

Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca
Facultatea de Fizică

**DATArea CUARȚULUI SEDIMENTAR FOLOSIND
LUMINESCENȚA STIMULATĂ OPTIC ȘI REZONANȚA
ELECTRONICĂ DE SPIN**

Rezumatul tezei de doctorat

Oana-Georgiana Antohi

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Simion Simon

Coordonatori științifici:

Prof. Dr. Simion Simon

Facultatea de Fizică
Institutul de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe
Universitatea Babeș-Bolyai

Conf. & CS I Dr. Alida Gabor

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului
Institutul de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe
Universitatea Babeș-Bolyai

- Studiile prezentate în această teză au fost realizate în cadrul Laboratorului de Datăre prin Luminescență, Institutul de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe al Universității Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca.

- Oana-Georgiana Trandafir (căs. Antohi) a beneficiat de sprijinul financiar oferit de Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/159/1.5/S/132400, cu titlul „Tineri cercetători de succes – dezvoltare profesională în context interdisciplinar și internațional” și de proiectul PN-III-P3-3.6-H2020-2016-0016, 7/2006, oferit de UEFISCDI – România.

Cuprins

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUCERE | 7 |
| 1.1 INTRODUCERE..... | 7 |
| 1.2 OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI..... | 8 |
| 2 LUMINESCENȚA STIMULATĂ OPTIC PENTRU CUARȚ - NOȚIUNI DE BAZĂ..... | 9 |
| 2.1 INTRODUCERE..... | 9 |
| 2.2 MODELE PENTRU LUMINESCENȚĂ | 9 |
| 2.2.1 <i>Generalități</i> | 9 |
| 2.2.2 <i>Cel mai simplu model: O-capcană/Un-centru</i> | 9 |
| 2.2.3 <i>Modelul bazat pe nivele energetice pentru cuarț</i> | 9 |
| 2.2.4 <i>Alte modele</i> | 10 |
| 2.3 DATAREA CUAȚULUI PRIN APLICAREA LUMINESCENȚEI STIMULATĂ OPTIC | 10 |
| 2.3.1 <i>Protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR)</i> | 10 |
| 2.3.2 <i>Prepararea probelor și a alicotelor</i> | 11 |
| 2.4 PROBLEME ÎN APLICAREA OSL PENTRU DATAREA CUAȚULUI – IMPORTANȚA MĂRIMEI GRANULELOR | 12 |
| 2.5 TIMPUL DE VIAȚĂ AL CAPCANEI DOZIMETRICE – REZULTATE REPORTATE ÎN TIMAR-GABOR ET AL. (2017) | 12 |
| 2.6 EFECTUL IRADIERII ÎN PULSURI ASUPRA RĂSPUNSULUI OSL LA DOZĂ PENTRU CUARȚ FIN ȘI GROSIER EXTRAS DIN LOESS | 13 |
| 2.7 CONCLUZII..... | 14 |
| 3 DATARE OSL A CUAȚULUI FIN ȘI GROSIER DINTR-O SECVENȚĂ PALEOLITICĂ DIN NORD-ESTUL ROMÂNIEI | 15 |
| 3.1 INTRODUCERE..... | 15 |
| 3.2 SITUL INVESTIGAT | 15 |
| 3.3 DATAREA CU RADIOCARBON..... | 15 |
| 3.4 DATAREA OSL | 15 |
| 3.4.1 <i>Probe și facilități analitice</i> | 15 |
| 3.4.2 <i>Caracteristici luminescente</i> | 15 |
| 3.4.3 <i>Determinarea dozelor anuale</i> | 17 |
| 3.4.4 <i>Vârste OSL</i> | 17 |
| 3.5 DISCUȚII ȘI CONCLUZII..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5.1 Metodologice..... | 18 |
| 3.5.2 Cronologice..... | 18 |
| 4 PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE A MUSCOVITULUI NATURAL RELEVANTE PENTRU DATAREA OPTICĂ A PROBELOR DE CUARȚ CONTAMINATE | 19 |
| 4.1 INTRODUCERE..... | 19 |
| 4.2 PROBE ȘI FACILITĂȚI ANALITICE | 19 |
| 4.3 REZULTATE ȘI DISCUȚII..... | 20 |
| 4.3.1 Evaluarea mineralelor..... | 20 |
| 4.3.2 Investigații luminescente..... | 20 |
| 4.4 CONCLUZII..... | 23 |
| 5 CARACTERIZAREA CUARȚULUI EXTRAS DIN SEDIMENTE FOLOSIND REZONANȚA ELECTRONICĂ DE SPIN | 24 |
| 5.1 RES – NOȚIUNI DE BAZĂ..... | 24 |
| 5.2 DATARE PRIN RES | 24 |
| 5.2.1 Datare RES pe cuarț..... | 25 |
| 5.2.2 Aplicații..... | 26 |
| 5.3 ECHIPAMENT ȘI MĂSURĂTORI | 26 |
| 5.4 PROBE | 27 |
| 5.5 SEMNALE RES | 27 |
| 5.6 EFECTELE ÎNCĂLZIRII ȘI A TRATAMENTULUI CHIMIC ASUPRA SEMNALELOR RES ALE CUARȚULUI | 29 |
| 5.7 SEMNALE RES PENTRU CUARȚ FIN ȘI GROSIER | 31 |
| 5.8 DISCUȚII ȘI INVESTIGAȚII VIITOARE..... | 34 |
| 5.9 CONCLUZII..... | 34 |
| SUMAR ȘI CONCLUZII | 35 |
| REFERINȚE..... | 38 |

Cuvinte cheie: cuarț natural, luminescență stimulată optic, rezonanță electronică de spin, datare prin luminescență

1 Introducere

1.1 Introducere

Datarea prin luminescență se bazează pe proprietatea unor minerale comune precum cuarțul sau feldspatii de a stoca energia rezultată prin expunerea la câmpul de radiații naturale pe parcursul depunerii lor în cadrul arhivelor sedimentare. Această energie înmagazinată sub formă de sarcini capturate poate fi eliberată prin emisia de lumină (luminescență) în urma stimulării cu căldură (termoluminescență – TL) sau lumină (luminescență stimulată optic – OSL) și poate fi cuantificată. Vârsta unei probe este egală cu paleodoza (Gy) primită de probă de la ultima resetare a semnalului luminescent latent raportată la debitul dozei (Gy/a). În cazul sedimentelor, resetarea are loc prin expunerea la lumină a mineralului, evenimentul datat fiind depunerea respectivului sediment. La fel ca alte metode dozimetrice cu corp solid, datarea prin luminescență se folosește de o procedură de calibrare. Doza echivalentă (D_e) paleodozei acumulate pe parcursul îngropării este determinată prin compararea semnalului luminescent natural cu semnale artificiale acumulate în urma iradierii în laborator cu doze cunoscute. Procedura folosită cel mai des în acest scop este protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR) dezvoltat de Murray și Wintle (2000, 2003), Wintle și Murray (2006).

Depozitele de loess (depozite de praf purtat de vânt) sunt considerate în general materiale ideale pentru aplicarea datării prin luminescență. Acestea fac parte din secvențe de loess-paleosol, ce reprezintă o arhivă continentală importantă, de rezoluție înaltă și cvasicontinuă a paleoclimatelor cuaternare.

Studii recente au evidențiat unele probleme întâlnite în aplicarea datării OSL în zona dozelor mari, precum discrepanțe între diferite fracțiuni de cuarț (fin și grosier) și subestimări ale vârstelor reale. Mai precis, vârste subestimate au fost raportate pentru probe de cuarț de diferite dimensiuni pentru vârste de peste ca. 70 ka, deși pentru probe mai tinere a existat echivalență cu metode de datare independente. Studii recente efectuate pe cuarț extras din loess din România, Serbia și China au raportat vârste OSL pentru cuarțul grosier (63-90 μm) sistematic mai mari decât cele pentru cuarțul fin (4-11 μm), pentru vârste ce corespund unor doze echivalente de peste ~100 Gy. Sursa acestor discrepanțe dintre vârste este asociată cu caracteristicile de saturație diferite raportate pentru cele 2 fracțiuni de cuarț și cu observația conform căreia răspunsurile la doza dată în laborator nu reflectă creșterea semnalului OSL natural.

Rezonanța electronică de spin (RES) poate fi folosită ca instrument de datare într-un

mod similar cu luminescența, ambele metode fiind clasificate ca tehnici de datare bazate pe acumularea defectelor de iradiere. Prin RES se poate măsura direct concentrația de electroni capturați la nivelul defectelor prin plasarea probei într-un câmp magnetic extren și măsurarea absorbției de radiație electromagnetică (microunde) de către electronii neîmperecheați din proba respectivă. Deoarece RES este o metodă sensibilă pentru studiul defectelor din cuarț, o abordare ce integrează atât luminescența, cât și rezonanța electronică de spin are potențialul de a lărgi aria de cunoaștere în ceea ce privește fenomenele de stocare a sarcinilor, deplasare a acestora și recombinare în cuarț.

1.2 Obiectivele și structura tezei

Această teză este compusă din 4 capitole principale, fiecare adresând un anumit obiectiv. Capitolul 2 introduce bazele teoretice necesare studiilor raportate ulterior în teză. Aici sunt descrise atât metologia folosită în datarea OSL a cuarțului, cât și modelele fizice ce stau la baza acestei aplicații. Capitolul 3 prezintă un studiu de datare OSL aplicat pe cuarț de diferite fracțiuni extras dintr-un sit arheologic de pe Valea Bistriței, în nord-estul României. În plus, metoda datării radiocarbon a fost aplicată pe 3 straturi arheologice identificate în această secțiune. Capitolul 4 urmărește investigarea impactului muscovitului (un mineral găsit în mod frecvent ca și contaminant în unele din probele noastre de cuarț sedimentar) asupra datării OSL a probelor de cuarț contaminate cu acest mineral. Ținând cont de faptul că investigațiile prin luminescență nu au oferit încă o explicație satisfăcătoare pentru discrepanțele observate între granulele de cuarț de 4-11 μm și fracțiunile grosiere, în capitolul 5 sunt prezentate investigații preliminare de rezonanță electronică de spin pe 2 fracțiuni de cuarț sedimentar, 4-11 μm și 63-90 μm , punând accentul pe diferențele calitative între semnalele RES ale celor 2 fracțiuni granulometrice.

Această teză reprezintă o piesă dintr-un puzzle mai mare ce are ca scop deslușirea mecanismului responsabil pentru discrepanțele observate și dezvoltarea de protocoale de măsurare inovative pentru datarea cuarțului ce vor duce la obținerea cu acuratețe a vârstelor cel puțin pentru perioada corespunzătoare ultimului ciclu glaciatic-interglaciatic.

2 Luminescența stimulată optic pentru cuarț - noțiuni de bază

2.1 Introducere

Luminescența este folosită de peste 30 de ani în numeroase aplicații de datare. Fenomenele luminescente pot fi generate de o categorie amplă de procese fizice, dar în ce privește datarea sedimentelor, procesul de luminescență stimulată optic (OSL) (stimularea în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic) este de interes major.

2.2 Modele pentru luminescență

2.2.1 Generalități

Înțelegerea procesului de producere a luminescenței implică o abordare din punct de vedere al stărilor energetice delocalizate sau benzi. Defecte precum impurități sau defecte structurale formate în cristale reale dau naștere stărilor energetice localizate în interiorul benzii interzise. Interacțiunea radiațiilor nucleare cu materia are ca efect eliberarea unui număr mare de electroni și goluri în interiorul mineralului țintă și acumularea acestor electroni în defectele din cristal poate duce în final la formarea semnalului valorificat în datarea prin luminescență.

2.2.2 Cel mai simplu model: O-capcană/Un-centru

Cel mai simplu model ce explică mecanismul de formare a luminescenței stimulată optic implică un singur tip de capcană de electroni și un singur tip de capcană de goluri ce are rol și de centru de recombinare. Această reprezentare simplificată permite înțelegerea fenomenului OSL, dar în cristale reale trebuie luate în considerare mai multe tipuri de capcane și centri de recombinare care pot intra în competiție.

2.2.3 Modelul bazat pe nivele energetice pentru cuarț

Bailey (2001) a dezvoltat un model pentru ilustrarea mecanismului de producere pentru OSL și TL în cuarț. Acest model a fost îmbunătățit ulterior de Bailey (2001, 2002, 2004) și Pagonis et al. (2007; 2008) prin aplicarea modelului inițial cu parametri modificați pentru adresarea unor fenomene specifice. Un rezumat al acestor modele, așa cum a fost prezentat de Friedrich et al. (2016) este ilustrat în diagrama benzilor energetice din **Figura 2.1**.

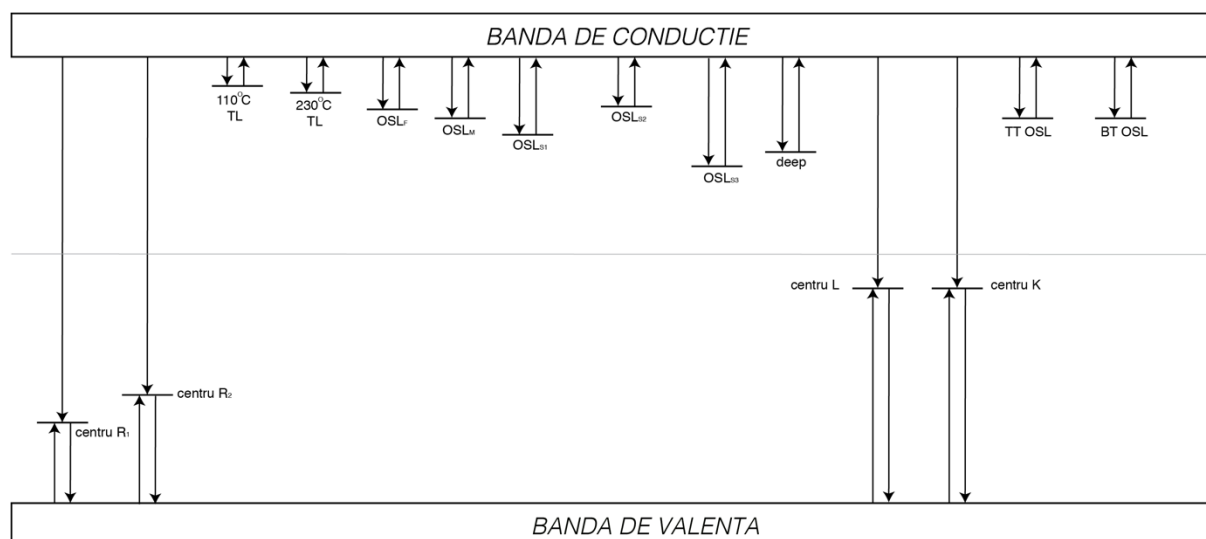


Figura 2.1 Diagrama benzilor energetice pentru cuarț ilustrând diferitele capcane și centre de recombinare și tranzițiile permise ale sarcinilor. Redesenat după Friedrich et al. (2016).

2.2.4 Alte modele

Au fost propuse și alte modele precum modelul defectelor pereche (Itoh et al., 2001, 2002) sau metoda statistică simplificată Monte Carlo (Pagonis et al., 2014). Pentru moment, modelul bazat pe nivele energetice prezentat în secțiunea anterioară rămâne cel mai des apelat pentru explicarea fenomenului de luminescență în cuarț.

2.3 Datarea cuarțului prin aplicarea luminescenței stimulate optice

În datarea prin luminescență, vârsta se obține făcând raportul între paleodoză (Gy) și debitul anual al dozei (Gy/a). Doza anuală poate fi determinată prin diverse tehnici, dar pentru probele analizate în Laboratorul de Datare prin Luminescență al Universității Babeș-Bolyai, aceasta este calculată pe baza activităților specifice a unor izotopi naturali (U-238/Ra-226, Th-232, K-40) determinate prin spectrometrie gama de înaltă rezoluție și prin aplicarea factorilor de conversie propuși de Adamiec and Aitken (1998). Paleodoza este o doză combinată (cuprinde contribuțiile radiațiilor de tip α , β , γ și cosmice) absorbită de minerale de la ultima expunere la lumină (ultima depunere) și este determinată ca doză echivalentă (D_e). Procedura folosită cel mai des în acest scop este protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR) (Murray și Wintle, 2000, 2003; Wintle și Murray, 2006).

2.3.1 Protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR)

În urma aplicării protocolului SAR pe o alicotă de cuarț (pași generali prezentați în **Figura 2.2**) se va construi o curbă de creștere a semnalului folosind semnalele OSL corectate pentru

modificări de sensibilitate (L_x/T_x) înregistrate ca răspuns la doze livrate în laborator. Semnalul OSL natural (corectat pentru modificări de sensibilitate) este interpolat pe această curbă pentru determinarea dozei echivalente. O serie de teste sunt folosite pentru evaluarea protocolului SAR ca metodă adecvată pentru determinarea dozei echivalente. Acestea includ testul de repetare a dozei, testul de recuperare a semnelui OSL, testul de recuperare a dozei și verificarea dependenței D_e de tratamentul termic. Testul de repetare a dozei verifică dacă protocolul SAR oferă corecții acceptabile pentru schimbările de sensibilitate care au loc de-a lungul ciclurilor de măsurare. Testul implică măsurarea răspunsului OSL la prima doză regenerată și la aceeași doză repetată la finalul ciclurilor SAR și calcularea raportului dintre cele 2 puncte corectate pentru sensibilitate, care ar trebui în mod ideal să fie egal cu 1. Testul de recuperare a semnelui OSL urmărește răspunsul la o doză regenerativă nulă, care ar trebui să fie aproape de 0 dacă fenomenul de transfer termic indus în etapa de preîncălzire este nesemnificativ. Pentru alegerea tratamentului termic folosit pe parcursul protocolului SAR se folosește un test ce investighează dependența D_e de temperatura de preîncălzire. Testul de recuperare a dozei este folosit pentru a verifica dacă o doză cunoscută livrată în laborator poate fi recuperată cu acuratețe în protocolul SAR.

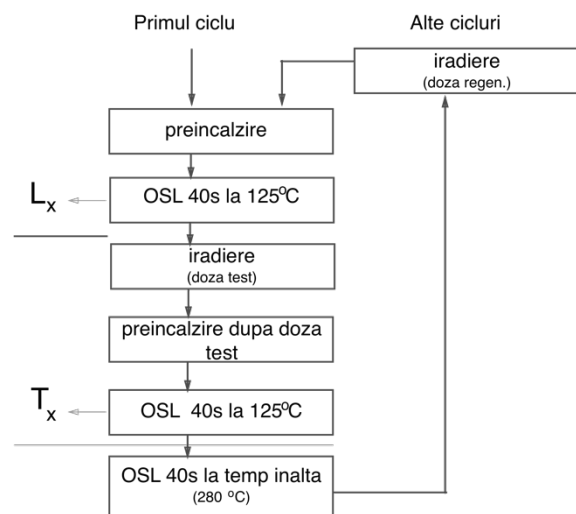


Figura 2.2 Pași generali în protocolul SAR (redesenat după Murray și Wintle (2000)). L_x reprezintă semnalul natural sau regenerat și T_x este semnalul produs în urma dozei test.

2.3.2 Prepararea probelor și a alicotelor

Prelucrarea probelor pentru măsurători de luminescență are loc sub lumină roșie de mică putere pentru a evita orice pierdere de semnal luminescent din capcanele dozimetrice sensibile la lumină. Protocolul convențional de preparare a probelor pentru extragerea cuarțului include o combinație de tratamente cu acid, sitări și separări pe baza densității (Aitken, 1985).

2.4 Probleme în aplicarea OSL pentru datarea cuarțului – importanța mărimii granulelor

Limitări ale aplicării OSL în datare au fost raportate și includ subestimări ale vârstelor reale pentru probe mai bătrâne de 70 ka) (Buylaert et al., 2007; Lowick et al., 2010; Timar et al., 2010), discrepanțe între vârstele obținute pe cuarț fin și grosier (Timar-Gabor et al., 2011; Timar-Gabor and Wintle, 2013; Constantin et al., 2014, 2015; Timar-Gabor et al., 2015b; 2017). Cauza acestor discrepanțe rezidă în diferențele între caracteristicile de saturație a curbelor de creștere pentru cele 2 fracțiuni și în modelul diferit de creștere a curbei de creștere a semnalului OSL construit în laborator comparat cu cel natural, așa cum se poate observa în **Figura 2.3** (Timar-Gabor et al., 2015).

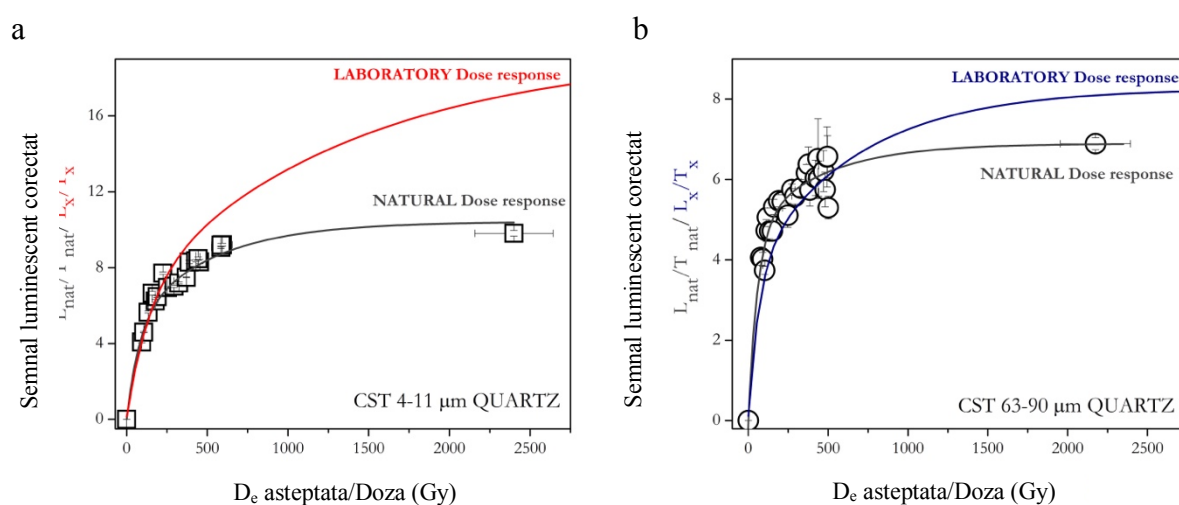


Figura 2.3 Din Timar-Gabor et al. (2015). Curbe de creștere a semnalului OSL în natură construite pe baza celor 26 probe din situl Costinești pe cuarț (a) fin și (b) grosier comparate cu cele construite în laborator până la 5000 Gy.

2.5 Timpul de viață al capcanei dozimetrice – rezultate raportate în Timar-Gabor et al. (2017)

Una din cauzele posibile pentru subestimarea vârstelor reale în datarea prin luminescență este pierderea semnalului din cauze termice pe parcursul acumulării sale (Christodoulides et al., 1971). Deși instabilitatea termică este verificată în cadrul procedurilor de rutină, timpul de viață al capcanei dozimetrice este rareori determinat în mod explicit. Metoda descăleștii izotermice a semnalului OSL a fost aplicată pe probe de cuarț de dimensiuni diferite extrase din loess din secțiunea Costinești (SE României) pentru a determina stabilitatea termică a capcanelor dozimetrice.

Evoluția în timp a semnalului OSL $L(t)$ [a.u.] la temperatura T [K] este ilustrată în **Figura 2.4** și este descris de o funcție exponențială de forma:

$$L(t) = L_{max} \exp\left(-s \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) t\right) \quad (2.1)$$

Unde L_{max} este intensitatea OSL inițială, E [eV] și s [s^{-1}] sunt parametrii Arrhenius (energia de activare respectiv factorul de frecvență), k_B [eV K^{-1}] este constanta lui Boltzmann și t [s] este timpul de stocare a alicotei la temperatura T . Timpul de viață al capcanei a fost derivat folosind ecuația:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Timpul de viață al capcanei dozimetrice pentru ambele probe investigate se situează mult peste varstele de interes pentru datarea OSL: 230 Ma pentru cuarț fin și 14750 Ma pentru cuarț grosier.

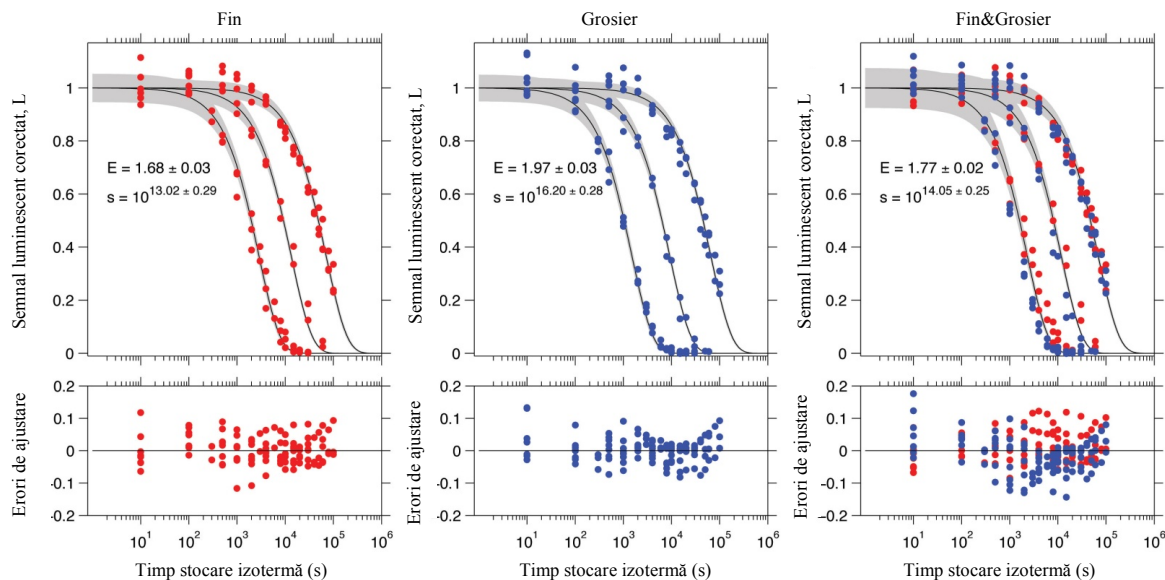


Figura 2.4 Descreștere izotermică a semnalului OSL pentru cuarț fin (4-11 μm ; proba CST 2) și grosier (63-90 μm ; proba CST 22) cu intervale de confidență 95% marcate cu gri și erorile de ajustare prezentate în graficele din partea inferioară a figurii. Combinarea datelor pentru cuarț fin și grosier nu este adecvată (graficul din dreapta), așa cum demonstrează segregarea erorilor de ajustare în funcție de setul de date; astfel, parametri adecvați sunt considerați cei calculați pentru fiecare fracțiune granulometrică în parte.

2.6 Efectul iradierii în pulsuri asupra răspunsului OSL la doză pentru cuarț fin și grosier extras din loess

O condiție necesară pentru determinarea cu acuratețe de dozelor echivalente se referă la competiția pentru sarcini în timpul umplerii capcanelor în urma iradierii în laborator, care ar trebui să fie echivalentă cu cea indusă în urma iradierii naturale. Totuși, diferențele mari între debitele dozelor din natură și cele folosite în mod uzual în laborator (debite cu ~9 ordine de

mărime mai mari în condiții de laborator) duc la umplerea diferită a capcanelor superficiale (capcane cu timp de retenție scurt la temperaturi ambientale): acestea vor rămâne în mare parte goale în natură și acționează ca un competitor pentru capcana dozimetrică, dar la debitul dozei mult mai mare folosit în laborator, aceste capcane vor fi saturate rapid. Astfel, un număr mai mare de electroni va fi prins la nivelul capcanei dozimetrice și acest lucru se traduce în creșterea extinsă a curbei de creștere construită în laborator, comportament observat anterior de Timar-Gabor și Wintle, 2013. Livrând doza din laborator în pulsuri încercăm să imităm circumstanțele din natură, păstrând capcanele superficiale goale pe timpul iradierii. Au fost efectuate măsurători pentru investigarea influenței iradierii în pulsuri asupra curbei de creștere a semnalului OSL pentru cuarț fin și grosier.

2.7 Concluzii

Rezultatele noastre au arătat că instabilitatea temincă a semnalului OSL nu reprezintă o problemă în cazul fracțiunilor granulometrice de cuarț investigate. În ceea ce privește creșterea extinsă la doze mari a curbei construite în laborator comparativ cu cea naturală, un experiment ce folosește iradierea în pulsuri a eliminat ca posibilă explicație competiția dintre capcane superficiale și capcana dozimetrică.

3 Datare OSL a cuarțului fin și grosier dintr-o secvență paleolitică din nord-estul României - Trandafir et al. (2015)

3.1 Introducere

Acest studiu a avut ca scop (i) extinderea ariei de investigații anterioare, pentru a urmări dacă diferențele dintre vârstele obținute pe cuarț fin și grosier se aplică într-un cadru mai general sau dacă acestea sunt specifice secțiunilor de loess tipice pentru sud-estul Europei și (ii) discutarea vârstelor luminescente obținute pe diferite fracțiuni granulometrice de cuarț într-un context cronologic mai larg, prin aplicarea datării prin metoda radiocarbon straturilor arheologice. Pentru a crește încrederea în rezultatele obținute, investigațiile luminescente au fost desfășurate în două laboratoare din România (Cluj-Napoca) și Germania (Bayreuth).

3.2 Situl investigat

Situl arheologic Bistricioara-Lutărie III (BL III) este localizat în proximitatea siturilor mai cunoscute Bistricioara Lutărie I și II, pe o terasă de 16-18 m înălțime a râului Bistrița, la o altitudine de aprox. 500 m, acoperit de derivate de loess acumulate pe o pantă lină.

3.3 Datarea cu radiocarbon

Vârstele a 3 probe din profilul BL III au fost obținute folosind spectrometria de masă cu accelerator pentru măsurarea ^{14}C din lemn în cadrul laboratoarelor din Debrecen, Ungaria și Erlangen, Germania.

3.4 Datarea OSL

3.4.1 Probe și facilități analitice

Un set de probe alcătuit din 5 probe a fost procesat pentru extragerea cuarțului fin (4–11 μm) și grosier (63–90 μm) și alicotele rezultate măsurate în Laboratorul de Datare prin Luminescență al Universității Babeș-Bolyai. Un al doilea set compus din 4 probe a fost procesat în Laboratorul de Luminescență al Universității Bayreuth pentru extragerea a 3 fracțiuni granulometrice de cuarț: 4–11 μm , 63–90 μm și 90–200 μm . Ambele laboratoare au folosit pentru măsurare cititoare de luminescență automate Risø TL/OSL.

3.4.2 Caracteristici luminescente

Semnalele OSL pentru toate probele (ambele fracțiuni granulometrice) sunt caracterizate de o descreștere rapidă ca urmare a stimulării optice, atât în cazul semnalelor induse artificial,

cât și în cazul semnalelor naturale. Teste de repetare a dozei, de depletare a semnalului IR și de recuperare a semnalului au fost folosite pentru verificarea performanței alicotelor în protocolul SAR. În plus, teste de recuperare a dozei și teste ce urmăresc dependența dozei echivalente de temperatura de preîncălzire au fost desfășurate. Datorită unei contribuții feldspatice semnificative în cazul fracțiunii grosiere s-a aplica și un protocol dublu-SAR (Roberts and Wintle, 2001; Banerjee et al., 2001) pentru ambele fracțiuni granulometrice. O stimulare IR pentru 100 s la 125°C a fost inclusă în procedura de măsurare anterior stimulării optice cu lumină albastră și semnalul [post-IR] OSL a fost folosit pentru calcularea D_e . Dozele echivalente estimate folosind protocolul SAR și dublu-SAR pentru aceeași fracțiune de cuarț dintr-o probă sunt egale (în limita de confidență de 95%). Astfel, pentru calcularea vârstelor OSL s-au luat în considerare dozele echivalente estimate folosind ambele protocoale (unde e cazul).

Cu excepția celei mai tinere probe (BL3 1.6), celelalte probe măsurate în Cluj-Napoca prezintă valori sistematic mai mari pentru D_e pentru cuarțul grosier (63-90 μm) decât pentru cel fin. Acest lucru nu este de așteptat dacă ținem cont de contribuția particulelor alpha la doza anuală a granulelor fine, ce ar trebui să rezulte în D_e mai mare pentru acest material. Cele 4 probe măsurate în Bayreuth suferă un comportament similar. Deși dozele echivalente pentru cuarțul de 63-90 μm sunt mai mari decât cele pentru cuarțul de 4-11 μm , niciun trend sistematic nu a putut fi observat pentru fracțiunea 90-200 μm

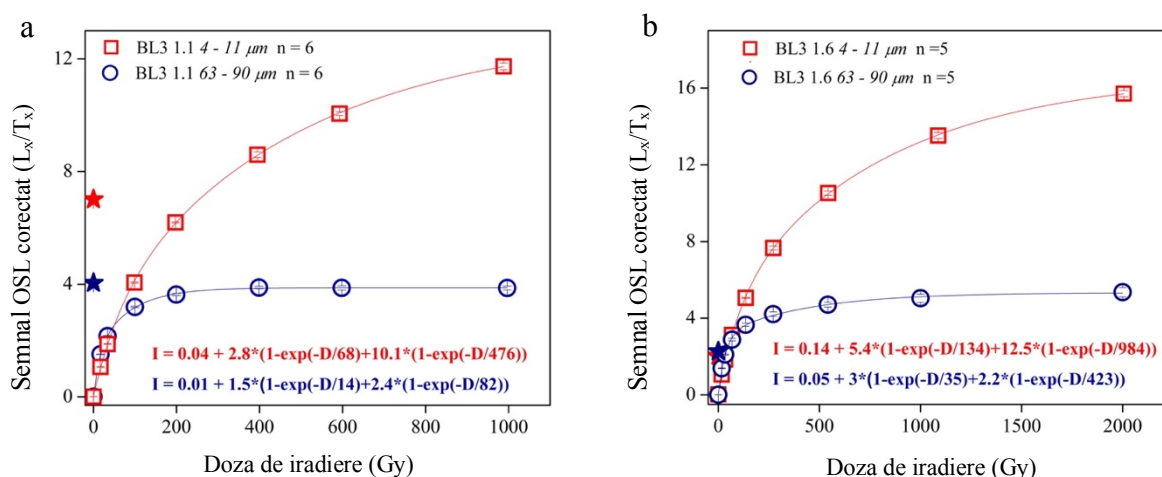


Figura 3.1. Curbe medii de creștere a semnalului OSL construite până la doze mari pentru cuarț fin și grosier din probele (a) BL3 1.1 și (b) BL3 1.6. Fiecare punct reprezintă valoare media a cel puțin 5 măsurători. Creșterea semnalului este descrisă cel mai bine de o sumă de 2 funcții exponențiale de saturație. Semnalele naturale sunt marcate sub formă de stea.

Răspunsul la doză pentru doze mari a fost investigat pentru cele 2 fracțiuni de cuarț pentru cele mai bătrâne probe (BL3 1.1 – **Figura 3.1.a** și BL3 1.2) și cea mai tânără probă (BL3 1.6 – **Figura 3.1.b**). Curbele de creștere extinse (până la 2 kGy) sunt descrise cel mai bine de o sumă de 2 funcții exponențiale de saturație. Ca în cazul observațiilor raportate anterior pentru cuarț extras din loess (Timar-Gabor et al., 2011; 2012; 2015), și pentru aceste probe s-au raportat caracteristici de saturație diferite între cuarț fin (4-11 μm) și cuarț grosier (63-90 μm).

3.4.3 Determinarea dozelor anuale

Activitățile specifice a unor izotopi naturali (U-238/Ra-226, Th-232, K-40) au fost determinate prin spectrometrie gama de înaltă rezoluție și dozele anuale au fost calculate prin aplicarea factorilor de conversie propuși de Adamiec and Aitken (1998). În cazul probelor analizate în Bayreuth, concentrațiile de U și Th au fost determinate prin numărătoare alpha pentru sediment din același nivel din care au fost extrase probele și concentrația de K prin ICP-OES.

3.4.4 Vârste OSL

Deși pentru fiecare fracțiune granulometrică s-a obținut o cronologie în acord cu poziția stratigrafică a probelor (**Figura 3.2**), discrepanțe semnificative au fost obținute între diferite fracțiuni. Vârste OSL cuprinse între 8.0 ± 1.1 ka și 76.3 ± 8.4 ka au fost calculate pentru granulele de cuarț fin (4-11 μm), pe când pentru cuarț grosier (63-90 μm) intervalul a fost între 8.6 ± 1.1 ka și 50.7 ± 6.7 ka.

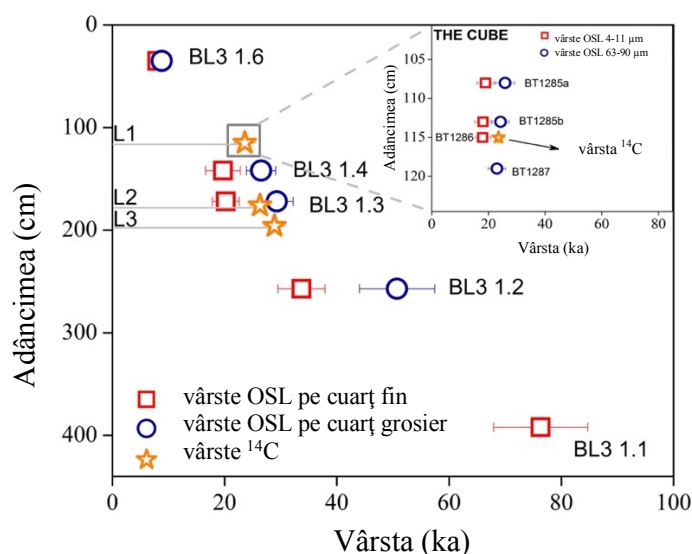


Figura 3.2. Vârste OSL pentru cuarț fin și grosier pentru toate probele analizate și vârstele determinate prin metoda radiocarbon pentru cele 3 straturi culturale aflate la adâncimea cea mai mică. Vârste pentru fracțiunea 63-90 μm pentru probele BL3 1.1 și BT1286 nu au putut fi determinate, semnalele acestora fiind peste nivelul de saturație. Fracțiunea fină a probei BT1287 a fost afectată de contaminare majoră cu feldspați. Erorile pentru vârstele OSL reprezintă 1σ respectiv 2σ pentru vârstele ^{14}C .

3.5 Discuții și concluzii

3.5.1 Metodologice

Vârste OSL diferite au fost obținute pentru cuarț fin (4-11 μm) și grosier (63-90, respectiv 90-200 μm) pentru doze echivalente mai mari de ~ 80 -100 Gy, în timp ce pentru cea mai tânără probă s-a obținut echivalență pentru cele 2 fracțiuni (~ 8 ka). Vârstele determinate prin datarea cu radiocarbon corespund mai bine cu vârstele OSL pe cuarț grosier. Caracteristicile diferite ale curbelor doză-răspuns pentru cuarț fin și grosier construite până la doze beta ridicate cer investigarea suplimentară și pun sub semnul întrebării presupunerea conform căreia producerea luminescenței în natură este echivalentă cu producerea luminescenței în laborator.

3.5.2 Cronologice

Vârstele OSL pentru cuarțul grosier sunt în concordanță cu vârstele calibrate determinate prin datarea cu radiocarbon. Acestea indică existența unor straturi de ocupație mai vechi, probabil gravetiene, similar celor identificate anterior în siturile vecine de la Bistricioara I-II (Steguweit et al., 2009), dar și mai important, indică o posibilă prezență timpurie a Paleoliticului Superior în zonă.

4 Proprietăți luminescente a muscovitului natural relevante pentru datarea optică a probelor de cuarț contaminate - Antohi-Trandafir et al. (2018)

4.1 Introducere

Cantități semnificative de mică (grup de minerale găsit des în sedimente) nu sunt eliminate în procesul de preparare al probelor pentru extragerea cuarțului și astfel apare întrebarea dacă acestea pot influența proprietățile luminescente a probelor de cuarț contaminate. În acest studiu am investigat proprietățile luminescente ale granulelor de muscovit selectate manual dintr-o probă de cuarț contaminată, extrasă din loess. În plus, presupunând că diferite tipuri de muscovit pot avea proprietăți diferite, sunt prezentate investigații luminescente pentru alte probe de muscovit natural, cu scopul de le a evalua potențiala influență asupra datării OSL a probelor de cuarț impure.

4.2 Probe și facilități analitice

Proba de cuarț sedimentar CST 18 este extrasă dintr-o probă de loess datată anterior de by Constantin et al. (2014) și aparține unității L2 din secțiunea de la Costinești, din SE României. Granulele de muscovit din fracțiunea 63-90 μm a probei CST 18 au fost identificate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) și a difractometrului cu raze X (XRD). Aceste granule au fost selectate manual sub stereomicroscop, formând o alicotă de muscovit numită muCST18.

Patru specimene de muscovit (coduri de laborator: MM, CS, VL și MR) au fost puse la dispoziție de Muzeul de Mineralogie al Universității Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca pentru analiză. Proprietățile geochemice ale acestora au fost analizate folosind spectroscopia de fluorescență de raze X cu dispersie după energie (EDXRF).

O probă de cuarț (180-250 μm , cuarț din dune de nisip eolian, Danemarca) pusă la dispoziție de Risø National Laboratory (Hansen et al., 2015) și numită din acest moment RQ a fost folosită pentru un experiment de recuperare a dozei. Această probă a fost selectată datorită purității sale chimice și a disponibilității unei cantități mari de material.

Măsurătorile de luminescență au fost desfășurate folosind un cititor de luminescență automat Risø TL/OSL-DA-20.

4.3 Rezultate și discuții

4.3.1 Evaluarea mineralelor

Imaginile SEM arată o contaminare importantă a probe CST 18 cu un mineral bogat în Al (**Figura 4.1**). XRD confirmă că pe lângă cuarț, muscovit este prezent în probă.

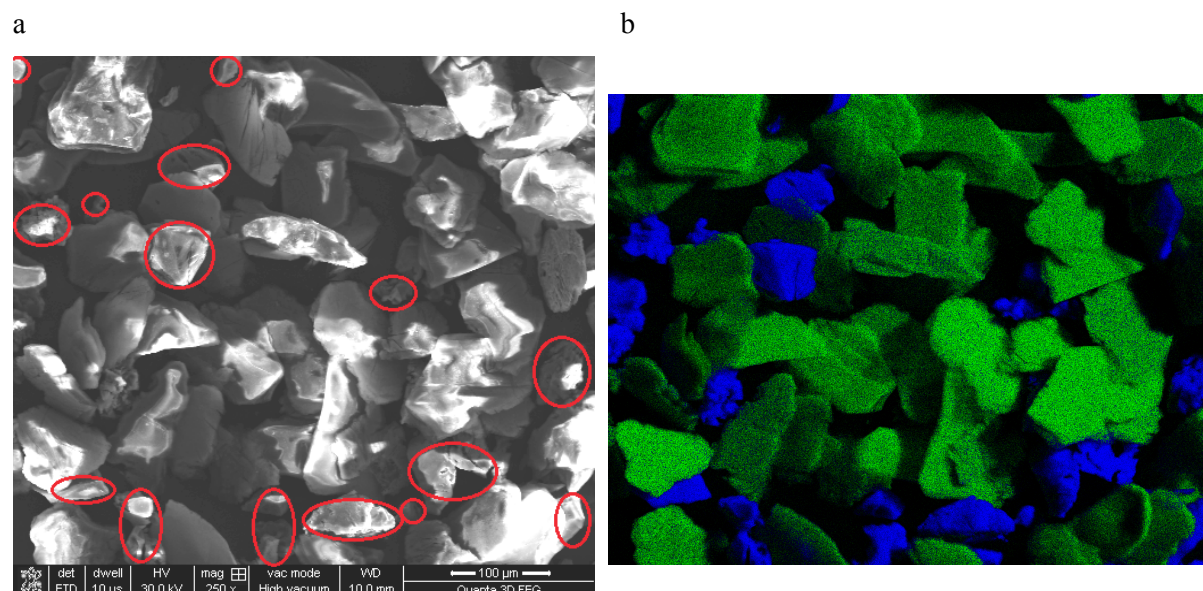


Figura 4.1 (a) Imagine SEM a unei probe de cuarț contaminate (CST 18, 63-90 μm). Cercurile roșii marchează granulele de cuarț. (b) Hartă a elementelor pentru Si (albastru) și Al (verde) pentru aceeași probă obținută cu ajutorul EDX. Ambele imagini arată același câmp vizual.

4.3.2 Investigații luminescente

Semnalele OSL regenerate au fost înregistrate folosind protocolul SAR (Murray and Wintle, 2000, 2003) pentru toate probele de muscovit (granulele selectate manual și probele de muzeu). A fost aplicată o preîncălzire la 220°C și o încălzire (cutheat) la 180°C și o doză test de 68 Gy a fost folosită pentru corecția modificărilor de sensibilitate. Pentru urmărirea semnalelor luminescente stimulate în IR (IRSL) a fost aplicat un protocol modificat SAR, similar cu procedurile standard IR (Blair et al., 2005).

Proba muCST18 nu are răspuns la o doză de 136 Gy, dar produce semnale scăzute OSL (**Figura 4.2a**) și IRSL (**Figura 4.2b**) pentru doze foarte mari (5000 Gy). Comparat cu semnalul OSL produs de 10 mg din proba CST 18 (vezi insert în **Figura 4.2a**), semnalul OSL al muscovitului este neglijabil, reprezentând mai puțin de 5% din semnalul probei CST 18. Totuși, alte studii au raportat sensibilități la lumina albastră și IR pentru minerale de muscovit la doze mai joase (Clark and Sandersons, 1994; Kortekaas and Murray, 2005). De aceea, am studiat în continuare caracteristicile luminescente și pentru alte specimene de muscovit.

Probele MM și CS sunt luminoase și prezintă o descreștere OSL rapidă (**Figura 4.3a**), comparabilă cu cea a cuarțului. Această observație este similară cu cea raportată de Kortekaas and Murray (2005). Probele VL și MR sunt caracterizate de un semnal foarte slab în urma stimulării cu lumină albastră. MM and CS sunt caracterizate de semnale IRSL similare, pe când MR și VL nu au răspuns la stimularea în IR (**Figura 4.3b**).

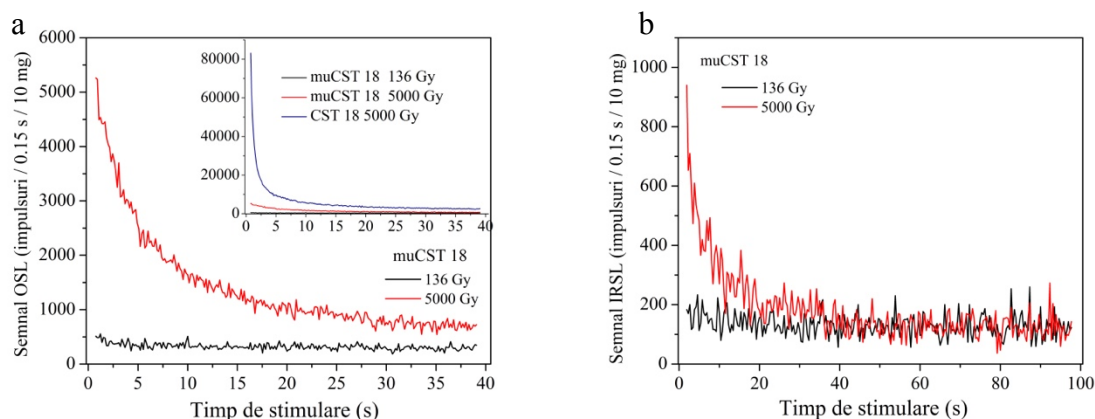


Figura 4.2 Curbe de descreștere (a) OSL și (b) IRSL pentru muCST 18, pentru doze de iradiere de 136 Gy și 5000 Gy. Preîncălzire la 220°C efectuată anterior stimulării optice. (a) În insert sunt comparate semnalele OSL pentru muCST 18 cu semnalul OSL obținut în urma iradierii cu 5000 Gy a probei CST18 (63-90 μm).

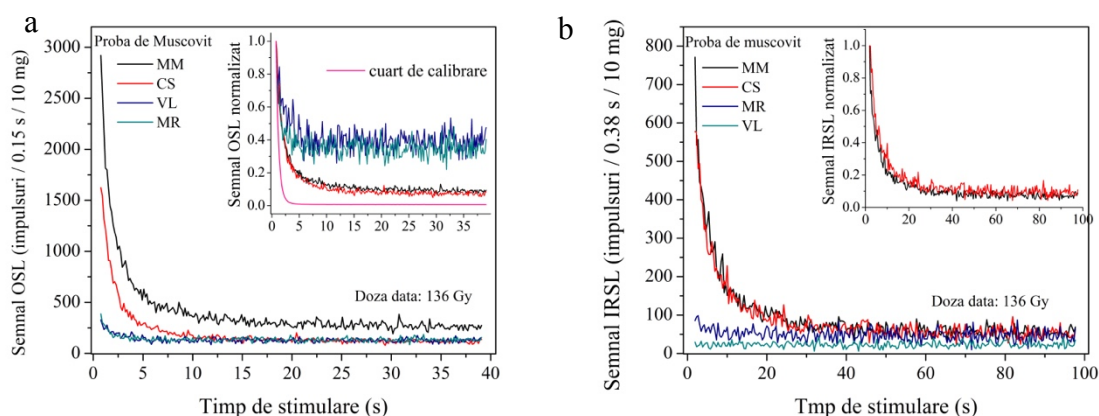


Figura 4.3 Curbe de descreștere (a) OSL și (b) IRSL pentru 4 probe de muscovit de muzeu, ce arată sensibilități variabile la stimularea cu lumină albastră și la cea infraroșie în urma iradierii cu 136 Gy. În inserturi sunt: (a) Curbe de descreștere OSL normalizate la semnalul înregistrat în primul canal pentru probele de muscovit și o probă de cuarț de calibrare. Preîncălzire la 220°C pentru 10 s efectuată anterior stimulării optice. (b) Curbe de descreștere IRSL normalizate la semnalul înregistrat în primul canal pentru cele 2 probe de muscovit care au prezentat semnal IRSL. Preîncălzire la 220°C pentru 600 s efectuată anterior stimulării IR.

Pentru identificarea probelor de cuarț contaminate cu muscovit cu proprietăți similare probelor MM și CS (sensibile la stimularea optică și IR), un simplu test de puritate poate fi

folosit și implică monitorizarea răspunsului IRSL la o doză beta mare, așa cum a fost propus de Vandenberghe et al (2003) și anterior de Smith et al. (1990) și Stokes (1992). Pe lângă evaluarea magnitudinii semnalului IRSL (dacă este cazul), un test de depletare a semnalului IRSL poate fi folosit (Duller, 2003).

Curbe de creștere doză-răspuns au fost urcate până la 5000 Gy pentru probele MM și CS (Figura 4.4) și se poate observa că semnalele OSL încep să satureze doar după 2000 Gy, ajungând la saturație la aprox. 5000 Gy (valori mai mari decât în cazul cuarțului).

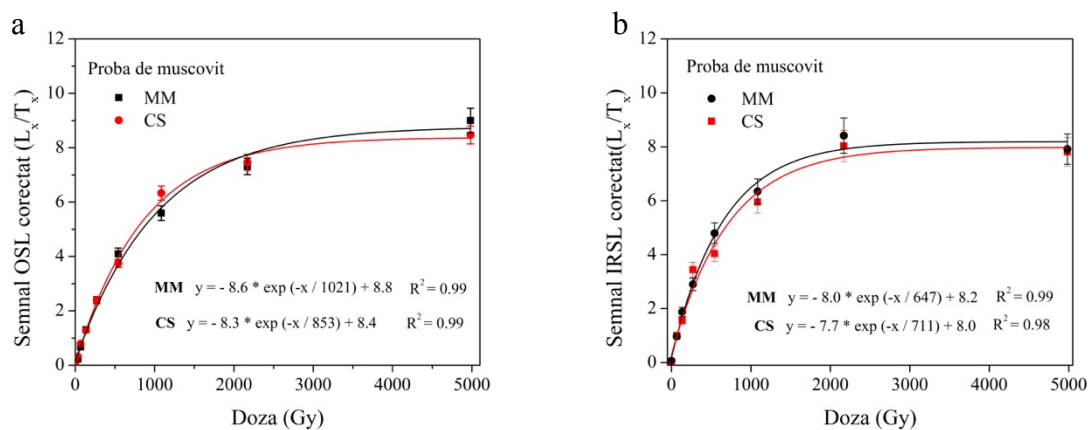


Figura 4.4 Curbe doză-răspuns tipice pentru semnalele (a) OSL și (b) IRSL ridicate până la 5000 Gy pentru probele de muscovit CS și MM (1 alicotă pentru fiecare curbă). O doză test de 68 Gy a fost folosită pentru corectarea modificărilor de sensibilitate. Toate curbele sunt descrise cel mai bine de o funcție exponențială. (a) Preîncălzire la 220°C și încălzire (cutheat) la 180°C. (b) Stimulare IR la 40°C pentru 100 s, preîncălzire și încălzire (cutheat) menținute pentru 600 s (ambele la 220°C).

Pentru a verifica influența aplicării testului de puritate pentru determinarea dozelor echivalente, am preparat 4 probe prin amestecarea în proporții diferite cuarț de calibrare (RQ) și muscovit (MM - proba cu semnalele cele mai luminoase) și le-am aplicat un test de recuperare a dozei. După iradierea cu 100 Gy, le-am tratat ca având o doză necunoscută și le-am măsurat în protocolul SAR pentru determinarea dozei echivalente. Pentru probele dominate de cuarț (100% și 80% RQ), media raportului de depletare a semnalului IR (IR depletion ratio) a fost 0.96 ± 0.003 , toate alicotele trecând acest test. În cazul probei cu conținut mare de muscovit (80%), jumătate din alicote (24 din 48) au fost eliminate pe baza acestui test. Testul de depletare a semnalului IRSL a fost eficient în indicarea unei potențiale contaminare cu muscovit.

4.4 Concluzii

Proprietățile luminescente ale muscovitului variază semnificativ între diferitele tipuri de specimene naturale, astfel încât caracteristici general valabile nu pot fi descrise în legătură cu răspunsurile luminescente. Rezultatele obținute arată că, cel puțin în cazul cuarțului luminos, mineralele de muscovit nu reprezintă o problemă în măsurătorile luminescente și nu influențează determinarea dozelor echivalente. În plus, aplicarea testului de puritate (deplatarea semnalului IR) folosit în mod curent pentru identificarea contaminării cu feldspați este eficient și pentru indicarea unei contaminări semnificative cu muscovit.

5 Caracterizarea cuarțului extras din sedimente folosind rezonanța electronică de spin

5.1 RES – Noțiuni de bază

Rezonanța electronică de spin (RES – acronimul cel mai des folosit în domeniul datării), cunoscută și ca rezonanță electronică paramagnetică (REP) este o tehnică spectroscopică folosită pentru detectarea, identificarea și măsurarea concentrației speciilor paramagnetice.

5.2 Datare prin RES

RES este o metodă de datare bazată pe captura de sarcini (la fel ca TL și OSL). Interacțiunea radiațiilor naturale (α , β , γ , radiații cosmice) cu minerale precum cuarț, feldspat, apatit sau calcit duce la acumularea de electroni neîmperecheați capturați și goluri încărcate pozitiv. Electronii și golurile capurate pot forma centri paramagnetici, ce produc semnale RES caracteristice. Semnalul RES sensibil la radiații poate fi convertit în doză echivalentă dacă satisface o serie de criterii (Rink, 1997; Grün, 2007; Blackwell et al., 2016). Limita superioară pentru datarea RES este determinată de saturația și stabilitatea termică a semnalului, ce depind de centrul paramagnetic în cauză și de mediul specific probei. Au fost obținute vârste de 2 milioane de ani aplicând datarea RES (Han et al., 2017; Rink et al., 2007).

Figura 5.1 compară intervalele de timp acoperite de diferitele metode de datare aplicate în studiul materialelor cuaternare. RES are avantaje evidente din acest punct de vedere, acoperind un interval mai mare decât luminescența (TL, OSL) și metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. RES poate fi folosit pentru datarea materialelor mai bătrâne decât limita impusă de datarea cu ^{14}C și mai tinere decât metodele U-Pb sau $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ (Blackwell et al., 2016). Cu toate acestea, aceste limite pot varia considerabil în funcție de tipul probei și de alte detalii, așa că fiecare situație ar trebui analizată individual.

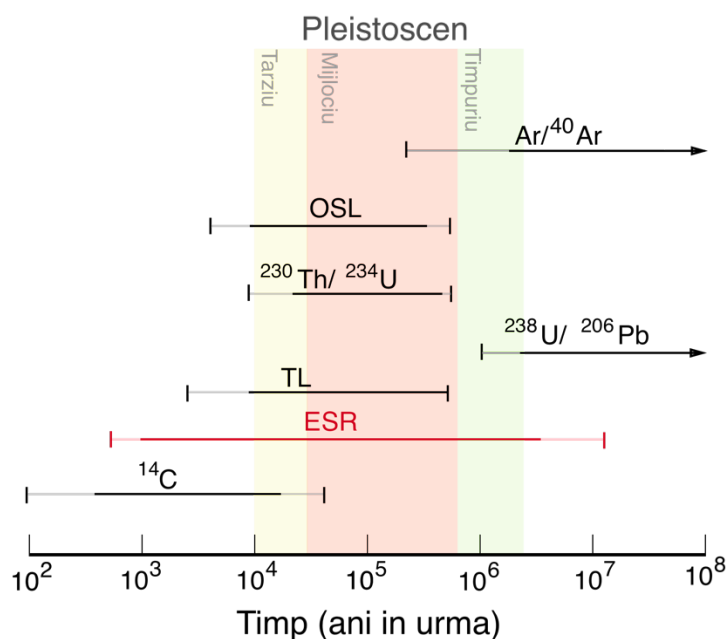


Figura 5.1 Intervale de vârstă determinate de diferite metode de datare cu aplicabilitate în Cuaternar. Redesenat după Blackwell et al. (2016).

5.2.1 Datare RES pe cuarț

Există numeroase defecte paramagnetice întâlnite în cuarțul natural, din care E_1' , Al, Ti și Ge sunt relevante pentru datare. Centrul E_1' este un defect intrinsec bazat pe o lipsă de oxigen, cu un electron neîmperecheat pe unul din cei 2 atomi de Si, care se relaxează către vacanță în timp ce al doilea atom de Si, încărcat pozitiv, se relaxează în direcția opusă, către configurația plană formată de atomii vecini de O (Preusser et al., 2009; Toyoda, 2015). Valorile factorului g pentru E_1' sunt 2.0018, 2.0005 și 2.0003 (Jani et al., 1983). Al^{3+} este unul din cei mai comuni ioni ce substituie Si^{4+} în cuarț, caz în care compensarea sarcinii are loc cu ajutorul unui ion⁺ (cel mai des Li^+ , Na^+ sau H^+) (Preusser et al., 2009). Spectrul generat de centrul de Al este caracterizat de o structură hiperfină alcătuită din 16 picuri, dar corespunde în același timp unui spectru anizotropic cu factori g 2.060, 2.009 și 2.002 (Nuttal and Weil, 1981). Ti^{4+} poate substitui Si^{4+} în cuarț fără să fie necesară compensarea sarcinii, formând $[\text{TiO}_4]^0$, precursorul centrului de Ti (Weil, 1984). În urma stimulării la temperatura camerei, Ti^{4+} poate captura un electron, alături de un cation M^+ pentru compensarea sarcinii, formând astfel $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^0$, unde M^+ poate fi Li^+ , H^+ sau Na^+ (Toyoda, 2015). Centri de Ti rezultați au semnale RES individuale. Un avantaj important al centrilor de Ti în fața centrului de Al se referă la ușurința cu care semnalele centrilor Ti pot fi șterse în urma stimulării cu lumină artificială sau naturală, ceea ce îi face ideali pentru datarea depozitelor de sedimente. Pentru

măsurarea centrilor Al și Ti se impune înregistrarea la temperaturi joase (<120 K). Semnale RES pentru centrul Ge sunt observate de obicei doar în cazul probelor de cuarț iradiate artificial (Toyoda, 2015) și sunt rareori raportate pentru cuarț natural (Toyoda et al., 2000).

Spre deosebire de datarea OSL, care se bucură de protocolul SAR-OSL (Murray and Wintle, 2000) intens folosit pentru determinarea dozelor echivalente, pentru datarea RES nu există o procedură general acceptată în acest scop. O primă distincție în alegerea protocolului folosit implică alegerea centrului folosit, fie Al și/sau centri Ti. O abordare multi-centru este recomandată și sugerează acceptarea unei vârste RES ca fiind corectă doar dacă D_e estimată pe baza semnalelor pentru Al și Ti sunt egale. Majoritatea studiilor de datare RES calculează D_e folosind metoda multi-alicotă doză-aditivă (MAAD). O metodă regenerativă are avatajul că D_e este obținută prin interpolare pe curba doză-răspuns, scăzând astfel dependența de funcția folosită pentru fitare. O astfel de abordare a fost încercată recent pentru multi- (Asagoe et al., 2011) sau uni-alicote (Tsukamoto et al., 2015).

5.2.2 Aplicații

Prima aplicație notabilă a datării RES a fost datarea speleotemelor din peștera Akiyoshi din Japonia (Ikeya, 1975). De atunci, recenzii periodice (Grün, 1989; Ikeya, 1993; Rink, 1997; Skinner, 2000; Blackwell et al., 2016) au urmărit dezvoltările constante ale metodei și creșterea numărului de aplicații ale acesteia. Deși tehnica datării prin RES a cunoscut progrese pe parcursul ultimilor 30 de ani, Blackwell et al. (2016) previne împotriva folosirii acestei tehnici ca unic instrument cronologic în situații în care este posibilă aplicarea unor metode alternative de datare, pentru asigurarea acurateții vârstelor rezultate.

5.3 Echipament și măsurători

Măsurătorile RES au fost efectuate în Laboratorul de Datare prin Luminescență al Institutului de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca) cu un spectrometru RES Brucker în bandă X, dotat cu o cavitate de sensibilitate mare și modulare a câmpului la 100.

Parameterii listați în **Tabelul 5.1** au fost selectați ca fiind optimi pentru măsurarea celor mai comuni centri paramagnetici observați în cuarț, relevanți pentru datarea RES: E_1' , $[AlO_4]^0$ și $[TiO_4/Li^+]^0$.

Tabel 5.1 Parametri de achiziție a semnalelor RES pentru cei centri principali urmăriți în cuarț și folosiți pentru datarea RES.

| Centru Paramagnetic Parametru | E_1' | $[AlO_4]^0$ | $[TiO_4/Li^+]^0$ |
|----------------------------------|----------|-------------|------------------|
| Temperatură | 290 K | 90 K | 90 K |
| Centrul intervalului de baleiere | 3500 G | 3350 G | 3490 G |
| Lărgime de baleiere | 50 G | 300 G | 220 G |
| Putere microunde | 0.02 mW | 2 mW | 5 mW |
| Amplitudine de modulare | 0.1 G | 1 G | 1 G |
| Timp de conversie | 100 ms | 100 ms | 100 ms |
| Constanta de timp | 81.92 ms | 81.92 ms | 20.48 ms |
| Timp scanare | 500 s | 300 s | 330 s |
| Număr scanări | 1 | 3 | 10 |

5.4 Probe

Pentru investigațiile RES a fost folosit cuarț de calibrare provenit de la Risø National Laboratory (Hansen et al., 2015) și cuarț extras din secțiuni de loess din România (CST 22) și Ucraina (STY 1.10).

5.5 Semnale RES

Pornind de la măsurători în care parametri precum amplitudinea de modulare sau puterea au fost variate, un set de parametri optimi pentru înregistrarea semnalelor principale prezente în cuarț, relevante pentru datare.

Un studiu de putere a fost efectuat pentru semnalul centrului E_1' pentru cuarț de calibrare (180-250 μm) și CST 22 (63-90 μm), colectând spectre la 18 puteri diferite ce au variat de la $3.17 \cdot 10^{-4}$ până la 40 mW. Spectrul colectat folosind parametri selectați în urma acestui experiment (amplitudine de modulare de 0.1 G și puterea microundelor de 0.02 mW) este ilustrat în **Figura 5.2**, unde este marcată și intensitatea 'peak-to-peak' a semnalului.

Spectrul complex definit de centrul de Al în cuarț poate fi măsurat la temperatură joasă (~90K) asigurată de azot lichid. O comparație între semnalele pentru proba de cuarț de calibrare înregistrate la 90K și la temperaturi mai mari, până la temperatura camerei sunt prezentate în **Figura 5.3**.

Semnalele centrului Ti-H nu au putut fi identificate în probele studiate în această lucrare. Puterea microundelor este variată pentru înregistrarea semnalelor centrului Ti-Li – vezi **Figura 5.4**.

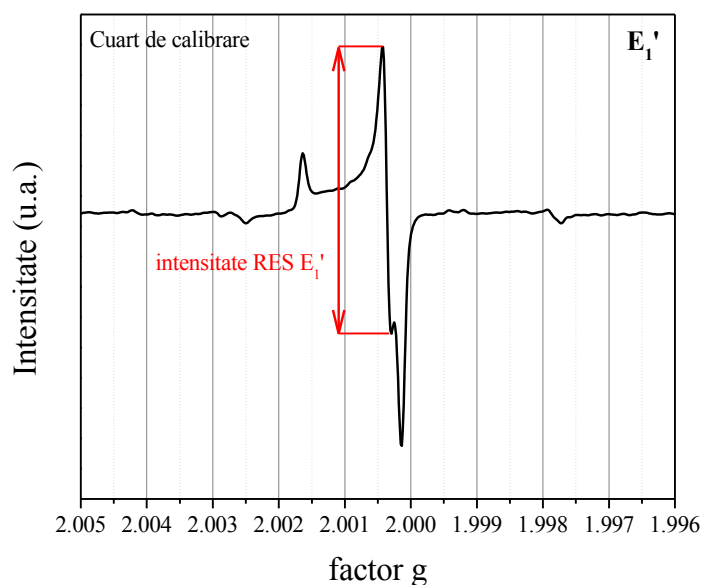


Figura 5.2 Semnal RES pentru centrul E_1' în cuarț de calibrare, înregistrat la puterea microundelor de 0.02 mW și amplitudinea de modulare de 0.1 G.

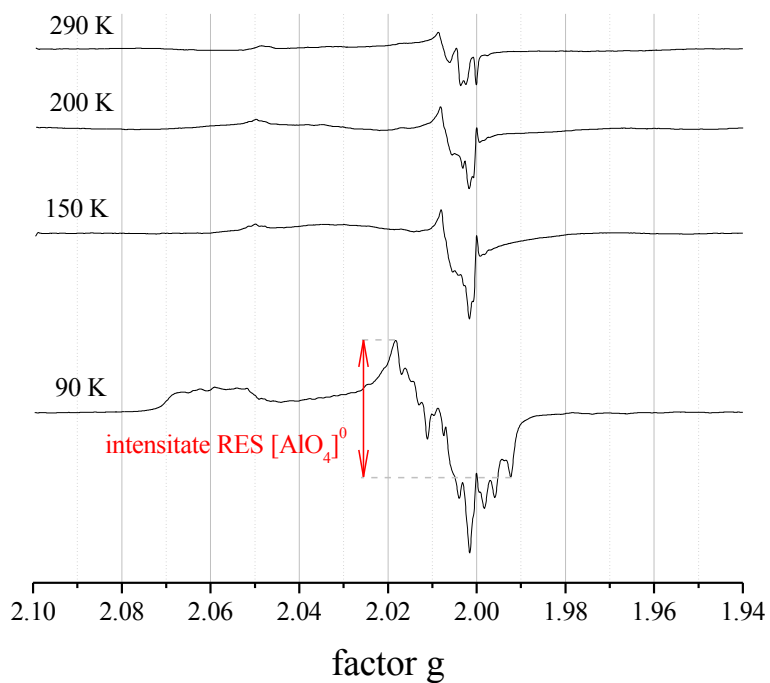


Figura 5.3 Spectre RES înregistrate la diferite temperaturi (de la 290K (temperatura camerei) la 90 K) pentru în cuarț de calibrare, folosind o amplitudinea de modulare de 1G și puterea microundelor de 2 mW.

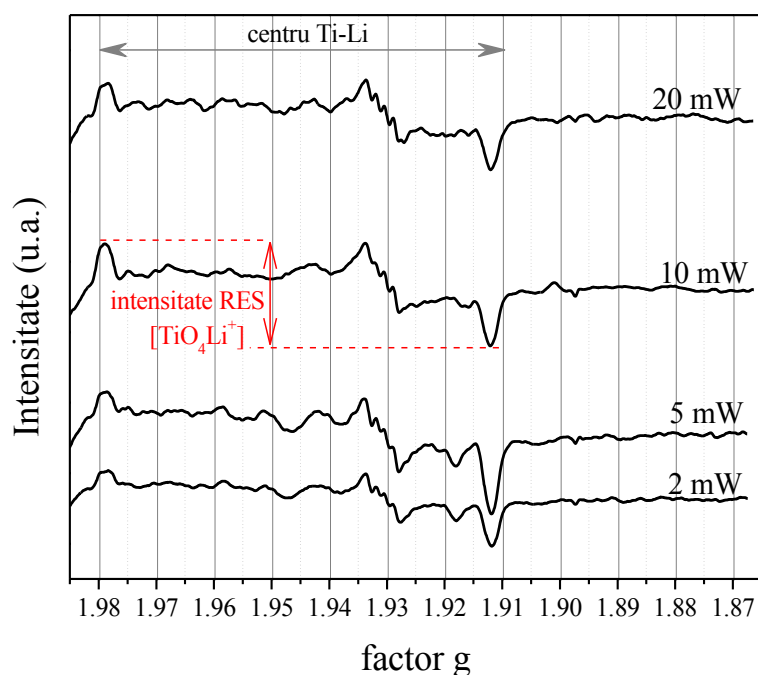


Figura 5.4 Semnale RES pentru centrul Ti-Li în cuarț de calibrare, înregistrat la 90K, amplitudinea de modulare de 0.1 G, pentru diferite valori pentru puterea microundelor.

5.6 Efectele încălzirii și a tratamentului chimic asupra semnalelor RES ale cuarțului

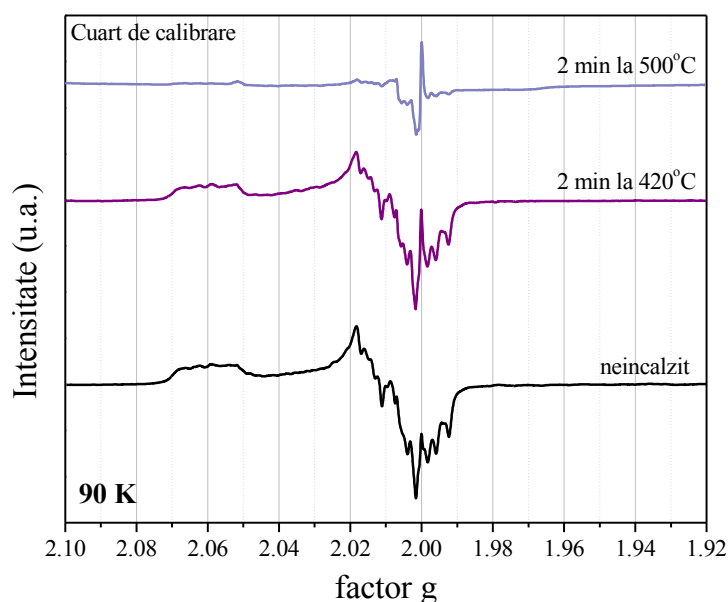


Figura 5.5 Efectul încălzirii cuarțului de calibrare asupra semnalelor RES măsurate la puterea microundelor de 2 mW și amplitudinea de modulare de 1G la temperatură joasă (90K).

Am arătat anterior că peste spectrul centrului de Al se suprapun alte semnale vizibile la temperatura camerei (**Figura 5.3**). Un experiment de încălzire (annealing) a urmărit o mai bună rezolvare a semnalelor de interes. Trei tratamente termice (CQ 2 min la 280°C, la 420°C și la 500°C) au fost aplicate și semnalele RES ale materialului rezultat au fost înregistrate. Semnătura spectrală a centrului E_1' rămâne neafectată de încălzire, dar intensitatea semnalului crește până la 420°C, ca apoi să descrească la 500°C. Variațiile în cazul centrului Al sunt prezentate în **Figura 5.5** și se poate observa o descreștere a semnalului după încălzirea la 420°C, iar după 500°C, semnalele specifice centrului Al nu mai sunt vizibile. În același timp, un semnal suprapus în jurul $g = 2.0006 - 1.9986$ devine evident.

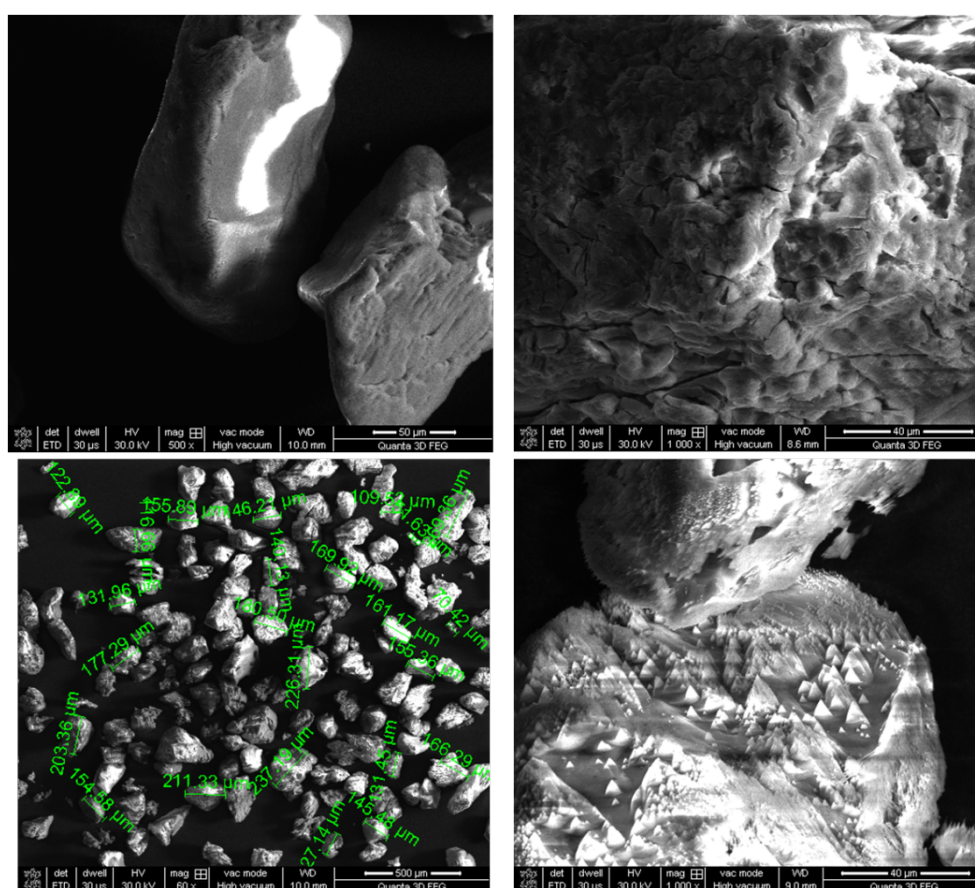


Figura 5.6 Imagini SEM pentru o probă de cuarț de calibrare (CQ, 180-250 μm) (a), (b) după prepararea standard în laborator, ce include decapare cu HF pentru 40 min și (c), (d) după 5 h extra de decapare cu HF.

Tratamentele cu acid pentru timp îndelungat sunt folositoare pentru identificarea situației în care anumite defecte sunt concentrate pe suprafața granulelor. Dacă sunt, este de așteptat ca în cazul granulelor mai mici să existe o concentrație mai mare de astfel de defecte, datorită raportului suprafață-volum. O porțiune din proba de cuarț de calibrare (180-250 μm) a fost

supus tratamentului cu HF pentru 5 ore pentru a urmări efectul asupra semnalelor RES. **Figura 5.6** prezintă imagini SEM ale granulelor de cuarț înainte (a,b) și după (c,d) efectuarea acestui pas. În ciuda așteptărilor, mărimea granulelor de cuarț nu a fost afectată semnificativ în urma decapării (**Figure 5.5.c**), deoarece acidul pare să fi atacat preferențial zonele mai amorse de pe suprafața granulelor. Nu a fost înregistrată nici o modificare a spectrului RES pentru centrul de Al în urma acestui tratament chimic.

5.7 Semnale RES pentru cuarț fin și grosier

Diferențele din punct de vedere calitativ între semnalele pentru cuarțul fin (4-11 μm) și grosier (63-90 μm) al probei STY 1.10 sunt raportate în această secțiune. **Figura 5.7** ilustrează spectre largi pentru ambele fracțiuni granulometrice. Deși spectrele se suprapun în zona 3400-3500 G, granulele de 63-90 μm sunt caracterizate de o multitudine de semnale adiționale ce lipsesc din spectrul granulelor fine.

Forma spectrului pentru centrul E_1' este identic pentru cuarț fin și grosier (**Figura 5.8**). Liniile abrupte ce formează spectrul centrului $[\text{AlO}_4]^0$ sunt prezentate în **Figura 5.9**. Semnalul peroxy de la $g = 2.0074$ ce interferează cu spectrul centrului de Al, deși observabil pentru ambele fracțiuni de cuarț, este mai pronunțat pentru fracțiunea fină, unde corespunde celei mai mari intensități (peak-to-peak) a spectrului. Pentru cuarțul grosier, vârful primului pic din spectrul centrului de Al, la $g = 2.018$ corespunde intensității maxime. O diferență semnificativă între granulele de cuarț fin și grosier a fost observată în ceea ce privește centrul paramagnetic Ti-Li. Semnalul centrului $[\text{TiO}_4\text{Li}^+]^0$ produs de cuarțul grosier este ilustrat în **Figura 5.10.a**. În același timp, $[\text{TiO}_4\text{M}^+]^0$ nu produce nici un semnal RES în cazul cuarțului fin (**Figura 5.10.b**).

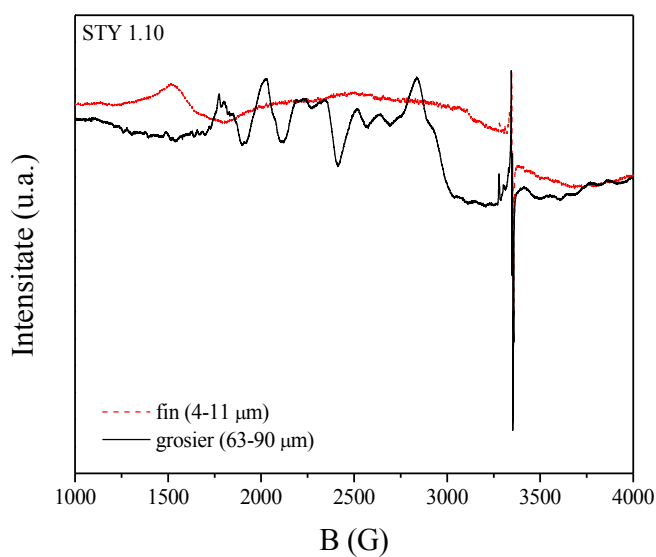


Figura 5.7 Spectre RES pentru fracțiuni de cuarț fin (4-11 μm) și grosier (63-90 μm) pentru proba STY 1.10 obținute la temperatura camerei, la o amplitudine de modulare de 1G și puterea microundelor de 2 mW.

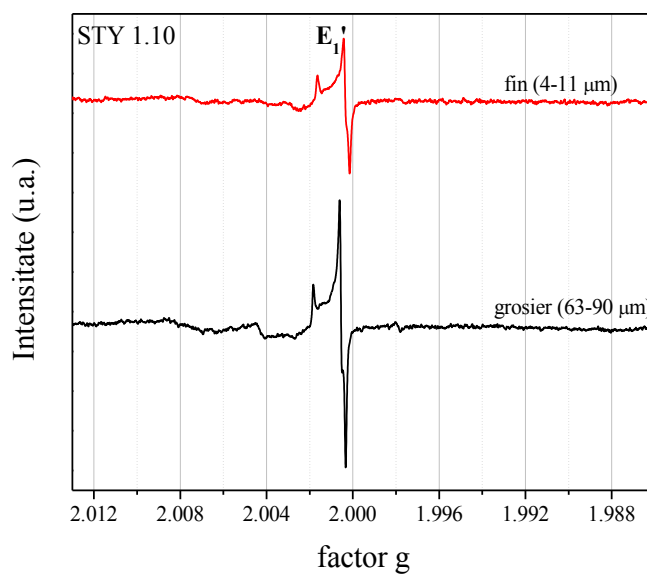


Figura 5.8 Comparație între semnalele RES pentru centrul E_1' pentru cuarț fin (4-11 μm) și grosier (63-90 μm) din proba STY 1.10 înregistrate la o amplitudine de modulare de 0.1G și puterea microundelor de 0.02 mW, la temperatura camerei.

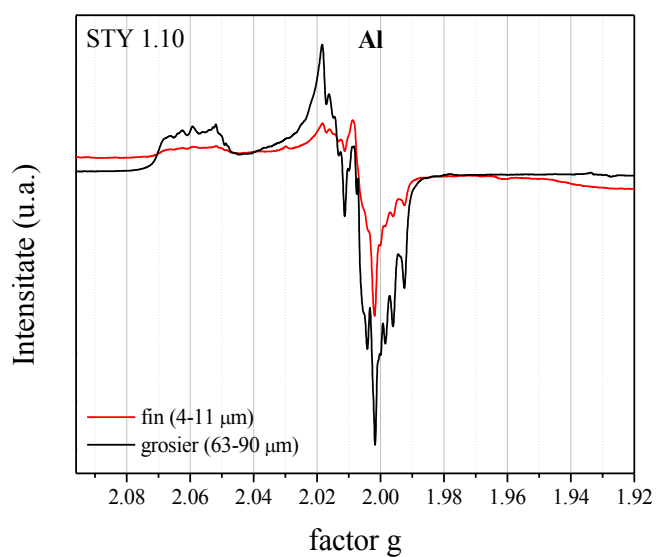


Figura 5.9 Comparație între semnalele RES pentru centrul de Al pentru cuarț fin (4-11 μm) și grosier (63-90 μm) din proba STY 1.10 înregistrate la o amplitudine de modulare de 1G și puterea microundelor de 2 mW, la temperatură joasă (90K).

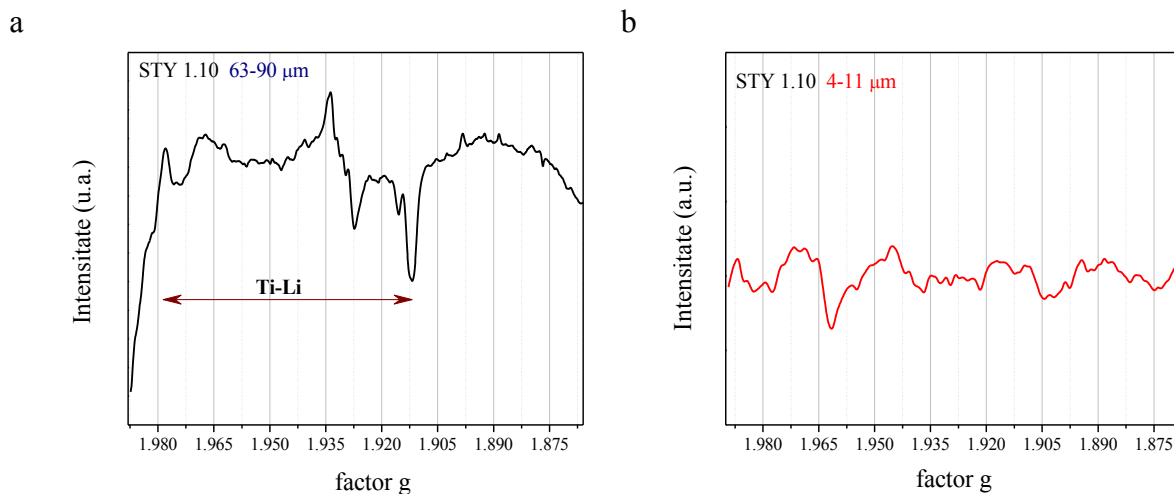


Figura 5.10 Comparație între semnalele RES pentru centrul Ti-Li pentru cuarț (a) grosier (63-90 μm) și (b) fin (4-11 μm) din proba STY 1.10 înregistrate la o amplitudine de modulare de 1G și puterea microundelor de 5 mW, la temperatură joasă (90K).

5.8 Discuții și investigații viitoare

Într-un studiu recent (Liu et al., 2015) a fost analizat efectul pe care mărimea granulelor de cuarț îl are asupra datării RES folosind centrul Ti-Li, urmărind 5 fracțiuni granulometrice în intervalul 50 - 450 μm . După cunoștințele noastre, spectre RES pentru fracțiunea de 4-11 μm nu au fost prezentate în literatură în contextul datării până la studiul din această teză. Tendința observată de Liu et al. (2015) pentru intensitatea semnalului Ti-Li pare să se aplice într-o anumită măsură și la rezultatele noastre. Ei arată o descreștere graduală a intensității semnalului RES cu scăderea diametrului granulelor, cu o intensitate semnificativ (de 10 ori) mai mică pentru fracțiunea de 50-100 μm comparativ cu cea de 300-450 μm . Măsurătorile noastre arată absența semnalului corespunzător centrului Ti-Li pentru fracțiunea 4-11 μm , indicând că tendința de descreștere ar continua odată cu descreșterea diametrului granulelor, până la lipsa semnalului pentru dimensiunea foarte mică a granulelor. Având în vedere aceste rezultate, se poate presupune că centrul $[\text{TiO}_4\text{M}^+]^0$ nu reprezintă capcana de electroni implicată în producerea semnalului OSL.

În timp ce centrul E_1' induce aceleleași semnătură spectrală pentru cuarțul de 4-11 μm și cel de 63-90 μm , semnătura centrului $[\text{AlO}_4]^0$ este mai puternică în cazul cuarțului grosier, iar interferența cu semnalele peroxy este mai pronunțată pentru granulele de 4-11 μm . Centri paramagnetici E_1' și $[\text{AlO}_4]^0$ ar putea avea rol fie de centri de recombinare OSL sau de competitori ai acestora. Măsurători suplimentare cantitative sunt necesare pentru formularea unor concluzii mai clare.

5.9 Concluzii

Rezultatele prezentate în acest capitol sunt preliminare și deși măsurători suplimentare sunt necesare, se pot trage câteva concluzii. Au fost observate diferențe în ceea ce privește semnalele RES ale cuarțului fin (4-11 μm) și ale celui grosier (63-90 μm), cea mai notabilă fiind absența semnalelor pentru centrul Ti-Li pentru cuarț fin, deși prezente în cazul fracțiunii grosiere. Au fost observate semnale specifice centrilor peroxy interferând cu spectrul centrului $[\text{AlO}_4]^0$, așadar se recomandă precauție la folosirea acestor semnale pentru datarea RES. Rezultatele preliminare indică centri $[\text{AlO}_4]^0$ și E_1' ca posibili candidați pentru centri de recombinare OSL sau competitori ai acestora. Centrul $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ nu pare să joace rol de capcană de electroni.

Sumar și Concluzii

Datarea prin luminescență stimulată optic (OSL) reprezintă unul din cele mai importante instrumente în determinarea cronologiei Cuaternarului. Diverse modele au fost propuse pentru a explica mecanismul fizic ce permite folosirea cuarțului ca dozimetru, dar anumite fenomene rămân în continuare subiect de cercetare. Există și limitări ale metodei OSL în aplicații de datare, studii recente indicând atât discrepanțe între diferite fracțiuni granulometrice de cuarț (fin și grosier), cât și subestimări ale vârstelor reale sunt probleme întâlnite în zona dozelor mari. Mai precis, vârste subestimate au fost raportate pentru probe de cuarț de diferite dimensiuni pentru vârste de peste ca. 70 ka, deși pentru probe mai tinere a existat echivalență cu metode de datare independente (Buylaert et al., 2007; Lowick et al., 2010; Timar et al., 2010). Studii recente efectuate pe cuarț extras din loess din România, Serbia și China au raportat vârste OSL pentru cuarțul grosier (63-90 μm) sistematic mai mari decât cele pentru cuarțul fin (4-11 μm), pentru vârste ce corespund unor doze echivalente de peste ~ 100 Gy. Sursa acestor discrepanțe dintre vârste este asociată cu caracteristicile de saturație diferite raportate pentru cele 2 fracțiuni de cuarț și cu observația conform căreia răspunsurile la doza dată în laborator nu reflectă creșterea semnalului OSL natural (Timar-Gabor et al., 2015).

Un studiu de caz aplicat pe probe de cuarț extras din loess a indicat că instabilitatea termică nu este responsabilă pentru subestimarea vârstelor. Au fost calculați timpii de viață ai capcanelor dozimetrice pentru cuarț fin (230 Ma) și grosier (14750 Ma) și valorile obținute se situează mult peste vârstele de interes pentru datarea OSL, indicând faptul că o posibilă subestimare a vârstelor nu poate fi atribuită instabilității termice a semnalului (Timar-Gabor et al., 2017). Ipoteza conform căreia competiția dintre capcana dozimetrică și capcane superficiale este responsabilă pentru creșterea extinsă a curbei de creștere construită în laborator comparativ cu cea naturală nu a putut fi susținută de rezultatele experimentale obținute în urma evaluării influenței iradierii în pulsuri asupra curbei răspuns-doză.

Studii anterioare axate pe datarea OSL a cuarțului extras din loess din România și Serbia au raportat discrepanțe semnificative între vârstele obținute pe fracțiunea fină (4-11 μm) și cea grosieră (63-90 μm) de cuarț (Timar-Gabor et al., 2011, 2012; Timar-Gabor and Wintle 2013; Constantin et al., 2014, Timar-Gabor et al., 2015b). Am urmărit extinderea ariei acestor investigații prin aplicarea protocoalelor SAR și dublu-SAR pe cuarț de diferite granulații din 9 probe prelevate dintr-un sit arheologic nou identificat, și anume Bistricioara-Lutărie III,

situat pe Valea Bistriței (NE României). Pentru cele 3 straturi culturale superioare găzduite de depozitul loessoid au fost obținute vârste prin metoda radiocarbon.

Au fost obținute vârste diferite pentru cuarțul fin (4-11 μm) și grosier (63-90 și 90-200 μm) pentru doze echivalente mai mari de ~ 80 -100 Gy. În același timp, pentru proba cea mai tânără a fost obținută echivalență la ~ 8 ka (D_e de 38 Gy pentru cuarț fin și 35 Gy pentru cuarț grosier). Comparând vârstele OSL cu setul de vârste independent oferit de metoda radiocarbon, o potrivire mai bună cu acestea din urmă se identifică pentru vârstele OSL calculate pe granulele grosiere de cuarț (Trandafir et al., 2015). Rezultatele prezentate sunt o dovadă în plus ce ridică semne de întrebare legate de validitatea dozelor echivalente obținute în zona dozelor mari pentru probe de cuarț pentru care curba doză-răspuns nu poate fi descrisă de o singură funcție exponențială de saturație. Investigații suplimentare sunt necesare pentru a desluși motivul pentru caracteristicile de saturație foarte diferite obținute pentru cele 2 fracțiuni granulometrice de cuarț.

Muscovitul este un mineral comun, găsit deseori alături de cuarț în sedimente, din care ultimul reprezintă mineralul folosit în mod frecvent în numeroase studii de datare OSL. Din moment ce muscovitul nu poate fi eliminat în mod eficient în urma tratamentelor standard aplicate pentru extragerea cuarțului, este important să îi cunoaștem proprietățile luminescente. Ținta noastră a fost să investigăm granule de muscovit selectate manual dintr-o probă de cuarț extras din loess și specimene de muscovit de muzeu, pentru a le evalua potențiala implicare în datarea OSL a alicotelor de cuarț contaminate cu granule de muscovit. Rezultatele au arătat că nu putem defini caracteristici luminescente general valabile pentru orice tip de muscovit. Răspunsurile la stimularea cu lumină albastră și infraroșie (IR) diferă pentru probele analizate: 3 din 5 probe nu au semnal sau au semnal OSL și IRSL neglijabil, în timp ce 2 probe sunt caracterizate de sensibilitate atât la stimularea cu lumină albastră (2000 – 3400 impulsuri în 0.31 s de stimulare pentru 10 mg de muscovit după iradierea cu o doză de 136 Gy), cât și la IR (265 – 320 impulsuri în 0.31 s de stimulare pentru 10 mg de muscovit după iradierea cu o doză de 136 Gy). Ponind de la aceste rezultate, putem spune că alicotele de cuarț contaminate cu muscovit sensibil la stimularea optică (OSL) vor fi sensibile și la stimularea IR. Astfel, alicotele potențial problematice ar putea fi identificate folosind testul de puritate bazat pe depletarea semnalului IRSL folosit în mod obișnuit pentru detectarea contaminării cu feldspați. Impactul granulelor de muscovit asupra determinării dozei echivalente pentru cuarț a fost testat și s-a concluzionat că, cel puțin în cazul cuarțului luminos, mineralele de muscovit nu influențează măsurătorile OSL (Antoși-Trandafir et al., 2018).

Rezonanța electronică de spin (RES) nu este doar o tehnică de datare promițătoare pentru cuarțul cuaternar, ci și o metodă care poate oferi informații structurale și dinamice valoroase despre sistemul studiat. Scopul nostru pe termen lung este să desfășurăm studii fundamentale ce urmăresc comportamentul semnalelor RES pentru granule de cuarț fin și grosier, în încercarea de a găsi o corelație între aceste semnale și semnalele luminescente (TL și OSL) pentru aceleași probe. În cadrul acestei teze au fost efectuate primele măsurători RES în acest sens și ele sunt prezentate alături de un studiu al literaturii, cu accent pe aplicații pe cuarț din sedimente.

Au fost identificate semnale RES pentru centri E_1' , peroxy, Al și Ti-Li într-o probă de cuarț de calibrare și în cuarț extras din probe de loess din România și Ucraina și au fost determinați parametri optimi pentru măsurarea acestora. S-a urmărit efectul tratamentului termic și a decapării prelungite cu HF a cuarțului asupra semnalelor RES pentru o probă de cuarț de calibrare (180-250 μm).

Au fost observate diferențe calitative între spectrele RES ale cuarțului fin (4-11 μm) și cel grosier (63-90 μm) și ele includ variații între semnalele înregistrate în cadrul spectrului larg (baleiaj de 3000 G, cu centrul la 2500 G) între cele 2 fracțiuni și absența semnăturii pentru centrul Ti-Li în cuarțul fin, deși prezent în cuarț grosier. Semnale pentru centrul Al-gol ($[\text{AlO}_4]^0$) pot fi observate pentru toate probele investigate când înregistrarea spectrelor se face la temperatură joasă (90K). După cunoștințele noastre, este prima dată când spectre RES sunt prezentate pentru fracțiunea de 4-11 μm . Rezultatele preliminare prezentate în această teză indică centri $[\text{AlO}_4]^0$ și E_1' ca posibili candidați ca centri de recombinare OSL sau competitori ai acestora. Centrul $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^0$ nu pare să joace rol de capcană de electroni.

Rezultatele noastre atrag din nou atenția asupra faptului că vârstele OSL mai mari de 30 – 40 ka pentru loess sunt cel mai probabil inexacte și noi abordări sunt necesare pentru a depăși această limitare. Un accent pus pe investigații RES în combinație cu observații detaliate OSL și TL pot duce la îmbunătățirea înțelegerii mecanismului responsabil pentru producerea luminescenței în cuarț.

Referințe

Antohei-Trandafir, O., Timar-Gabor, A., Vulpoi, A., Bălc, R., Longman, J., Veres, D., Simon, S., 2018. Luminescence properties of natural muscovite relevant to optical dating of contaminated quartz samples. *Radiation Measurements* 109, 1-7.

Asagoe, M., Toyoda, S., Voinchet, P., Falguères, C., Tissoux, H., Suzuki, T., Banerjee, D., 2011. ESR dating of tephra with dose recovery test for impurity centers in quartz. *Quaternary International* 246, 118-123.

Bailey, R.M., 2001. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. *Radiation Measurements* 33, 17-45.

Bailey, R.M., 2002. Simulations of Variability in the Luminescence Characteristics of Natural Quartz and its Implications for Estimates of Absorbed Dose. *Radiation Protection Dosimetry* 100, 33-38.

Bailey, R.M., 2004. Paper I—simulation of dose absorption in quartz over geological timescales and its implications for the precision and accuracy of optical dating. *Radiation Measurements* 38, 299-310.

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

Blackwell, B.A.B., Skinner, A.R., Blickstein, J.I.B., Montoya, A.C., Florentin, J.A., Baboumian, S.M., Ahmed, I.J., Deely, A.E., 2016. ESR in the 21st century: From buried valleys and deserts to the deep ocean and tectonic uplift. *Earth-Science Reviews* 158, 125-159.

Blair, M.V., Yukihiro, E.G., McKeever, S.W.S., 2005. Experiences with single aliquot OSL procedures using coarse-grain feldspars. *Radiation Measurements* 39, 361-374.

Buylaert, J.P., Vandenberghe, D., Murray, A.S., Huot, S., De Corte, F., Van den Haute, P., 2007. Luminescence dating of old (>70 ka) Chinese loess: A comparison of single-aliquot OSL and IRSL techniques. *Quaternary Geochronology* 2, 9-14.

Christodoulides, C., Ettinger, K.V., Fremlin, J.H., 1971. The use of TL glow peaks at equilibrium in the examination of the thermal and radiation history of materials. *Modern Geology* 2, 275-280.

Constantin, D., Begy, R., Vasiliniuc, S., Panaiotu, C., Necula, C., Codrea, V., Timar-Gabor, A., 2014. High-resolution OSL dating of the Costinești section (Dobrogea, SE Romania) using fine and coarse quartz. *Quaternary International* 334-335, 20-29.

Constantin, D., Cameniță, A., Panaiotu, C., Necula, C., Codrea, V., Timar-Gabor, A., 2015a. Fine and coarse-quartz SAR-OSL dating of Last Glacial loess in Southern Romania. *Quaternary International* 357, 33-43.

Friedrich, J., Kreutzer, S., Schmidt, C., 2016. Solving ordinary differential equations to understand luminescence: 'RLumModel', an advanced research tool for simulating luminescence in quartz using R. *Quaternary Geochronology* 35, 88-100.

Grün, R., 2007. Electron spin resonance dating, In: Elias, S.A. (Ed.), *Encyclopedia of Quaternary Science*. Elsevier, Netherlands, pp. 1501-1516.

Han, F., Bahain, J.-J., Deng, C., Boëda, É., Hou, Y., Wei, G., Huang, W., Garcia, T., Shao, Q., He, C., Falguères, C., Voinchet, P., Yin, G., 2017. The earliest evidence of hominid settlement in China: Combined electron spin resonance and uranium series (ESR/U-series) dating of mammalian fossil teeth from Longgupo cave. *Quaternary International* 434, 75-83.

Hansen, V., Murray, A., Buylaert, J.-P., Yeo, E.-Y., Thomsen, K., 2015. A new irradiated quartz for beta source calibration. *Radiation Measurements* 81, 123-127.

Itoh, N., Stoneham, D., Stoneham, A., 2001. The predose effect in thermoluminescent dosimetry. *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, 2201-2209.

Itoh, N., Stoneham, D., Stoneham, A., 2002. Ionic and electronic processes in quartz: mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence. *Journal of Applied Physics* 92, 5036-5044.

Jani, M.G., Bossoli, R.B., Halliburton, L.E., 1983. Further characterization of the E1' center in crystalline SiO₂. *Physical Review B* 27, 2285-2293.

Liu, C.-R., Yin, G.-M., Han, F., 2015. Effects of grain size on quartz ESR dating of TiLi center in fluvial and lacustrine sediments. *Quaternary Geochronology* 30, 513-518.

Lowick, S.E., Preusser, F., Pini, R., Ravazzi, C., 2010. Underestimation of fine grain quartz OSL dating towards the Eemian: Comparison with palynostratigraphy from Azzano Decimo, northeastern Italy. *Quaternary Geochronology* 5, 583-590.

Murray, A.S., Wintle, A.G., 2000. Luminescence dating of quartz 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: potential for improvements in reliability. *Radiation Measurements* 37, 377-381.

Nuttal, R.H.D., Weil, J.A., 1981. The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline SiO₂, I [AlO₄]⁰. *Canadian Journal of Physics* 59 1696-1708.

Pagonis, V., Chen, R., Wintle, A.G., 2007. Modelling thermal transfer in optically stimulated luminescence of quartz. *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, 998.

Pagonis, V., Wintle, A.G., Chen, R., Wang, X.L., 2008. A theoretical model for a new dating protocol for quartz based on thermally transferred OSL (TT-OSL). *Radiation Measurements* 43, 704-708.

Pagonis, V., Gochnour, E., Hennessey, M., Knowler, C., 2014. Monte Carlo simulations of luminescence processes under quasi-equilibrium (QE) conditions. *Radiation Measurements* 67, 67-76.

Preusser, F., Chithambo, M.L., Götze, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E.J., Susino, G.J., Wintle, A.G., 2009. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews* 97, 184-214

Rink, W.J., 1997. Electron spin resonance (ESR) dating and ESR applications in quaternary science and archaeometry. *Radiation Measurements* 27, 975-102.

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., 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, 859-863.

Steguweit, L., Cărciumaru, M., Anghelinu, M., Niță, L., 2009. Reframing the Upper Paleolithic in the Bistrița Valley (northeastern Romania). *Quartär* 56, 139-157.

Timar, A., Vandenberghe, D., Panaiotu, E.C., Panaiotu, C.G., Necula, C., Cosma, C., van den haute, P., 2010. Optical dating of Romanian loess using fine-grained quartz. *Quaternary Geochronology* 5, 143-148.

Timar-Gabor, A., Vandenberghe, D.A.G., Vasiliniuc, S., Panaiotu, C.E., Panaiotu, C.G., Dimofte, D., Cosma, C., 2011. Optical dating of Romanian loess: A comparison between silt-sized and sand-sized quartz. *Quaternary International* 240, 62-70.

Timar-Gabor, A., Vasiliniuc, Ș., Vandenberghe, D., Cosma, C., Wintle, A.G., 2012. Investigations into the reliability of SAR-OSL equivalent doses obtained for quartz samples displaying dose response curves with more than one component. *Radiation Measurements* 47, 740-745.

Timar-Gabor, A., Wintle, A.G., 2013. On natural and laboratory generated dose response curves for quartz of different grain sizes from Romanian loess. *Quaternary Geochronology* 18, 34-40.

Timar-Gabor, A., Constantin, D., Buylaert, J.P., Jain, M., Murray, A.S., Wintle, A.G., 2015. Fundamental investigations of natural and laboratory generated SAR dose response curves for quartz OSL in the high dose range. *Radiation Measurements*.

Timar-Gabor, A., Constantin, D., Markovic, S., Jain, M., 2015b. Extending the area of investigation of fine versus coarse quartz optical ages on Serbian loess. *Quaternary International* 388, 168-176.

Timar-Gabor, A., Buylaert, J.P., Guralnik, B., Trandafir-Antohei, O., Constantin, D., Anechitei-Deacu, V., Jain, M., Murray, A.S., Porat, N., Hao, Q., Wintle, A.G., 2017. On the importance of grain size in luminescence dating using quartz. *Radiation Measurements* 106, 464-471.

Toyoda, S., Voinchet, P., Falguères, C., Dolo, J.M., Laurent, M., 2000. Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 1357-1362.

Toyoda, S., 2015. Paramagnetic lattice defects in quartz for applications to ESR dating. *Quaternary Geochronology* 30 498-505.

Trandafir, O., Timar-Gabor, A., Schmidt, C., Veres, D., Anghelinu, M., Hambach, U., Simon, S., 2015. OSL dating of fine and coarse quartz from a Palaeolithic sequence on the Bistrița Valley (Northeastern Romania). *Quaternary Geochronology* 30B, 487 – 492.

Tsukamoto, S., Toyoda, S., Tani, A., Oppermann, F., 2015. Single aliquot regenerative dose method for ESR dating using X-ray irradiation and preheat. *Radiation Measurements* 81, 9-15.

Weil, J.A., 1984. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys Chem Minerals* 10, 149-165.

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.