1.2.1. Echilibrul secular	11
1.2.2. Echilibru tranzient.....	13
1.2.3. Cazul $\lambda_1 > \lambda_2$	13
1.2.4. Cazul a n radionuclizi	13
1.3. Tipuri de dezintegrare. Dezintegrarea alfa.	14
1.4. Radioactivitatea naturală. Serii radioactive.....	16
1.5 Aplicații ale stărilor de echilibru și dezechilibru dintre radionuclizi	18
2. Metodologia de datare pe baza dezechilibrelor din seriile uraniului	20
2.1. Metoda de datare U/Th	22
2.2. Aplicații ale metodei U/Th pentru probe de carbonați	25
3. Prepararea probelor	27
3.1. Prepararea probelor de carbonați pentru analize ulterioare prin MC-ICPMS și/sau prin spectrometrie alfa	27
3.1.1. Eficiența de separare a U și Th în cazul carbonaților. Efectul de matrice	33
3.2. Metode de separare ale uraniului și toriului din probe de carbonați pentru analize ulterioare prin MC-ICP-MS. Alegerea metodei optime.....	34
3.2.1. Investigarea și optimizarea gradului de recuperare	34
3.2.2. Eficiența de separare a elementelor radioactive de interes din matricea carbonaților și efectul de matrice	54
3.3. Metode de preparare a probelor pentru analize alfa spectrometrice.....	62
3.3.1. Separarea uraniului și toriului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni	62
3.3.2. Electrodepunerile	66
3.4. Concluzii	67
4. Măsurarea izotopilor radioactivi cu aplicații în datarea pe baza dezechilibrelor	68
4.1. Spectrometria alfa	68
4.1.1 Protecția detectorilor alfa folosind filme formvar	70
4.2. Spectrometria de masă (MC-ICPMS).....	75
4.2.1. Calibrarea trasorilor cu ^{236}U și ^{229}Th	84
4.3. Concluzii	86

5. Rezultate experimentale obținute în datare prin metoda ^{234}U-^{230}Th	87
5.1 Determinări de vârste U-Th cu MC-ICPMS U-Th a unor speleoteme alterate din Croația ...	87
5.2. Noi date asupra unor speleoteme din Bahamas	90
5.3. Determinări de vârste a unor speleoteme din Sardinia	96
5.4. Estimări de vârste a unor probe legate de evoluția mamiferelor din insule	98
5.5. Aplicarea metodei U/Th de datare pentru scoici	106
5.6. Concluzii	108
6. Concluzii generale.....	109
Bibliografie	112
Anexe.....	126